

CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE DOPADO COM COBALTO: NOVOS INSIGHTS DA SÍNTESE SOL-GEL

CHARACTERIZATION OF COBALT-DOPED COPPER OXIDE: NOVEL INSIGHTS FROM SOL-GEL SYNTHESIS

Jonathas M. M. da Silva^{1*}, Samuel F. Rodrigues² e Dyvison P. Pimentel¹

1 – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCM, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, PI, Brasil.

2 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

murilomonteiro02@gmail.com

RESUMO

Óxidos de cobre dopados com cobalto foram sintetizados por um método sol-gel simples e caracterizados para investigar o impacto do cobalto em suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. A difração de raios X (DRX) mostrou mudanças nos parâmetros cristalográficos e a presença de Cu e Co_3O_4 conforme o teor de cobalto aumentou. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou transformações morfológicas, enquanto a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) confirmou a concentração do cobalto. A espectroscopia Raman identificou fônons característicos e o aumento do tamanho do cristalito com a dopagem. Modos de Co_3O_4 foram observados na amostra com 5% de dopagem. A espectroscopia UV-visível mostrou aumento da absorbância e diminuição da banda proibida devido à formação de estados interligantes. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelou eventos térmicos em amostras dopadas, sugerindo estabilidade e potencial aplicação dos materiais $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$. Os resultados indicam um avanço significativo dos materiais dopados com cobalto para a absorção solar e potencial para melhorar a eficiência de conversão de energia.

Palavras-chave: Dopagem de cobalto, Óxido de cobre, $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$, Método sol-gel, estrutura tipo morcego, estrutura tipo haste.

ABSTRACT

Copper oxides doped with cobalt were synthesized using the sol-gel method and subjected to comprehensive characterization to examine the influence of cobalt on their structural, morphological, and optical properties. X-ray diffraction (XRD) analysis indicated modifications in crystallographic parameters along with the presence of Cu and Co_3O_4 phases as the cobalt concentration increased. Scanning electron microscopy (SEM) demonstrated morphological changes, while energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) verified the cobalt content. Raman spectroscopy detected characteristic phonon modes and an increase in crystallite size upon doping, with Co_3O_4 modes appearing in the sample containing 5% cobalt. UV-visible spectroscopy revealed enhanced absorbance and a reduction in the forbidden band gap, attributable to the formation of interconnected states. Differential scanning calorimetry

(DSC) identified thermal events in doped samples, indicating stability and potential applications of $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ materials. The findings suggest that cobalt-doped copper oxide materials exhibit significant advancements for solar absorption and hold promise for improving energy conversion efficiency.

Keywords: Cobalt doping, Copper oxide, $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$, Sol-gel method, bat-like structure, rod-like structure.

1. INTRODUÇÃO

Materiais de óxido metálicos têm atraído atenção significativa de pesquisa de cientistas devido às suas diversas propriedades nos domínios catalítico [1], magnético [2], eletrônico [3], óptico [4], biológico [5] e medicinal, que frequentemente divergem daquelas de suas contrapartes em massa [6]. Entre o amplo espectro de óxidos de metais de transição, o óxido de cobre (CuO) emergiu como um ponto focal na investigação científica devido à sua extensa gama de aplicações. O CuO exibe duas fases estáveis: a fase cúbica Cu_2O [7], o CuO monoclinico [8] e a fase tetragonal metaestável Cu_4O_3 (paramelaconita) [9]. Cada átomo de cobre se coordena com quatro átomos de oxigênio (O) em sua estrutura cristalina, formando uma configuração planar aproximadamente quadrada. O óxido de cobre (CuO) funciona como um semicondutor intrínseco do tipo p, caracterizado por uma banda proibida de energia indireta variando de 1,2 a 2,1 elétron-volts (eV) [10]. Esse comportamento do semicondutor surge da perda de elétrons, semelhante à oxidação de alguns átomos metálicos, levando ao surgimento de lacunas dentro da banda predominante do íon metálico.

O CuO encontra inúmeras aplicações práticas, incluindo seu uso em células eletroquímicas [11], sensores de gás [12], meios de armazenamento magnético [13], células solares [14], emissores de campo [15], supercondutores de alta temperatura [16], nanofluidos [17] e catalisadores [18]. Vários métodos de síntese são empregados para produzir CuO, utilizando diferentes precursores, como síntese hidrotérmica [19], síntese verde [20], oxidação térmica [21], síntese assistida por micro-ondas [22], combustão de alta temperatura [23], síntese térmica coloidal [24], precipitação [25] e outros.

Até onde sabemos, as descobertas revelam transformações estruturais significativas e fornecem novos insights sobre o tamanho do cristalito e a estabilidade térmica do material, fenômenos não amplamente relatados na literatura para esta investigação. Notavelmente, a diminuição da banda proibida para até 1,7 eV com a dopagem com Co destaca o potencial para melhor absorção do espectro solar, posicionando esses materiais como candidatos promissores para aplicações de conversão de energia. Este estudo não apenas ressalta a versatilidade do $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$, mas também prepara o cenário para futuras investigações sobre a otimização de suas propriedades para aplicações tecnológicas específicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese

As amostras de $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ foram sintetizadas usando o método sol-gel, seguindo um procedimento semelhante ao descrito na referência [26]. Este método inicia com a determinação precisa de quantidades estequiométricas dos sais iniciais: nitrato de cobre tri-hidratado e nitrato de cobalto hexa-hidratado, com purezas variando de 99 a 99,99%, juntamente com o precipitante, NaOH (99,99%). Os sais de partida são dissolvidos em 127 ml de etanol à temperatura ambiente, empregando um agitador magnético. Posteriormente, 254 ml do

precipitante são adicionados gradualmente até atingir um pH de 5,8 para CuO puro e pH 13 para o CuO dopado com Co, conforme medido usando um medidor de pH. O gel resultante é coletado, centrifugado a 4.000 rpm por 10 minutos e então seco a 120 °C. Após as etapas, as amostras passam por um tratamento térmico, denominado calcinação, por 2 horas a 400 °C. Notavelmente, na investigação em questão, foi utilizado um pH de 5,6 e a centrifugação foi realizada a 10.000 rpm por 10 minutos, seguida pela lavagem da amostra com água destilada e secagem a 80 °C até a completa dessecação. É amplamente reconhecido que mesmo pequenas variações nos parâmetros de síntese podem alterar significativamente as propriedades da amostra.

2.2. Caracterizações

As medições de XRD foram conduzidas usando um instrumento PHILLIPS modelo X'Pert Pro (PANalytical®) com radiação Co K α ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$). Os padrões adquiridos foram refinados usando o método de Rietveld com o software HighScore plus X'Pert. A morfologia de Cu_(1-x)Co_xO foi caracterizada usando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FE-SEM) - FEI, Quanta FEG 250. A análise química elementar e as informações quantitativas de composição foram obtidas usando espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) acoplada a MEV. A espectroscopia Raman foi realizada usando um labram Instrumento Horiba de evolução de hr com comprimento de onda de excitação de 785 nm. Os espectros de absorção UV- Vis foram registrados com um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2600i, e as medições térmicas foram realizadas usando um analisador térmico (TG/DSC) acoplado à espectrometria de massas – TA, SDT Q600.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise de difração de raios X

Uma diminuição perceptível na Largura Total na Metade Máxima (FWHM) é observada com o aumento da dopagem com Co, influenciada por fatores como tamanho do cristalito, deformação e defeitos na estrutura cristalina.

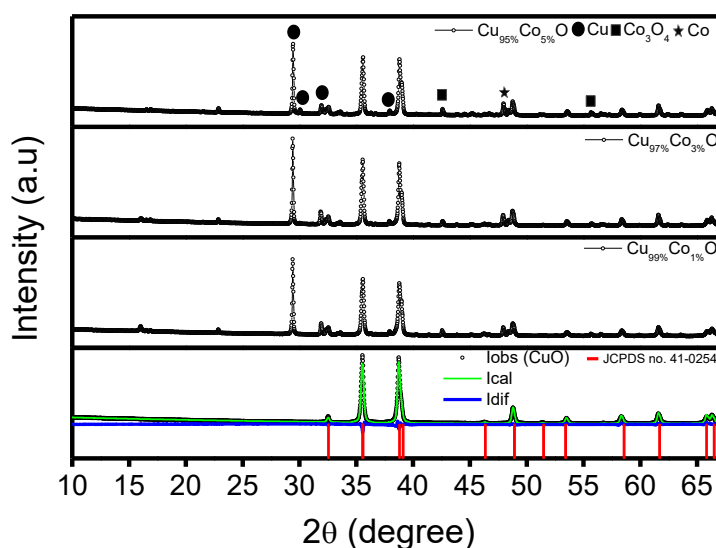


Figura 1: Padrões de DRX do CuO não dopado, Cu_{0.99}Co_{0.01}O, Cu_{0.93}Co_{0.07}O e Cu_{0.95}Co_{0.05}O.

Tabela 1: Parâmetros estruturais de amostras de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ do DRX.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	FWHM Plano (-111)	D (nm)	$\delta \cdot 10^{-13}$	ε (%)	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β°	V (Å ³)	d [Å]
x = 0	0,229	37,6	7,07	0,313	4,680	3,422	5,125	99,461	80,90	2,52401
x = 1%	0,207	41,9	5,69	0,281	4,681	3,420	5,126	99,559	80,95	2,52205
x = 3%	0,162	54,2	3,44	0,220	4,682	3,420	5,126	99,575	80,96	2,52249
x = 5%	0,155	56,8	3,09	0,210	4,689	3,420	5,128	99,580	80,99	2,52094

3.2. Evolução da morfologia e análise química elementar

A Figura 2(a) descreve partículas de CuO aglomeradas com uma estrutura semelhante a um morcego. A mudança na morfologia de CuO dopado com amostras de Co é evidente nas Figuras 2(b-d), indicando uma transição para uma estrutura semelhante a uma haste com o aumento da dopagem de Co, o que se correlaciona com as medições de XRD.

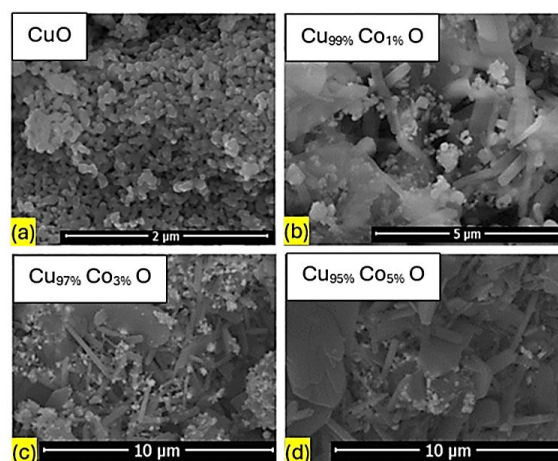


Figura 2: Imagem MEV de CuO puro e $\text{Cu}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$, $\text{Cu}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$.

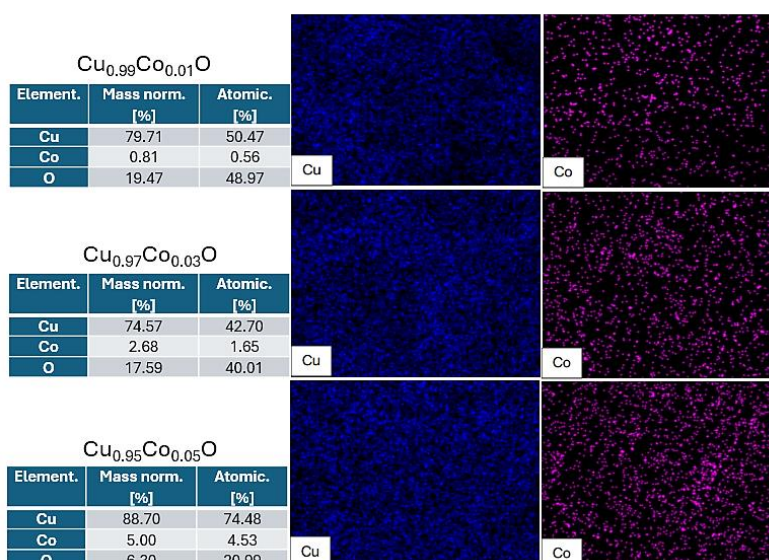


Figura 3: Porcentagem de massa, porcentagem atômica e mapeamento elementar de $\text{Cu}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$, $\text{Cu}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ e $\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$.

3.3. Análise Raman

Observa-se que à medida que a concentração de cobalto aumenta, os fônons característicos se deslocam para deslocamentos Raman menores, ou em outras palavras, números de onda menores.

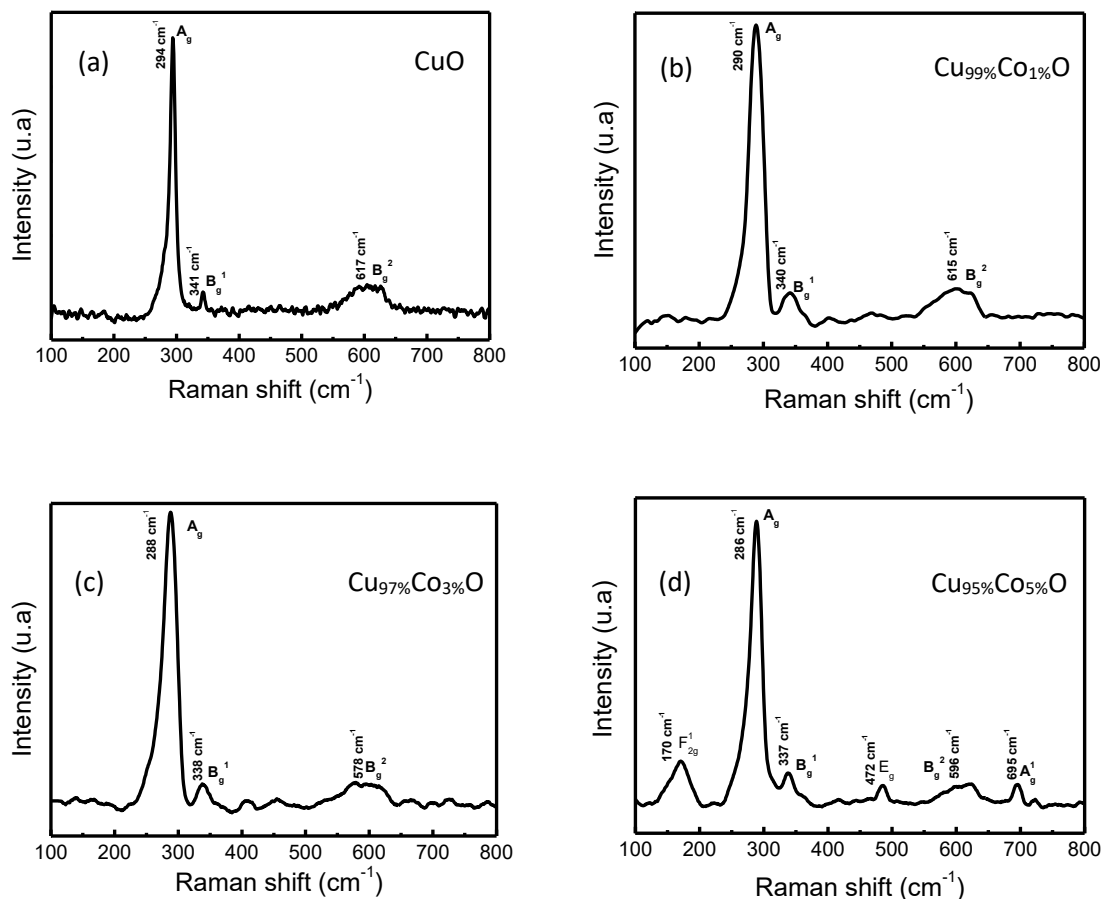


Figura 4: Espectros Raman de CuO não dopado e dopado com Co.

3.4. Espectroscopia (UV-vis)

Um aumento na absorbância nas regiões visível e infravermelha (IR) é observado após a dopagem de CuO com cobalto, enquanto uma diminuição é notada na região UV.

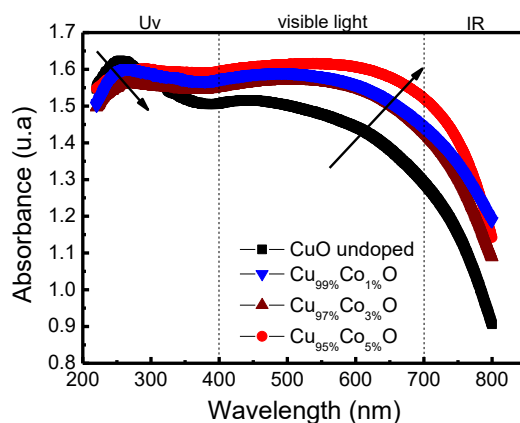


Figura 5: Espectros de absorbância de nanopartículas de CuO não dopadas e dopadas com Co.

A absorção aumentada na região visível em amostras de CuO dopados pode ser atribuída a vários fatores apoiados pela literatura.

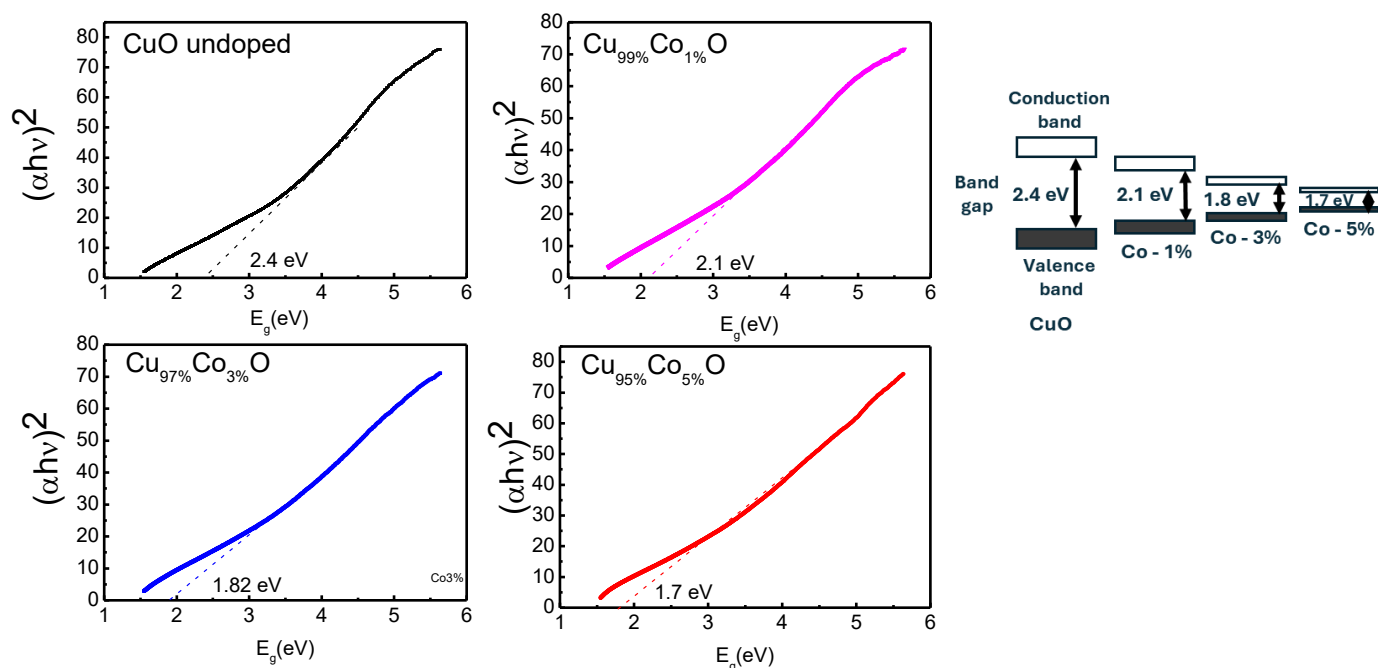


Figura 6: Gráficos de $\alpha h\nu^2$ versus E_g para CuO não dopado e dopado com Co. A ilustração à direita mostra a diminuição do intervalo de banda com o aumento do cobalto.

3.5. Estudos térmicos: DSC

Observa-se que à medida que o CuO é dopado com cobalto, surgem dois processos endotérmicos, picos em torno de $\sim 80^\circ\text{C}$ e $\sim 285^\circ\text{C}$, e que passam para altas temperaturas com o aumento da dopagem.

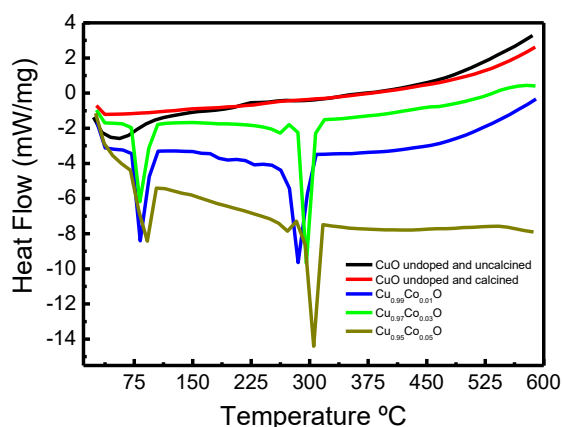


Figura 7: Curva de DSC para Óxido de cobre não dopado e não calcinado, não dopado e calcinado e dopado com cobalto.

4. CONCLUSÕES

Portanto, nosso estudo analisou o impacto da dopagem de cobalto nas propriedades estruturais, ópticas e térmicas das nanopartículas de CuO sintetizadas pela técnica sol-gel. A

difração de raios X mostrou que a dopagem aumenta o tamanho das partículas de CuO e altera sua estrutura cristalina. Micrografias confirmaram uma transição morfológica da estrutura do tipo morcego para o tipo bastonete, após a incorporação do cobalto. Na espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi revelada a presença de Cu, Co₃O₄ e Co, em concordância com previsões estequiométricas. A espectroscopia UV-visível indicou um desvio para o vermelho na absorção de luz visível, sugerindo um estreitamento da lacuna de banda. A análise térmica detectou dois eventos endotérmicos em temperaturas elevadas, mesmo após a calcinação das amostras, apontando possíveis mudanças nas propriedades magnéticas do material. Essas descobertas são relevantes para a otimização das lacunas de banda, contribuindo para melhorar a eficiência energética dos sistemas fotovoltaicos, enfatizando a importância da modulação da lacuna de banda no avanço das tecnologias de células solares.

REFERÊNCIAS

- [1] MABATE, T.P.; MAQUNGA, N.P.; NTSHIBONGO, S. *et al.* **Metal oxides and their roles in heterogeneous catalysis: special emphasis on synthesis protocols, intrinsic properties, and their influence in transfer hydrogenation reactions.** *SN Appl. Sci.*, v. 5, n. 196, 2023.
- [2] VLADIMIR, V.S.; CVEJIĆ, Z.; MILANOVIĆ, M.; STOJANOVIĆ, G.; RAKIĆ, G. **"Metal oxide structure, crystal chemistry, and magnetic properties,"** *Magn. Ferroelectr. Multiferroic Met. Oxides*, p. 313–332, 2018.
- [3] YU, X.; MARKS, T.; FACCHETTI, A. **Metal oxides for optoelectronic applications.** *Nature Mater*, v. 15, n. 4., p. 383–396, 2016.
- [4] SHAHID, M.; SAGADEVAN, S.; AHMED, W.; ZHAN, Y.; OPAPRAKASIT, P. **Metal oxides for optoelectronic and photonic applications: A general introduction,** *Elsevier*, p. 3-31, 2022.
- [5] MURUGAN, B.; RAHMAN, M.Z.; FATIMAH, I.; LETT, J.A.; ANNARAJ, J.; KAUS, N.H.M.; AL-ANBER, M.A.; SAGADEVAN, S. **Green synthesis of CuO nanoparticles for biological applications.** *Inorganic Chemistry Communications*, v. 155, 2023.
- [6] NAZ, S., GUL, A., ZIA, M. *et al.* **Synthesis, biomedical applications, and toxicity of CuO nanoparticles.** *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 107, p. 1039–1061, 2023.
- [7] SVENSSON, B.G.; PEARTON, S.J.; JAGADISH, C. **Semiconductors and Semimetals,** *Elsevier*, v. 88, 2013.
- [8] FORSYTH, J.B.; HULL, S. **The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 3, n. 28, p. 5257–5261, 1991.
- [9] ŽIVKOVIĆ, A.; SHEEHAMA, J.; WARWICK, M. E. A.; JONES, D. R.; MITCHEL, C.; LIKIUS, D.; UAHENGO, V.; DZADE, N.Y.; MEENAKSHISUNDARAM, S.; DUNNILL, C.W.; DE LEEUW, N. H. **"Structural and electronic properties of Cu₄O₃ (paramelaconite): the role of native impurities"** *Pure and Applied Chemistry*, v. 93, n. 10, p. 1229-1244, 2021.
- [10] ŽIVKOVIĆ, A.; DE LEEUW, N.H. **Exploring the formation of intrinsic p-type and n-type defects in CuO** *Phys. Rev. Materials*, v. 4, 2020.
- [11] MORALES, J.; SÁNCHEZ, L.; MARTÍN, F.; RAMOS-BARRADO, J.R.; SÁNCHEZ, M. **Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells,** *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 26, p. 4589-4597, 2004.
- [12] STEINHAEUER, S.; BRUNET, E.; MAIER, T.; MUTINATI, G.C., KÖCK, A.; FREUDENBERG, O.; GSPAN, C.; GROGGER, W.; NEUHOLD, A.; RESEL, R. **Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices,** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 187, p. 50-57, 2013.
- [13] KOOLS, J.C.S. **"Exchange-biased spin-valves for magnetic storage,"** in *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 32, n. 4, p. 3165-3184, July 1996, doi: 10.1109/20.508381.
- [14] SHABU, R.; RAJ, A.M.E.; SANJEEVIRAJA, C.; RAVIDHAS, C. **Assessment of CuO thin films for its suitability as window absorbing layer in solar cell fabrications.** *Materials Research Bulletin*, v. 68, p. 1-8, 2015.

- [15] HSUEH, H.T. *et al.*, **CuO-Nanowire Field Emitter Prepared on Glass Substrate**, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, v. 10, 2011.
- [16] NAQIB, S.H.; ISLAM, R.S. **Interrelations among zero-field critical current density, irreversibility field and pseudogap in hole doped high-T_c cuprates**, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, v. 608, 2023.
- [17] MANIMARAN, R.; PALANIRADJA, K.; ALAGUMURTHI, N. *et al.* **Preparation and characterization of copper oxide nanofluid for heat transfer applications**. *Appl Nanosci*, v. 4, p. 163-167, 2014.
- [18] LYU, J.Y.; XU, G.; ZHANG, H.; YANG, W.; YAN, Q.L. **Thermal decomposition and combustion behavior of the core-shell Al@AP composite embedded with CuO as a catalyst**, *Fuel*, v. 356, 2024.
- [19] JANENE, F.; MOULAHI, A.; TOUATI, F. *et al.* **Hydrothermal synthesis, characterization, electrochemical, and optical properties of 2D sheet-like CuO nanostructures**. *J Mater Sci: Mater Electron*, v. 34, n. 69, 2023.
- [20] PALLELA, P.N.V.K.; UMMEY, S.; RUDDARAJU, L.K. *et al.* **Antibacterial activity assessment and characterization of green synthesized CuO nano rods using *Asparagus racemosus* roots extract**. *SN Appl. Sci.* v. 1, n. 421, 2019.
- [21] DJEBIAN, R.; BOUDJEMA, B.; KABIR, A.; SEDRATI, C., **Physical characterization of CuO thin films obtained by thermal oxidation of vacuum evaporated Cu**, *Solid State Sciences*, v. 101, 2020.
- [22] ANAND, G.T.; SUNDARAM, S.J.; KANIMOZHI, K.; NITHIYAVATHI, R.; KAVIYARASU, K. **Microwave assisted green synthesis of CuO nanoparticles for environmental applications**, *Materials Today: Proceedings*, v. 36, n. 2, p. 427-434, 2021.
- [23] ASHIKA, S.A. *et al.* **Combustion Synthesis of CuO Nanomaterials: Effect of Different Fuels on the Structural, Thermal, and Optical Properties**. *ECS J. Solid State Sci. Technol*, v. 10, n. 11, 2021.
- [24] DAGHER, S.; HAIK, YOUSEF; AYESH, A.I.; TIT, N. **Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles**, *Journal of Luminescence*, v. 151, p. 149-154, 2014.
- [25] PAREKH, Z.R.; CHAKI, S.H.; HIRPARA, A.B.; PATEL, G.H.; KANNAUJIYA, R.M.; KHEMANI, A.J.; DESHPANDE, M.P. **CuO nanoparticles – Synthesis by wet precipitation technique and its characterization**, *Physica B: Condensed Matter*, v. 610, 2021.
- [26] PATEL, M.; MISHRA, S.; VERMA, R. *et al.* **Synthesis of ZnO and CuO nanoparticles via Sol gel method and its characterization by using various technique**. *Discov Mater*, v. 2, n. 1, 2022.