



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA ALINE COELHO ALCANFOR

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍNDIO SOBRE A SUPERFÍCIE DE COBRE
EM MEIO DE CLORETO DE COLINA E ETILENOGLICOL

FORTALEZA

2017

ANA ALINE COELHO ALCANFOR

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍNDIO SOBRE A SUPERFÍCIE DE COBRE EM
MEIO DE CLORETO DE COLINA E ETILENOGLICOL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Coorientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A317c Alcanfor, Ana Aline Coelho.
Estudo da eletrodeposição de índio sobre a superfície de cobre em meio de cloreto de colina e etilenoglicol / Ana Aline Coelho Alcanfor. – 2017.
44 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
Coorientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.
1. Eletrodeposição. 2. Solventes Eutéticos. 3. Índio. I. Título.

CDD 540

ANA ALINE COELHO ALCANFOR

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ÍNDIO SOBRE A SUPERFÍCIE DE COBRE EM
MEIO DE CLORETO DE COLINA E ETILENOGLICOL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Aprovada em: 09/03/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano
Examinador Interno – Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente
Examinador Externo – Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia do Ceará

Dedico este trabalho a meus pais,
Luzia e Moises

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Virgem Maria, por minha vida e a vida de minha família.

Aos meus pais, Luzia Coelho Costa e Francisco Moises Soares Alcanfor, por todo amor, carinho, compreensão e por terem me ensinado o caminho do bem. Tudo o que sou e serei dedico a vocês. Razão do meu viver.

Ao meu noivo, Diego Felix Dias, por toda paciência, sabedoria, companheirismo e pela sua valiosa contribuição nas análises de Difração de Raios-X apresentadas neste trabalho.

À minha família: meus irmãos, Ana Alice Coelho Alcanfor e Francisco Moises Soares Alcanfor Junior, minha tia Maria Coelho Costa, minha avó Alice Assis Soares, e aos meus sobrinhos, Ruan Pablo Alves Alcanfor, Ana Luiza Alcanfor Soares e Ana Virna Alves Vieira, por compreender a minha ausência física neste período do mestrado, amo muito vocês.

Aos meus bons amigos, que nasceram pela fé, Franqueline Vituriano de Macedo e Raul Afonso Lima de Souza, pelas orações e palavras de incentivo.

Ao meu amigo, Luis Paulo Mourão dos Santos, por todos os ensinamentos e contribuições para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, meu orientador, pela confiança, paciência, orientação e conhecimentos repassados durante esse período. Ao senhor, o meu respeito e gratidão.

À Profa. Dra. Adriana Nunes Correia, minha coorientadora, pela orientação, disponibilidade e principalmente pelos conselhos e ensinamentos. À senhora, o meu respeito e admiração.

Ao Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano e a Dra. Camila Pinheiro Sousa, pelos ensinamentos acadêmicos e contribuições em minha formação.

Ao Prof. Dr. Walney Silva Araújo pelas suas valiosas contribuições feitas em minha

banca de qualificação de mestrado e ao Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente pelas suas importantes considerações feitas em minha defesa de dissertação de mestrado e pela disponibilidade em participar da banca.

Aos meus colegas do Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR) e do Grupo de Química Teórica (GQT), da Universidade Federal do Ceará (UFC), pela convivência diária, pelo espaço e pelas incontáveis trocas de experiências e conhecimentos.

Ao Laboratório de Química Ambiental (LAQA) e ao Laboratório de Métodos de Análises (LABMA) da UFC.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Energia Dispersiva de Raios-X.

Ao Laboratório de Raios-X (LRX) da UFC, pelas medidas de Difração de Raios-X.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUIM).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho, muito obrigada.

“Queremos Te amar com a alma
Perdão, Senhor
Reconhecemos nossa iniquidade
Os que são de Jesus crucificaram a carne
Os que são de Jesus só buscam a Cruz

Corações ao alto
O nosso coração está em Deus
Se vivemos pelo Espírito
Andemos também no Espírito...”

Juninho Cassimiro

“Senhor, preciso Te dizer que é impossível me esquecer
Que não estou só nesta batalha entre o bem e o mal
A cada nova experiência, eu Te glorifico mais
Te ter é a maior diferença em mim

Se os bons combates eu não combater
Minha coroa não conquistarei
Se minha carreira eu não completar
De que vale a minha fé tanto guardar...”

Anderson Freire

“Deus, meu Deus
Tudo está tão difícil pra mim
Deus, meu Deus
Muitos me perguntam onde Tu estás

Dentro de mim
Minha alma se abateu
Mas Tua mão contudo me escondeu
Em tua presença, oh Deus

Quando eu chorar, vou me lembrar
Que até aqui Tua mão me sustentou
Digo à minha alma: Espera em Deus
Pois ainda O louvarei, eu O louvarei...”

Emerson Pinheiro

“Tudo posso naquele que me Fortalece.”
Filipenses 4:13

RESUMO

A eletrodeposição de índio sobre substrato de cobre foi investigada usando $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 dissolvido em uma mistura de cloreto de colina (ChCl) e etilenoglicol (EG), numa razão molar de 1:2 ($1\text{ChCl}:2\text{EG DES} + \text{InCl}_3 0,05 \text{ mol L}^{-1}$), nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C. A análise das curvas de corrente-tempo, aplicando o modelo de Scharifker-Hills indicou que a eletrodeposição de índio sobre cobre ocorre por um mecanismo de nucleação progressiva. A análise morfológica demonstrou que de 25 a 65 °C os eletrodepósitos consistiam em grãos e barras de índio. A elevação da temperatura para 80 °C favorece a formação de barras de índio. Os resultados de DRX revelaram a presença da fase cristalina de CuIn e da fase de In com crescimento preferencial no plano (101).

Palavras-chave: Eletrodeposição. Solventes eutéticos. Índio.

ABSTRACT

The electrodeposition of In on Cu substrate was investigated using 0.05 mol L^{-1} InCl_3 dissolved in a mixture of choline chloride (ChCl) and ethylene glycol (EG), in molar ratio of 1:2 (1ChCl:2EG DES + InCl_3 0.05 mol L^{-1}), at temperatures of 25, 45, 65 e 80 °C. Analysis of the current-time curves using the Scharifker-Hills model indicated that the In deposition on Cu electrode occurred by the mechanism of progressive nucleation. Morphological examination showed that from 25 to 65 °C electrodeposited consisted of In grains and rods. The elevation of the temperature to 80 °C favors the formation of In rods. XRD results revealed the presence of the crystalline phase of CuIn and the phase of In with preferential orientated in the (101) planes.

Keywords: Electrodeposition. Deep eutectic solvent. Indium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Voltamogramas cíclicos para a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES a 25 mV s^{-1} nas temperaturas 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	25
Figura 2 –	Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mV s^{-1} , nas temperaturas 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	26
Figura 3 –	Transientes potencioestáticos para a eletrocristalização de índio em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, com $E_i = -0,50 \text{ V}$, obtidos nas temperaturas 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	29
Figura 4 –	Perfis das curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva, obtidas a partir das equações 2 e 3.....	30
Figura 5 –	Curvas adimensionais para a eletrocristalização de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, com diferentes potenciais de eletrodeposição, seguidas do perfil teórico para nucleação instantânea e progressiva, nas temperaturas 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	31
Figura 6 –	Transientes de corrente-tempo para a redução das espécies de In^{3+} a In em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ sobre cobre, aplicando-se potencial $-1,5 \text{ V}$ por 60 s em triplicata, obtidos nas temperaturas de 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Inserido, têm-se a dependência de $I(t)$ por $t^{-1/2}$, Cottrell.....	33
Figura 7 –	Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 45, (c) 65 e (d) $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, obtidos aplicando-se potenciais de (a-c) $-0,80 \text{ V}$ e (d) $-0,74 \text{ V}$ por 300 s. O inserte da Fig. 7d. tem-se a ampliação (25.000x).....	35
Figura 8 –	Histogramas de distribuição dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 45, (c) 65 e (d) $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	36
Figura 9 –	Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas (a) 45, (b) 65 e (c) $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e mapas de EDX correspondente as micrografias citadas, respectivamente.....	37
Figura 10 –	Difratogramas de raios-X para os eletrodepósitos de índio sobre a superfície	

de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 45, (c) 65 e (d) 80 °C.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Descrição dos compostos químicos utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.....	21
Tabela 2 –	Potenciais finais escolhidos para a realização dos saltos potencioestáticos, nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C.....	23
Tabela 3 –	Potenciais finais escolhidos para a realização dos saltos potencioestáticos, nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C.....	28
Tabela 4 –	Valores de $t_{máx}$, $i_{máx}$ bem como de AN_{∞} calculados pelos dados experimentais para a eletrocristalização de InCl_3 0,05 mol L ⁻¹ nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C.....	32
Tabela 5 –	Coefficientes de difusão calculados a partir da equação de Cottrell para a redução das espécies de In^{3+} a In sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 0,05 mol L ⁻¹ , obtidos nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIGS	Disseleneto de Cobre Índio e Gálio
Ch ⁺	Íons Colina
ChCl	Cloreto de Colina (<i>Choline Chloride</i>)
CuIn	Cobre Índio
DES	Solvente Eutético (<i>Deep Eutectic Solvents</i>)
DRX	Difração de Raios-X
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EA	Eletrodo Auxiliar
EG	Etilenoglicol (<i>Ethylene Glycol</i>)
ET	Eletrodo de Trabalho
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
MBE	Deposição Epitaxial por Feixe Molecular (<i>molecular beam epitaxy</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOCVD	Deposição Química em Fase Vapor de Metal Orgânicos (<i>metal organic chemical vapour deposition</i>)
RTILs	Líquidos Iônicos Estáveis à Temperatura Ambiente (<i>Room Temperature Ionic Liquids</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Concentração
®	Marca registrada
°C	Graus Celcius
E_i	Potencial inicial
E_{inv}	Potencial de inversão
E_f	Potencial final
E_{salto}	Potencial de salto
I	Corrente
$I_{máx}$	Corrente de máximo
$t_{máx}$	Tempo de máximo
V	Volt
m/v	Massa/volume
v/v	Volume/volume
T	Temperatura
λ	Comprimento de onda
Ω	Ohm
A	Área do eletrodo
θ	Teta
%	Porcentagem
mA	Miliampere
μm	Micrômetro
z	Número de elétrons
F	Constante de Faraday
D	Coefficiente de difusão
AN_∞	Taxa de formação dos núcleos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Estado da Arte da Eletrodeposição de índio	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1	Reagentes e soluções	21
3.2	Instrumentação	21
3.2.1	<i>Sistema eletroquímico</i>	22
3.2.2	<i>Eletrodos</i>	22
3.3	Metodologia	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	Estudos Voltamétricos	25
4.2	Estudos Cronoamperométricos	28
4.3	Análise Morfológica e Química	35
4.4	Difração de Raios-X	38
5	CONCLUSÕES	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

As usinas hidrelétricas tem sido a principal fonte de geração de energia do sistema elétrico brasileiro por várias décadas, tanto pela sua competitividade econômica quanto pela abundância deste recurso hídrico a nível nacional. Apesar das vantagens, a hidroeletricidade enfrenta hoje desafios relacionados a escassez do recurso hídrico, devido a longos períodos de estiagem. Neste sentido, torna-se necessário a complementação com outras fontes de energia que sejam alternativas e renováveis e que possuam perfil de geração de energia elétrica mesmo nos períodos de seca, como eólicas, termelétricas, biomassa e energia solar. A energia proveniente do sol é uma fonte limpa de energia e praticamente inesgotável que pode ser aproveitada pela sociedade para suprir suas necessidades energéticas (TOLMASQUIM, 2016). Nessas condições, cresce a importância do desenvolvimento de novos materiais para aplicações em células solares, para que se possa fazer a conversão da energia solar em energia elétrica.

O índio (In) e suas ligas constituem alguns materiais semicondutores que são muito importantes para a fabricação de diversos dispositivos ópticos e eletrônicos (ADACHI, 2009). Dentre as ligas de índio que têm sido estudadas destacam-se: InP, InAs, InSb, InSe e Cu(In,Ga)Se₂-CIGS. Os CIGS tem se mostrado ser o material mais promissor para a produção de células solares de película fina (JACKSON *et al.*, 2011, 2014). Várias técnicas têm sido empregadas para o crescimento desses filmes semicondutores, dentre as quais podemos citar: pulverização catódica (sputtering) (JACKSON *et al.*, 2011; LIAO; ROCKETT, 2002), co-evaporação (GAYEN *et al.*, 2012; JACKSON *et al.*, 2014), sublimação em espaço fechado (KIRIYA *et al.*, 2012), deposição epitaxial por feixe molecular (MBE – molecular beam epitaxy) (AAGESEN *et al.*, 2007; HAAPAMAKI; LAPIERRE, 2011) e a deposição química em fase vapor de metal orgânicos (MOCVD – metal organic chemical vapour deposition) (ZHENG *et al.*, 2012). No entanto, estas técnicas são baseadas em tecnologias de deposição a vácuo, que envolvem processos complexos e temperaturas elevadas, tornando assim os custos altos para a fabricação em escala industrial.

Entre as diferentes técnicas disponíveis para o crescimento de filmes finos semicondutores, citadas acima, a eletrodeposição destaca-se, devido a sua simplicidade e os baixos custos envolvidos na obtenção desses materiais (BANGA *et al.*, 2012; BANGA; PERDUE; STICKNEY, 2014; BHATTACHARYA, 2013; LINCOT, 2005; LOBACCARO *et al.*, 2014; WADE *et al.*, 2001). A técnica de eletrodeposição é conhecida desde o século XIX pela produção de revestimentos metálicos em diversos seguimentos industriais com os seguintes fins: decorativos, proteção mecânica e a corrosão dentre outros (GAMBURG;

ZANGARI, 2011). A eletrodeposição de índio em meio aquoso tem a qualidade dos depósitos afetadas, devido à reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre simultaneamente com a reação de redução do íon metálico (LINCOT *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, em substituição aos banhos aquosos outros meios vêm sendo desenvolvidos. Os líquidos iônicos estáveis à temperatura ambiente, (RTILs, do inglês, Room Temperature Ionic Liquids), são substâncias iônicas que são líquidos em condições ambientes, possuem temperaturas de fusão abaixo de 100 °C (HANDY, 2011). Os RTILs possuem boa condutividade iônica e boa solvatação de sais, além de apresentarem um amplo intervalo eletroquímico de cerca de 4 V, tais propriedades têm motivado pesquisas com RTILs em diversas áreas do conhecimento (ENDRES; MACFARLANE; ABBOTT, 2008; OHNO, 2005).

Contudo, os RTILs são higroscópicos e têm suas propriedades afetadas pela presença de água (WAGLE; ZHAO; BAKER, 2014). Assim, como alternativa aos RTILs, surgiram os solventes eutéticos, (DES, do inglês, Deep Eutectic Solvents) (ABBOTT *et al.*, 2004). Os DES consistem de uma mistura de um haleto quaternário de amônia, a exemplo, cloreto de colina, (ChCl, do inglês Choline Chloride) com doadores de ligações de hidrogênio, (uréia, amidas, ácidos carboxílicos, alcoóis, ou seja, complexantes) (ABBOTT *et al.*, 2004; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014; WAGLE; ZHAO; BAKER, 2014). Estudos realizados por Abbott *et al.* (2003; 2004) (ABBOTT *et al.*, 2003, 2004) mostram que os DES possuem propriedades físico-químicas similares as dos RTILs e são de fácil preparação, além disso, apresentam baixo custo em relação aos RTILs, o que os tornam interessantes para aplicações em larga escala (ABBOTT *et al.*, 2004; Q. ZHANG, K. DE OLIVEIRA VIGIER, S. ROYER, 2012; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014; WAGLE; ZHAO; BAKER, 2014).

Os fatores que estão envolvidos na eletrodeposição de índio sobre substrato de cobre em meio de cloreto de colina e etilenoglicol a uma razão molar de 1:2 (1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹) ainda é pouco abordado na literatura. Portanto, este trabalho objetiva estudar o processo de eletrodeposição de índio sobre a superfície de cobre e avaliar a influência da temperatura do banho e do potencial de deposição na morfologia e na estrutura cristalina dos eletrodepósitos de índio, além de investigar o processo de nucleação e crescimento das espécies de índio.

1.1 Estado da Arte da Eletrodeposição de Índio

Chung e Lee realizaram estudos da eletrodeposição de índio sobre substrato de cobre, a partir de banhos ácidos contendo sulfato. O processo de eletrodeposição foi investigado por meio de voltametria cíclica em diferentes potenciais de inversão ($-0,60 \text{ V} \leq E_{inv} \leq -1,2 \text{ V}$) e vários ciclos voltamétricos, e por saltos potencioestáticos de $-0,6 \text{ V}$ a $-1,0 \text{ V}$ durante 20 segundos. Os resultados voltamétricos indicaram que as reações de redução e oxidação das espécies de In^{3+} podem incluir várias etapas (químicas e eletroquímicas). Por cronoamperometria também foi possível analisar o mecanismo de nucleação, com os resultados indicando processo de nucleação progressiva (CHUNG; LEE, 2013).

O estudo da eletrodeposição de índio sobre substrato de Mo/Cu, realizados em meio de $\text{LiCl } 0,7 \text{ mol L}^{-1} + \text{InCl}_3 \text{ } 0,008 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3$, foram investigados por Valderrama e colaboradores. Os voltamogramas cíclicos apresentaram um processo de redução das espécies que ocorre de In^{3+} a In e processos de oxidação ocorrendo em diferentes etapas. Utilizando a técnica de cronoamperometria foram verificados a eficiência total do processo, o número de monocamadas e a espessura do depósito, além do coeficiente de difusão das espécies. A análise dos transientes de corrente indicaram um processo de nucleação instantânea. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, mostraram que os filmes de índio apresentaram superfície compacta e uniforme e eram de natureza cristalina, mesmo para eletrodepósitos obtidos com tempos de deposição de 60 segundos (VALDERRAMA *et al.*, 2008).

O processo de nucleação e o crescimento de índio sobre eletrodos de molibdênio e ouro, em meio de cloreto de colina e ureia 1:2 (1ChCl:2U DES), a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, foram estudados por Rahman e colaboradores. A resposta voltamétrica da deposição de índio sobre molibdênio foi semelhante àquela obtida para o eletrodo de ouro. Por cronoamperometria, à nucleação e crescimento, sobre o substrato de molibdênio ocorre por nucleação instantânea, enquanto para o substrato de ouro o processo ocorre de maneira progressiva. A análise por energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X, revelaram depósitos de índio puros e de estrutura cristalina, para os dois substratos utilizados. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura, exibiram grãos em forma de polígonos em baixas densidade de corrente e morfologia nodular com grãos arredondados em maiores densidades de corrente (RAHMAN; BERNASCONI, 2015).

Malaquias e colaboradores, investigaram o comportamento eletroquímico do InCl_3

e $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3$, em meio de cloreto de colina e ureia (1ChCl:2U DES), sobre eletrodo de disco rotatório de molibdênio por meio de voltametria cíclica. Os resultados voltamétricos para a liga CuIn exibiram vários picos catódicos e anódicos, os quais foram atribuídas as várias fases cristalinas formadas. Os filmes de CuIn eletrodepositados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X. A morfologia, composição e as fases cristalinas do depósito mostraram uma dependência com o potencial aplicado (MALAQUIAS *et al.*, 2013).

Huang e colaboradores, reportaram a eletrodeposição de índio sobre substrato de cobre a partir de banhos ácidos contendo sulfato, para aplicações em células solares de CuInS_2 (CIS) e Cu(InGa)Se_2 (CIGS). Foram observados que o crescimento do filme ocorre em duas etapas, na primeira etapa é formada uma película lisa e uniforme, seguida do crescimento de aglomerados em forma de ilhas tridimensionais. Os autores propuseram uma hipótese que envolve a interdifusão de índio em cobre ocasionando a formação de uma liga de CuIn (HUANG *et al.*, 2011).

Lobaccaro e colaboradores, reportaram a eletrodeposição de índio sobre molibdênio, a partir de uma solução aquosa de InCl_3 , aplicando uma densidade de corrente elevada 250 mA/cm^2 , a uma temperatura de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ (LOBACCARO *et al.*, 2014).

A eletrodeposição de ligas de CuIn, sobre substratos de ouro e molibdênio, a partir de banhos ácidos contendo sulfato à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, foram investigados por Liang e colaboradores. A análise da composição confirmou que o índio poderia ser depositado em potenciais mais positivos do que a sua redução, como resultado da formação da liga com o cobre (LIANG; UNVEROGLU; ZANGARI, 2014).

O estudo da eletrodeposição de índio, sobre platina a partir de soluções aquosas contendo InCl_3 , a temperaturas entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, foi investigada por Rakhymbay e colaboradores. Os resultados de voltametria cíclica mostraram que a reação inicial de desprendimento de hidrogênio sobre o substrato de platina, é bloqueado quando a superfície fica coberta por uma camada de índio. Utilizando os modelos de nucleação e crescimento desenvolvidos por Scharifker-Hills, mostraram que o processo de nucleação e crescimento das espécies ocorre de maneira progressiva com crescimento 3D. Por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, foram observados depósitos com estruturas cristalinas de índio (RAKHymbay *et al.*, 2016).

O estudo eletroquímico do índio, sobre diferentes substratos, como carbono vítreo, tungstênio e níquel, em meio do líquido iônico cloreto de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI-Cl-BF₄), foi investigado por Yang e Sun. A resposta voltamétrica da

deposição de índio apresentou perfil semelhante para todos os eletrodos. O mecanismo de nucleação e crescimento de índio para os eletrodos de carbono vítreo e tungstênio, ocorre de maneira instantânea, enquanto para o eletrodo de níquel o processo é progressivo (ZHANG *et al.*, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a eletrodeposição de índio a uma concentração de InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície de cobre em meio de cloreto de colina (ChCl) e etilenoglicol (EG), (1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$), nas temperaturas de (25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar o efeito da temperatura de trabalho no processo de nucleação e crescimento do eletrodepósito de índio empregando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e de cronoamperometria em diferentes temperaturas (25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$);
- ✓ Analisar a influência do potencial de deposição e da temperatura de trabalho na morfologia e composição química dos revestimentos de índio por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX);
- ✓ Caracterizar a estrutura cristalina dos eletrodepósitos de índio por difração de raios-X (DRX).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes químicos utilizados nos experimentos e suas respectivas procedências e purezas, são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos compostos químicos utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências e purezas

Reagente	Procedência	Pureza
Cloreto de colina	Sigma-Aldrich [®]	≥ 98 %
Etilenoglicol	Fluka [®]	≥ 99,5 %
Cloreto de índio	Sigma-Aldrich [®]	98 %

Fonte: Elaborada pela autora

A preparação do solvente eutético (DES), consistiu na mistura do cloreto de colina (ChCl) e etilenoglicol (EG) na proporção molar de 1:2 (1ChCl:2EG DES), seguido de aquecimento a 80 °C, até a formação de um líquido homogêneo e incolor, de acordo com a metodologia descrita por (ABBOTT *et al.*, 2004).

Como banho eletrolítico para os estudos eletroquímicos, preparou-se uma solução de cloreto de índio InCl_3 0,05 mol L⁻¹, em meio de cloreto de colina e etilenoglicol (1ChCl:2EG DES + InCl_3 0,05 mol L⁻¹).

3.2 Instrumentação

Para os experimentos eletroquímicos utilizou-se potenciostatos/galvonostatos modelos PGSTAT30, 101 e 128N (Metrohm-Eco Chemie), acoplados a computadores, utilizando o *software* NOVA[®] versão 1.11.2.

A homogeneização das soluções foi auxiliada pelo banho de ultrassom modelo 03350 (QUIMIS[®]). A água empregada na limpeza dos eletrodos e lavagem das vidrarias foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore), apresentando resistividade 18,2 MΩ cm.

No preparo do solvente eutético 1ChCl:2EG DES e para o aquecimento das soluções durante as medidas eletroquímicas, foi utilizada chapa aquecedora modelo AM-10

(BIOMIXER). Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de $\pm 0,01$ mg.

A morfologia e composição química dos eletrodepósitos de índio foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Quanta 450 FEG (FEI™), com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) INCA X-MAX, Oxford Instruments.

As análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas na face dos eletrodepósitos de índio. Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro para amostras policristalinas da marca *Panalytical*® modelo X-Pert, utilizando uma fonte de radiação de cobalto $Co_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,179$ nm), com monocromador híbrido e ângulo rasante de 3° , as medidas foram feitas à temperatura ambiente. A tensão e corrente aplicadas foram 40 kV e 40 mA, respectivamente. O intervalo angular (2θ) foi de 40 a 100° e passo de $0,01^\circ/\text{min}$. A identificação das fases cristalinas dos eletrodepósitos de índio foram analisadas utilizando o *software* X-Pert HighScore Plus versão 3.0.4 (PANalytical®) e as fichas referentes às fases encontradas no PDF22004 foram obtidas na base de dados *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.2.1 Sistema eletroquímico

Para a execução das medidas eletroquímicas utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro e tampa em Teflon®, com capacidade de 20 mL e arranjo convencional de três eletrodos (trabalho, auxiliar e pseudo-referência).

3.2.2 Eletrodos

Para os estudos de voltametria cíclica e de cronoamperometria, utilizou-se eletrodos de cobre na forma de disco com área geométrica de $0,025$ cm² (adquirido em comercio local, pureza 99 %), para as medidas de difração de raios-X utilizou-se folhas de cobre de área geométrica de ($\sim 1,0$ cm², adquirido em comercio local, pureza 99 %), espiral de platina (99,5 %, Heraues Vectra do Brasil Ltda.) e Ag/AgCl imerso em solvente eutético 1ChCl:2EG DES empregados como eletrodos de trabalho, auxiliar e pseudo-referência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho e auxiliar, foram embutidos em tubo de vidro e fixados com resina Araldite®.

3.3 Metodologia

As medidas de voltametria cíclica foram feitas em duas etapas. Na primeira, para caracterizar a superfície eletródica e o solvente eutético 1ChCl:2EG DES, foi selecionada a velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , a 25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, em um intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $-1,5 \text{ V}$.

Na segunda etapa, para os estudos com a espécie eletroativa, no caso o índio, (1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$), realizou-se estudos da influência da temperatura a 25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, em um intervalo de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $-1,2 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . Após cada medida, o índio eletrodepositado no eletrodo de trabalho era retirado com lixa 1200, lavado com água Milli-Q e seco com fluxo de ar.

Os saltos potencioestáticos foram obtidos nas temperaturas de 25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se a programação em um único salto, o potencial inicial (E_i) foi fixado em $-0,5 \text{ V}$ com tempo de 10 segundos, saltando-se para os potenciais finais (E_f) dispostos na Tabela 2, durante um período de 60 segundos, os potenciais foram escolhidos a partir dos resultados de voltametria cíclica, para todas as temperaturas avaliadas.

Tabela 2 – Potenciais finais escolhidos para a realização dos saltos potencioestáticos, nas temperaturas de 25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$

T / $^\circ\text{C}$	- E_f / V
25	0,80; 0,82; 0,84
45	0,76; 0,78; 0,80
65	0,76; 0,78; 0,80
80	0,72; 0,73; 0,74

Fonte: elaborada pela autora

Os resultados croamperométricos foram usados para o estudo de nucleação e crescimento, de acordo o modelo de Scharifker e Hills (SCHARIFKER; HILLS, 1983). Para o cálculo do coeficiente de difusão do índio usando a equação de Cottrell, aplicou-se o potencial de $-1,5 \text{ V}$, por um tempo de 60 segundos para as temperaturas de 25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a análise morfológica, química e de estrutura cristalina, os eletrodepósitos de índio foram obtidos por cronoamperometria. O potencial inicial foi de $-0,5 \text{ V}$ por um tempo de 10 segundos e potencial final de $-0,80 \text{ V}$ para 25, 45 e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e $-0,74 \text{ V}$ para $80 \text{ }^\circ\text{C}$, por um tempo de 300 segundos. Para as análises de MEV, utilizou-se eletrodos de cobre de área

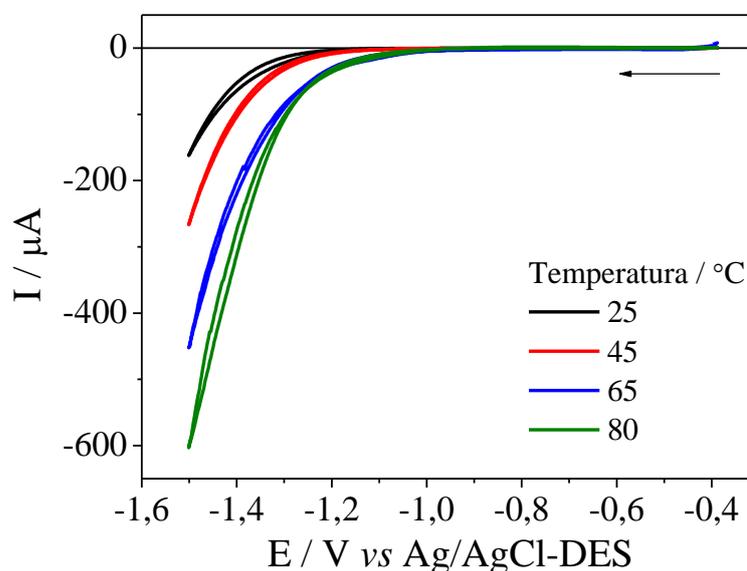
geométrica de $0,025 \text{ cm}^2$. Para a preparação dos eletrodos de disco de cobre, a superfície foi tratada com lixa de granulometria 1200, polidos em pasta diamantada com granulação de $3 \mu\text{m}$ (Arotec), seguido por jateamento de água, depois desengraxados com solução aquosa de NaOH 10% m/v, imerso por 10 segundos, ativados com HCl 10% v/v, imerso por 10 segundos, lavados e secos com fluxo de ar. Para as análises de DRX, utilizou-se folhas de cobre de área geométrica de ($\sim 1,0 \text{ cm}^2$), as mesmas foram desengraxadas com solução aquosa de NaOH 10% m/v, imersas por 10 segundos, ativadas com HCl 10% v/v, imersas por 10 segundos, lavadas e secas com fluxo de ar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos Voltamétricos

Para verificar a existência de possíveis processos atribuídos a superfície eletródica (eletrodo de cobre) ou referentes ao solvente eutético, foram realizados experimentos de voltametria cíclica para o substrato de cobre em meio de cloreto de colina e etilenoglicol (1ChCl:2EG DES), nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C. Estabeleceu-se um intervalo eletroquímico de $-0,4$ V a $-1,5$ V e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , como apresentado na Figura 1. De acordo com os voltamogramas cíclicos da Figura 1, durante a varredura em direção a potenciais mais negativos, podem ser observados processos de descarga do solvente eutético além de um aumento de corrente com a elevação da temperatura. Estes processos podem ser associados à redução de grupos hidroxila do etilenoglicol, íons colina (Ch^+) e/ou traços de água (VIEIRA; SCHENNACH; GOLLAS, 2016).

Figura 1 – Voltamogramas cíclicos para a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES a 25 mV s^{-1} nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C



Fonte: elaborada pela autora

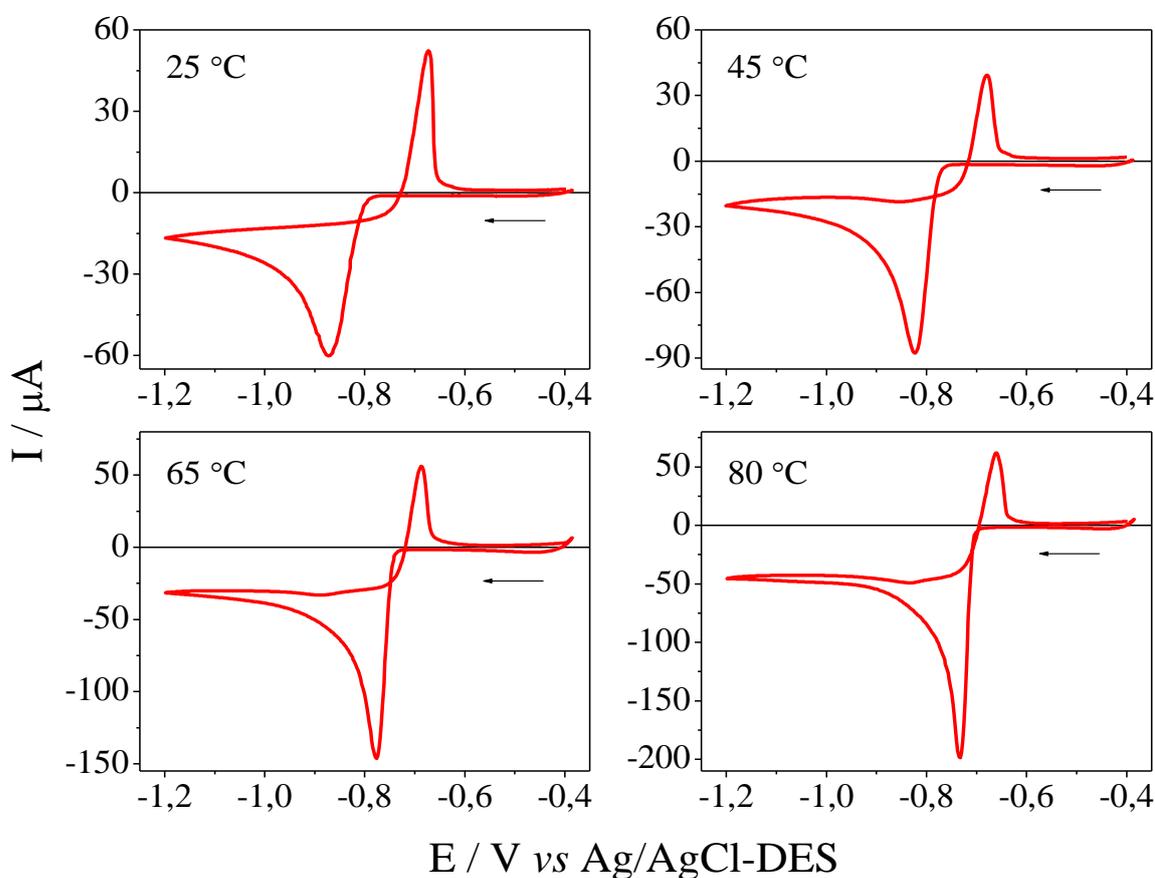
Deste modo, a partir dos resultados apresentados na Figura 1 pode-se observar o intervalo de potencial em que ocorrem processos de descarga do solvente eutético, esses processos de redução se iniciam em torno de $-1,2$ V para as temperaturas de 25 e 45 °C e de $-1,1$ V para as temperaturas de 65 e 80 °C.

Após a caracterização da superfície eletródica e do intervalo eletroquímico do 1ChCl:2EG DES, realizou-se estudos da influência da temperatura de trabalho, para a eletrodeposição/eletrodissolução de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C, em um intervalo de potencial de -0,4 V a -1,2 V, com velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹, como podem ser vistos na Figura 2.

A Figura 2 revela que a varredura na direção de potenciais mais negativos produz apenas um processo eletroquímico que se apresenta na forma de um processo de redução, evidenciado em todas as temperaturas estudadas. Este processo é atribuído a redução das espécies de In³⁺ a In com a transferência de três elétrons e ocorrendo em etapa única (CHUNG; LEE, 2013; VALDERRAMA *et al.*, 2008), segundo a equação 1:



Figura 2 – Voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição/eletrodissolução de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹, nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C



Fonte: elaborada pela autora

Na Figura 2, pode-se observar ainda que há um deslocamento do potencial de redução para valores mais negativos e um aumento de corrente com a elevação da temperatura. Observa-se ainda uma região de “laço”, que é característica do processo de nucleação e crescimento das espécies de índio, esta região possibilita a escolha de potenciais adequados para a realização dos saltos potencioestáticos que serão utilizados nos estudos cronoamperométricos.

4.2 Estudos Cronoamperométricos

O processo de nucleação e crescimento de índio sobre substrato de cobre foi estudado por a técnica de cronoamperometria nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C. Os transientes de corrente-tempo estão apresentados na Figura 3, em diferentes potenciais de salto e em todas as temperaturas analisadas, Tabela 3.

Os transientes da Figura 3 exibem nos instantes iniciais um aumento de corrente caracterizado pela formação e crescimento de uma nova fase metálica (formação dos núcleos) e/ou ao aumento do número e tamanho dos núcleos formados. Logo, após a formação da nova fase metálica, ocorre a coalescência dos núcleos, de forma que a corrente tende a diminuir originando um máximo de corrente ($I_{máx}$) em um determinado instante de tempo, conhecido como tempo de máximo ($t_{máx}$), (SCHARIFKER; HILLS, 1983). Em seguida a corrente apresentará um decaimento ocasionado pelo processo de difusão planar em toda a superfície do eletrodo. Este comportamento foi semelhante para todas as temperaturas estudadas.

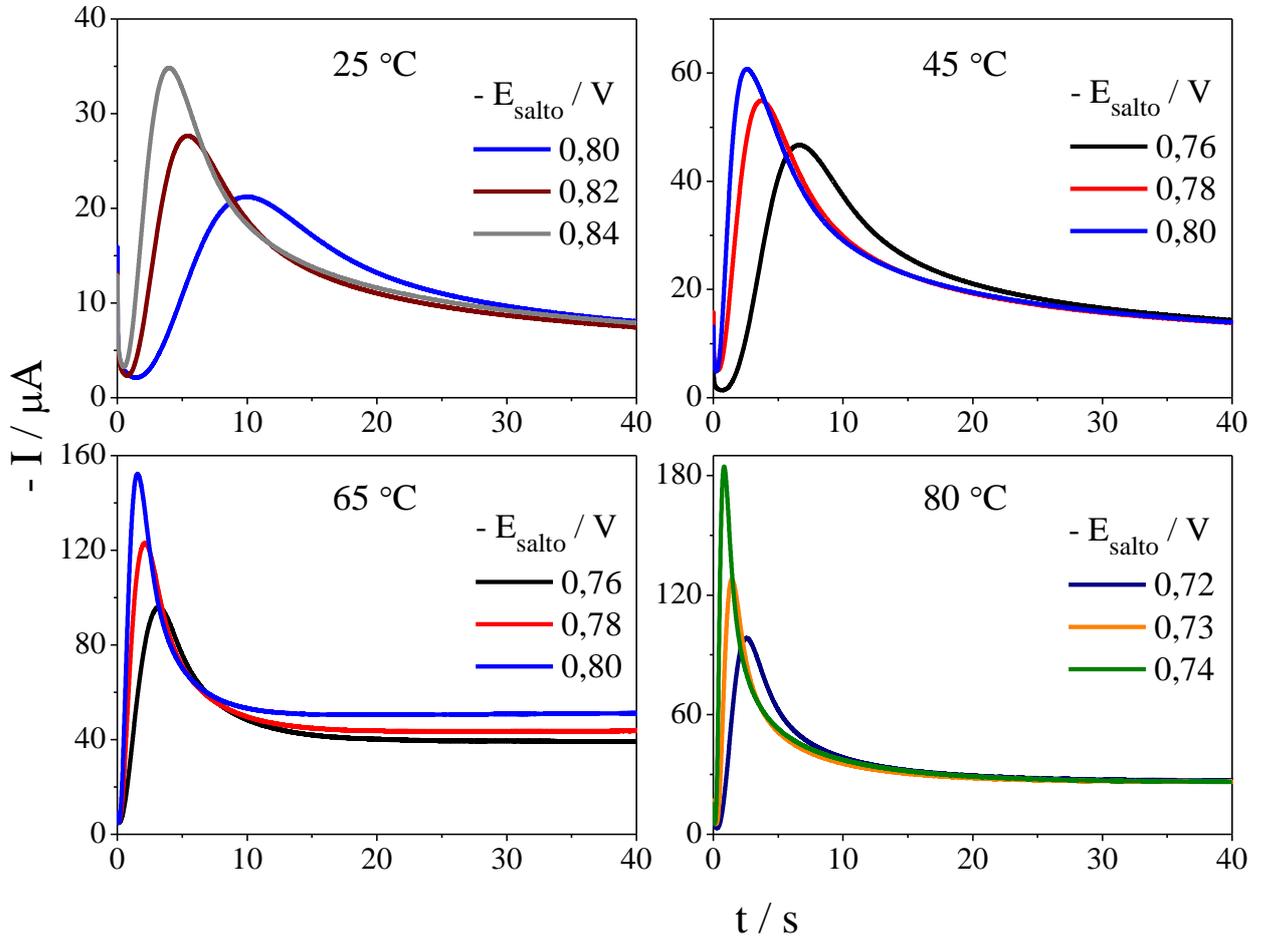
Com base nos resultados da Figura 3, pode-se inferir que o máximo de corrente tenha uma dependência com o potencial aplicado, pois à medida que o potencial final se torna mais negativo o valor de $t_{máx}$ diminui, uma vez que, quanto maior a energia fornecida, mais rapidamente o processo de coalescência ocorre.

Tabela 3 – Potenciais finais escolhidos para a realização dos saltos potencioestáticos, nas temperaturas de 25, 45, 65 e 80 °C

T / °C	- E_f / V
25	0,80; 0,82; 0,84
45	0,76; 0,78; 0,80
65	0,76; 0,78; 0,80
80	0,72; 0,73; 0,74

Fonte: elaborada pela autora

Figura 3 – Transientes potenciostáticos para a eletrocristalização de índio em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹, com $E_i = -0,50$ V, obtidos nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C



Fonte: elaborada pela autora

De acordo com o modelo desenvolvido por Scharifker e Hills (SCHARIFKER; HILLS, 1983), os transientes de corrente podem ser tratados para se determinar se o processo de nucleação é instantâneo ou progressivo. Esse critério de diagnóstico é obtido a partir de gráficos adimensionais de $(I/I_{\text{max}})^2$ por t/t_{max} (Figura 4), com curvas teóricas, originadas das equações 2 e 3, respectivamente.

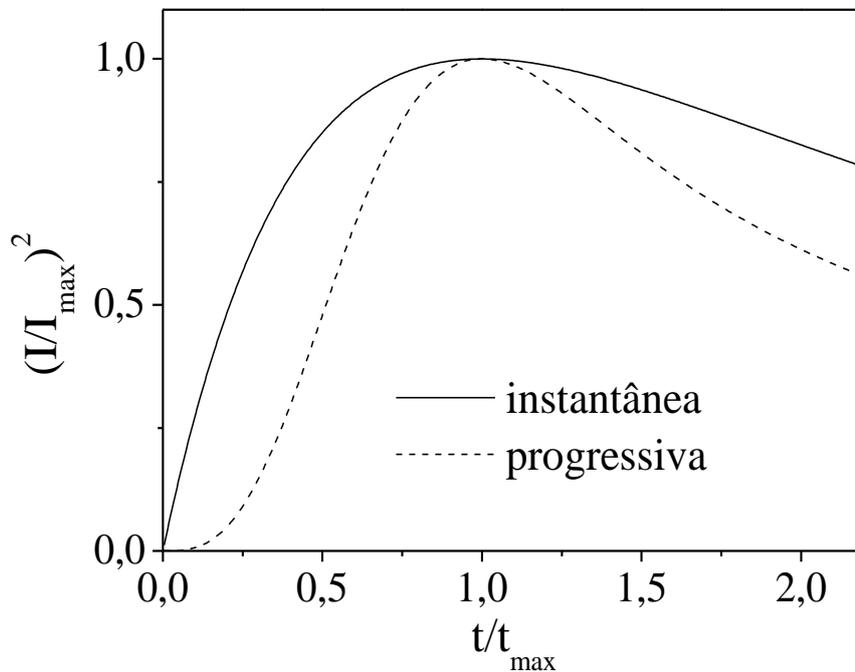
Na nucleação instantânea todos os sítios ativos existentes na superfície eletródica são ocupados nos instantes iniciais do processo de eletrodeposição, desse modo, todos os núcleos são formados ao mesmo tempo. A equação para a nucleação instantânea é descrita pela equação 2, (SCHARIFKER; HILLS, 1983).

$$\left(\frac{I}{I_{\text{max}}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{\text{max}}} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_{\text{max}}}\right)\right]\right\}^2 \quad (2)$$

Já para a nucleação progressiva os núcleos continuam sendo formados no decorrer do processo de crescimento da camada de eletrodepósito formada. A equação que descreve a nucleação progressiva é dada pela equação 3, (SCHARIFKER; HILLS, 1983):

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (3)$$

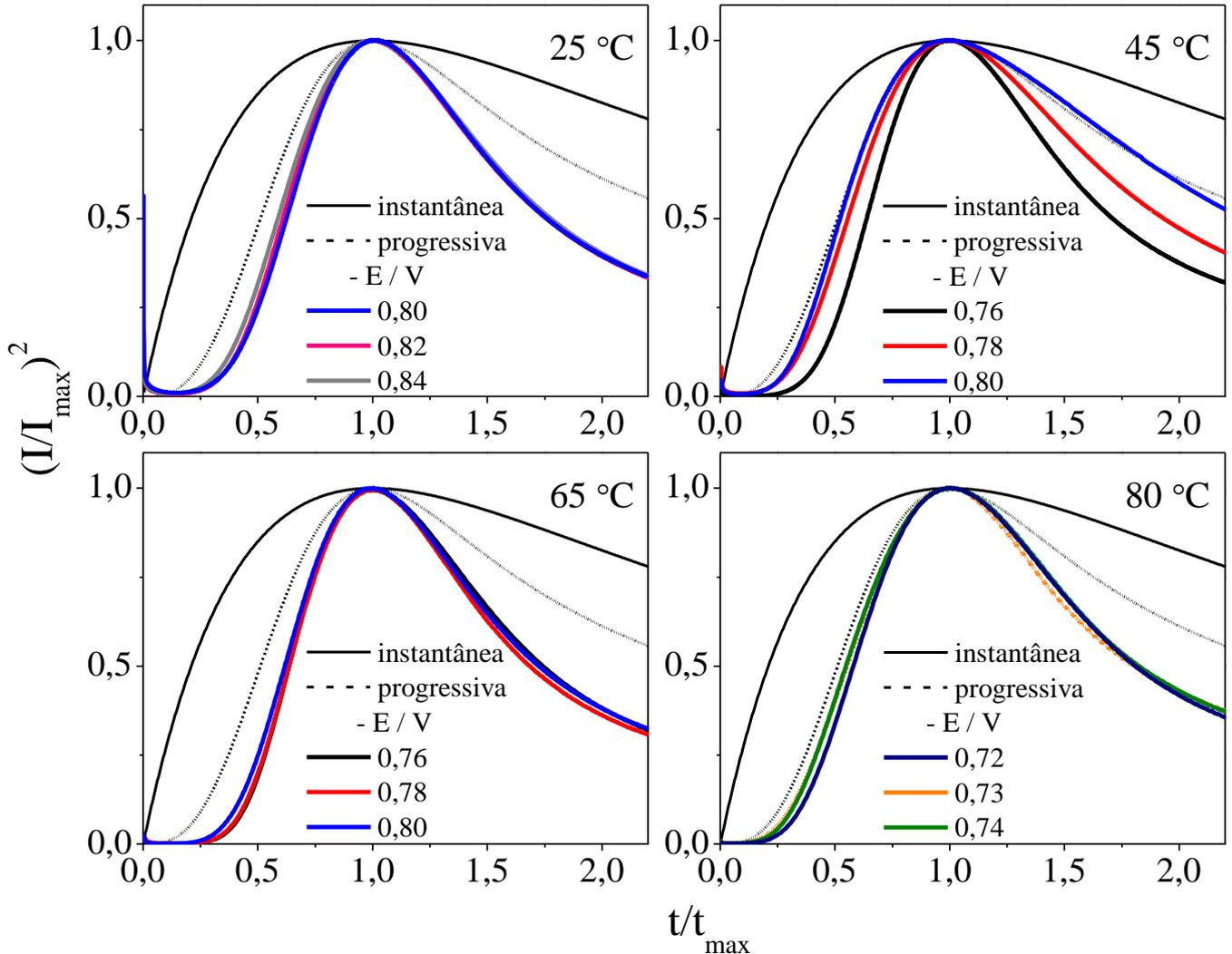
Figura 4 – Perfis das curvas teóricas para nucleação instantânea e progressiva, obtidas a partir das equações 2 e 3



Fonte: elaborada pela autora

A Figura 5 apresenta os transientes de corrente normalizados para a electrocristalização de índio sobre cobre nas temperaturas avaliadas (25, 45, 65 e 80 °C), juntamente com as curvas teóricas das as equações 2 e 3 (nucleação instantânea e progressiva, respectivamente).

Figura 5 – Curvas adimensionais para a eletrocristalização de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹, com diferentes potenciais de eletrodeposição, seguidas do perfil teórico para nucleação instantânea e progressiva, nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C



Fonte: elaborada pela autora

Como exposto na Figura 5, verifica-se que as curvas experimentais normalizadas para a eletrocristalização de índio apresentam um perfil semelhante para a nucleação progressiva, em todos os potenciais e temperaturas investigadas. Assim, uma vez que as curvas experimentais se adequam aos perfis teóricos para a nucleação progressiva, foi possível calcular a taxa de nucleação AN_{∞} (número de núcleos formados por área e por segundo) utilizando a equação 4, (SCHARIFKER; HILLS, 1983):

$$i(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (4)$$

em que z é o número de elétrons transferidos no processo (para esse sistema, 3 elétrons), F é a constante de Faraday (C mol^{-1}), AN_{∞} é a taxa de formação dos núcleos ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) das espécies, calculado por Scharifker e Hills, c é a concentração (mol cm^{-3}), M e ρ são a massa molar e a massa específica da espécie eletrodepositada (g mol^{-1} e g cm^{-3}), respectivamente.

A Tabela 4 apresenta os valores de potencial de salto ($-E_{\text{salto}}$), dos tempos de máximos ($t_{\text{máx}}$), e das correntes de pico de máximos ($i_{\text{máx}}$), extraídos da Figura 3 e AN_{∞} calculados nas condições avaliadas, de potenciais e temperaturas.

Tabela 4 – Valores de $t_{\text{máx}}$, $i_{\text{máx}}$ bem como de AN_{∞} calculados pelos dados experimentais para a electrocristalização de InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ nas temperaturas 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$T / ^{\circ}\text{C}$	$-E_{\text{salto}} / \text{V}$	$t_{\text{máx}} / \text{s}$	$i_{\text{máx}} / \text{A cm}^{-2}$	$AN_{\infty} / \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
25	0,80	9,88	$8,35 \times 10^{-4}$	$4,10 \times 10^5$
	0,82	5,45	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^6$
	0,84	4,00	$1,37 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^6$
45	0,76	6,66	$1,83 \times 10^{-3}$	$4,12 \times 10^5$
	0,78	3,72	$2,16 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^6$
	0,80	2,60	$2,39 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^6$
65	0,76	3,21	$3,76 \times 10^{-3}$	$5,73 \times 10^5$
	0,78	2,11	$4,84 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^6$
	0,80	1,56	$5,98 \times 10^{-3}$	$2,62 \times 10^6$
80	0,72	2,58	$3,87 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^6$
	0,73	1,42	$5,04 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^6$
	0,74	0,83	$7,28 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^7$

Fonte: elaborada pela autora

Sugere-se assim, que os valores para a taxa de nucleação das espécies (AN_{∞}) Tabela 4 aumentam com a temperatura e à medida em que o potencial final se torna mais negativo.

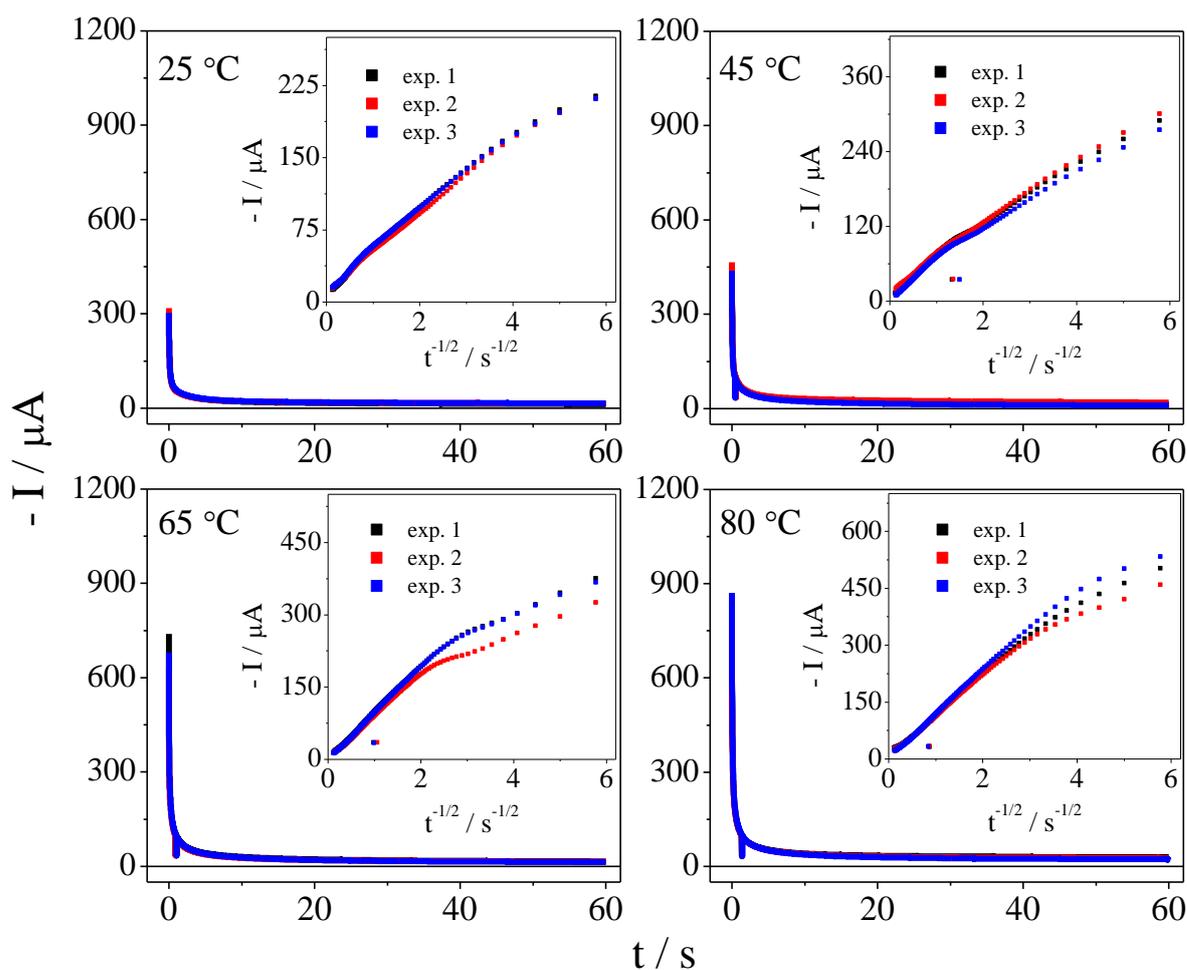
Os valores do coeficiente de difusão (D) para as espécies de In^{3+} , foram calculados nas temperaturas de 25, 45, 65 e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando a equação de Cottrell, equação 5 (BARD; FAULKNER, 2001).

$$I(t) = \frac{zFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5)$$

em que I é a corrente (A), z é o número de elétrons transferidos no processo (para esse sistema, 3 elétrons), F é a constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$), A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) das espécies, c é a concentração (mol cm^{-3}), t é o tempo (s).

Na figura 6 são apresentados os transientes de corrente para a redução de In^{3+} a In obtidos a $-1,5 \text{ V}$ durante o tempo de 60 s a diferentes temperaturas. Em todos os casos, os transientes apresentam somente um decaimento de corrente decorrente do processo de eletrificação da dupla camada elétrica. Após esse evento os transientes de corrente atingem o regime difusional (BARD; FAULKNER, 2001). É ainda observado uma relação de linearidade entre a corrente e $t^{-1/2}$ (insertes da Figura 6).

Figura 6 – Transientes de corrente-tempo para a redução das espécies de In^{3+} a In em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ sobre cobre, aplicando-se potencial $-1,5 \text{ V}$ por 60 s em triplicata, obtidos nas temperaturas de 25, 45, 65 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Inserido, têm-se a dependência de $I(t)$ por $t^{-1/2}$, Cottrell



Fonte: elaborada pela autora

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos são expostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Coeficientes de difusão calculados a partir da equação de Cottrell para a redução das espécies de In^{3+} a In sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 0,05 mol L^{-1} , obtidos nas temperaturas 25, 45, 65 e 80 °C

T / °C	25	45	65	80
D / cm² s⁻¹	$3,73 \pm 0,05 \times 10^{-8}$	$5,80 \pm 0,55 \times 10^{-8}$	$1,89 \pm 0,16 \times 10^{-7}$	$2,70 \pm 0,33 \times 10^{-7}$

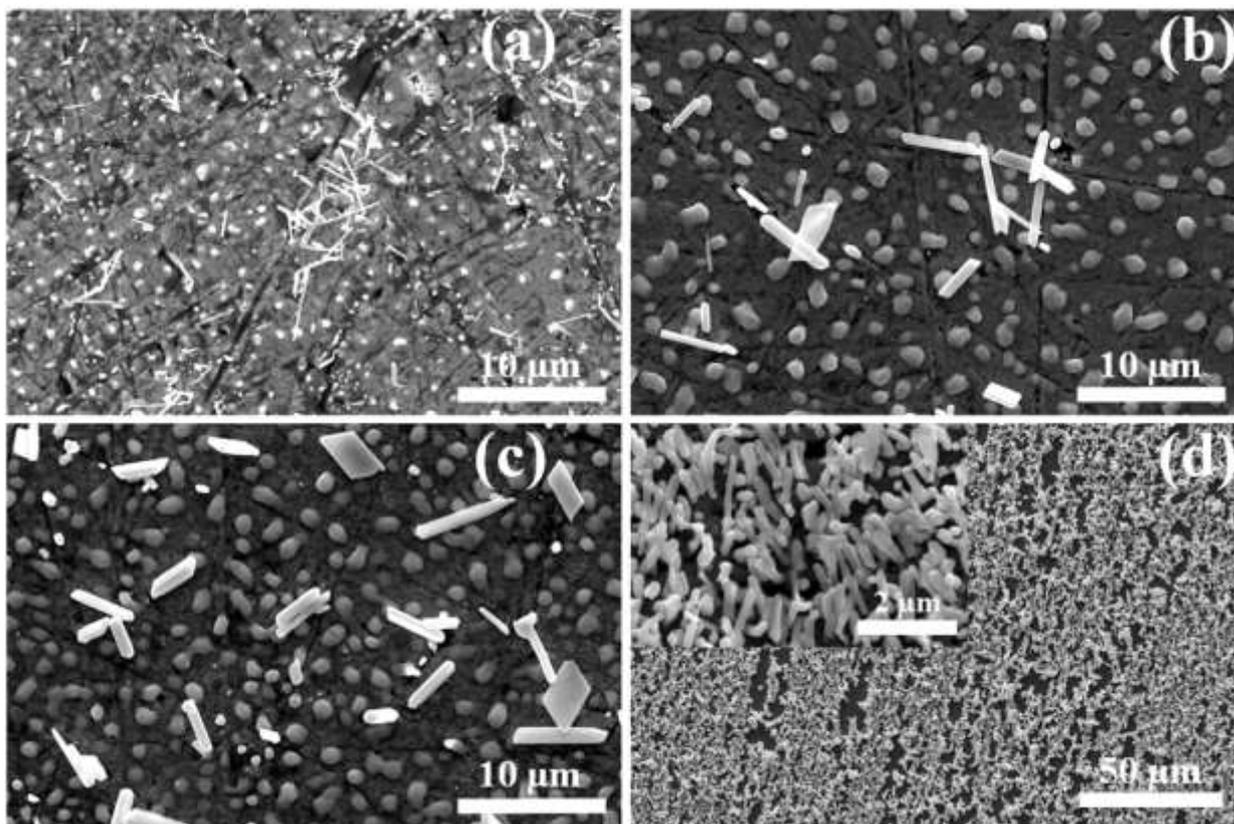
Fonte: elaborada pela autora

Analisando a Tabela 5, observa-se que o coeficiente de difusão das espécies aumenta com o acréscimo da temperatura, uma vez que, com a elevação da temperatura, mais energia é fornecida, facilitando que as espécies se difundam até a superfície do eletrodo.

4.3 Análise Morfológica e Química

A morfologia dos eletrodepósitos de índio foi analisada por microscopia eletrônica de varredura MEV. Para a obtenção dos eletrodepósitos, utilizou-se a técnica de cronoamperometria, os valores de potencial foram selecionados a partir das famílias de transientes, sendo: $-0,80\text{V}$ para as temperaturas de 25, 45 e 65 °C e $-0,74\text{V}$ para 80 °C, com tempo de deposição de 300 segundos. A Figura 7 corresponde as micrografias dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre.

Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre em meio de $1\text{ChCl}:2\text{EG DES} + \text{InCl}_3$ $0,05\text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 45, (c) 65 e (d) 80 °C, obtidos aplicando-se potenciais de (a-c) $-0,80\text{ V}$ e (d) $-0,74\text{ V}$ por 300 s. O inserte da Fig. 7d. tem-se a ampliação (25.000x)



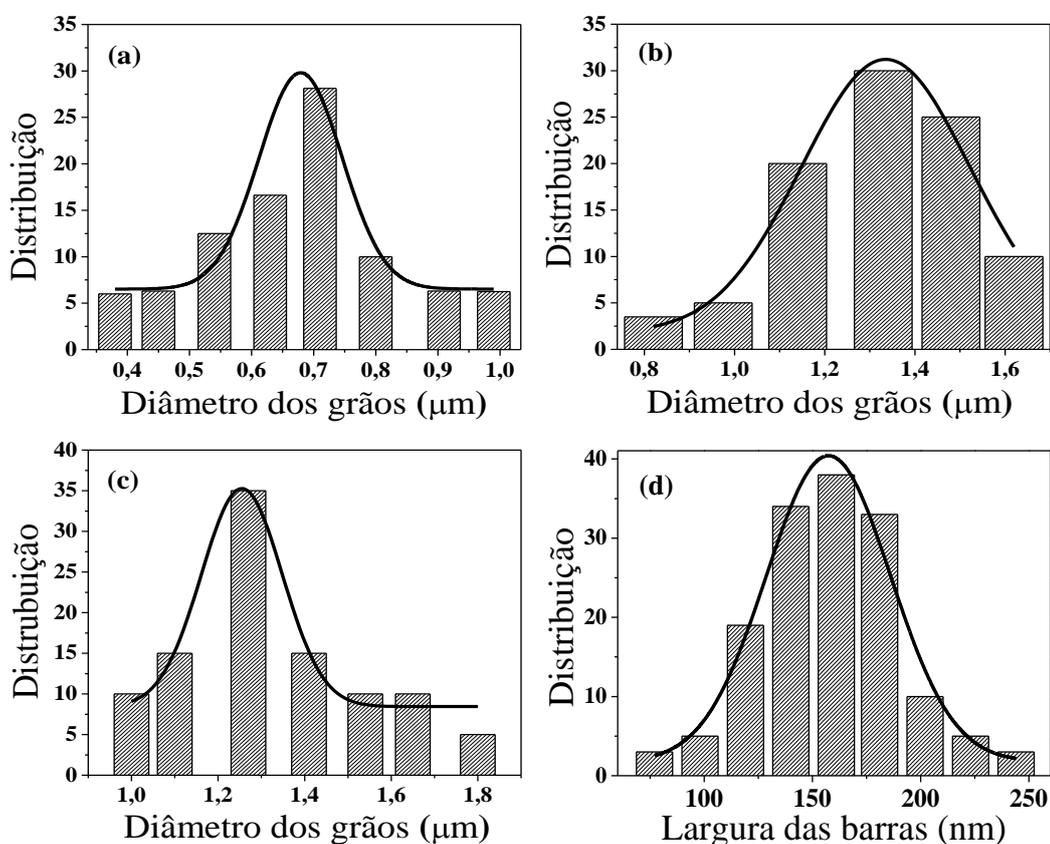
Fonte: elaborada pela autora

Como pode-se observar na Figura 7a, a micrografia obtida a 25 °C apresenta algumas ranhuras provenientes do lixamento do eletrodo de trabalho, o que indica que nesta condição o eletrodepósito de índio não é espesso. A micrografia apresenta dois tipos de morfologia, uma na forma de barras, com um tamanho de (1,2 a 2,7 μm) e a outra na forma de grãos, com diâmetro de (0,4 a 1,0 μm) como apresentado no histograma da Figura 8a. Com a

mudança da temperatura para 45 °C, Figura 7b, já observa-se que os grãos estão maiores (0,8 a 1,6 μm) Figura 8b e em maior quantidade, com a presença de barras também em tamanhos maiores (2,0 a 6,0 μm), e mais definidos, que aquelas observadas a 25 °C. Para a temperatura de 65 °C (Figura 7c), a morfologia observada é semelhante à de 45 °C (Figura 7b), apresentando uma maior quantidade de grãos (1,0 a 1,8 μm) Figura 8c e barras distribuídas em toda a superfície eletródica. Aumentando a temperatura do banho para 80 °C e aplicando um potencial de -0,74V, micrografia da Figura 7d, é possível observar apenas a presença de barras, com larguras de (100 a 250 nm), como observado para o inserte da Figura 7d.

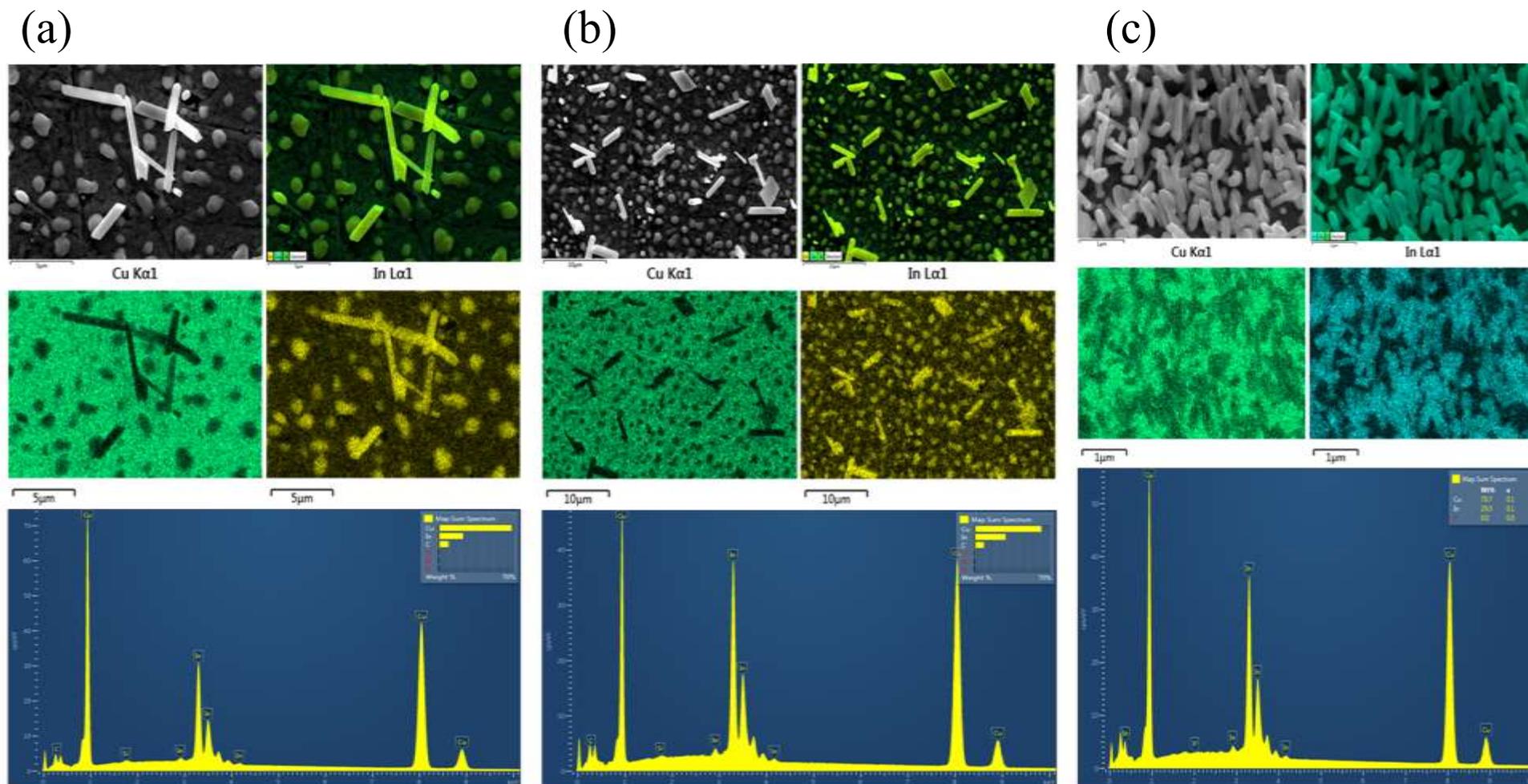
As análises de EDX para os eletrodepósitos obtidos nas temperaturas de 45, 65 e 80 °C estudadas, Figura 9, apresentam apenas picos relativos ao depósito de índio e cobre referente ao substrato. Assim, a análise química elementar, revelou que os grãos e as barras observadas são compostas somente por índio. Diante do exposto, pode-se perceber que a temperatura influencia a morfologia dos eletrodepósitos de índio e que com a elevação da temperatura do banho para 80 °C, favorece a formação de barras.

Figura 8 – Histogramas de distribuição dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 45, (c) 65 e (d) 80 °C



Fonte: elaborada pela autora

Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepositos de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl₃ 0,05 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas (a) 45, (b) 65 e (c) 80 °C e mapas de EDX correspondente as micrografias citadas, respectivamente



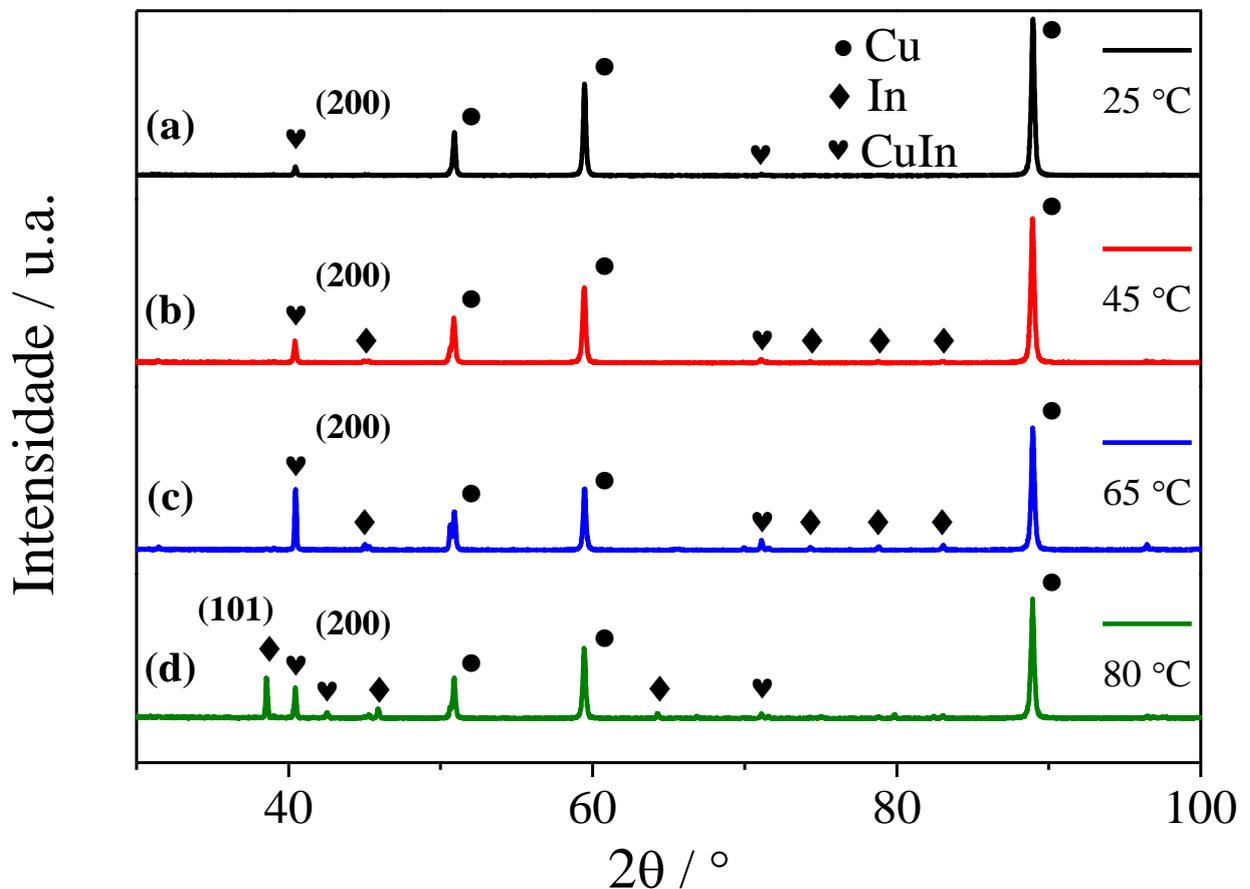
Fonte: elaborada pela autora

4.4 Difração de Raios-X

Foram feitas medidas de difração de raios-X a fim de investigar o efeito da temperatura de trabalho na estrutura cristalina dos eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre. A Figura 10 apresenta os difratogramas para os revestimentos de índio obtidos aplicando-se um potencial de $-0,80$ V para as temperaturas de 25, 45 e 65 °C e $-0,74$ V para 80 °C, com tempo de deposição de 300 segundos.

Huang e colaboradores (HUANG *et al.*, 2011), reportaram a eletrodeposição de índio sobre substrato de cobre a partir de banhos ácidos contendo sulfato. Os autores propuseram uma hipótese que envolve a interdifusão de índio em cobre ocasionando a formação de uma liga de CuIn, o que está em conformidade com as análises de DRX para este trabalho, que também foram observadas fases de CuIn para todas as temperaturas.

Figura 10 – Difratogramas de raios-X para os eletrodepósitos de índio sobre a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG DES + InCl_3 0,05 mol L⁻¹, em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 45, (c) 65 e (d) 80 °C



Fonte: elaborada pela autora

O perfil de difração para a amostra a 25 °C Figura 10a, observa-se a presença de duas fases cristalinas, a primeira referente ao substrato de cobre (ICDD n. 00-001-1241) e a segunda fase referente a liga de CuIn (ICDD n. 00-035-1150). Adicionalmente, pode-se observar que a intensidade relativa do pico referente a fase da liga de CuIn é baixa quando comparada a fase de Cu, Figura 10a. A intensidade relativa da fase CuIn, torna-se mais pronunciada ao longo da direção (200) localizado em $2\theta = 40,311$.

Comparando-se os perfis de difração das amostras a 25, 45 e 65 °C, Figura 10a, b e c, respectivamente, observa-se que o aumento da temperatura do banho favorece a eletrodeposição de índio com o surgimento dos primeiros picos referentes a fase de In e com isso, o aumento da quantidade de índio depositado, indicado pelo aumento na intensidade da fase CuIn.

No difratograma da amostra a 80 °C, Figura 10d, é observado um efeito de orientação preferencial na direção (101), visto a mudança nas intensidades relativas entre as fases de CuIn e In. Como já fora observado na micrografia da condição a 80 °C, Figura 7d, a morfologia dos eletrodepósitos é composta em sua maioria por barras, este resultado está em concordância com o difratograma, pois o efeito da orientação preferencial ocorre em resposta ao crescimento das barras de índio.

5 CONCLUSÕES

A eletrodeposição de índio em meio de solventes eutéticos: cloreto de colina e etilenoglicol (1ChCl:2EG DES + InCl_3 0,05 mol L⁻¹) sobre a superfície de cobre foi obtida com sucesso em todas as temperaturas estudadas 25, 45, 65 e 80 °C. O processo de redução de índio apresentou um único pico catódico com transferência de três elétrons, em todas as temperaturas avaliadas. O mecanismo de nucleação e crescimento das espécies de In^{3+} correspondeu à nucleação progressiva para todas as temperaturas. A morfologia dos eletrodepósitos de índio demonstrou a presença de grãos e barras nas temperaturas de 25, 45 e 65 °C e morfologia predominantemente de barras para a temperatura de 80 °C. A elevação da temperatura do banho para 80 °C favoreceu a formação de barras. O resultado de DRX revelou a presença da fase cristalina de CuIn para todas as temperaturas analisadas e de uma fase de In com crescimento preferencial na direção plano (101), para a temperatura de 80 °C.

REFERÊNCIAS

- AAGESSEN, M. *et al.* Molecular beam epitaxy growth of free-standing plane-parallel InAs nanoplates. **Nature nanotechnology**, v. 2, n. 12, p. 761–764, 2007.
- ABBOTT, A. P. *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, n. 1, p. 70–71, 2003.
- ABBOTT, A. P. *et al.* Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.
- ADACHI, S. **Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2009.
- BANGA, D. *et al.* Electrodeposition of CuInSe₂ (CIS) via Electrochemical Atomic Layer Deposition (E-ALD). **Langmuir**, v. 28, n. 5, p. 3024–3031, 2012.
- BANGA, D.; PERDUE, B.; STICKNEY, J. Formation of CuIn(1-x)Ga_xSe₂ (CIGS) by Electrochemical Atomic Layer Deposition (ALD). **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 4, p. D141–D146, 2014.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.
- BHATTACHARYA, R. N. CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 113, p. 96–99, 2013.
- CHUNG, Y.; LEE, C. W. Nucleation Process of Indium on a Copper Electrode. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v. 4, n. 3, p. 93–101, 2013.
- ENDRES, F.; MACFARLANE, D.; ABBOTT, A. **Electrodeposition from ionic liquids**. Germany: John Wiley & Sons, 2008.
- GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and practice of metal electrodeposition**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2011. v. 1
- GAYEN, R. N. *et al.* Two-source coevaporation technique for synthesis of indium phosphide films with controlled composition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 531, p. 34–40, 2012.
- HAAPAMAKI, C. M.; LAPIERRE, R. R. Mechanisms of molecular beam epitaxy growth in InAs/InP nanowire heterostructures. **Nanotechnology**, v. 22, n. 33, p. 335602, 2011.

HANDY, S. T. **Applications of ionic liquids in science and technology**. Croatia: InTech, 2011.

HUANG, Q. *et al.* Electrodeposition of Indium on Copper for CIS and CIGS Solar Cell Applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 2, p. D57–D61, 2011.

JACKSON, P. *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 19, n. 7, p. 894–897, 2011.

JACKSON, P. *et al.* Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%. **physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters**, v. 8, n. 3, p. 219–222, 2014.

KIRIYA, D. *et al.* Morphological and spatial control of InP growth using closed-space sublimation. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 12, p. 123102, 2012.

LIANG, D.; UNVEROGLU, B.; ZANGARI, G. Electrodeposition of Cu-In Alloys as Precursors of Chalcopyrite Absorber Layers. **Journal of Electrochemical society**, v. 161, n. 12, p. 613–619, 2014.

LIAO, D.; ROCKETT, A. Epitaxial growth of Cu(In,Ga) Se₂ on GaAs (110). **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 4, p. 1978–1983, 2002.

LINCOT, D. *et al.* Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. **Solar Energy**, v. 77, n. 6, p. 725–737, 2004.

LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. **Thin Solid Films**, v. 487, n. 1, p. 40–48, 2005.

LOBACCARO, P. *et al.* Electrodeposition of High-Purity Indium Thin Films and Its Application to Indium Phosphide Solar Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 14, p. 794–800, 2014.

MALAQUIAS, J. C. *et al.* Electrochimica Acta Electrodeposition of Cu – In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications. **Electrochimica Acta**, v. 103, p. 15–22, 2013.

OHNO, H. **Electrochemical aspects of ionic liquids**. United States of America: John Wiley & Sons, 2005.

Q. ZHANG, K. DE OLIVEIRA VIGIER, S. ROYER, F. J. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7108–7146, 2012.

RAHMAN, M. F.; BERNASCONI, L. M. Electrodeposition of indium from a deep eutectic solvent. v. 17, n. 1, p. 122–126, 2015.

RAKHymbay, G. *et al.* Electrochemical deposition of indium: nucleation mode and diffusional limitation. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 52, n. 2, p. 99–105, 2016.

SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 879–889, 1983.

SCHARIFKER; MOSTANY. THREE-DIMENSIONAL NUCLEATION WITH DIFFUSION CONTROLLED GROWTH Part I. v. 177, p. 13–23, 1984.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 11060–11082, 2014.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica**. (EPE), Emp ed. Rio de Janeiro: 2016. v. 1.

VALDERRAMA, R. C. *et al.* Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 10, p. 3714–3721, 2008.

VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 344–352, 2016.

WADE, T. L. *et al.* Electrochemical formation of a III–V compound semiconductor superlattice: InAs/InSb. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, p. 322–332, 2001.

WAGLE, D. V; ZHAO, H.; BAKER, G. A. Deep Eutectic Solvents : Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 2299–2308, 2014.

ZHANG, H. *et al.* One-step electrodeposition of platinum nanoflowers and their high efficient catalytic activity for methanol electro-oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 7, p. 882–885, 2010.

ZHENG, M. *et al.* High optical quality polycrystalline indium phosphide grown on metal substrates by metalorganic chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 12, p. 123112, 2012.