

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Cu₂O EM SUBSTRATO FLEXÍVEL

GUSTAVO DA SILVA DALENOGARE¹; CAMILA CHOLANT²; RENATO DE GOUVEIA CANTONEIRO³; VINICIUS PEREIRA DIAS⁴; JOÃO LUCAS MACHADO DOS SANTOS⁵; MATEUS MENEGUETTI FERRER⁶

¹UFPel – Universidade Federal de Pelotas – gustavodalenogare@gmail.com

²UFPel – Universidade Federal de Pelotas – camila.scholant@gmail.com

³UFPel – Universidade Federal de Pelotas – renatogouveia2@outlook.com

⁴UFPel – Universidade Federal de Pelotas – viniciusdiassvp@gmail.com

⁵UFPel – Universidade Federal de Pelotas – joao.l.machados@outlook.com

⁶UFPel – Universidade Federal de Pelotas – mmferrer@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

No ano de 2021, o Brasil apresentou um crescimento na demanda de energia elétrica de 5,7% em relação ao ano anterior (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2022), além de incontáveis lançamentos e aprimoramentos de tecnologias que se fazem cada vez mais indispensáveis. De tal modo, existe uma grande expectativa para os anos seguintes, sobre os próximos desenvolvimentos eletrônicos e a necessidade de eletricidade para alimentar estes dispositivos. Sendo assim, as investigações nos campos de geração de energia, principalmente de forma sustentável e ilimitada, são de extrema importância para o contínuo desenvolvimento.

Com isso, a pesquisa de óxidos semicondutores toma grande prioridade. A exploração das propriedades do óxido de cobre I (Cu₂O) tem revelado promissores qualidades para o uso em células solares, produção de hidrogênio combustível (H₂), sensores de gases e catálise (SEPTINA et. al., 2011) (HAN et. al., 2018) (RAI et. al., 2014) (Zhai et. al., 2012).

O Cu₂O é, normalmente, um semicondutor de tipo p com band gap que pode variar de 1,09 eV até 2,2 eV (RAKOTONARIVO et. al, 2021). A mudança das variáveis da eletrodeposição é responsável pela grande versatilidade do material, que também apresenta diferentes aplicabilidades mediante a modificação de sua morfologia, podendo estar na forma de cubos, tetraedros, octaedros, dendritos, etc. variando imensamente suas propriedades eletrônicas, ópticas, criando pontos reativos e absorvendo grande parte da radiação solar. (Zhai et. al., 2012)

Assim, este trabalho busca estudar as propriedades de filmes finos de óxido de cobre I depositados em substratos flexíveis de polietileno tereftalato (PET) com uma camada condutora de óxido de índio e estanho (ITO), adquiridos variando os parâmetros da técnica de eletrodeposição.

2. METODOLOGIA

A eletrodeposição de óxidos de cobre foi realizada utilizando configuração convencional de três eletrodos. O substrato de deposição utilizado é ITO-PET com resistividade $R_s \leq 10 \Omega$, uma placa de platina (1 cm²) desempenha o papel de contra eletrodo e um fio de prata como eletrodo de referência. A eletrodeposição foi realizada em potenciómetro/galvanômetro (Autolab PGSTAT302N).

A solução eletrolítica foi preparada com sulfato de cobre 0,05 M, (Dinâmica, 98%), ácido cítrico 0,05 M (Synth, 99,5%), com pH controlado pela adição de hidróxido de sódio 1M gota a gota (Synth, 97%), durante agitação magnética, até o pH 12.

O substrato, assim como o contra eletrodo e o eletrodo de referência, foram limpos com isopropanol e água destilada em abundância antes de realizar-se o processo de deposição, evitando contaminantes na reação. Logo após, a deposição eletroquímica prosseguiu por três horas em potencial -0,5V com sistema em temperatura controlada de 60 °C.

A caracterização das amostras foi realizada em difratograma de raios-x (DRX) no equipamento Shimadzu LabX XRD-6000, usando radiação Cu-K α ($\lambda=0,15406$ nm) com o intuito de verificar a fase cristalina e pureza do óxido depositado. O voltamograma cíclico foi realizado em potenciómetro/galvanostato (Autolab PGS-TAT302N) no intervalo de potencial -1,0V até +1,0V, variando-se a taxa de varredura em: 0,02, 0,05, 0,07 e 0,09 Vs $^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de eletrodeposição deu origem a um filme de Cu₂O espesso, uniforme e de coloração marrom avermelhada. A figura 1 mostra uma captura em microscópio óptico a camada depositada sobre o substrato. Nela pode-se perceber como o material foi depositado uniformemente.

O filme produzido foi investigado pela técnica de difração de raios-x, assim como apresentado na figura 2. O pico de maior intensidade, em 26°, junto dos picos em 12°, 46° e 53°, referem-se ao substrato de ITO-PET. Já os picos de intensidade em 36°, 42°, 61° e 73°, referentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, do Cu₂O depositado.

A figura 3 mostra os resultados obtidos para as medidas de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura (0,02; 0,05; 0,07 e 0,09 Vs $^{-1}$), de modo que foi possível demonstrar o comportamento pseudocapacitivo do filme Cu₂O, aplicando potenciais de ± 1 V.

Os voltamogramas apresentam picos bem definidos de densidades de correntes anódicos (I_{pa}) e catódicos (I_{pc}) que estão relacionadas aos processos de oxidação e redução do filme de Cu₂O (KUMAR; RAI; SHARMA. 2016). Observa-se que à medida que a taxa de varredura diminui, a densidade de corrente também diminui, e os íons Li $^{+}$ e os elétrons têm mais tempo para se inserir e extrair da matriz do filme de Cu₂O sem serem aprisionados. Em altas taxas de varredura os sítios ativos mais internos são inacessíveis pelos íons de Li $^{+}$, devido ao tempo de difusão reduzido, o que leva a uma baixa capacidade específica e consequentemente incapacidade de participar do processo de armazenamento de carga (SAYSON et. al. 2020) (SADALE et. al. 2022).

Além disso, observa-se um deslocamento dos picos anódicos para potenciais menos positivos (0,337 V; 0,09Vs $^{-1}$ para 0,217 V; 0,02Vs $^{-1}$) e dos picos de catódicos para potenciais menos negativo (-0,603 V; 0,09Vs $^{-1}$ para -0,487 V; 0,02 Vs $^{-1}$), que podem ser atribuídos à resistência interna do filme (SADALE et. al. 2022).

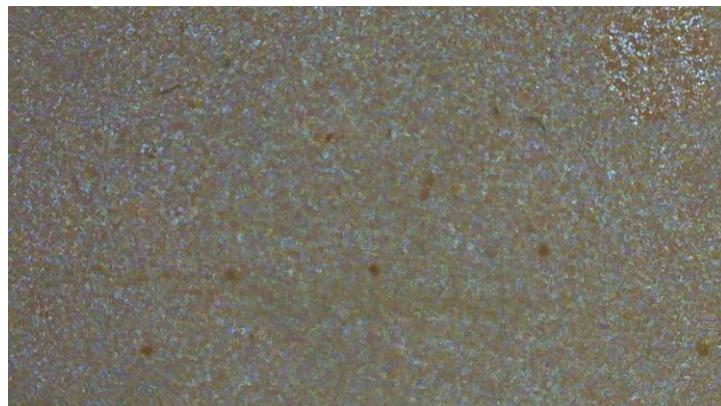


Figura 1 - Imagem de microscópio óptico do filme de Cu_2O

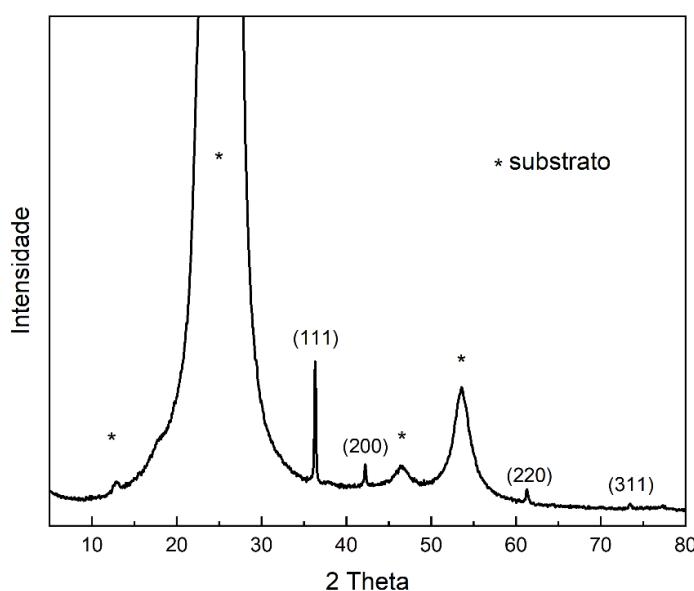


Figura 2 - DRX do filme de Cu_2O eletrodepositado por 3 horas em pH 12

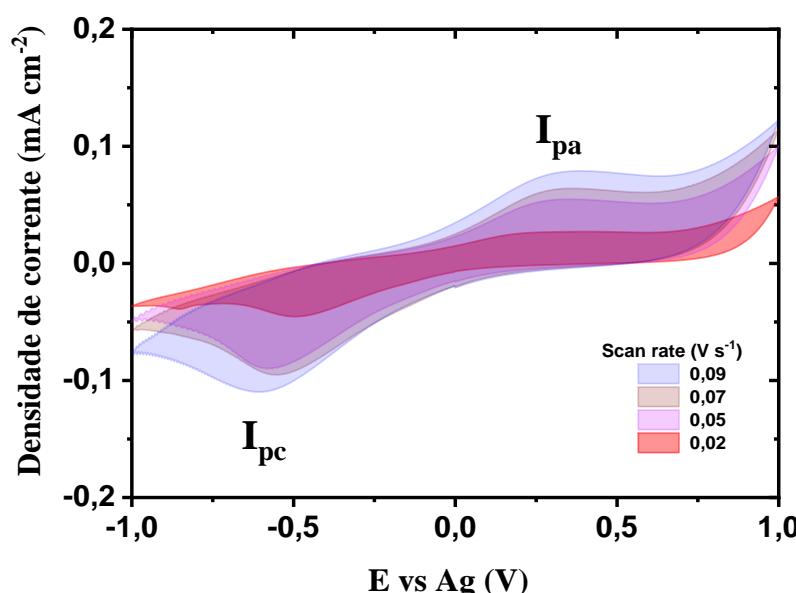


Figura 3 - Voltamograma cíclico do filme de Cu_2O para diferentes taxas de varredura (0,02; 0,05; 0,07 e 0,09 Vs^{-1})

4. CONCLUSÕES

O filme fino de óxido de cobre I foi adquirido com sucesso sobre o substrato de ITO-PET, mostrando uma fase cristalina bem definida, bastante pura e sem a presença de óxido de cobre II, o maior desafio. Também, o voltamograma cíclico nos indica que o material tem boas propriedades eletroquímicas, sendo um grande candidato para aplicação em dispositivos capacitivos e produção de energia fotovoltaica.

Ademais, os próximos passos do projeto serão a investigação aprofundada da influência da variação das condições para a deposição eletroquímica, com ênfase na diminuição do tempo de deposição, mas também buscando valores otimizados de espessura de filme, aderência e atividade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanço Energético Nacional 2022**. Rio de Janeiro, 2022.

SEPTINA, W. et al. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 13, p. 4882-4888, 2011.

HAN, J. et al. Mechanistic investigation on tuning the conductivity type of cuprous oxide (Cu_2O) thin films via deposition potential. **international journal of hydrogen energy**, v. 43, n. 30, p. 13764-13777, 2018.

RAI, P. et al. Au@ Cu₂O core–shell nanoparticles as chemiresistors for gas sensor applications: effect of potential barrier modulation on the sensing performance. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 581-588, 2014.

ZHAI, Y. et al. Morphology evolutions and optical properties of Cu₂O films by an electrochemical deposition on flexible substrate. **Applied surface science**, v. 258, n. 7, p. 3232-3236, 2012.

RAKOTONARIVO, E. F. et al. Optimization of the electrodeposition of the pure and cobalt doped copper oxide for solar cells and other applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 609, p. 412783, 2021.

KUMAR, R.; RAI, P.; SHARMA, A. Facile synthesis of Cu₂O microstructures and their morphology dependent electrochemical supercapacitor properties. **Rsc Advances**, v. 6, n. 5, p. 3815-3822, 2016.

SAYSON, L. V. A. et al. Nanostructured CuO thin film deposited on stainless steel using spray pyrolysis as supercapacitor electrode. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 125551, 2020.

SADALE, S. B. et al. Effect of deposition potential and annealing on performance of electrodeposited copper oxide thin films for supercapacitor application. **Solid State Sciences**, v. 123, p. 106780, 2022.