

Estudos de eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e
solventes eutéticos profundos

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos necessários para obtenção do
título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Della Noce

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

S111e Sakita, Alan Massayuki Perdizio
Estudos de eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos / Alan Massayuki Perdizio Sakita. – Araraquara : [s.n.], 2018
154 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Assis Vicente Benedetti

Coorientador: Rodrigo Della Noce

1. Eletrodeposição. 2. Solventes eutéticos profundos.
3. Eletroquímica. 4. Voltametria. 5. Íons metálicos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

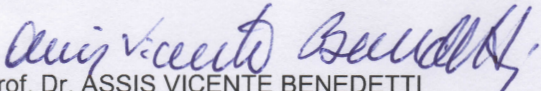
TÍTULO DA TESE: "Estudos de Eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos"

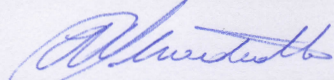
AUTOR: ALAN MASSAYUKI PERDIZIO SAKITA

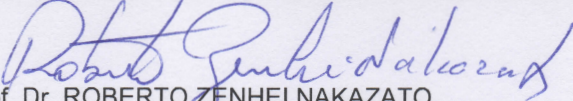
ORIENTADOR: ASSIS VICENTE BENEDETTI

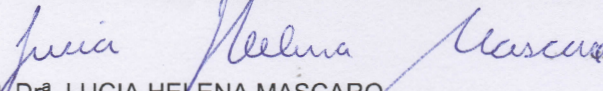
COORIENTADOR: RODRIGO DELLA NOCE

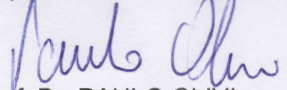
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia - UNESP - Guaratinguetá


Prof.^a Dr.^a. LUCIA HELENA MASCARO
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos


Prof. Dr. PAULO OLIVI
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Araraquara, 06 de abril de 2018

Curriculum

Nome Alan Massayuki Perdizio Sakita
Filiação Mauro Tadao Sakita
 Maria Aparecida Perdizio Sakita
Nascimento 04/04/1990
Endereço Profissional Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
 Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico Química. Rua Professor Francisco Degni nº55
 14800-900, SP-Brasil
 Telefone: +55 16 33016600
 E-mail: ampsakita@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2014-2018 Doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil com período sanduiche na Universitat de Barcelona (supervisora: Elisa Vallés Gimenez)
 Título: *Estudos de eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos.*
 Orientador: Assis Vicente Benedetti
 Coorientador: Rodrigo Della Noce
 Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2012-2014 Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
 Título: *Filmes de Co obtidos por deslocamento galvânico e suas propriedades magnéticas.*
 Orientador: Assis Vicente Benedetti
 Coorientador: Rodrigo Della Noce
 Bolsista do: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2008-2012 Graduação em Bacharelado Em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
 Título: *Adição de W à ligas de Co-Ni obtidas por eletrodeposição*
 Orientador: Assis Vicente Benedetti
 Coorientador: Rodrigo Della Noce
 Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

- 1) SAKITA, A. M. P.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Oxi-hidróxidos de Fe/Ni preparados por deslocamento galvânico assistido para reação de evolução de oxigênio. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal.
- 2) SAKITA, A. M. P.; NOCE, R. D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V. Estudos cinéticos em líquidos iônicos análogos utilizando uma poderosa ferramenta: voltametria semi-integral. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal. XXI.
- 3) SAKITA, ALAN M. P.; NOCE, R. D.; BENEDETTI, ASSIS V. ; FUGIVARA, C. S. . SEMI-INTEGRATIVE VOLTAMMETRY AS AN EFFICIENT TOOL TO STUDY ELECTROCHEMICAL SYSTEMS IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS. 46th World Chemistry Congress, 2017, São Paulo. 46th World Chemistry Congress, 2017.
- 4) SAKITA, A.M.P.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V. On the initial stages of cobalt electrodeposition from glycerol:choline chloride as deep eutectic solvent. XX Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlandia.
- 5) ARAUJO, J. S.; SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V.; SAKITA, A.M.P. Estudo da permeação do hidrogênio durante a eletrodeposição de zinco em diferentes soluções. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlandia.
- 6) VALENTE JUNIOR, M. A. G.; SAKITA, A.M.P.; TEIXEIRA, D. A.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C. S. Theoretical and experimental studies of the effect of cyclohexylamine protonation on its adsorption on zinc electrode. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlandia.
- 7) SAKITA, A. M. P.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Espectroscopia de impedância eletroquímica como ferramenta para acompanhar a deposição por deslocamento galvânico de cobalto sobre zinco. XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica-SIBAE, 2014, La Serena.
- 8) SAKITA, A.M.P.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. A new approach for the synthesis of Co thin films: Galvanic Displacement. XII Encontro da SBPMAT, 2013, Campos do Jordão.
- 9) SAKITA, A. M. P.; NOCE, R.D.; BENEDETTI, A.V. INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE ELECTRODEPOSITION OF Co- Ni-W ALLOYS. XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza.

Artigos completos publicados em periódicos

- 1) **SAKITA, A.M.P.**; BENEDETTI, A.V.; DELLA NOCE, R.; GARCIA-AMÓROS, J.; VALLES, E.. One-step electrodeposition of nanosized cobalt oxy/hydroxide composites obtained from deep eutectic solvent as multifunctional catalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v.165, p. D266-D272, 2018.
- 2) **SAKITA, A.M.P.**; VALLES, E.; DELLA NOCE, R.; BENEDETTI, A.V.. Novel NiFe/NiFe-LDH composites as competitive catalysts for clean energy purposes. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 107-116, 2018.
- 3) **SAKITA, A.M.P.**; NOCE, R.D.; VALLÉS, E.; BENEDETTI, A. V. Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction. **APPLIED SURFACE SCIENCE**. v.434, p.1153-1160, 2017.
- 4) **SAKITA, A.M.P.**; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Semi-integrative voltammetry as an efficient tool to study simple electrochemical systems in deep eutectic solvents. **ANALYTICAL CHEMISTRY**. v.89, p.8296 - 8303, 2017.
- 5) **SAKITA, A.M.P.**; GOMES VALENTE JR, M.A.; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C.S.; MAGNANI, M.; BENEDETTI, A.V. Low-Voltage Carbon Films Deposition by Electro-Exfoliation of Graphite into Graphene Oxide. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**. v.6, p.84194 - 84199, 2016.
- 6) **SAKITA, A.M.P.**; NOCE, R.D.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent. PCCP. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.18, p.25048 - 25057, 2016.
- 7) **SAKITA, A.M.P.**; NOCE, R.D.; MAGNANI, M.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A.V. Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid as Boron Source. **ECS Electrochemistry Letters**. v.3, p.D10 - D12, 2014.
- 8) **SAKITA, A.M.P.**; PASSAMANI, E.C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D.R.; FUGIVARA, C.S.; NOCE, R.D.; BENEDETTI, A.V. Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys. **Materials Chemistry and Physics**. v.141, p.576 - 581, 2013.

Agradecimentos

Aos meus pais que sempre me apoiaram nessa empreitada, entendendo minha ausência e, acima de tudo, deram total suporte durante todas as etapas de meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela orientação, amizade e ensinamentos transmitidos desde a minha entrada no GEMAT no longínquo ano de 2010. Também lhe agradeço pela receptividade às novas ideias e por todo apoio que ofereceu para que fossem realizadas com sucesso.

Ao Dr. Rodrigo Della Noce, que apesar da distância durante esse período sempre foi um amigo e orientador bastante presente. Sua contínua evolução no exterior e transferência de experiência conosco do grupo auxiliou muito na realização desse trabalho. Obrigado e sucesso sempre.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pela paciência, amizade, ensinamentos e por todo apoio dentro do laboratório que permitiu à realização de todos os experimentos necessários para este estudo. Sua dedicação ao laboratório e humor ímpar, facilitou muito a solução de problemas e a convivência.

A orientação durante o período no exterior pela Profa. Dra. Elisa Vallés, que abriu as portas de seu laboratório de mostrou ser uma pessoa excepcional tanto no pessoal quanto no profissional. Sua amizade e empenho no trabalho nunca serão esquecidos.

Ao Prof. Dr. Jaume Garcia-Amóros, quem tive o prazer de conhecer e ajudou a elucidar um processo bastante interessante presente nessa tese.

Aos amigos da República Xurupitas ex-integrantes e agregados, por todo apoio pessoal e profissional durante todo o período em Araraquara.

Ao Instituto de Química da UNESP, Facultad de Química da Universitat de Barcelona a todos os funcionários que contribuíram de alguma forma. Também pela estrutura e suporte para a realização dos experimentos.

A todas outras pessoas que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho.

À Capes (proc. no. 88881.132671/2016-01) e CNPq (141257/2014-8) pelas bolsas concedidas.

PRÓLOGO

Esta tese doutoral iniciou-se no ano de 2014 como continuação dos estudos do processo de deposição por deslocamento galvânico de materiais com propriedades magnéticas, iniciado em 2012 na dissertação do autor. Contudo, a deposição por deslocamento galvânico se revela extremamente ineficiente para a deposição de metais do grupo do ferro e com uma grande produção de materiais não magnéticos, que prejudicava a viabilidade do projeto inicial de se fabricar multicamadas magnéticas com propriedades de magnetorresistência gigante. Assim, ao final do ano de 2014 foi proposta a modificação do projeto para o estudo da eletrodeposição desses metais em solventes eutéticos profundos SEPs baseados em glicerol (Gliceline). Tais estudos são descritos nos Capítulos 1 e 2 foram totalmente realizados território nacional. Diferentemente dos trabalhos encontrados na literatura sobre deposição de metais em SEPs, a gliceline não se mostra um solvente apropriado para a síntese de filmes de metais do grupo do ferro, pois a existência de uma complexa reação eletroquímica do solvente impede o crescimento dos núcleos metálicos e propicia o crescimento de óxidos/hidróxidos.

Os Capítulos 3, 4 e 5 foram produzidos durante o estágio no exterior na Universidade de Barcelona, sob supervisão da Prof. Dra. Elisa Vallés, que sugeriu a aplicação de materiais eletrodepositados, tanto em meio aquoso quanto em solventes eutéticos. Como a gliceline se mostrou um solvente promissor na deposição de óxidos e hidróxidos, a aplicação desses materiais como catalisadores foi proposta e esse estudo está contido no Capítulo 3. Para comparar os produtos formados em SEPs, a formação por deposição de compósitos metal/hidróxidos em meio aquoso foi realizada, e a aplicação desses materiais para a reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino foi avaliada (Capítulos 4 e 5).

Boa leitura!

Resumo

Esta tese doutoral compreende o estudo do comportamento eletroquímico de íons metálicos do grupo do ferro para fins de eletrodeposição em solvente eutético profundo (SEP) e em meio aquoso. Para tal, o trabalho foi dividido em 5 capítulos, sendo os capítulos de 1 a 3 abordando estudos de eletroquímica e eletrodeposição em SEP e os capítulos 4 e 5 sobre a deposição em meio aquoso. O capítulo 1 mostra o comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ no solvente eutético gliceline (cloreto de colina:glicerol na proporção 1:2), onde foi observada que a alta viscosidade do solvente torna a condutividade da solução bastante limitada. Assim, para estudo e obtenção dos parâmetros cinéticos por voltametria cíclica é necessária a aplicação de correções da queda ôhmica do meio. A análise semi-integrativa dos voltamogramas obtidos em SEP foi aplicada neste trabalho e demonstrou ser bastante simples e conveniente para a determinação de D , k_0 e α aplicando correções *post factum* da queda ôhmica. Os capítulos 2 e 3 abordam a eletrodeposição de cobalto em SEP, onde foi realizada utilizando sais anidro e hidratado do metal. Em ambos os sais de cobalto avaliados foi possível depositar óxidos e hidróxidos do metal por aplicação de corrente catódica. O mecanismo de nucleação e crescimento demonstrou ser majoritariamente progressivo na ampla faixa de potencial estudado e a polimerização de glicerol na deposição utilizando sais hidratados foi observada através de FTIR, RMN e MEV. Para a formação de polímero é sugerida a polimerização radicalar mediada por Co(II) , como forma de explicar a formação de espécies de Co(III) na estrutura do óxido caracterizada. Nos capítulos 4 e 5 foram estudados banhos de cloreto em meio aquoso para deposição CoFe e NiFe , que revelou a formação de multicamadas tipo metal|hidróxidos. Tais multicamadas exibem uma subcamada nanoparticulada de metal recoberta por hidróxidos lamelares duplos. Os depósitos em multicamadas obtidos em curto período de tempo (<5 s) demonstraram ser catalíticos para a reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino.

Abstract

This doctoral thesis comprises the study on the electrochemical behavior of iron group metal ions devoted to their electrodeposition process in aqueous medium and in deep eutectic solvents (DESs). The thesis is divided into 5 chapters, being the chapter 1 to 3 dedicated to electrochemical and electrodeposition studies in DESs and the chapter 4 and 5 are related to the electrodeposition in aqueous medium. The chapter 1 describes the electrochemical behavior of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox pair in glyceline (choline chloride:glycerol with 1:2 ratio) DES where is observed that the high viscosity of the solvent turns the solution conductivity very limited. Thus, in order to study and obtain the kinetic parameters by cyclic voltammetry is need the ohmic drop correction of the medium. The semiintegrative analysis of the obtained voltammograms in DES has been applied and demonstrated to be very simple and convenient for the determination of D , k_0 and α by applying post factum correction of the ohmic drop. The chapters 2 and 3 comprise the cobalt electrodeposition in DES medium where it has been done by utilizing anhydrous and hydrated salts of the metal. In both cobalt salts evaluated herein, it has been possible to deposit metal oxides and hydroxides by application of cathodic current. The nucleation and growth mechanism has been demonstrated to be mainly progressive in the wide range of potential and the glycerol polymerization in the deposition, by using hydrated salts, has been observed by FTIR, NMR and SEM. For the polymer formation is suggested the radical polymerization mediated by Co(II) as a manner of explaining the formation of Co(III) species in the characterized oxide structure. Chapter 4 and 5 deals with chloride baths in aqueous medium for deposition of CoFe and NiFe where is observed the multilayer formation such as metal/hydroxides. Such multilayers exhibit a nanoparticulated sublayer of metal recovered by lamellar double hydroxides. The deposits in multilayers obtained at short periods of time (<5 s) reveal to be catalysts for oxygen evolution reaction in alkaline medium.

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1	A eletrodeposição	13
1.1.1	O desenvolvimento da técnica.....	13
1.1.2	Fundamentos da técnica	14
1.1.3	Eletrodeposição em meio aquoso.....	25
1.2	Líquidos iônicos análogos - Solventes eutéticos profundos.....	31
1.2.1	Estudos eletroquímicos fundamentais em líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos	36
1.2.2	Eletrodeposição em solventes eutéticos profundos.....	39
1.3	Aplicações de materiais eletrodepositados	44
2	Objetivos	48
3	Capítulos - Trabalhos publicados	49
	CAPÍTULO I:	50
	CAPÍTULO II:	68
	CAPÍTULO III:	84
	CAPÍTULO IV:.....	100
	CAPÍTULO V:.....	114
4	Discussão.....	131
4.1	Estudos eletroquímicos em solventes eutéticos profundos.....	131
4.2	Eletrodeposição de CoFe e NiFe em meio aquoso.....	137
5	Conclusões.....	142
	Perspectivas futuras do trabalho	143
	ERRATA.....	144
	Referências bibliográficas	145

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema das zonas de centro de crescimentos cilíndricos. A) zonas de sobreposição, B) S_{1ext} , C) S_1 , D) S_2 , E) S_3	19
Figura 2. Esquema de sobreposição de zonas de difusão.....	20
Figura 3. Esquema representativo das zonas de difusão cilíndricas com fluxo linear equivalente ao fluxo radial ao redor do núcleo. a) modelo descrito por SM e b) por Sluyters e col.	23
Figura 4. Gráfico de vulcão das correntes de troca para RDH vs. a energia de ligação M-H.	27
Figura 5. Diagrama de fases de uma mistura dos componentes hipotéticos A e B.....	32
Figura 6. Estrutura dos componentes mais usuais em SEPs. A) Cloreto de colina, B) glicerol, C) Ureia e D) Etileno glicol.....	34
Figura 7. Tabela periódica destacando os metais que podem ser depositados utilizando LIs à temperatura ambiente. Em azul são destacadas as possibilidades deposição de metais, em lilás de ligas e em amarelo de metais e ligas.	40
Figura 8. Tabela periódica destacando os metais que podem ser depositados em meio aquoso.....	41
Figura 9. Contribuição da corrente referente à redução da água (P_1) vs. o potencial aplicado para deposição. $[Co^{2+}] = 0,05 M$ $T = 70^\circ C$	133
Figura 10. Coeficiente de difusão em função da temperatura obtidos para as $[Fe^{3+}]$ e $[Co^{2+}]$ 50 mM.	134
Figura 11. Cronoamperogramas obtidos utilizando 0,1 M de $CoCl_2$ anidro e hidratado à $70^\circ C$ aplicando -1,2 V vs. $Ag Ag^+_{0,5M}$	135
Figura 12. Esquema proposto do mecanismo de polimerização radicalar mediada por cobalto.	136
Figura 13. Cuva $\ln N$ vs. Potencial de deposição.	137
Figura 14. Representação esquemática da formação de dendritas.	139

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- Eq. – Equação
- E_0 – Potencial padrão de redução vs. eletrodo padrão de hidrogênio
- E_{eq} – Potencial de equilíbrio termodinâmico
- R – Constante universal dos gases
- T – Temperatura
- a – Atividade da espécie iônica
- F – Constante de Faraday
- n – Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica
- η – Sobrepotencial
- E_{aplic} – Potencial aplicado
- i_0 – Densidade de corrente de troca
- α – Coeficiente de transferência de carga
- E_{max} – Potencial no máximo de corrente
- i_{max} – Densidade de corrente máxima
- N – Número de sítios ativos
- N_0 – Número de sítios ativos totais
- A – Constante de velocidade de nucleação
- h – Espessura do depósito
- M – Massa molar
- k – constante de velocidade de nucleação bidimensional
- t – Tempo
- ρ – Densidade de material ou solução
- \propto - Proporcional
- S – Área disponível para crescimento
- S_{ext} – Área total disponível para crescimento
- t_m – Tempo onde a corrente é máxima
- c – Concentração
- SH – Scharicker e Hills
- SM – Scharifker e Mostany
- AFM – *Atomic Force Microscopy* (MFA – Microscopia de forças atômicas)
- i_{CDL} – Corrente da dupla camada elétrica
- Q_{ADS} – Carga de adsorção
- RDH – Reação de desprendimento de hidrogênio
- SEPs – Solventes eutéticos profundos
- ChCl – Cloreto de Colina
- DLH – Doadores de ligações de hidrogênio
- PF – Ponto de fusão
- Λ_m^0 – Condutividade molar
- D – Coeficiente de difusão
- k^0 – Constante de velocidade de transferência de carga
- v – Velocidade de varredura de potencial
- M_L – Corrente semi-integrada limite
- t_{on} – Tempo de potencial aplicado
- t_{off} – Tempo de potencial desligado

1 Introdução

1.1 A eletrodeposição

1.1.1 O desenvolvimento da técnica

Desde a idade antiga, os recobrimentos metálicos são explorados e utilizados como melhoria na ornamentação de joias, sendo algumas destas datadas de períodos anteriores a 100 A.C. Para realizar tal feito, historiadores teorizam que os povos antigos detinham conhecimento acerca da deposição química, conhecida como *electroless*, que se utiliza de componentes químicos para redução dos íons metálicos adsorvidos à superfície (1). Outra suposição também considerada por pesquisadores é a utilização da “Pilha de Bagdá” como fonte de elétrons para promoção do processo de eletrodeposição (2). Embora tais teorias sejam apenas sugestões sobre como os antigos objetos encontrados tenham sido produzidos, é reconhecida a utilização de recobrimentos muito antes dos primeiros relatos científicos.

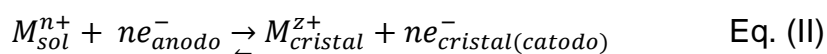
A deposição eletroquímica, também chamada de eletrodeposição, surgiu a pouco mais de 200 anos a partir do trabalho do italiano Luigi Brugnatelli, conhecido como pai da técnica por ter publicado o primeiro relato científico acerca da deposição de ouro sobre moedas de prata utilizando a “Pilha de Volta” (3). Após publicação do trabalho de Brugnatelli no *Jornal Belga de Física e Química (Belgian Journal of Physics and Chemistry)*, a eletrodeposição foi rapidamente difundida em toda a Europa e possibilitou o isolamento e elucidação de diversos elementos e fenômenos químicos, respectivamente. Um claro exemplo disso ocorreu entre os anos de 1820 e 1840 em que Sir Humphry Davy e seu pupilo Michael Faraday trabalharam realizando eletrólise de sais fundidos de diversos metais e auxiliaram na descoberta de metais como potássio, sódio e bário e no desenvolvimento das Leis de Faraday da eletrólise, de suma importância para a determinação da constante de Avogadro. No século 19 também foram produzidas as primeiras patentes relacionadas à eletrodeposição, nas quais os não obsoletos banhos de cianeto livre foram desenvolvidos (4). Na metade final do século 19 houve grande expansão do número de patentes

relacionadas com eletrodeposição, contudo somente no início do século XX o primeiro livro (5) e os primeiros trabalhos não empíricos começaram a ser desenvolvidos, com pesquisas sobre a influência da concentração, temperatura e aditivos no aspecto visual dos materiais formados. Assim, é possível afirmar que a revolução científica da eletrodeposição somente iniciou 100 anos após o advento da técnica, quando tiveram início os estudos sistemáticos, pela busca tanto dos aspectos fundamentais do processo quanto das propriedades dos materiais.

1.1.2 Fundamentos da técnica

A descrição clássica para eletrodeposição é o crescimento de uma nova fase sobre um substrato condutor ou semicondutor por meio da redução de espécies diretamente na superfície do eletrodo como consequência da passagem de corrente elétrica. Nos primórdios da técnica somente a deposição de materiais metálicos era considerada eletrodeposição, contudo o desenvolvimento e estudos eletroquímicos e de equilíbrio químico abrangeram também a descrição da metodologia, o crescimento de óxidos e hidróxidos na superfície, que em sua maioria são frutos de eletrodeposição indireta.

De modo mais básico, a eletrodeposição pode ser descrita pela equação (I) em que um íon metálico M em estado de oxidação $n+$ é reduzido e agregado à superfície formando uma nova fase M^0 . Contudo, uma forma mais adequada para representar tal reação é atualmente discutida no trabalho de Gileadi (6). Nesse estudo é abordada a existência de uma interface composta por íons metálicos na rede cristalina, que por sua vez são envolvidos em um “mar de elétrons”, e assim também deve-se representar os elétrons no sistema cristalino do cátodo (Eq. II). Tal descrição apresenta-se como um modo bastante elegante para explicar um fenômeno eletroquímico distinto do mecanismo de transferência de carga de esfera externa, uma vez que na eletrodeposição de metais existe a incorporação de íons à superfície do eletrodo(7,8).



Embora a representação das equações químicas seja de grande importância, é sabido que a eletrodeposição, em suma, é um processo induzido por uma excitação elétrica externa e que para que ocorra o fenômeno de deposição devem ser ultrapassadas algumas barreiras energéticas. O potencial de eletrodo padrão de redução das espécies (E_0) é um dos parâmetros essenciais para a elucidação de processos eletroquímicos e pode ser definido como o potencial eletroquímico de equilíbrio em um sistema em que a temperatura seja de 298,3 K, a pressão de 1 atm com uma concentração igual à atividade unitária. Assim, o E_0 é definido comumente para as diferentes reações redox em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, uma vez que há a impossibilidade em se determinar separadamente a contribuição das espécies no cristal e em solução em uma interface cristal-solução (9). Outro importante parâmetro é o potencial de equilíbrio (E_{eq}). Esse potencial é uma definição direta da atividade termodinâmica das espécies em solução que são determinadas pela equação de Nernst (Eq. III) em que R é a constante universal dos gases, T a temperatura em Kelvin, n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday e a a atividade das espécies envolvidas no processo.

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{M^{n+}}) \quad (\text{Eq. III})$$

Com isso, para que o processo de deposição eletroquímica ocorra a barreira de potencial deve ser transposta para que exista uma reação de redução. Para tal é necessária a imposição de um sobrepotencial (η), que nada mais é que retirar o sistema do equilíbrio pela aplicação de uma corrente elétrica. O η é definido (Eq. IV) como a diferença entre o potencial aplicado (E_{aplic}) e o E_{eq} . Assim, deveria ser esperado que a aplicação de uma pequena perturbação de potencial seja capaz de provocar a cristalização de um íon na superfície do eletrodo. Contudo, para que o processo de deposição ocorra diversos sobrepotenciais devem ser superados como o de transferência de carga (η_{ct}), cristalização (η_c), reação (η_r), difusão de adátomos (η_{ad}), difusão de íons (η_{di}) e etc., para que o processo de deposição ocorra. A apresentação de potenciais e sobrepotenciais é uma abordagem termodinâmica que revela, de modo geral, a possibilidade de uma reação ou processo eletroquímico, porém os aspectos cinéticos também demonstram uma grande importância para o processo de deposição.

$$\eta = E_{aplic} - E_{eq} \quad (\text{Eq. IV})$$

O eletrodo em seu estado de equilíbrio demonstra um equilíbrio dinâmico entre as reações catódicas e anódicas, e tão logo, a contribuição para as correntes elétricas também se mostram iguais (Eq. V). Nesse estado de equilíbrio, a corrente de troca (i_0) é um reflexo do potencial de equilíbrio e as diferentes grandezas podem ser relacionadas por meio da equação de Butler-Volmer (Eq. VI), na qual i é a corrente relativa ao sobrepotencial η aplicado e α o coeficiente de transferência de carga. A equação VI é uma equação global para as contribuições catódicas e anódicas, contudo no caso particular da redução envolvendo altos sobrepotenciais a componente anódica pode ser suprimida, restando assim somente a segunda exponencial descrita na equação.

$$i_0 = i_{catódico} = i_{anódico} \quad (\text{Eq. V})$$

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (\text{Eq. VI})$$

De uma abordagem mais prática, o processo de deposição ocorre quando há um sobrepotencial necessário para vencer as devidas barreiras energéticas, ou uma densidade de corrente suficiente são aplicados a um sistema com ao menos dois eletrodos em solução contendo os íons/espécies. Assim, por meio da redução dessas espécies sobre o eletrodo existe formação de uma nova fase sobre uma dada superfície. O novo material formado sobre o eletrodo inicia seu crescimento por um processo de adsorção de íons em sítios ativos de menor energia, gerando assim um adátomo (átomo adsorvido). Os adátomos por sua vez, tendem a se organizar e formar estruturas chamadas de núcleos, que podem conter um ou mais átomos. Com isso, tem-se uma etapa primordial do processo de eletrodeposição, a nucleação e crescimento, que sobretudo governa os primeiros estágios da deposição.

O processo de nucleação e crescimento ocorre nos estágios iniciais da deposição eletroquímica e pode ser associado a um processo de nucleação bi- ou tridimensional que é dependente do sobrepotencial aplicado. Algumas metodologias foram desenvolvidas para o estudo eletroquímico de nucleação como a voltametria cíclica, na qual de forma principalmente qualitativa é possível afirmar que há o crescimento de fases pela presença do cruzamento (*crossover*) no ramo catódico das curvas voltamétricas obtidas nos sentidos direto e inverso da varredura de potencial (10,11). Outra técnica também utilizada para esse tipo de estudo é a cronopotenciometria (aplicação de corrente controlada), na qual

as curvas $E-t$ obtidas apresentam valores de E_{\max} , relacionadas com a formação de uma nova fase. Contudo, a cronopotenciometria não facilita a determinação de importantes parâmetros relacionados ao crescimento superficial uma vez que a utilização de outras técnicas mostra-se necessária e algumas vezes introduzem maiores erros (12). A técnica mais explorada e desenvolvida para os estudos dos processos iniciais de deposição é, sem sombra de dúvidas, a cronoamperometria por meio da obtenção de curvas transientes $i-t$ que permitem obter, pelo aumento da densidade de corrente, relações que inferem aumento de área pela formação de núcleos. O desenvolvimento utilizando potencial controlado iniciou-se com os estudos de Fleischmann e Thirsk através da avaliação cinética da formação de monocamadas sólidas no fim dos anos 50 do século passado (13–15). Nesses trabalhos foram abordadas a teoria geral de Avrami (16,17) como uma maneira de se considerar uma nucleação randômica ao longo do substrato e possíveis sobreposições de zonas de nucleação. Os estudos de Avrami se direcionavam à transformação e distribuição randômica dos núcleos em função do tempo de cristalização e podem ser representados pela Eq. VII, em que $V(t)$ é a fração de fase transformada em função do tempo e V_{ext} é o volume estendido (compreende o volume que a fase deverá assumir se ocorrer sobreposição dos núcleos).

$$V(t) = 1 - e^{-V_{\text{ext}}(t)} \quad (\text{Eq. VII})$$

Neste período, ainda foram destacados dois distintos mecanismos de nucleação, a nucleação progressiva e instantânea. Em um processo de nucleação uniforme por toda a superfície, o processo cinético de primeira ordem segue Eq. VIII, na qual N é o número de sítios ativos, N_0 o número de sítios ativos totais e A a constante de velocidade de nucleação. Na nucleação instantânea todos os sítios ativos propensos ao crescimento de núcleos são convertidos em núcleos nos primeiros estágios de nucleação, logo obtém-se valores de $A \gg 1$ e a equação geral pode ser descrita como $N=N_0$. Já para o caso da nucleação progressiva, os sítios dispostos à nucleação são ativados durante o período em que o potencial é aplicado e, portanto, obtém-se valores de $A \ll 1$ e com isso a Eq. VIII pode ser simplificada como $N=At=N_0A\dot{t}$. Assim, os mecanismos progressivo e instantâneo podem ser combinados como na relação é mostrada

na Eq. IX em que n é a ordem de nucleação e em caso de $n=0$ a nucleação é instantânea ($Z_0=N_0$) e para $n=1$ a nucleação é progressiva ($Z_1=At$).

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (\text{Eq. VIII})$$

$$N \approx Z_n t^n, \text{ com } n \in \{0,1\} \quad (\text{Eq. IX})$$

As primeiras abordagens sobre a eletrocristalização se deram com o estudo do crescimento independente de núcleos bidimensionais, descrita pela equação X, na qual i é a densidade de corrente, k a constante de velocidade de nucleação bidimensional, h a altura do núcleo cilíndrico, M a massa molar e ρ a densidade do material. A partir da equação X foi desenvolvida uma abordagem mais ampla para o crescimento simultâneo de núcleos bidimensionais cilíndricos sem sobreposição dos centros de crescimento, e pela combinação das Eq. (X) e Eq. VIII aplicada aos dois tipos de nucleação é possível obter as equações XI e XII, para nucleação instantânea e progressiva respectivamente.

$$i = \frac{nFk^2 2\pi h M}{\rho} t \quad (\text{Eq. X})$$

$$i = \frac{nFk^2 2\pi h M N_0}{\rho} t \quad (\text{Eq. XI})$$

$$i = \frac{nFk^2 2\pi h M A N_0}{\rho} t^2 \quad (\text{Eq. XII})$$

Uma abordagem similar foi também utilizada para o processo de nucleação tridimensional, na qual foi inicialmente desenvolvida uma equação geral para o crescimento de um único núcleo hemisférico (Eq. XIII) e posteriormente a modificação quanto ao mecanismo para o crescimento simultâneo de núcleos foi proposta (Eq. XIV, instantâneo e XV, progressivo).

$$i = \frac{nFk^3 2\pi M^2}{\rho^2} t^2 \quad (\text{Eq. XIII})$$

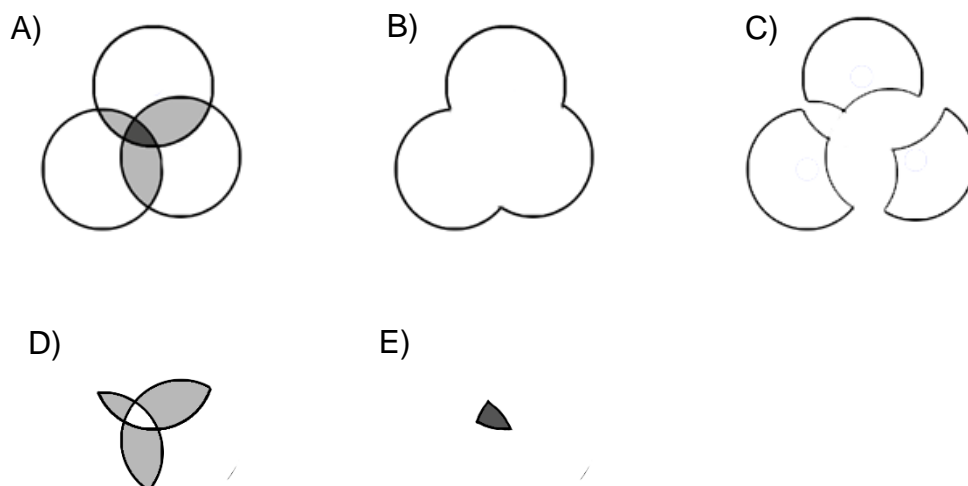
$$i = \frac{nFk^3 2\pi M^2 N_0}{\rho^2} t^2 \quad (\text{Eq. XIV})$$

$$i = \frac{nFk^3 2\pi M^2 A N_0}{3\rho^2} t^3 \quad (\text{Eq. XV})$$

A distinção entre os dois mecanismos de nucleação é facilmente realizada pela relação $i \propto t^n$, onde n é uma variável dependente do tipo de nucleação. Assim se $i \propto t^2$, o crescimento poderia ser 2D-Progressivo (2D-Prog) ou 3D-Instantâneo (3D-Inst), e para $i \propto t^1$ e $i \propto t^3$, 2D-Inst e 3D-Prog, respectivamente. A indistinção entre 2D-Prog e 3D-Inst mostra a necessidade da realização de experimentos adicionais para distinguir qual o tipo de crescimento em questão, como por exemplo microscopia eletrônica.

A sobreposição dos centros de crescimento foi também estudada pelos mesmos pesquisadores (18), os quais utilizaram uma abordagem estatística para desenvolver o novo tratamento matemático. Para tal, os pesquisadores utilizaram a ideia de zonas “estendidas” onde os centros de crescimento poderiam ocupar mais de um centro de sobreposição como demonstra a Figura 1, na qual em A) podem ser observados 3 centros de crescimento em sobreposição, em B) a área total disponível para crescimento (S_{1ext}), em C) a área das regiões sem sobreposição (S_1), a área das regiões com duas sobreposições de centros de crescimento (S_2) e em D) a área das regiões com três sobreposições de centros de crescimento (S_3). Assim pode-se calcular as áreas das regiões estendidas pelos somatórios das regiões S , como $S_{1ext}=S_1+2S_2+3S_3+\dots+mS_m$, $S_{2ext}=S_2+2S_3+6S_4+\dots+(m(m-2+1)/2!)S_m$, e assim por diante. Com isso, aplicando um modelo probabilístico sobre os núcleos tendo a posição sobre o substrato, a distância de separação e o número de possíveis sobreposições, os autores transformaram as equações X a XV em um modelo que contemplava a sobreposição dos núcleos.

Figura 1. Esquema das zonas de centro de crescimentos cilíndricos. A) zonas de sobreposição, B) S_{1ext} , C) S_1 , D) S_2 , E) S_3 .

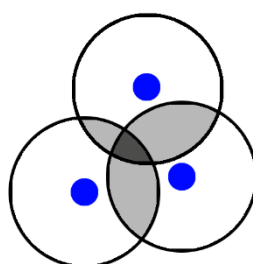


Fonte: o autor

Embora os diversos avanços realizados por Fleischmann, Thirsk e colaboradores tenham auxiliado no maior entendimento do processo de

eletrocristalização por meio do estudo matemático e dos mecanismos de nucleação, seus trabalhos abordavam, em grande maioria, as zonas de sobreposição dos cristais crescidos em estrutura bidimensional e tridimensional, mas não as zonas de difusão planar sobre os núcleos cilíndricos. Isso deve-se a premissa levantada pelos autores de um processo controlado por incorporação de material à superfície, o que dificulta a interpretação das chamadas zonas “mortas” e de “nascimento”.

Figura 2. Esquema de sobreposição de zonas de difusão



Fonte: o autor.

A premissa de que o material se incorpora acaba eliminando as zonas “mortas” e de “nascimento” nas quais os cristais não podem crescer e novos núcleos não podem “nascer” e assim, novas abordagens mostravam-se necessárias para contemplar esses fenômenos. A Figura 2 é um esquema, onde os pontos azuis são os núcleos hemisféricos formados e as circunferências negras são as regiões de difusão planar que apresentam zonas de sobreposição (zonas mortas).

Astley, Harrison e Thirsk (19) foram pioneiros em considerar a sobreposição de núcleos utilizando um processo controlado por difusão e demonstraram uma nova proporcionalidade de $i \propto t^n$ para os diferentes tipos de nucleação. Assim, Hills e colaboradores (20,21) se basearam nos trabalhos de Astley *et al.* (19), propondo difusão hemisférica ao invés de uma difusão linear ao plano o que foi provado mais tarde como uma abordagem correta com a utilização de microeletrodos (22). Os estudos acerca da nucleação simultânea com sobreposição contendo zonas de difusão iniciaram seu desenvolvimento nesse mesmo período com o trabalho de Scharifker e Hills (23) que avaliaram tanto os

aspectos teóricos quanto práticos da eletrocristalização de chumbo. Esses autores propuseram ainda uma relação bastante simples para a determinação do mecanismo de nucleação por meio de uma curva adimensional $(i/i_m)^2$ vs. t/t_m , (i_m , densidade de corrente no máximo; t_m , tempo de densidade de corrente no máximo) que se comparam com as equações XVI e XVII para a nucleação instantânea e progressiva, respectivamente.

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(t/t_m \right) \right] \right\}^2 \quad (\text{Eq. XVI})$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(t/t_m \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (\text{Eq. XVII})$$

Ademais, o trabalho de Scharifker e Hills (SH) (23) mostrou pela primeira vez a possibilidade da obtenção dos parâmetros cinéticos separadamente (com exceção de AN_0 na nucleação progressiva) para um processo controlado por difusão pelas relações mostradas na Tabela 1, nas quais D é o coeficiente de difusão da espécie, c a concentração, $k=(8\pi cM/\rho)^{1/2}$ e $k'=4/3(8\pi cM/\rho)^{1/2}$. Até os dias atuais esse estudo de SH se revela amplamente utilizado, pois proporciona um modo fácil e rápido para obtenção de parâmetros e distinção dos mecanismos de deposição.

Tabela 1. Expressões de Scharifker e Hills para a análise da densidade de corrente máxima e tempo máximo para as nucleações instantânea e progressiva.

Nucleação Instantânea (IN)	Nucleação Progressiva (PN)
$t_m = \frac{1,2564}{N\pi kD}$	$t_m = \left(\frac{4,6733}{AN_0\pi k'D} \right)^{1/2}$
$i_m = 0,6382zFDc(kN)^{1/2}$	$i_m = 0,4615zFD^{3/4}c(k'AN_0)^{1/4}$
$i_m^2 t_m = 0,1629(zFc)^2 D$	$i_m^2 t_m = 0,2598(zFc)^2 D$

Fonte: (23)

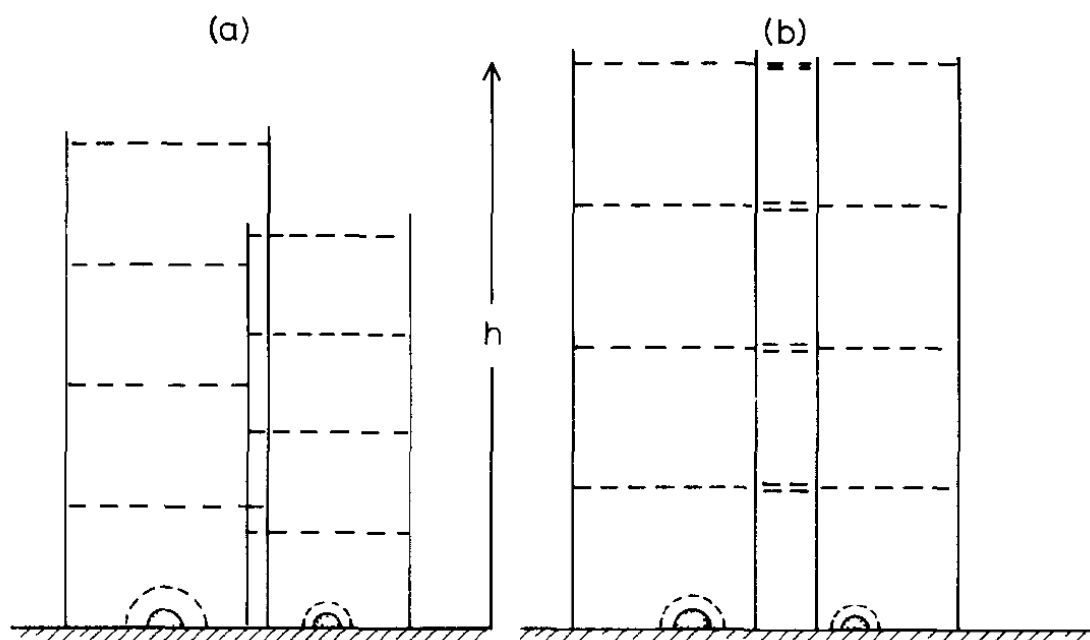
Outra abordagem, pouco diferente da desenvolvida por Scharifker e Hills (23), foi estudada por Scharifker e Mostany (SM) (24), na qual foi demonstrada uma equação geral (Eq. XVIII) baseada na probabilidade de não haver difusão nas regiões mortas para a determinação de todos os parâmetros separadamente e

utilização total da informação da curva potencioestática, fato que não era possível a partir das equações propostas para o crescimento progressivo (separar AN_0 e utilização de i_m e t_m).

$$i_{NC-3D} = \left(\frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left\{ 1 - \exp \left\{ N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right\} \quad (\text{Eq. XVIII})$$

O trabalho de SM mostra-se bastante relevante para o estudo de nucleação e crescimento, contudo as condições de contorno aplicadas às zonas com difusão cilíndrica com fluxo linear para a obtenção da equação XVIII foram questionadas no trabalho de Sluyters *et al.* (25), que propuseram uma nova equação em que os planos de difusão de todos os núcleos exibem a mesma altura, ao invés de diferentes alturas (Figura 3). O novo tratamento descrito por Sluyters e colaboradores mostra a correção das diferentes alturas nas regiões cilíndricas de difusão, o que afeta o gradiente de concentração sobre o eletrodo e impossibilita a aplicação tanto da teoria de Avrami quanto da equação de Cottrell. Ambos os tratamentos de Sluyters *et al.* quanto o de SM revelam deficiências quanto à determinação de parâmetros e mesmo com as correções propostas pelo trabalho (25), existe a superestimação da fração coberta por núcleos (N_0). Um modelo mais recente foi desenvolvido por Luc Heerman e Tarallo (26–28), no qual é assumido, pela primeira vez, que a espessura da camada de difusão é função tanto do tempo quanto da constante de velocidade de nucleação. Porém, a abordagem de Luc Heerman e Tarallo também mostram ainda algumas deficiências que acabam prejudicando a estimativa do processo de difusão em períodos mais longos de tempo (t), e assim acabam superestimando o comportamento Cottrelliano.

Figura 3. Esquema representativo das zonas de difusão cilíndricas com fluxo linear equivalente ao fluxo radial ao redor do núcleo. a) modelo descrito por SM e b) por Sluyters e col.



Fonte: (25)

Mesmo diante da complexidade em se avaliar da forma mais correta o comportamento da nucleação e crescimento por meio de métodos matemáticos, alguns esforços têm sido realizados de forma a diminuir os possíveis erros na determinação dos parâmetros cinéticos. Um trabalho recente de Hyde, Jacobs e Compton (29) demonstra que a equação proposta por SM apresenta boa concordância com os resultados obtidos por AFM *in situ*, quando os transientes potencioestático $i-t$ são avaliados (segundo Eq. XVIII) até pontos anteriores a i_m e t_m , região onde existe a resposta de interesse em termos de nucleação. Outra abordagem interessante da equação de SM foi realizada por Palomar-Pardavé e col. (30) em um trabalho acerca da eletrodeposição de cobalto. Nesse estudo foi verificada a influência do sobrepotencial aplicado sobre o comportamento da curva $i-t$ em períodos de tempo superiores a i_m e t_m e foi observado um desvio do comportamento Cottrelliano nestes períodos de tempo. Tal deformidade da curva é atribuída à redução de prótons sobre a superfície dos núcleos de cobalto previamente depositados. Assim, para emprego da equação de SM foi desenvolvido um novo termo aditivo à equação (Eq. XIX) referente à redução de prótons. Essa equação foi analisada junto a dados experimentais e demonstra

ser eficiente não só para a correção do efeito da redução paralela de outras espécies como também para estimar a carga referente a mesma.

$$i_{NC-3D} = \left(z_{H^+} F k_{H^+} \left(\frac{n c M}{\pi \rho} \right)^{1/2} + \frac{n F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \right) \left\{ 1 - \exp \left\{ N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right\} \text{(Eq. XIX)}$$

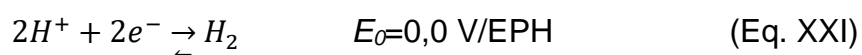
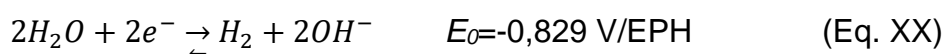
A correção do carregamento da dupla camada e do tempo de indução (período posterior à nucleação em que não ocorrem reações) foi proposta por Holzle *et al.* (31), em que a tradicional correção pela subtração do tempo de indução foi substituída pela adição de mais outro componente à equação de SM. Tal elemento é um termo aditivo à equação XVIII que compreende a adsorção/dessorção de espécies descritas como a isoterma de Langmuir e gera uma corrente $i_{CDL} = k_1(\exp(-k_2 t))$, em que $k_1 = k_2 Q_{ads}$.

Assim, pode-se dizer que grandes esforços vêm sendo realizados para o desenvolvimento dos estudos de nucleação e crescimento e que embora ainda existam algumas limitações, as teorias e modelos desenvolvidos por SM demonstram se aproximar bastante das características observadas por outras técnicas. É importante frisar também que a etapa de propagação (etapa posterior à nucleação e crescimento) demonstra ser altamente influenciada pela nucleação e crescimento, uma vez que os núcleos formados atuam como uma camada semente (*seed layer*) (32).

As teorias e modelos de nucleação revelam ser eficientes para a aplicação em óxidos semicondutores e metais, porém na deposição de materiais isolantes ou com baixa condução elétrica deve-se observar comportamento que destoa do aumento da densidade de corrente em períodos iniciais e uma discrepância na região Cottrelliana. Isso se dá porque muitas vezes a deposição de óxidos e hidróxidos metálicos ocorre devido à formação destes materiais via uma reação secundária, como por exemplo a redução de íons NO_3^- produzindo OH^- que induzem a precipitação de hidróxidos na superfície. Outra possibilidade da formação desses materiais é a redução dos íons paralela à de água ou prótons que alteram o pH local da superfície provocando a precipitação.

1.1.3 Eletrodeposição em meio aquoso

A utilização de solventes aquosos para eletrodeposição ainda hoje é amplamente investigada, principalmente pela facilidade na solubilização dos sais metálicos e dos outros possíveis compostos que são incorporados ao banho de deposição. Ademais, a baixa pressão de vapor e viscosidade são outros benefícios adicionais na utilização da água em sistemas eletroquímicos. Embora tais vantagens e a alta disponibilidade desse solvente o torne um dos mais apropriados para utilização, o mesmo apresenta algumas desvantagens como a impossibilidade em se depositar alguns metais devido à sua redução/oxidação e a baixa estabilidade química de alguns íons metálicos, que nestes casos inviabiliza a deposição em meio aquoso. Outra recorrente preocupação na deposição catódica utilizando água é a redução catalítica da água (ou prótons) sobre o material previamente depositado que assim diminui a eficiência da deposição, bem como possibilita a formação de subprodutos na superfície pelo aumento de pH local. A redução da água (Eq. XX) e de prótons (Eq. XXI) podem ocorrer paralelamente à deposição de metais, sendo no primeiro caso observada a produção de íons OH^- , enquanto que no segundo o rápido consumo de H^+ sugere a formação de um gradiente de pH no qual nas regiões adjacentes à superfície são superiores.



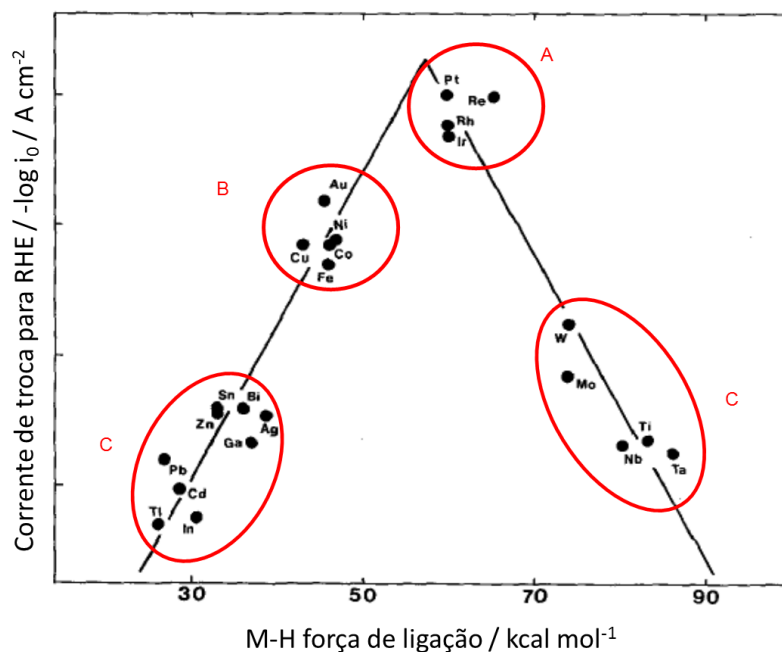
Tal fenômeno de aumento do pH superficial foi estudado por Ji *et al.* (33) para a deposição de níquel, no qual por meio da medida do pH *in-situ* foi demonstrado que banhos de deposição sem aditivos podem exibir uma variação de até 4 unidades de pH (2,5 a 6,5), dependendo da densidade de corrente aplicada. Contudo, quando adicionados NH_4Cl ou H_3BO_3 ao banho de deposição é observado um menor aumento do pH nas mesmas condições de densidade de corrente, o que revela a capacidade tamponante/complexante desses aditivos. O estudo de Ji e colaboradores (33) revela a necessidade da utilização de alguns aditivos que controlem o pH superficial durante o processo de deposição para inibir a formação de produtos indesejados como óxidos e hidróxidos. A deposição de outros metais como cobalto e ferro também revelam comportamento similar

devido à formação de hidróxidos ainda em solução ácida (~5,5 para solução de CoCl_2 0,1 mol L^{-1} e 6,9 para solução de FeCl_2). Matsushima e colaboradores (34) demonstraram por meio de estudos voltamétricos acoplados a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo a deposição conjunta de hidróxido de cobalto sobre a superfície do eletrodo quando o pH da solução preparada é 4,1. Os autores também realizaram o estudo utilizando um pH pouco baixo (3,3) e demonstraram que nesta condição não há a formação de hidróxidos sobre a superfície do eletrodo. Já a deposição de Fe, se mostra um pouco mais complexa comparada às demais, pois o íon Fe^{2+} é facilmente oxidado em solução a íon Fe^{3+} que precipita na forma de óxidos facilmente e torna a deposição em meio ácido e na ausência de oxigênio imprescindível (35). De modo mais amplo, pode-se dizer que os banhos de deposição de metais sem adição de complexantes devem ser em meio ácido, de forma que não haja a formação de produtos suspensos na solução e possibilitem a deposição de materiais sem subprodutos. É importante frisar que para garantir um processo de eletrodeposição com reprodutibilidade das propriedades do material depositado é necessário o estrito controle do pH da solução bem como das condições experimentais.

Assim, para a eletrodeposição de metais com certa eficiência de corrente, a utilização de agentes complexantes mostra-se de extrema valia, já que uma grande parte dos metais de atual interesse tecnológico exibem atividade catalítica superior para a evolução de hidrogênio. A atividade catalítica pode ser representada como a corrente de troca para a desprendimento de hidrogênio (i_0 RDH) e mostra grande influência da energia de ligação entre metal-hidrogênio como demonstrado na Figura 4, na qual podem se distinguir 4 grupos de metais que apresentam maiores i_0 RDH na ordem $A > B > C > D$. Dentre os quatro grupos da Figura 4, A e B se destacam por suas propriedades únicas tanto de magnetismo quanto à algumas propriedades catalíticas, que lhes tornam exclusivos quanto a algumas aplicações. Logo, para deposição de alguns metais dos grupos A e B a utilização de complexantes e outros aditivos aos banhos de deposição é imprescindível para a deposição somente da fase metálica. Alguns aditivos como o já citado ácido bórico se revelam amplamente utilizados como um tampão, já outros como ácido cítrico, citrato de sódio, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e glicina tem demonstrado um comportamento tamponante

e complexante, que proporcionam a possibilidade de trabalhar com soluções em pH acima de 7, evitando assim a redução de prótons.

Figura 4. Gráfico de vulcão das correntes de troca para RDH vs. a energia de ligação M-H.



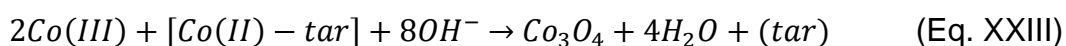
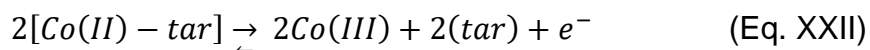
Fonte: Adaptado de (36)

Embora a utilização de aditivos a banhos de deposição seja importante para evitar a formação de subprodutos à deposição metálica, alguns óxidos e hidróxidos têm nos últimos anos revelado propriedades químicas e eletroquímicas bastante interessantes. Tais propriedades possibilitam a aplicação em diversos dispositivos, e uma das principais vantagens na utilização desses materiais é a proporção de metal nesses materiais, que por conterem grandes quantidades de oxigênio e hidrogênio possuem uma razão área ativa/metálica bastante elevada. Além disso, deve ser destacada a menor quantidade de descarte de materiais potencialmente tóxicos provenientes e metais pesados, uma atual preocupação mundial.

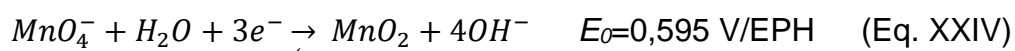
A síntese desses óxidos e hidróxidos podem ser realizadas por diversas técnicas químicas e físicas e também por eletrodeposição (37). Contudo, as técnicas de coprecipitação (38), sol-gel (39), hidrotérmica (40) e solvotérmica (41) proporcionam um preparo em solução, que necessitam etapas posteriores

de separação e limpeza, que ampliam custos de síntese. Ainda, para algumas aplicações específicas desses materiais é necessário aglutina-los junto a um substrato, o que cria mais uma etapa para a fabricação de dispositivos. Assim, a eletrodeposição demonstra vantagens, pois é um método de preparo direto sobre um substrato e também revela facilidades na produção de materiais por permitir síntese em temperatura e pressões ambientes.

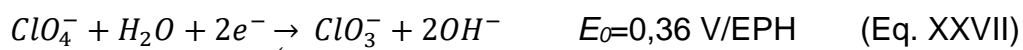
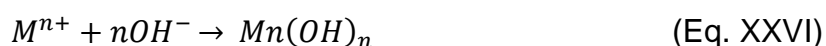
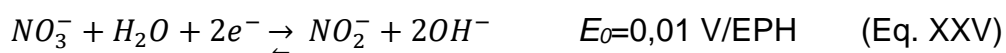
Diferentemente da proposta de eletrodeposição de metais, a deposição de óxidos pode ocorrer seguindo duas diferentes abordagens. A primeira é a deposição anódica na qual um íon complexo estável $[M^{n+}L]^{n+}$ é oxidado à $[M^{n+1}L]^{n+1}$ junto ao anodo e por apresentar instabilidade ao meio pode facilmente precipitar, formando assim um óxido ou hidróxido insolúvel sobre a superfície do eletrodo. Um exemplo do método anódico é explicitado no trabalho de Casella (42) sobre o estudo da deposição de óxidos de cobalto em meio aquoso utilizando como precursor complexo de tartarato de Co(II) (meio alcalino). Um trabalho mais recente propõe o mecanismo de formação do óxido (43) utilizando metodologia similar à de Casella, no qual são descritas duas etapas principais: (1) a primeira uma etapa eletroquímica (Eq. XXII) com a oxidação do complexo de Co(II)-tar e posterior etapa química (Eq. XXIII) de precipitação em meio alcalino;



(2) a segunda abordagem para deposição de óxidos/hidróxidos é a deposição catódica, que por sua vez pode assumir duas formas distintas, sendo essas a deposição em uma etapa eletroquímica e a deposição assistida por reação química. A deposição de óxidos via uma etapa eletroquímica é decorrente da redução de íons estáveis em água que se apresentam instáveis em estados de oxidação menores. Exemplificando a deposição em etapa única, a deposição de MnO_2 a partir de solução aquosa de $KMnO_4$ como estudado por Wei *et al.* (44) e Noce *et al.* (45). Nesses estudos os autores utilizaram-se da reação mostrada na equação XXIV para a obtenção direta de óxido de manganês na superfície do eletrodo, que mostra uma baixa solubilidade em água.



Já a deposição catódica assistida pode ser realizada utilizando uma reação eletroquímica de redução de íons que produzam OH^- como, por exemplo, a redução de NO_3^- (Eq. XXV) que promove o aumento do pH local, induzindo assim a precipitação de metais na forma de hidróxido (Eq. XXVI). A redução de íons perclorato (46) e de água (47) também pode ser utilizada como precursora na obtenção de hidróxidos metálicos induzida pela formação de OH^- a partir da redução de outros íons ou moléculas (Eq. XXVII e Eq. XX). Nos recentes estudos de eletrodeposição de hidróxidos, a redução do nitrato é a mais utilizada para induzir a precipitação na superfície do eletrodo, e isso deve-se, basicamente a alta solubilidade dos nitratos metálicos. Contudo, a redução de NO_3^- tem como produto íons nitrito que mostram potencialidade carcinogênica (48), tornando necessário um pré-tratamento dos resíduos antes do descarte. Com isso, deve-se notar que embora a utilização de nitratos permita a deposição com elevada eficiência de corrente e somente de fases hidroxiladas, a utilização da redução de água e de prótons (Eq. XX e XXI) revela-se mais limpa que as demais.



A utilização da redução de água ou prótons para induzir a precipitação de hidróxidos não apresenta muitos trabalhos relatando a formação desses produtos. Nos mais variados estudos de deposição de metais, logo após o processo de nucleação e crescimento, o processo de redução da água/prótons ocorre devido à grande atividade eletroquímica dos núcleos nanométricos. Assim, neste tipo de deposição de hidróxidos é observada a formação de bicamadas sendo uma subcamada metálica coberta por hidróxidos. Em um estudo recente, Ritzert e Moffat (49) avaliaram a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante a deposição de Ni sobre ultramicroeletrodo de ouro. Neste estudo os autores demonstraram, por microscopia ótica *in situ* e voltametria cíclica acoplada a detecção de H_2 via microscópio de varredura eletroquímica, que a formação de um pico agudo de corrente ($\sim -1,4 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{3\text{M}}$) está relacionado ao potencial de início da reação de redução de H_2O , que apresenta influência quanto à concentração de Ni^{2+} e ao pH da solução. Em potenciais mais negativos ao pico agudo ocorre a eletrogeração de OH^- via redução de água e tem início a

nucleação heterogênea de ilhas de Ni(OH)_2 . A formação de uma camada homogênea de $\text{Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se dá em potenciais inferiores a $-1,5\text{ V}$ ainda dentro da camada de difusão hemisférica do ultramicroeletrodo. A deposição de hidróxidos mistos de NiFe utilizando a RDH para induzir a precipitação foi estudada por Sun *et al.* (50) em um trabalho que utilizou sais de sulfato para a deposição dos hidróxidos. Nesse trabalho os autores demonstram a aplicação do material depositado para o processo de evolução de oxigênio e revelam que os materiais depositados com curtos tempos de deposição exibem alta atividade catalítica para RDO em meio alcalino. Com isso pode-se dizer que a busca por aplicações de materiais considerados subprodutos do processo de eletrodeposição de metais é uma nova abordagem no âmbito do estudo das propriedades dos produtos formados.

Embora a deposição induzida de óxidos e hidróxidos via redução de prótons ou da água seja interessante para a produção desses materiais, deve-se salientar a baixa eficiência de corrente devido à produção de gás, que consome elétrons. Como supracitado, na deposição de metais a eficiência de corrente (EC) pode ser calculada de acordo com a lei de Faraday, na qual são relacionadas a massa a ser depositada e a carga elétrica aplicada a partir da relação $m = i \cdot t \cdot M / (nF)$. Assim, é possível calcular através da razão da massa obtida pela massa a ser depositada (teórico) a eficiência de corrente na deposição de metais e ligas metálicas. Já na deposição de óxidos e hidróxidos a determinação da EC é mais difícil devido a estrutura complexa desses materiais, principalmente sua composição mista que, muitas vezes, impossibilitam estimar a eficiência de corrente do processo. Fu *et al.* (51) estudaram a eletrodeposição de Ni(OH)_2 utilizando a reação de redução de nitrato como fonte de OH^- e a Lei de Faraday para calcular a massa de material depositado considerando 100% de rendimento. Streinz e colaboradores (52) investigaram o efeito da densidade de corrente e da concentração de $\text{Ni(NO}_3)_2$ na eficiência de corrente para deposição de Ni(OH)_2 e demonstraram que em concentração de nitrato de níquel entre $0,2$ e $0,1\text{ mol L}^{-1}$ tem-se $\text{EC} \approx 100\%$. Contudo, estudo recente tem revelado a complexidade da estrutura de hidróxidos, ou seja, a formação de hidróxidos duplos com inclusão de moléculas ou íons. Essas aumentam a distância entre lamelas e por sua vez a massa molecular do composto. Um exemplo disso é a intercalação de hidróxidos de

níquel por íons dodecilsulfato de sódio, como estudado por Ida *et al.*(53), que demonstraram tanto a síntese quanto a caracterização física e eletroquímica desse material. Neste trabalho, os autores demonstraram por difratometria de raios X (DRX) comportamento característico de α -Ni(OH)₂ com deslocamento dos picos para ângulos menores, sugerindo maior distância entre os planos basal.

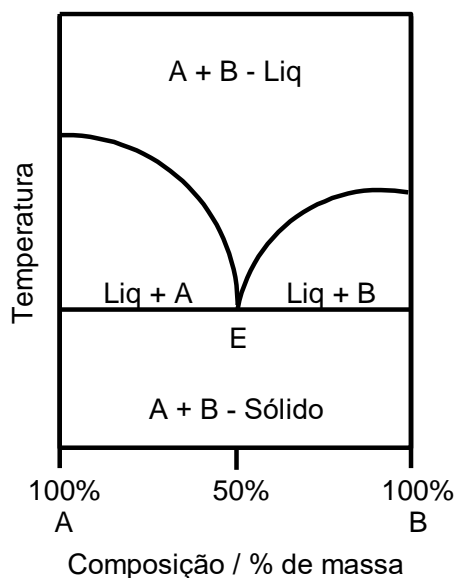
Outro importante fator em eletrodeposição é o substrato, que pode induzir o crescimento dos cristais em planos preferenciais. Min et al. (54) utilizaram dois substratos distintos na eletrodeposição de nanofios de cobalto e observaram que os depósitos formados sobre Finemet™ exibem crescimento preferencial no plano (002) enquanto sobre o ouro o plano (110) é o preferencial. Isso indica que a estrutura cristalina do substrato exibe grande influência no produto formado, fenômeno também conhecido como crescimento epitaxial. A deposição de platina em carbono vítreo e ouro também foram avaliadas (55) em termos de atividade catalítica para a eletro-oxidação de ácido fórmico, revelando que o depósito obtido sobre ouro exibe atividade catalítica não esperada para tal processo. Já o depósito obtido sobre carbono vítreo não demonstrou atividade catalítica e os autores correlacionaram tal efeito à habilidade dos diferentes substratos em adsorver hidrogênio, etapa primordial para a oxidação do ácido fórmico.

1.2 Líquidos iônicos análogos - Solventes eutéticos profundos

Os líquidos iônicos (LI) são sais fundidos de cristais iônicos com baixas energias reticulares que apresentam temperaturas de fusão inferiores a 100°C e, quando fundidos possuem baixa pressão de vapor. Em sua grande maioria, os LI se formam devido à carga dos íons ser deslocalizada, diminuindo assim a energia reticular. Outra classe de LI é a dos solventes eutéticos profundos (SEP ou *deep eutectic solvents (DES)*). Neste caso o LI é baseado em uma mistura de dois sais que, separadamente, apresentam alta temperatura de fusão, porém quando misturados em certas proporções têm o ponto de fusão diminuído para valores que algumas vezes são inferiores à temperatura ambiente (56) como mostrado na Figura 5, em que dois sólidos puros A e B quando misturados na proporção molar 1:1 em massa apresentam uma grande queda do ponto de

fusão (ponto E). Um caso bastante estudado é a mistura eutética de cloreto de colina (PF: 302°C) e ureia (PF:133°C) (57), que na proporção 2:1 tem um ponto de fusão de 12°C.

Figura 5. Diagrama de fases de uma mistura dos componentes hipotéticos A e B



Fonte: o autor.

Essa diminuição brusca do ponto de fusão dos SEP é devida principalmente ao tamanho e assimetria dos íons utilizados para o preparo da mistura, que são em sua maioria compostos por sais de amônio quaternário e sais metálicos ou doadores de ligações de hidrogênio (ácidos carboxílicos, amidas, álcoois, etc.).

Atualmente existem 4 diferentes classificações (Tabela 2) para as composições de diferentes naturezas dos SEP. Os SEPs de Tipo I e II são compostos de um sal quaternário com um haleto metálico anidro e hidratado, respectivamente. Os tipos I e II apresentam similaridades aos sais fundidos amplamente estudados cloroaluminato/imidazolio, os quais apresentam cátion volumoso (colina, por exemplo) e a formação do complexo metálico solúvel $[MA]^{z-}$ (em que M é a espécie metálica e A o haleto). No tipo II, no qual o haleto metálico exibe camada de hidratação, existe a vantagem dos sais exibirem estabilidade ao meio ambiente e assim sua aplicação em larga escala torna-se mais viável. Os SEPs de tipo III são compostos por sais quaternários com doadores de ligações de hidrogênio e exibem a maior variedade de possíveis misturas eutéticas. A alta solubilidade de sais nos SEPs de tipo III é uma das

maiores vantagens desta classe frente às demais e possibilitam, assim, amplas áreas de aplicações para este tipo de SEP. Por fim, os SEPs de tipo IV, os quais são compostos de doadores de ligação de hidrogênio e haletos metálicos, geralmente, exibem pontos de fusão bastante superior aos solventes dos demais tipos supracitados (58). Tendo em vista a utilização da gliceline neste trabalho, serão destacados somente os solventes de tipo III nos próximos pontos abordados.

Tabela 2. Fórmulas gerais para a classificação dos SEP

Tipo	Formula geral	Termos
I	$Cat^+X^-zMCl_x$	M= Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
II	$Cat^+X^-zMCl_x.yH_2O$	M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	Cat^+X^-zRZ	Z=CONH ₂ , COOH, OH
VI	$MCl_x+RZ=MC_{l_x-1}^+.RZ+MCl_{x+1}$	M=Al, Zn e Z=CONH ₂ , OH

Fonte: (59)

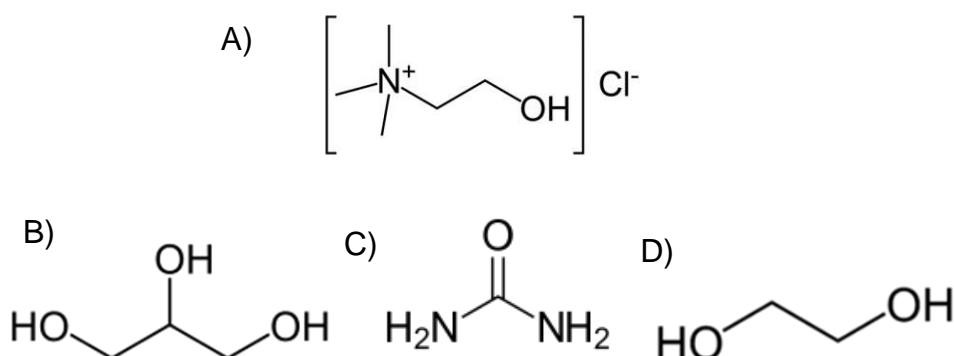
Os solventes eutéticos de tipo III têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido ao seu baixo custo e reatividade com água, facilidade de preparo, biodegradabilidade, fácil armazenagem e purificação. Além disso, diversas misturas têm revelado a habilidade de solubilizar sais e óxidos metálicos, o que tem aberto um novo e grande ramo nas pesquisas de extração e reaproveitamento de minérios de alto valor agregado. Outra vantagem desses líquidos é a baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica que lhes garantem uma ampla faixa de temperatura de trabalho. Ademais, a condutividade elétrica e a ampla janela de potencial têm mostrado os SEP como solventes promissores para utilização em processos eletroquímicos como baterias, capacitores eletroquímicos, eletrodeposição e *eletoless*. Contudo, alguns SEP do tipo III apresentam notórias desvantagens por conta de suas propriedades intrínsecas como viscosidade e condutividade. Um claro exemplo das adversidades de solventes eutéticos é a alta viscosidade encontrada em temperatura ambiente

em misturas eutéticas de cloreto de colina e ureia ou glicerol, que impossibilita sua aplicação em temperatura ambiente. Com a alta viscosidade é possível dizer pela regra de Walden (Eq. XXVIII), em que Λ_m^0 é a condutividade molar e η a viscosidade) (60), que a condutividade dos solventes supracitados também será influenciada com a diminuição da viscosidade.

$$\Lambda_m^0 \eta = C = \text{constante} \quad (\text{Eq. XXVIII})$$

As diferenças das propriedades físico-químicas dos doadores de ligações de hidrogênio, nesse caso, também revelam grande diferença nas propriedades dos solventes preparados com colina. Um exemplo disso é a diferença entre as viscosidades encontradas nas diferentes misturas reline (ChCl:ureia), etaline (ChCl:etilenoglicol) e gliceline (ChCl:glicerol) que se apresenta na ordem $(\eta_{\text{reline}} > \eta_{\text{gliceline}} > \eta_{\text{etaline}})_{P,T}$ devido as maiores interações de hidrogênio observadas entre ureia e cloreto de colina. As estruturas químicas dos componentes desses SEPS podem ser observadas na Figura 6. Já o glicerol apresenta uma viscosidade maior que o etilenoglicol devido à sobressaturação das ligações de hidrogênio na gliceline, o que gera a auto interação entre glicerol-glicerol (61). Assim, pode-se dizer que a fluidez do solvente é dependente não só das interações de hidrogênio entre o íon Ch^+ e o doador de ligações de hidrogênio (DLH), mas também das próprias interações presentes no DLH.

Figura 6. Estutura dos componentes mais usuais em SEPs. A) Cloreto de colina, B) glicerol, C) Ureia e D) Etileno glicol.



Fonte: o autor

Recentes estudos computacionais têm auxiliado na avaliação da interação iônica de diferentes SEPs como forma de explicar as diferenças entre os pontos de eutéticos e viscosidades dos mesmos. Alguns fatores como acidez, conformação e estrutura dos DLH são fatores que demonstram grande importância nas propriedades físico-químicas desses solventes. Um exemplo desses fatores foi observado por Stefanovic *et al* (61), que demonstraram por simulações de dinâmica molecular que o solvente reline exibe interações bem definidas entre o sal de amônio quaternário e o DLH. Esse fenômeno é diferente para gliceline e etaline, os quais exibam menor interação entre o sal de amônio quaternário e os DLH, preservando assim a estruturas dos DLH que inibem a grande supressão do ponto de fusão da mistura. Ademais, a maior viscosidade da gliceline frente à etaline também foi demonstrada devido maior autointeração presente nas moléculas de glicerol que exibem 3 sítios disponíveis à interação de hidrogênio.

Embora a condutividade elétrica seja um possível problema em algumas aplicações dos SEP, o comportamento eletroquímico destes solventes revela ser bastante interessante. Costa *et al.* (62) estudaram o comportamento eletroquímico na interface Hg/SEPs e demonstraram uma ampla janela de potencial entre o início da redução do solvente e a oxidação do mesmo para todos os SEP avaliados. Adicionalmente também estudaram o comportamento capacitivo do solvente estudando a dupla camada elétrica, em que sugeriram a adsorção de cátions colina em potenciais mais negativos, enquanto que em potenciais menos negativos cloreto deve estar adsorvido. A influência da temperatura também foi verificada nos diferentes sistemas e revela um aumento da capacitância com o aumento da temperatura, que por ventura diminui a janela de potencial. Em uma abordagem voltada para a dinâmica molecular Atilhan *et al.* (63) estudaram a interface grafeno/SEPs e demonstraram que o íon colina (Ch^+) apresenta forte interação com a superfície do grafeno em comparação com as interfaces grafeno/doadores de ligação de hidrogênio, de acordo com proposição de Costa e col. (62). O transporte de massa nos SEP também tem demonstrado um comportamento bastante peculiar, em que é sugerida a formação de buracos vazios que permitem a mobilidade dos íons em solução. O processo de difusão não clássico foi reportado por Taylor *et al.* (64) em líquidos

iônicos convencionais modificados com ferroceno, no qual o coeficiente de difusão não obedecia a relação de Stokes-Einstein, mas sim uma relação em que o tamanho dos buracos vazios e o número destes aumentava conforme o aumento da temperatura. Em solventes eutéticos, um estudo utilizando ressonância magnética nuclear com gradiente de campo pulsado (PFG-NMR) (65) forneceu um coeficiente de autodifusão do Ch^+ e dos doadores de ligação de hidrogênio (DLH) e revelou que valores inferiores ao esperado são obtidos a partir da equação de Stoke-Einstein, sugerindo assim que o transporte de massa é realizado através de buracos. Contudo, deve-se observar que diversos estudos utilizando eletroquímica para determinar o coeficiente de difusão D em SEPs e LIs não se utilizam de metodologias para correção de efeitos ôhmicos (64,66–72) e, portanto, podem gerar uma subestimativa dos valores de D (73–77).

As interessantes propriedades dos SEP lhes garantem diversas aplicabilidades. Um amplo campo já explorado é a utilização dos SEP como meio reacional para preparo de polímeros como polioxometalato, polianilina, agár-agár, entre outros (78). Estudos empregando SEP como lubrificantes (79), processamento de materiais (80–82), captura de CO_2 (83), produção de biodiesel (84) e dessulfurização de combustíveis (85) também têm demonstrado ser um interesse atual e revelam a versatilidade dessa classe de solventes.

1.2.1 Estudos eletroquímicos fundamentais em líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos

A alta aplicabilidade de solventes eutéticos profundos e suas interessantes propriedades que os tornam promissores na substituição de líquidos iônicos convencionais têm demonstrado um grande interesse da comunidade científica por meio de diversos estudos fundamentais e emprego dos mesmos. No âmbito da eletroquímica, relatos acerca dos fenômenos de transporte de massa e transferência de carga de espécies iônicas têm sido desenvolvidos nos últimos anos, demonstrando assim algumas das propriedades eletroquímicas desses solventes. Bahadori *et al.* (72) avaliaram o comportamento eletroquímico do ferroceno em seis diferentes SEPs utilizando técnicas amperométricas e

potenciodinâmicas em microeletrodo de platina. Nesse trabalho estão relatados os coeficientes de difusão (D) do par ferroceno/ferrocino, no qual revelam valores inferiores a $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, muito inferiores aos obtidos em acetonitrila (viscosidade inferior àquela da água, $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (86)). Os autores demonstraram que o transporte de massa segue o comportamento clássico de Stokes-Einstein (D vs. η^{-1}) e que a cinética de transferência de carga, determinada pelo método de Nicholson (87), exhibe valores mais altos para o solvente eutético com menor viscosidade ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Em outro trabalho (67) os mesmos autores estudaram as propriedades físico-químicas e eletroquímicas dos mesmos solventes eutéticos, revelando que os solventes seguem a regra de Walden. Embora nesses dois trabalhos de Bahadori e colaboradores (67,72) sejam utilizados microeletrodos para o estudo do comportamento eletroquímico do ferroceno, os valores obtidos da constante de velocidade de transferência de carga (k^0) se apresentam muito inferiores ao esperado para um processo reversível, como considerado pelos autores. Matsuda e Ayabe sugeriram, para um processo reversível $k^0 \geq 0,3 \text{ v}^{1/2}$, o que revela uma inconsistência com os trabalhos previamente citados que exibem valores de k^0 ao redor de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e descrevem o processo como reversível. Essas problemáticas nos trabalhos de Bahadori não deveriam ser observadas, uma vez que a utilização de técnicas de estado estacionário (microeletrodo e eletrodo de disco rotatório) minimiza os efeitos ôhmicos e a corrente capacitiva nas curvas voltamétricas e torna desnecessária a utilização de correções. Ainda, as utilizações de técnicas de estado estacionário são independentes da velocidade de varredura e para determinação de parâmetros são diretamente relacionadas com a corrente limite, ao invés da corrente de pico observada em macroeletrodos estáticos.

Outro estudo acerca do comportamento eletroquímico de SEPs foi realizado por Xu *et al.* (71) que avaliaram o par Fe(II)/Fe(III) em relíne empregando voltametria com macroeletrodo de carbono vítreo para determinar o transporte de massa do sistema. Nesse trabalho, os autores investigaram a influência da velocidade de varredura e da temperatura do solvente nas curvas voltamétricas e sugeriram que os valores de ΔE_p superiores a 313 mV eram relativas à cinética quase-reversível e com a aplicação da equação XXIX determinaram $D=4,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Contudo, o estudo em questão demonstra um efeito diferente dos

supracitados, em que a adição de FeCl_3 à solução provoca uma diminuição da concentração de Cl^- livre em solução devido à formação do complexo $[\text{FeCl}_4]^-$. Assim, aumenta o efeito ôhmico observável nas curvas e não permite determinar D com precisão.

$$i_p = 0,4958nFC \left(\frac{\alpha n \alpha F}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (\text{Eq. XXIX})$$

Embora a utilização de microeletrodos e RDE seja bastante interessante para o estudo de sistemas com elevada resistência ôhmica, como no caso de alguns líquidos iônicos e SEPs, a alta viscosidade e o baixo coeficiente de difusão se tornam um problema para detectar correntes na escala de nA e atingir a rotação necessária que garanta o fluxo laminar na superfície do eletrodo, respectivamente. A utilização da equação XXIX mostra-se bastante conveniente para a obtenção do coeficiente de difusão das espécies em solução, contudo tal metodologia é dependente do coeficiente de transferência de carga, que muitas vezes é considerado como 0,5. Um modo de se obter o coeficiente de difusão de maneira independente do coeficiente de transferência de carga é utilizar métodos convolutivos e semi-integrativos (88,89), que podem ser aplicados aos dados voltamétricos por meio das equações XXX e XXXI:

$$I(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (\text{Eq. XXX})$$

$$\frac{d^{-\frac{1}{2}}}{dt^{-\frac{1}{2}}} i(t) = m(t) = I(t) \quad (\text{Eq. XXXI})$$

em que $I(t)$ e $m(t)$ representam a transformação da corrente a partir das técnicas de convolução (Eq. XXX) e semi-integração (Eq. XXXI) e revelam-se equivalentes entre si. A partir da semi-integração da corrente é possível obter o valor de D das espécies a partir da equação XXXII,

$$M_L = nFAD^{1/2}C^0 \quad (\text{Eq. XXXII})$$

em que M_L é a corrente limite. As curvas semi-integradas demonstram comportamento similar à curva polarográfica, em que o comportamento de estado estacionário é observado e possibilitam determinar facilmente qual o processo de transferência de carga (reversível, irreversível ou quase-reversível) devido à histerese observada entre as varreduras direta e inversa. Ademais tal metodologia permite a simples correção ôhmica, diferentemente das curvas voltamétricas que necessitam uma correção *in situ*. VandenBorn e Evans (74)

estudaram sistemas não-aquosos com alta resistência ôhmica empregando macroeletrodos. Esses autores empregaram a metodologia proposta por Oldham (89,90) e Saveant (88), na qual aplicaram ao voltamograma a semi-integração ou convolução. Com isso, VandenBorn e Evans demonstraram a obtenção do coeficiente de difusão (D), coeficiente de transferência de carga (α) e constante de velocidade heterogênea (k^0) a partir da voltametria semi-integrativa. A utilização da voltametria semi-integrativa foi também abordada por Bentley *et al.* (75,76) nos estudos eletroquímicos em líquidos iônicos, nos quais demonstraram ser a voltametria semi-integrativa uma técnica bastante eficaz na determinação do coeficiente de difusão e quantificação espécies em solução. O mais recente trabalho abordando as propriedades eletroquímicas de SEPs foi desenvolvido pelo autor do presente texto, em que foi estudado o solvente gliceline utilizando como par redox Fe(II)/Fe(III). Neste estudo foram avaliados diferentes métodos de correção da queda ôhmica e a influência da mesma na obtenção de D , α e k^0 , tendo sido demonstrada a forte influência da resistividade da solução na obtenção desses parâmetros.

Assim, pode-se dizer que os estudos avaliando o comportamento eletroquímico de espécies eletroativas em SEPs, embora sejam poucos, têm contribuído para o maior entendimento das propriedades do solvente, dos processos envolvidos e sobretudo auxiliam no desenvolvimento da aplicabilidade desses solventes.

1.2.2 Eletrodeposição em solventes eutéticos profundos

A eletrodeposição em LIs, bem como em SEPs, tem revelado um interesse particular no ramo científico e tecnológico devido basicamente à ampla janela de potencial para degradação do solvente, que possibilita a deposição dos mais diversos metais e ligas como mostrado na Figura 7. Um exemplo clássico da vantagem da utilização de LI é a deposição de alumínio, que exhibe um potencial (Al^{3+}/Al) $E_{0'} = -1,662$ V/EPH, muito inferior ao da água ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) $E_{0'} = -0,829$ V/EPH que impossibilita a redução de alumínio com desejável eficiência. A Figura 8 mostra os metais de possível deposição em meio aquoso e revela que em LIs a possibilidade na deposição é quase dobrada utilizando esses como

solventes. Contudo, a deposição em SEP é recente em comparação com LIs que vem sendo estudado desde a década de 70, por isso trabalhos com SEP que foram realizados acerca da deposição de metais encontram-se em menor quantidade. Dentre os metais já estudados podem ser citados os mesmos depositados em meio aquoso (vide Figura 8) e, portanto, um amplo campo de novas possibilidades permanece aberto.

Figura 7. Tabela periódica destacando os metais que podem ser depositados utilizando LIs à temperatura ambiente. Em azul são destacadas as possibilidades de deposição de metais, em lilás de ligas e em amarelo de metais e ligas.

1																	18										
H	2											13	14	15	16	17	He										
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra	Ac																									
														Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
														Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fonte: (91)

A maioria das deposições estudadas em SEP revela, dentre outras coisas, a alta eficiência de corrente do processo consequência da baixa quantidade de água no solvente. Du *et al.* (92) estudaram o efeito da quantidade de água em relíne para a deposição de níquel, revelando que o solvente contendo 0% de H₂O tem uma eficiência de 47%, contudo a adição de até 6% em volume de H₂O ao SEP aumenta a eficiência de corrente para 98%, valor muito superior à deposição catódica de Ni em meio aquoso. Embora tal fato demonstre que o solvente anidro apresenta desvantagens, o referido trabalho revela que a adição de pequenas quantidades de água melhora a eficiência de corrente e algumas das propriedades do material depositado. Os autores sugerem com base nas análises de espectroscopia no infravermelho que as moléculas de água se mantêm fortemente ligadas por interações de hidrogênio às de ureia, e assim suprimem a decomposição de água durante a deposição. Outro possível fator

estaria relacionado com a diminuição da viscosidade que por sua vez aumenta o coeficiente de difusão dos complexos de NiCl_4^- .

Figura 8. Tabela periódica destacando os metais que podem ser depositados em meio aquoso.

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII					Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
1 H																		1 H	2 He
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku																

Fonte: Adaptado de (93)

A deposição de cobalto em meio de relíne foi estudada por Wang *et al.* (94) os quais usaram o sistema anidro. Nesse trabalho os autores mostraram eficiência de corrente superior a 70% para todas as temperaturas avaliadas (355 – 385 K) com deposição somente de fase metálica comprovada por DRX. A morfologia dos depósitos também foi estudada e revelou ser um particulado uniforme, na forma de nódulos micrométricos, quando depositados em potencial -0,8 V vs. Ag, enquanto que a diminuição do potencial aplicado diminui a homogeneidade do depósito, tornando-o dendrítico. Os autores também realizaram uma investigação do transporte de massa dos íons complexos $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, na qual determinaram $D=1,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 373 K utilizando a equação XXIX. Tal valor de D demonstra ser uma ordem de grandeza inferior à obtida em meio aquoso como revelado no estudo de Soto *et al.* (95). Gómez e colaboradores (96) também investigaram a deposição de Co e suas ligas com samário em meio de relíne. Nesse trabalho os autores demonstraram a viabilidade de depositar samário e suas ligas devido à ampla janela de potencial do solvente. O crescimento tridimensional de cobalto foi característico em todos

os casos estudados; contudo a adição de samário ao banho revelou um comportamento mais complexo do processo de deposição ocorrendo a codeposição. A reline se mostra o solvente mais estudado para a eletrodeposição de outros metais e ligas como Sn (97), Cu-Ga (98), Se (99), Ag (100), Fe (101), Cu (102), Zn (103), porém a alta viscosidade desse solvente pode tornar a cinética de deposição lenta e acabar inviabilizando a deposição em âmbito industrial. Assim, outro solvente bastante explorado para a eletrodeposição é a etaline, baseado em etileno glicol e cloreto de colina e exhibe uma viscosidade bastante baixa se comparado com a reline (etaline ~36 cP, reline ~632 a 25°C).

A eletrodeposição de ligas de Ni-P em meio de etaline foi estudado por You *et al.* (104), em que foi demonstrada a deposição utilizando sais hidratados de níquel e hipofosfito de sódio. Tal estudo revelou o mecanismo de nucleação tridimensional instantâneo para a formação de ligas Ni-P, para a qual usando as relações i_m e t_m de SH (23) foi determinado $D=3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para as espécies Ni^{2+} . Um estudo comparativo entre reline e etaline para a deposição de Ni foi efetuado por Urcezino *et al.* (105), que demonstraram o mecanismo de nucleação progressivo para a reline e instantâneo para etaline. Além disso, os autores observaram depósitos compactos aderentes quando obtidos em reline, enquanto que em etaline os filmes com rachaduras indicam estresse acumulado na estrutura, decorrente da rápida nucleação. Abbott e colaboradores (106) também compararam a deposição de níquel em reline e etaline, focando o aspecto visual e morfológico dos depósitos. Os autores revelaram que os depósitos obtidos em ambos solventes sobre substrato de cobre exibem morfologia nanogranular e que adição dos aditivos etilenodiamina e acetilacetato aos solventes age como abrillantador no sistema. O efeito dos aditivos e sua função é descrita pelos pesquisadores como complexantes, que diferentemente do complexo $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ formam o complexo octaédrico $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2-}$ e tetraédrico $[\text{Ni}(\text{acac})\text{Cl}_2]^-$ que suprimem o processo de deposição em subpotencial (*underpotential deposition*), gerando assim partículas maiores.

A avaliação da de nucleação e crescimento de zinco em SEPs, bem como a especiação das espécies iônicas nos solventes também foi estudada por Abbott *et al.* (107). Neste trabalho foi demonstrado que tanto a etaline quanto a reline exibem primordialmente o complexo metálico ZnCl_4^{2-} . A viscosidade dos

solventes também foi investigada e revelou uma diminuição significativa da viscosidade pela adição de $ZnCl_2$ ao solvente relíne, enquanto em etalíne o efeito da adição do sal na viscosidade demonstrou ser insignificante. Os autores mostram também que para relíne a nucleação de Zn sobre Au segue o crescimento tridimensional instantâneo, enquanto para a etalíne as curvas adimensionais para predição do mecanismo não demonstraram correlação com os dados experimentais. Tal efeito sobre o mecanismo de nucleação foi atribuído à adsorção das diferentes espécies sobre a superfície do eletrodo, que também leva às diferentes morfologias observadas por MEV.

Embora a relíne e etalíne sejam os SEPs mais utilizados para a eletrodeposição de metais, a glicelíne se mostra uma promissora mistura para fins de deposição, uma vez que a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, exige a adição obrigatória de biodiesel nos combustíveis do Brasil, o que alavanca a produção de glicerol. Assim, a alta produção de glicerol torna este um composto com baixo valor agregado e novas aplicações ao mesmo devem ser avaliadas. Contudo, a glicelíne não tem demonstrado o mesmo interesse científico e tecnológico como os solventes que utilizam como doadores de ligações de hidrogênio a ureia e etilenoglicol, devido principalmente à dificuldade em se obter filmes metálicos a partir da mistura com glicerol. A deposição de cobre em meio à glicelíne foi estudada por Pollet *et al.* (108) em que foi avaliada a aplicação de radiação ultrassônica. Embora os autores não caracterizem o material depositado, os mesmos revelaram que a utilização de ultrassom na solução glicelíne com sais de cobre possibilita a decomposição do solvente, que passa de uma solução límpida amarela à uma solução turva. Já a deposição de cobalto em glicelíne foi demonstrada pelo autor deste texto (82), porém neste trabalho foi observada grande formação de óxidos/hidróxidos metálicos, atribuídos à baixa quantidade e água contida no solvente. Contudo, um estudo mais recente (Capítulo 3) utilizando sais hidratados de cloreto de cobalto tem sugerido a formação de um polímero baseado em glicerol, sendo que os intermediários para a formação do poliglicerol induzem a formação dos óxidos. Isso demonstra a grande diferença entre os distintos solventes eutéticos, que em geral não mostram a redução eletroquímica dos doadores de ligações de hidrogênio, mas sim somente do cloreto de colina (109,110).

1.3 Aplicações de materiais eletrodepositados

Como mostrado até então, a eletrodeposição possibilita a obtenção de uma grande variedade de tipos de materiais como metais, ligas, óxidos, hidróxidos, poliméricos, compósitos e carbonáceos. A busca inicial pela deposição de metais era basicamente para ornamentação com a deposição de ouro e prata, de modo que o depósito demonstrasse brilho e atraísse um maior número de consumidores. Contudo, com a atual busca por metodologias de fabricação simples e barata tem considerado a eletrodeposição uma técnica bastante versátil para a obtenção de materiais com várias aplicações.

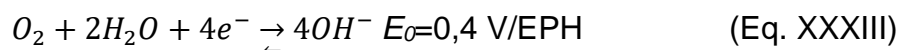
Dentre as diversas aplicações podem ser citados a fabricação de filmes resistentes à corrosão, catalisadores, sensores, biomateriais, dispositivos magnéticos, armazenadores de energia, entre outros. Neste trabalho serão abordadas somente aplicações mais voltadas à catalisadores e ao armazenamento de energia, um foco bastante atual e relevante.

As atuais preocupações ambientais têm gerado grande discussão acerca da substituição de combustíveis fósseis, que embora apresentem alta capacidade energética geram resíduos gasosos que intensificam o efeito estufa. Um promissor substituinte para os combustíveis fósseis é o hidrogênio, gás que apresenta emissão zero de poluentes em sua queima e também possibilita sua conversão direta em energia elétrica pela sua aplicação em células combustíveis (111). Contudo, atualmente a metodologia mais utilizada para a produção de hidrogênio, sendo responsável por 95% da produção total dos Estados Unidos (112), é a reforma a vapor de metano, que além de produzir H_2 também produz CO_2 e CO , gases geradores de efeito estufa. Não obstante, o hidrogênio produzido pela reforma a vapor necessita ser purificado, pois pode conter traços de compostos sulfurados e nitrogenados, também nocivos ao ambiente. Assim, a produção de hidrogênio através da eletrólise da água se mostra interessante, pois possibilita a obtenção desse gás com alta pureza pela aplicação de corrente elétrica.

Embora a utilização de hidrogênio como combustível seja desejável do ponto de vista ambiental, nas últimas décadas o crescente aumento do preço da eletricidade tem minguado a produção de hidrogênio por eletrólise da água. Apesar disso, a crescente demanda na investigação e produção de energias

renováveis por meio de turbinas eólicas e dispositivos fotovoltaicos tem reaberto a busca por novos materiais catalíticos para a eletrólise da água, uma vez que os gases gerados a partir dessa reação podem ser armazenados e utilizados em dispositivos geradores de energia.

A eletrólise da água, em especial em meio alcalino, tem se destacado devido à maior estabilidade dos eletrodos em meio básico (113), pois evita a corrosão dos mesmos e garante a manutenção da composição da solução e uma maior vida útil aos eletrodos. Assim, em solução alcalina a reação eletroquímica que ocorre no cátodo é a redução da água, como descrito na equação XX, enquanto que no anodo a reação de oxidação de hidroxilas a oxigênio (Eq. XXXIII). A reação global prevê a produção de hidrogênio e oxigênio com um potencial total para a célula teórica de -1,229 V; contudo, de modo similar ao descrito para a eletrodeposição diversas barreiras energéticas devem ser ultrapassadas e tal valor teórico se difere em mais de 0,40 V na prática (114–116).



Com isso, uma atual barreira para a produção de hidrogênio é a atividade catalítica para ambas as reações catódica e anódica da célula de eletrólise, sendo a substituição de metais nobres busca recorrente para baratear o custo destes dispositivos. Ir, Rh, Pt e Ru têm demonstrado alta atividade catalítica e estabilidade para as reações de divisão da água, contudo o alto custos destes materiais impede sua utilização em larga escala. Embora a atividade catalítica destes materiais seja bastante elevada para RDH, a cinética para a RDO é bastante lenta devido às várias etapas da reação eletroquímica que acabam reduzindo a eficiência total do processo de eletrólise da água (117). Assim, o anodo se torna um ponto chave para a reação total da eletrólise da água, uma vez que pode inibir uma passagem maior de corrente através da célula. Além disso, o oxigênio produzido eletroquimicamente também pode ser estocado e utilizado como fonte de energia juntamente ao hidrogênio em células combustíveis (111).

De forma a ampliar as possibilidades da aplicação de células de eletrólise em meio alcalino, o desenvolvimento de catalisadores de metais abundantes na crosta terrestre tem demonstrado atividade catalítica superior aos catalisadores comerciais de metais nobres. Tendo em vista a aplicação em células

eletroquímicas, a eletrodeposição mostra-se vantajosa por obter o catalisador diretamente sobre o substrato de interesse. Óxido e hidróxidos de cobalto, por exemplo, que têm sido utilizados como catalisador para a evolução de oxigênio e vem demonstrando baixos valores de coeficiente de Tafel e de sobrepotencial, são objeto de diversos estudos demonstrando a performance catalítica desses materiais eletrodepositados. Babar *et al.* (118) estudaram a RDO de oxi/hidróxidos de cobalto eletrodepositados empregando banhos de nitrato, no qual os hidróxidos eram preparados diretamente e os óxidos a partir do tratamento térmico dos hidróxidos. Nesse trabalho os autores demonstraram uma maior atividade catalítica para o Co(OH)_2 em comparação com Co_3O_4 observado através dos menores valores de sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} e dos menores coeficientes de Tafel. Tal vantagem dos hidróxidos foi atribuída ao maior número de sítios ativos, que aumenta a capacidade de transferência de carga, facilitando a RDO. Um estudo mais amplo acerca de óxidos e hidróxidos de cobalto foi realizado por Liu e colaboradores (119) no qual foi utilizada a redução do complexo Co(en)^{3+} em meio alcalino para a deposição de Co(OH)_2 , que foi posteriormente convertido a CoOOH e Co_3O_4 via oxidação eletroquímica e térmica, respectivamente. Os autores demonstraram a maior atividade catalítica para o Co_3O_4 comparado com CoOOH , o que foi relacionado ao plano cristalino preferencial para a RDO, uma vez que o coeficiente de Tafel sugere como etapa determinante da reação a primeira transferência de elétrons para ambos os materiais. Embora esses oxi/hidróxidos demonstrem uma elevada atividade catalítica, a adição de pequenas quantidades de Fe aos óxidos e hidróxidos de Co e Ni tem exibido uma melhoria das suas propriedades catalíticas. De forma similar à obtenção dos materiais puros, a eletrodeposição desses compostos mistos se dá pela adição do sal metálico de ferro na solução de deposição que se incorpora facilmente ao depósito formado. Burke *et al.* (120) foram pioneiros no estudo de oxi/hidróxidos mistos de Co-Fe obtidos por eletrodeposição e aplicados à eletrocatalise de evolução de oxigênio. Nesse trabalho os autores estudaram a deposição de diversas razões Co:Fe, avaliando tanto os aspectos eletroquímicos quanto estruturais e elétricos. Tais estudos permitiram aos pesquisadores inferir a diminuição da condutividade elétrica efetiva do material formado e melhora nas propriedades catalíticas do oxi/hidróxido puro com adições de até 50% de ferro. Tal melhora das

propriedades pela adição de ferro na composição de oxi/hidróxidos já havia sido observada desde os anos 80 nos primeiros trabalhos de Corrigan (121), contudo somente recentemente foi elaborada uma explicação plausível por Burke e colaboradores (122). Nesse estudo de Burke e col. foi levantada uma nova hipótese em favor da resposta catalítica de filmes de Ni-Fe, na qual os íons Fe^{n+} se incorporam inicialmente à superfície nos defeitos superficiais do NiO_xH_x e tão logo são incorporados ao *bulk* do material, não demonstrando mais variações relacionadas ao número de elétrons envolvidos na reação Ni(II)/Ni(III). Assim, os autores sugerem que a atividade catalítica desses materiais é derivada da modificação das camadas mais superficiais e não do bulk.

Com isso é visível que óxidos e hidróxidos apresentam uma ampla aplicabilidade como anodos para oxidação da água em meio alcalino e possibilitam, acima de tudo, a substituição de materiais caros.

2 Objetivos

- **GERAL**

- 1) Estudar os processos eletroquímicos em solução do par Fe(II)/Fe(III), avaliando a utilização do método clássico de Nicholson e Shain na obtenção de parâmetros cinéticos e de transporte de massa em solventes eutéticos profundos com alta viscosidade e moderada condutividade.
- 2) Investigar a cinética de nucleação e crescimento da eletrocristalização de cobalto em solventes eutéticos profundos, bem como caracterizar os materiais depositados.
- 3) Preparar materiais compósitos por eletrodeposição em meio aquoso assistida por redução da água e avaliar suas propriedades como catalisadores.

3 Capítulos - Trabalhos publicados

Aqui são apresentados os trabalhos publicados, oriundos desta tese doutoral, onde podem ser encontradas a introdução, parte experimental, resultados e discussão, conclusões, referências bibliográficas e material suplementar de cada um dos trabalhos e, portanto, dos objetivos específicos desta tese.

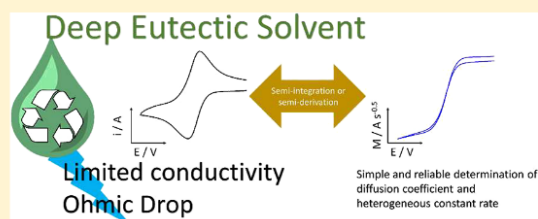
CAPÍTULO I:
Estudos fundamentais em solventes eutéticos profundos

Semi-integrative Voltammetry as an Efficient Tool To Study Simple Electrochemical Systems in Deep Eutectic Solvents

Alan M. Perdizio Sakita,[†] Rodrigo Della Noce,[‡] Cecílio S. Fugivara,[†] and Assis V. Benedetti^{*,†}[†]Instituto de Química, UNESP-Universidade Estadual Paulista, 14800-900 Araraquara, Brazil[‡]Centro de Química Estrutural-CQE, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal

Supporting Information

ABSTRACT: The utilization of deep eutectic solvents (DESs) in electrochemical studies has grown in recent years due to their low cost and environmental friendliness compared to traditional ionic liquids. However, the determination of diffusion coefficient (D) and heterogeneous constant rate (k^0) using the traditional electrochemical approach may mask some concerns because of the high viscosity and limited conductivity in these media. In this work, it is shown that the determinations of D and k^0 in glyceline DES by voltammetric studies using the Nicholson approach is problematic. Furthermore, the semi-integrative approach is evaluated which reveals that it is an efficient tool to determine such parameters that have a significant influence of the electrolyte viscosity and conductivity. The D values are 2.8×10^{-8} and 4.2×10^{-8} cm² s⁻¹ for Nicholson and semi-integrative approaches, respectively, using 0.05 M FeCl₃ in glyceline at 30 °C, which indicates an underestimation of D by employing the Nicholson equations. Also, k^0 is obtained using Saveant's methodology which cannot be obtained by the typical evaluation of ΔE_p (Nicholson's approach) when $\Delta E_p > 200$ mV as it occurs in the case of concentrations ≥ 0.25 M FeCl₃, depending on the potential scan rate.



Deep eutectic solvents (DESs) have attracted great attention in recent decades mainly because they can be promising candidates to replace typical room-temperature ionic liquids (RTILs), which might be toxic and environmentally unfriendly. DESs have vast applications including electroplating,^{1–7} electropolishing,⁸ graphene electro-exfoliation,^{9,10} lubricants,¹¹ electrolytes for batteries,¹² and dye-sensitized solar cells.¹³ They have grown up as a new class of ionic liquids (ILs), essentially formed by a quaternary ammonium halide and a hydrogen donor bond, e.g., alcohols, esters, amides, and carboxylic acid.¹⁴ Although the DESs' ecofriendliness is one of their most positive aspects, they have other advantages, for example, high electrical conductivity, low vapor pressure, wide potential range, chemical and moisture stability, and cost-effectiveness compared to typical ILs.¹⁴

In the analytical chemistry field, the current studies have focused on the utilization of DESs as a mobile phase in separation by high-performance liquid chromatography and for extracting many compounds such as bioactive natural products, DNA, RNA, and other particular molecules of interest.^{15–17} However, a limited number of works^{18–21} have used DESs for the determination of fundamental electrochemical parameters, but owing to their properties similar to those of ILs, they seem to be promising solvents for sensing.

While DESs' application for sensing has not been studied in detail yet, the investigation of the mass transport plays an important role for future works since high viscosity and modest conductivity may influence the applicability of the most utilized

electrochemical techniques, e.g., linear and cyclic voltammetry. Recently, Bahadori et al.^{18,19} described the electrochemistry of metallocenes (ferrocene and cobaltocene) in DESs, which are commonly used as reversible probes, and showed that many DESs exhibit a separation of peak potentials (ΔE_p)^{19–21} higher than that expected for kinetically reversible systems.²² In fact, the viscosity and conductivity values have been revealed to be a limitation of DESs and ILs for several electrochemical applications, e.g., studies using rotating disk electrode and ultra-microelectrodes owing to the difficulty in ensuring the laminar flow and measuring the very low current generated through the small area, respectively. Another issue is related to the determination of kinetics parameters such as the formal rate constant (k^0) and the charge transfer coefficient (α), which can be obtained by different methods that use the ΔE_p values. Although there are miscellaneous corrections for ohmic drop, which adjust the ΔE_p and I_p values, allowing the calculation of diffusion coefficient (D), k^0 , and α , these methods are commonly performed by the addition of a digital positive feedback, which requires previous knowledge of the solution resistance.²³

On the studies of voltammetry with macroelectrodes, the main equations used to obtain the parameters' values of mass transport and kinetics, are respectively eqs 1 and 2.²⁴

Received: April 19, 2017

Accepted: July 11, 2017

Published: July 11, 2017

$$I_p = 0.4463nFAc^0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

$$I_p = 0.4958nFAc^0 \left(\frac{\alpha nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2)$$

where I_p is the peak current (A), n is the number of moles of electrons per mole of electrolyzed substance, A is the electroactive area of the electrode, ν is the sweep rate (V/s), F , R , and T have the usual meanings, and D and α were previously defined.

Some of these assumptions are an issue for studies in DESs and ILs due to properties such as high viscosity and limited conductivity mentioned above. A critical view on the concerns in electrochemistry in highly viscous ILs was presented by Bentley et al.^{25,26} which revealed the potentialities of semi-integrative and convolutive voltammetry for studies in ILs. The semi-integrative voltammetry was developed in the 1970s by Oldham and co-worker^{27,28} and can be described as the semi-integration of the current observed in the voltammogram with respect to time, generating a new function $M(t)$, called semi-integrated current, which is proportional to the concentration of the electroactive species. The operation of semi-integration can be represented by the eq 3, where the result of the operation applied to the voltammetric current $I(t)$ produces the new function $M(t)$.

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} I(t) = M(t) = I'(t) \quad (3)$$

The semi-integrative analysis takes an advantage over the conventional voltammetric one since it shows no dependence on kinetic and mechanistic parameters, and the values of concentration or diffusion coefficient can be easily calculated by applying eq 4, where M_L is the semi-integrated limiting current for a planar macroelectrode, and the other parameters have the above-mentioned meaning.

$$M_L = nFAD^{1/2}c^0 \quad (4)$$

VandenBorn and Evans²⁹ showed innovatively the employment of semi-integrative analysis for the reduction of 2-methyl-2-nitropropane to its radical anion in low-conductivity solutions. They found that highly distorted voltammograms obtained in solution with a resistance of 4600 Ω could be easily analyzed by the semi-integrative technique. The utilization of semi-integrative analyses for DESs solvents has not been investigated yet; however, some studies have shown that simple electrochemical systems such as Fe^{3+}/Fe^{2+} ^{30,31} and Cu^{2+}/Cu^{+} ³² should form $[M^nCl_x]^{n-x}$ complexes in choline chloride-based DESs, decreasing the supporting electrolyte/electroactive species ratio and raising the ohmic drop effect.

In this work, the benefit of semi-integrative analysis over conventional voltammetric analysis is demonstrated for a Fe^{3+}/Fe^{2+} simple electrochemical system in glyceline DES. The effects of concentration of electroactive species and temperature have also been examined, and the calculated kinetic parameters using several methods are compared.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Choline chloride (ChCl) and glycerol were used to prepare the deep eutectic solvent used in this work. ChCl (99%, Sigma-Aldrich) was used as received, and glycerol (Anidrol PA ACS) was maintained in contact with a molecular sieves of 4 Å for at

least a week. The solvent ChCl:glycerol was prepared in a 1:2 ratio, at 110 °C, using magnetic stirring to agitate the solution during 4 h. Prior to utilization, the resulting solution was stored in a flask containing molecular sieves of 4 Å during a week. Anhydrous iron chloride ($FeCl_3$, 97% Sigma-Aldrich) was kept in argon atmosphere. The studied solutions were prepared by mixing the solvent ChCl:glycerol with anhydrous iron chloride at 90 °C under stirring to obtain a yellowish colored solution. The $FeCl_3$ concentration in the baths ranged from 0.005 to 0.500 M.

The electrochemical measurements were conducted using a Bio-Logic VSP potentiostat/galvanostat controlled by EC-LAB V11.02 software. A cylindrical glass cell with temperature thermostatically controlled using a thermal collar connected to a Novus N480 controller was utilized for all experiments. A glassy carbon (GC) electrode with 0.072 cm² was embedded in PEEK and served as working electrode. The GC electrode was polished with 0.3 μ m particle size alumina suspension (Buehler MicroPolish Alumina) in polishing cloths (Buehler Micro-Cloth) until a mirror-like finish was achieved and then was ultrasonically washed in isopropyl alcohol. The reference electrode was prepared by using an Ag wire immersed in ChCl:glycerol solvent with $AgNO_3$ 0.5 M in a compartment with a glass frit that guarantees the ionic contact with the solution and avoids contamination.

Cyclic voltammetry was performed in different scan rates (ν), from 10 to 1000 mV s⁻¹, and starting on 1.0 V vs $Ag/Ag^+_{0.5M}$ reversing at -0.4 V vs $Ag/Ag^+_{0.5M}$ and with the final potential 1.0 V vs $Ag/Ag^+_{0.5M}$. This potential interval was used for all the concentrations higher than 0.005 M $FeCl_3$ to provide a better baseline on the voltammograms. Figure S1A (Supporting Information) is one example of a bad baseline, resulting in poor M_L values due to the significant solvent/iron Faraday current ratio around 0 V vs $Ag/Ag^+_{0.5M}$ which is not observed for concentrations $[FeCl_3] \geq 0.025$ M. The bath temperature was varied from 30 to 70 °C with a deviation of ± 0.5 °C.

The semi-integration of the voltammetric data was obtained using a macro for Microsoft Excel (<http://www.bowdoin.edu/~rdelevie/>) developed by de Levie,³³ which is freely available online.³⁴ The calculation of k^0 , α , and D was done using classical methods developed by Nicholson for the voltammetric data,²² while the Saveant methodology³⁵ was employed for the semi-integrated plots.

Ohmic drop effects were corrected using two methodologies. The first was the correction done by the software EC-LAB 11.02 V, where the already known solution resistance was compensated 85%. The second method was based on the Saveant study,³⁵ where the potential E was substituted by E' with $E' = E + iR_u$ (where R_u is the uncompensated ohmic resistance measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at 100 kHz). In this work, the Saveant correction was employed by applying $E' = E - iR_w$ since the potential scan was going to negative potential values. The conductivity of the solution was measured employing a Methrom conductivity cell with $k = 0.83$ cm⁻¹. The C_k (effective distance between reference and working electrode) average value is 0.12 ± 0.2 cm (Figure S2). Therefore, in this work, two curves were obtained for each experimental condition: one curve without any ohmic drop correction (raw data) and another with the real time correction by applying the software (RT-IR correction).

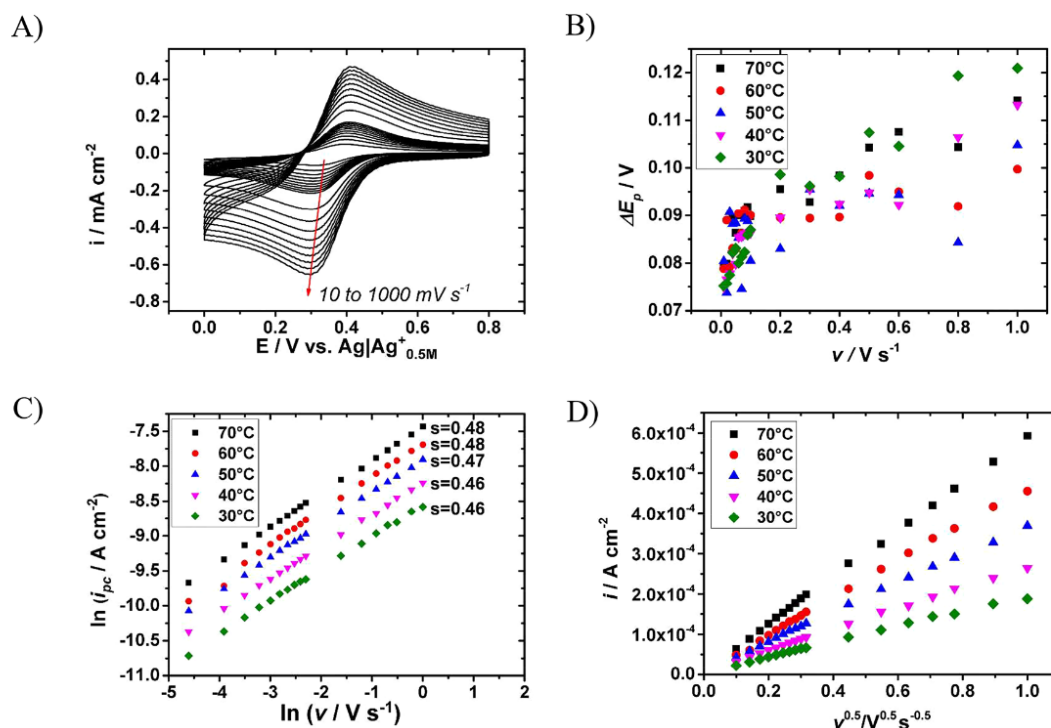


Figure 1. (A) Cyclic voltammograms at scan rates from 10 to 1000 mV s^{-1} at 70 °C, (B) ΔE_p vs ν , (C) $\ln i_{pc}$ vs $\ln \nu$, and (D) i_{pc} vs $\nu^{0.5}$. These data were obtained using glyceline as solvent plus 0.005 M FeCl_3 at 70 °C.

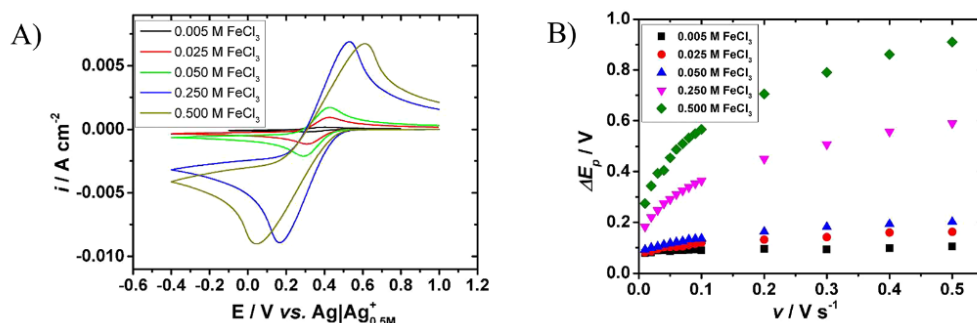


Figure 2. (A) Voltammograms obtained at 70 °C and 50 mV s^{-1} employing glyceline as solvent with different concentrations of FeCl_3 , (B) ΔE_p vs ν for different concentrations of FeCl_3 at 70 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

Nicholson's Method for Voltammetry Analysis of Ferric Chloride in DES. The outer-sphere reaction involving iron complexes such as $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ in aqueous solutions has been broadly studied^{36,37} and reveals a quasi-reversible process, where the k^0 value has been disclosed to be lower than 0.1 cm s^{-1} . In most works that studied this redox pair, several conditions were established to avoid mistakes on the obtained parameters such as high concentration of the supporting electrolyte,³⁸ the use of Luggin capillary for ohmic drop minimization,³⁹ and equipotential surface.⁴⁰ On taking these cares with the experimental procedure, the voltammogram reveals the "duck-shape" with the increase of ΔE_p , I_{pa} , and $|I_{pc}|$ by increasing ν as expected for a quasi-reversible process. However, in DESs, the addition of metallic ions into the solution basically composed by choline as catholyte and chloride as anolyte suggests the formation of $[\text{M}^n\text{Cl}_x]^{n-x}$

soluble complexes, which decreases the concentration of free chloride in solution.

The voltammograms obtained at different scan rates using 0.005 M FeCl_3 in DES are depicted in Figure 1A and displays the typical duck shape in all curves. The cathodic and anodic peaks are related to the one-electron processes given in eq 5. The peak current densities and ΔE_p increase as the scan rate increases as can be clearly seen in Figure 1B. It shows a significant difference of ΔE_p vs ν at 30 °C, which is a consequence of the high viscosity and low conductivity of DES. Although there is distortion of the voltammograms' shape, the plot of $\ln I_p$ vs $\ln \nu$ (Figure 1C) exhibits a linear correlation with slope of ca. 0.5 (from 0.46 to 0.48), which indicates feasibility to use the relationship of diffusion-controlled processes, I_p vs $\nu^{1/2}$ (Figure 1D) for all of the studied temperatures.



Based on the separation of cathodic and anodic peak potentials (ΔE_p), which depicts values higher than $60/n$ mV (ca. 85 mV average) (Figure 1B), is correct to infer that the charge transfer process is not reversible. Nevertheless, other reversibility criteria such as E_p independent of ν and I_{pa}/I_{pc} ratio around 1 must be used to evaluate if the charge transfer process is or is not reversible. The influence of scan rate on the I_{pa}/I_{pc} ratio is shown in Figure S3 and shows mean values around 0.90, and reveals lower values when the scan rate is higher than 100 mV s⁻¹. This behavior should be described as a quasi-reversible charge transfer process and allows estimating the k^0 value by applying Nicholson's method²² using eq 6, where $a = nFv/RT$ and the other terms have the above-mentioned meanings. The diffusion coefficient calculated for the solution with 0.005 M FeCl₃ at 70 °C using eq 2 (with $\alpha = 0.5$) shows a mean value of $(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹. Based on the tabulated values of ψ for the different ΔE_p ,²² the calculated value of heterogeneous rate constant was 0.0017 cm s⁻¹ at 100 mV s⁻¹.

$$\psi = \frac{k^0}{(\pi a D)^{1/2}} \quad (6)$$

The influence of iron chloride concentration on cyclic voltammograms obtained at 70 °C and 100 mV s⁻¹ is displayed in Figure 2, where an increase of ΔE_p as the concentration increases is observed. This behavior suggests a transition from the quasi-reversible to an irreversible process. However, the employed DES solvent (1:2 ChCl:glycerol) has a concentration of choline chloride around 3.6 M and the addition of FeCl₃ in this medium leads to a reaction with free chloride in the solvent, as already mentioned, reducing the supporting electrolyte/electroactive species ratio ($c_{\text{supp}}/c_{\text{es}}$). It may generate migration of electroactive species, and ohmic drop effect due to the resistance of the solution between the tip of the Luggin capillary and the working electrode surface. This effect shifts the anodic and cathodic peak potentials away from each other. The CVs of 0.250 and 0.500 M FeCl₃ suggest that the current is nearly identical, but the cathodic peak current ratios at the same scan rate for both concentrations is around 1.6 (the expected value would be 2.0). The discrepancy between the measured and expected values diminishes as the FeCl₃ concentrations decrease. This discrepancy is attributed to the high iR_u at higher concentrations. Figures 2B and 3 depict better the effect of the iR_u on the ΔE_p and the whole CV and reveals a higher distortion of i_p and E_p . Dickinson et al.³⁸ reported, from theoretical and experimental results, the

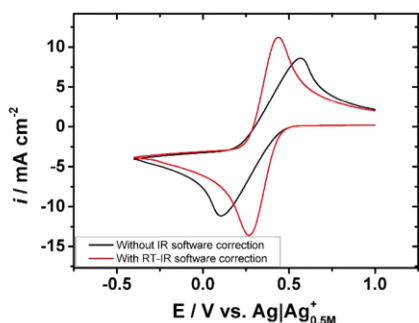


Figure 3. Cyclic voltammograms without and with IR correction: black line, without correction; red line, with real time correction. These CVs were obtained at 70 °C and 100 mV s⁻¹ using glycine solution plus 0.5 M FeCl₃.

influence of the concentration of supporting electrolyte on the electrode process of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ species for a macroelectrode. The results revealed that, for $c_{\text{supp}}/c_{\text{es}} < 100$, a severe distortion of the cyclic voltammograms is observed in terms of the expected ΔE_p value.

In this work, the scan rate effect in the different iron chloride concentrations is observed in Figure S4 (Supporting Information) and reveals a high increase of ΔE_p as the scan rate increases. ΔE_p values are strongly affected mainly for $[\text{FeCl}_3] \geq 0.250$ M and scan rates higher than 500 mV s⁻¹, where the I_{pc} is almost suppressed.

The E_p displacement, in fact, can disrupt the determination of the kinetic parameters due to the use of ΔE_p for k^{022} and α^{41} calculations. The diffusion coefficients are also affected by the peak potential shift; however, the peak current density is the main parameter to calculate D . Table 1 shows the calculated values of D and ΔE_p for the different iron chloride concentrations and temperatures under the proposed experimental conditions. To avoid the E_p displacement caused by ohmic drop, RT-IR correction made by software was also applied to compare the obtained parameters, Table 1. At low concentration (0.005 M) FeCl₃ the diffusion coefficient is not highly affected, while as the concentration increases, D values also increase when the IR correction is applied. In spite of the higher values of D employing IR correction at 30 °C, D values decrease as the concentration of iron chloride increases, which is one more indication of the ohmic drop caused by the decrease of free chloride in solution.

The cyclic voltammograms with and without ohmic correction are shown in Figure 3 for the solution with 0.5 M FeCl₃ at 70 °C. It is seen as an impressive distortion on the curves without IR correction, which clearly affects the peak current density (i_p) and E_p potential. This correction can be easily employed by programming the software; however, this kind of IR compensation can be done only directly on measurement, which makes necessary a software/potentiostat that provides the IR compensation tool.

The heterogeneous rate constant (k^0) calculated for the IR corrected cyclic voltammograms is revealed to be 0.0018 cm s⁻¹, slightly higher when compared with uncorrected voltammograms, while D is shown to be $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹. It displays that, at low FeCl₃ concentration (lower than 0.050 M), k^0 and D can be determined with accuracy without the use of IR correction. Therefore, the increase of FeCl₃ concentration causes a virtual ohmic drop which disrupts the determination of such parameters. The utilization of microelectrode could be one simple way to avoid the ohmic drop on the determination of D ; nevertheless, it has also a distortive behavior⁴² that can cause error on the k^0 value. Bahadori et al.^{19,43} described the behavior of ferrocene in several DESs using platinum microelectrode ($\phi = 20$ μm) and GC macroelectrode ($\phi = 3$ mm) and showed values around 2×10^{-4} cm s⁻¹, which are at least 10 times lower than those calculated in nonaqueous⁴⁴ and ILs⁴⁵⁻⁴⁸ solvents. These lower k^0 values are probably due to the high viscosity of the solvent that has limited conductivity (Figures S5 and S6), distorting the voltammograms for which no ohmic correction was mentioned. The diffusivity of $[\text{FeCl}_4]^-$ complex in reline (1:2 choline chloride:urea) DES was also studied by Xu et al.³⁰ who found a separation between anodic and cathodic peak potentials of 483 mV and $D = 2.91 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹ at 50 mV s⁻¹ for 1 M FeCl₃. In their work³⁰ the parameters were obtained without any ohmic drop correction and in solution with viscosity and

Table 1. Cyclic Voltammetric Data and Diffusion Coefficient Calculated Using Nicholson's Approach for Raw and Real Time Ohmic Drop Corrected (RT-IR) Voltammograms and Kinetics Parameters Obtained Using a Semi-integrated Approach for Raw and Seveant IR Correction Method Semi-integrated Curves

[FeCl ₃]/ (mol L ⁻¹)	temp/°C	$\Delta E_p/V$ (at 100 mV s ⁻¹)		$\Delta E_p/V$ (at 100 mV s ⁻¹)		$D/cm^2 s^{-1}$		$k^0/(cm s^{-1})$	α
		raw data	eq 2	RT-IR corrected	eq 2	eq 4	eq 4 (with IR correction)		
0.005	70	0.089	3.5×10^{-7}	0.083	3.4×10^{-7}	4.3×10^{-7}	4.4×10^{-7}		
	60	0.090	2.1×10^{-7}	0.083	2.1×10^{-7}	3.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}		
	50	0.081	1.3×10^{-7}	0.072	1.4×10^{-7}	1.8×10^{-7}	1.9×10^{-7}		
	40	0.086	6.3×10^{-8}	0.079	6.4×10^{-8}	9.9×10^{-8}	9.9×10^{-8}		
	30	0.087	3.2×10^{-8}	0.076	3.4×10^{-8}	4.4×10^{-8}	5.2×10^{-8}		
0.025	70	0.120	4.5×10^{-7}	0.085	5.3×10^{-7}	4.4×10^{-7}	4.4×10^{-7}	9.2×10^{-4}	0.71
	60	0.119	2.8×10^{-7}	0.081	3.5×10^{-7}	2.8×10^{-7}	3.0×10^{-7}	7.4×10^{-4}	0.68
	50	0.125	1.5×10^{-7}	0.082	2.0×10^{-7}	1.8×10^{-7}	1.8×10^{-7}	5.8×10^{-4}	0.62
	40	0.131	8.6×10^{-8}	0.082	1.3×10^{-7}	1.1×10^{-7}	1.1×10^{-7}	3.7×10^{-4}	0.60
	30	0.142	3.6×10^{-8}	0.083	5.2×10^{-8}	5.8×10^{-8}	5.8×10^{-8}	2.0×10^{-4}	0.62
0.050	70	0.170	2.8×10^{-7}	0.085	4.4×10^{-7}	3.6×10^{-7}	3.6×10^{-7}	5.2×10^{-4}	0.63
	60	0.179	1.9×10^{-7}	0.094	2.9×10^{-7}	2.2×10^{-7}	2.5×10^{-7}	3.8×10^{-4}	0.59
	50	0.162	1.6×10^{-7}	0.090	1.7×10^{-7}	1.6×10^{-7}	1.6×10^{-7}	3.1×10^{-4}	0.62
	40	0.159	6.7×10^{-8}	0.086	8.9×10^{-8}	8.8×10^{-8}	8.8×10^{-8}	1.7×10^{-4}	0.62
	30	0.177	2.7×10^{-8}	0.094	4.1×10^{-8}	4.2×10^{-8}	4.5×10^{-8}	8.9×10^{-5}	0.64
0.250	70	0.363	1.5×10^{-7}	0.142	2.8×10^{-7}	3.5×10^{-7}	3.5×10^{-7}	4.3×10^{-4}	0.70
	60	0.378	1.0×10^{-7}	0.149	1.8×10^{-7}	2.3×10^{-7}	2.4×10^{-7}	3.2×10^{-4}	0.71
	50	0.400	5.9×10^{-8}	0.154	1.0×10^{-7}	1.5×10^{-7}	1.5×10^{-7}	2.3×10^{-4}	0.60 ^a
	40	0.433	2.8×10^{-8}	0.159	5.1×10^{-8}	8.1×10^{-8}	8.3×10^{-8}	1.6×10^{-4}	0.66
	30	0.488	1.1×10^{-8}	0.191	1.9×10^{-8}	3.9×10^{-8}	3.8×10^{-8}	1.0×10^{-4}	0.66
0.500	70	0.566	1.0×10^{-7}	0.201	2.0×10^{-7}	3.2×10^{-7}	3.2×10^{-7}	2.7×10^{-4}	0.73
	60	0.524	7.1×10^{-8}	0.196	1.3×10^{-7}	2.1×10^{-7}	2.2×10^{-7}	2.1×10^{-4}	0.71
	50	0.560	3.4×10^{-8}	0.199	6.2×10^{-8}	1.2×10^{-7}	1.2×10^{-7}	1.5×10^{-4}	0.68
	40	0.698	1.9×10^{-8}	0.223	3.0×10^{-8}	7.1×10^{-8}	7.2×10^{-8}	1.2×10^{-4}	0.71
	30	0.778	7.7×10^{-9}	0.270	1.1×10^{-8}	3.2×10^{-8}	3.2×10^{-8}	8.9×10^{-5}	0.70

^a k^0 and α were only obtained for the IR corrected semi-integrated curves.

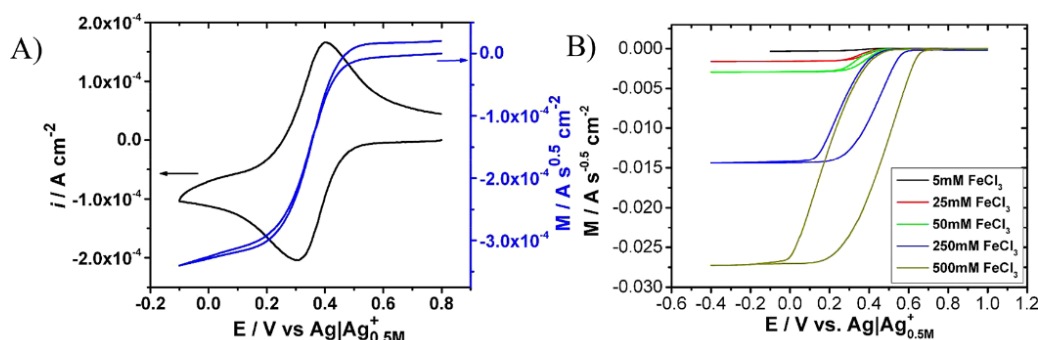


Figure 4. (A) Cyclic voltammogram and their semi-integrated form for glycine plus 0.005 M FeCl₃ at 70 °C and 50 mV s⁻¹. (B) Semi-integrated curves in different concentrations of FeCl₃.

conductivity of 33.1 cP and 4.5 mS cm⁻¹, respectively. The viscosity values obtained by Xu et al.³⁰ are at least 10 times lower than those obtained in our work for glycine at the same temperature. The diffusion coefficient D obtained in literature³⁰ was almost the same as that in glycine (3×10^{-8} cm² s⁻¹ in 0.5 M FeCl₃ at 30 °C with $\eta = 460$ cP). The D value obtained by Xu et al. is unexpectedly lower than the one predicted by Stokes–Einstein relationship, which can be due to the non-ohmic correction in reline medium that leads to a decrease of the real I_p value and an enhancement in ΔE_p . Another fact that could be mentioned is the disparity on the viscosity values

obtained by Xu et al.³⁰ and Böck and Wulf⁴⁹ in similar solutions' compositions and conditions, which reveals that, most likely, an incorrect value was obtained by Xu et al. Therefore, the discrepancies mentioned above are indicative that ohmic drop must be corrected before the calculation of D in DESs.

Semi-integrative Method for Voltammetry Analysis of Ferric Chloride in DES. A simple way to study solutions with high resistance is by employing semi-integrative voltammetry, which makes possible the determination of D without knowing the mechanism, and the ohmic drop correction is unneces-

sary.^{25,26} The conventional and semi-integrated curves are illustrated in Figure 4A and shows that direct and reverse semi-integrated curves do not superimpose each other, which is an indication of a quasi-reversible process.^{35,50} The hysteretic behavior is more pronounced as the concentration of iron(III) ions increases (Figure 4B), due to the low kinetics and higher ohmic drop effect. Table 1 shows the values of D calculated using semi-integrated curves employing eq 4, where to obtain D values only the determination of M_L plateau is required. The obtained D values are similar using semi-integrative approach with and without IR correction (Table 1), which depicts the feasibility of semi-integrative analysis for modest conductivity solutions. Comparing the values obtained by classical approach (Nicholson's method, Table 1) with the semi-integrative approach (Table 1), higher D values were obtained using the second one, which is an indication that α has significant influence on this determination, and indeed, an unconventional mechanism may be involved. The increase of FeCl_3 concentration decreases D values and might be associated with the increase of the solution viscosity that is in satisfactory agreement with the results obtained by Böck and Wulf⁴⁹ for reline solvent, where the increase of FeCl_3 concentration increased the solvent viscosity.

Furthermore, the semi-integrative voltammetry permits obtaining k^0 and α employing Saveant's method for quasi-reversible charge transfer process.³⁵ Nevertheless, for determining such parameters ohmic drop correction is needed^{29,35} since the slope between the plateaus slightly changes caused by IR effect (Figure S7). VandenBorn and Evans²⁹ demonstrated the determination of kinetics parameters using semi-integrated voltammograms and depicted the ohmic drop correction suggested by Saveant,³⁵ where the potential E should be substituted by E' (with $E' = E + iR_u$). This correction is simple to perform and is revealed as being notably good for semi-integrated voltammograms due to the direct relationship of semi-integral with reactant surface concentration.⁵¹ The calculated values of k^0 and α using the eq 7 are seen in Table 1 and depict higher values of k^0 for concentrations < 0.250 M FeCl_3 at 70 °C, while for 0.5 M a decrease of k^0 is observed most likely owing to the higher viscosity of the medium at this concentration. The parameters were not obtained for 0.005 M FeCl_3 due to the poor baseline at M_L , which disrupts the treatment using eq 7.

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{k^0}{D^{0.5}} \right] + \frac{RT}{\alpha nF} \left[\frac{M_L - M(t) - M(t) e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}}{i(t)} \right] \quad (7)$$

Another benefit of the post ohmic correction is the possibility of working with raw voltammograms, differently from the real time software corrections. Figure 5 shows the semi-integrated curves with and without the real time IR correction and Saveant's correction and confirms the behavior described above. The effect of concentration on D is a drawback for analytical quantification since different concentrations will promote changes in viscosity; thereby the determined concentration will be affected too. Although the concentration effect may cause misleading quantifications, the studied solution depicts a good linear relationship (Figure 6) with $R^2 \approx 0.9992$ in the range from 5 to 500 mM. Comparing with the linearity of cathodic current density peak obtained by conventional cyclic voltammetry is possible to ensure that semi-integrative voltammetry has advantages for analytical purposes,

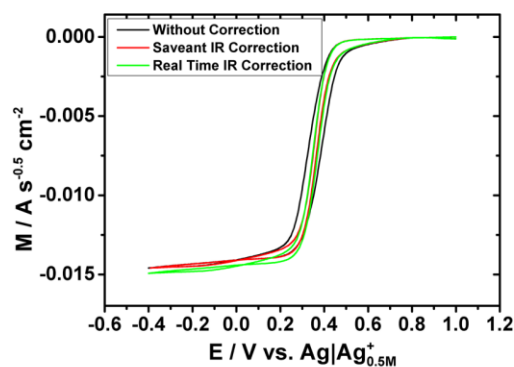


Figure 5. Semi-integrated voltammograms without and with the IR correction: black line, without correction; red line, with real time correction; green line, with Saveant's correction method.

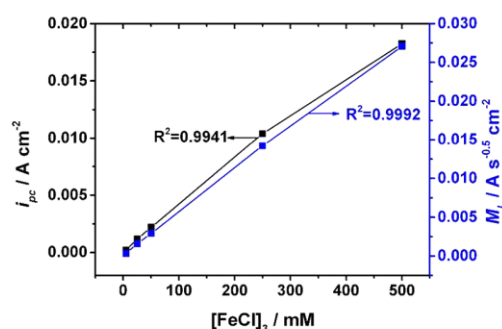


Figure 6. i_p and M_L vs FeCl_3 concentration for cyclic voltammograms and semi-integration obtained at 50 mV s^{-1} and 70 °C.

which are indicated by the higher linearity of the mentioned method. The values of D obtained using semi-integrative approach were $(4.53 \pm 0.07) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for FeCl_3 0.005 M at 70 °C. By a brief comparison the semi-integrative method reveals higher values of D than from the Nicholson method and, moreover, a lower standard deviation.

It is important to note that using the semi-integrative method for determining the k^0 value, the ohmic correction done in real time via software results in variation on the time acquisition, which could distort the semi-integrative curve obtained by the de Levie macro.³⁴

The reasons for using the semi-integrative (or convolution) method for analyzing, for instance, cyclic voltammograms can be summarized as follows: the rate of an electrochemical process can directly be obtained by measuring the current flowing to the electrochemical cell, while the determination of the rate constants requires one to know the surface concentration at the site of the electrochemical reaction, which is possible to assess using the semi-integrative or convolution method.⁵²

Nicholson's method has been widely used in many works for determination of D and k^0 and is a classical approach to obtain these parameters. However, for employing the classical approach, many aspects related to the experimental procedures and data management need to be taken into account. Thus, the ohmic drop, capacitive current, and convection and migration processes should be minimized or removed to have a better determination of D and k^0 . Also, the semi-integrative approach dismisses the necessity of some of these corrections, e.g., the ohmic drop correction for D determination, as showed above,

which becomes a much easier procedure in some experimental setups. The semi-integrative approach on electrochemical studies in ionic liquids has been poorly explored in the literature,^{25,26,53} and for DESs no studies, as far as we know, have been reported so far.

CONCLUSIONS

The use of semi-integrative voltammetry has been successfully demonstrated to electrochemically study the glyceline-FeCl₃ system. By using this method, some kinetic parameters such as the diffusion coefficient (*D*) and heterogeneous constant rate (*k*⁰) have been determined. By comparing the classical Nicholson and semi-integrative methods, the obtained *D* values are 2.8×10^{-8} and 4.2×10^{-8} cm² s⁻¹, respectively, for a glyceline solution at 30 °C containing 0.05 M FeCl₃, indicating an underestimation of *D* by employing the Nicholson equations. The heterogeneous constant rate (*k*⁰) reveals a decrease as the temperature decreases, as expected. The increase of FeCl₃ concentration on solution decreases *k*⁰ and agrees with the viscosity increase as the concentration of FeCl₃ increases. Semi-integrative voltammetry has been shown to be an efficient tool to study simple electrochemical systems in DESs.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01453.

Additional cyclic and semi-integrative voltammograms and plots of conductivity and viscosity dependence with temperature (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: benedetti@iq.unesp.br. Tel.: +55 16 3301-9641.

ORCID

Alan M. Perdizio Sakita: 0000-0001-6992-9334

Rodrigo Della Noce: 0000-0002-2316-2323

Assis V. Benedetti: 0000-0002-0243-6639

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support and scholarships provided by Brazilian funding agencies CNPq (AMPS Proc. No. 141257/2014-8). RDN acknowledges FCT for financial support under Project PEst-OE/QUI/UI0100/2013.

REFERENCES

- Abbott, A. P.; Capper, G.; McKenzie, K. J.; Ryder, K. S. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 288–294.
- Sebastião, P.; Vallés, E.; Gómez, E. *Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 149–158.
- Pollet, B. G.; Hihn, J. Y.; Mason, T. J. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4248–4256.
- Cojocar, P.; Magagnin, L.; Gomez, E.; Vallés, E. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 3597–3600.
- Wei, L.; Fan, Y. J.; Wang, H. H.; Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Electrochim. Acta* **2012**, *76*, 468–474.
- Wei, L.; Fan, Y. J.; Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Zhao, X. Q.; Mao, B. W.; Sun, S. G. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2040–2044.
- Sakita, A. M. P.; Della Noce, R.; Fugivara, C. S.; Benedetti, A. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 25048–25057.
- Abbott, A. P.; Frisch, G.; Hartley, J.; Karim, W. O.; Ryder, K. S. *Prog. Nat. Sci.* **2015**, *25*, 595–602.
- Chakrabarti, M. H.; Manan, N. S. A.; Brandon, N. P.; Maher, R. C.; Mjalli, F. S.; AlNashef, I. M.; Hajimolana, S. A.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A.; Nir, D. *Chem. Eng. J.* **2015**, *274*, 213–223.
- Abdelkader, A. M.; Patten, H. V.; Li, Z.; Chen, Y.; Kinloch, I. A. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11386–11392.
- Abbott, A. P.; Ahmed, E. L.; Harris, R. C.; Ryder, K. S. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4156–4161.
- Zaidi, W.; Boisset, A.; Jacquemin, J.; Timperman, L.; Anouti, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4033–4042.
- Jhong, H. R.; Wong, D. S. H.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y.; Wei, T. C. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 209–211.
- Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060–11082.
- Mondal, D.; Sharma, M.; Mukesh, C.; Gupta, V.; Prasad, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9606.
- Duan, L.; Dou, L.-L.; Guo, L.; Li, P.; Liu, E.-H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2405–2411.
- Zhao, H. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 19–25.
- Bahadori, L.; Manan, N. S. A.; Chakrabarti, M. H.; Hashim, M. A.; Mjalli, F. S.; AlNashef, I. M.; Hussain, M. A.; Low, C. T. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1707–1714.
- Bahadori, L.; Chakrabarti, M. H.; Manan, N. S. A.; Hashim, M. A.; Mjalli, F. S.; AlNashef, I. M.; Brandon, N. *PLoS One* **2015**, *10*, e0144235.
- Chakrabarti, M. M.; Brandon, N. N.; Hashim, M. M.; Mjalli, F. F.; AlNashef, I. L.; Bahadori, L.; Manan, N. S. A.; Hussain, M. A.; Yufit, V. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 9652–9676.
- Chakrabarti, M. H.; Brandon, N. P.; Mjalli, F. S.; Bahadori, L.; Al Nashef, I. M.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A.; Low, C. T. *J. Yufit, V. J. Solution Chem.* **2013**, *42*, 2329–2341.
- Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355.
- Wipf, D. O. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1871–1876.
- Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- Bentley, C. L.; Bond, A. M.; Hollenkamp, A. F.; Mahon, P. J.; Zhang, J. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2239–2245.
- Bentley, C. L.; Bond, A. M.; Hollenkamp, A. F.; Mahon, P. J.; Zhang, J. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2073–2081.
- Grenness, M.; Oldham, K. B. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 1121–1129.
- Oldham, K. B. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 196–198.
- VandenBorn, H. W.; Evans, D. H. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 643–646.
- Xu, Q.; Zhao, T. S.; Wei, L.; Zhang, C.; Zhou, X. L. *Electrochim. Acta* **2015**, *154*, 462–467.
- Lloyd, D.; Vainikka, T.; Ronkainen, M.; Kontturi, K. *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 843–851.
- Lloyd, D.; Vainikka, T.; Murtomäki, L.; Kontturi, K.; Ahlberg, E. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4942–4948.
- de Levie, R. *How to Use Excel in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2001.
- de Levie, R. <http://www.bowdoin.edu/~rdelevie/>.
- Imbeaux, J. C.; Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *44*, 169–187.
- Noel, M.; Anantharaman, P. N. *Analyst* **1985**, *110*, 1095.
- Peter, L. M.; Dürr, W.; Bindra, P.; Gerischer, H. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1976**, *71*, 31–50.
- Dickinson, E. J. F.; Limon-Petersen, J. G.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11157–11171.
- Bott, A. W. *Cur. Sep.* **1995**, *14*, 64–68.
- Myland, J. C.; Oldham, K. B. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3972–3980.
- Guidelli, R.; Compton, R. G.; Feliu, J. M.; Gileadi, E.; Lipkowsky, J.; Schmickler, W.; Trasatti, S. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 245–258.
- Bond, A. M.; Lay, P. A. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *199*, 285–295.

- (43) Bahadori, L.; Abdul Manan, N. S.; Chakrabarti, M. H.; Hashim, M. A.; Mjalli, F. S.; AlNashef, I. M.; Hussain, M. A.; Low, C. T. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1707–1714.
- (44) Zara, A. J.; Machado, S. S.; Bulhões, L. O. S.; Benedetti, A. V.; Rabockai, T. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *221*, 165–174.
- (45) Barrado, E.; Couto, R. A. S.; Quinaz, M. B.; Lima, J. L. F. C.; Castrillejo, Y. J. *Electroanal. Chem.* **2014**, *720–721*, 139–146.
- (46) Taylor, A. W.; Qiu, F.; Hu, J.; Licence, P.; Walsh, D. a. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13292–13299.
- (47) Fietkau, N.; Clegg, A. D.; Evans, R. G.; Villagrán, C.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1041–1045.
- (48) Kim, D. Y.; Yang, J. C.; Kim, H. W.; Swain, G. M. *Electrochim. Acta* **2013**, *94*, 49–56.
- (49) Böck, R.; Wulf, S.-E. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2009**, *87*, 28–32.
- (50) Oldham, K. B.; Myland, J. C. J. *Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 3691–3693.
- (51) Whitson, P. E.; VandenBorn, H. W.; Evans, D. H. *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1298–1306.
- (52) Harman, A. R.; Baranski, A. S. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1036–1046.
- (53) Cabral, D. M.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R. *Electrochim. Acta* **2016**, *220*, 347–353.

Supporting Information

Semi-integrative voltammetry as an efficient tool to study simple electrochemical systems in deep eutectic solvents.

Alan M. P. Sakita^a, Rodrigo Della Noce^b, Cecílio S. Fugivara^a, and Assis V. Benedetti*^a

^aInstituto de Química, UNESP-Universidade Estadual Paulista, 14800-900 Araraquara, Brazil.

^bCentro de Química Estrutural-CQE, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal.

Contents:

Additional cyclic voltamograms and semi-integrated voltammograms, conductivity and viscosity dependence with temperature.

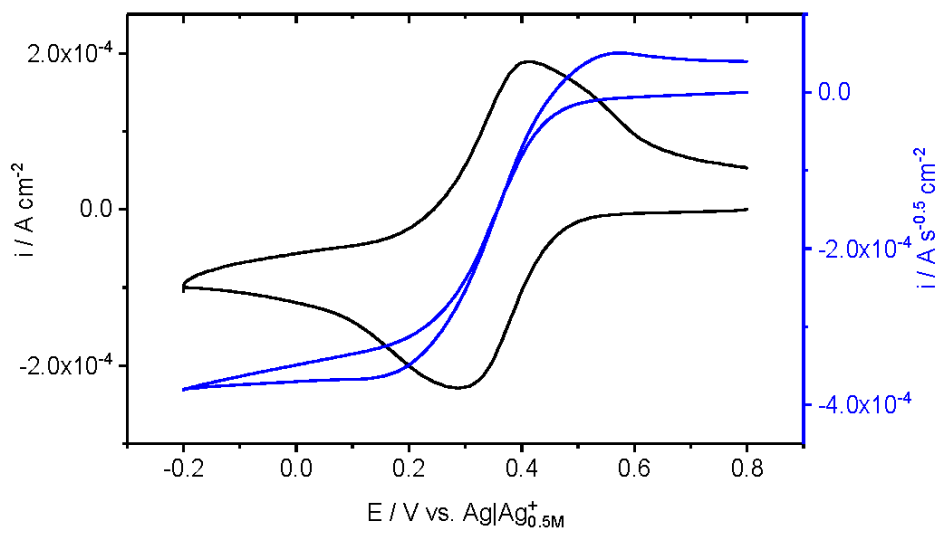


Figure S1. Cyclic voltammogram and their semi-integrated form for glyceline plus 0.005 M FeCl_3 at 70°C and 100mV s^{-1} , using a higher potential window than that in Figure 4.

The C_k was calculated according to the equation

$R_u \cdot A = C_k / \kappa$, where A the area of the glassy carbon electrode in cm^2 and κ the conductivity of the solution in $\Omega \text{ cm}^{-1}$ and C_k is interpretable as the effective distance between the reference and working electrodes. The C_k average value was $0.12 \pm 0.05 \text{ cm}^1$, which is near the appropriate C_k value for corrosion process in low/moderated conductivity medium. ASTM STP2528S¹

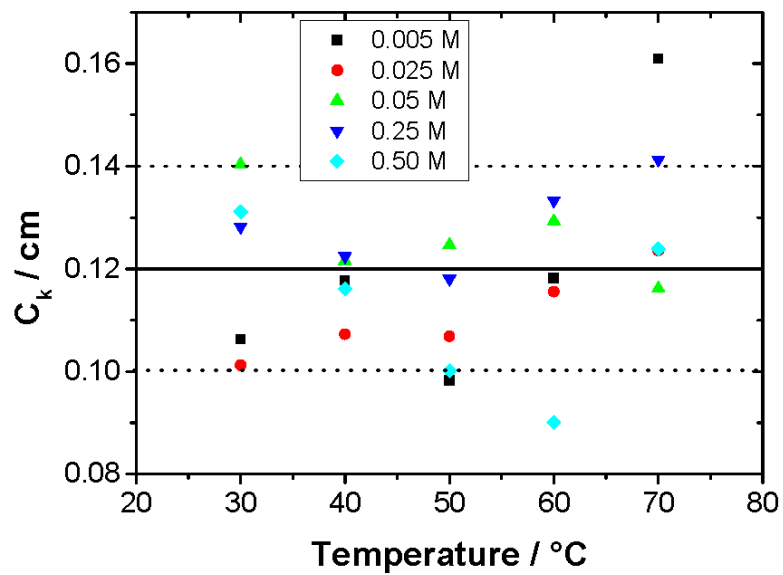


Figure S2. C_k values vs. Temperature in different concentrations of FeCl_3 .

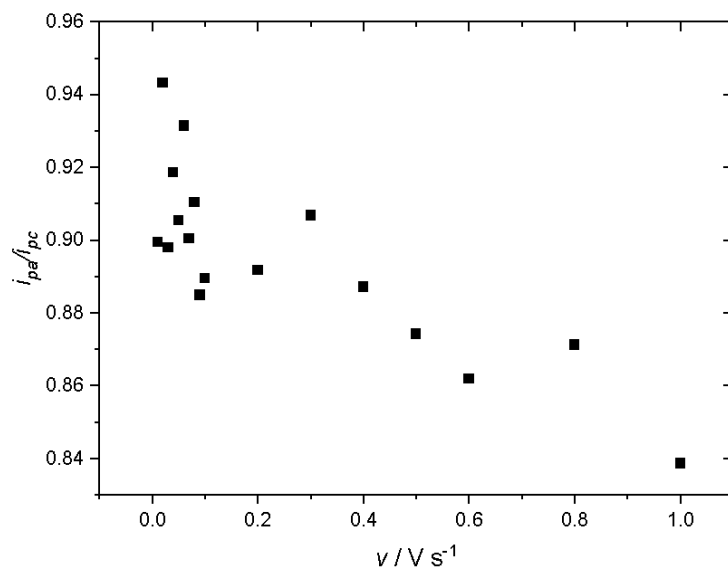
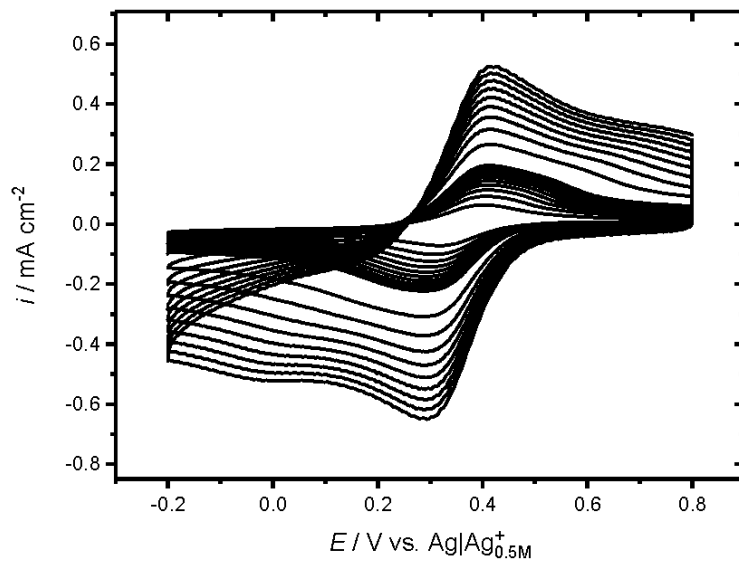
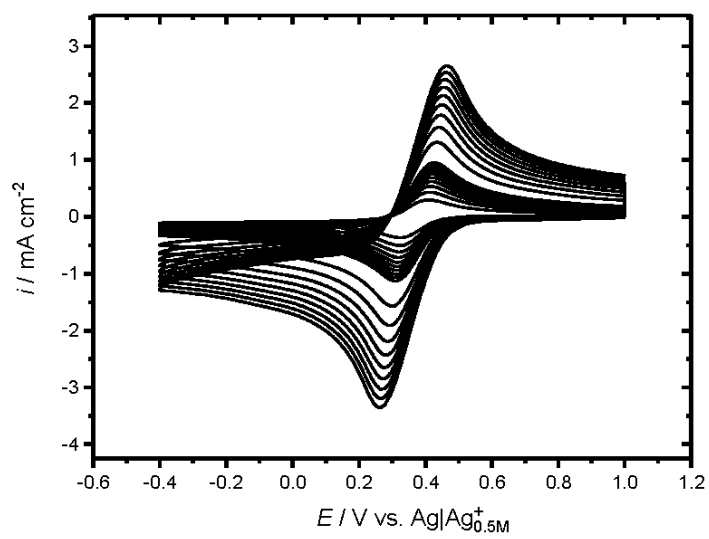


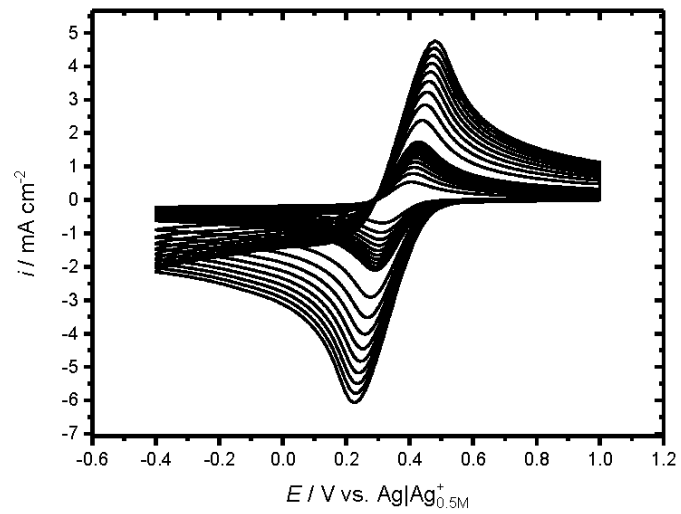
Figure S3. i_{pa}/i_{pc} vs. v for glycine plus 0.005 M $FeCl_3$ at 70°C.



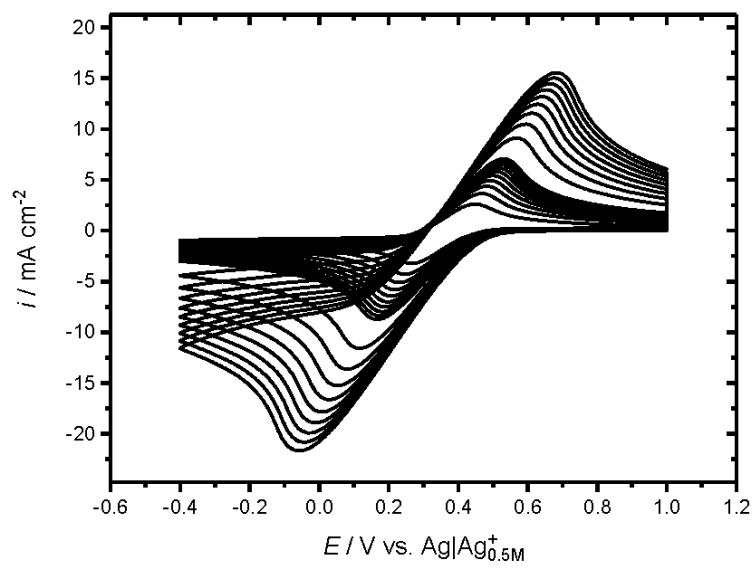
A)



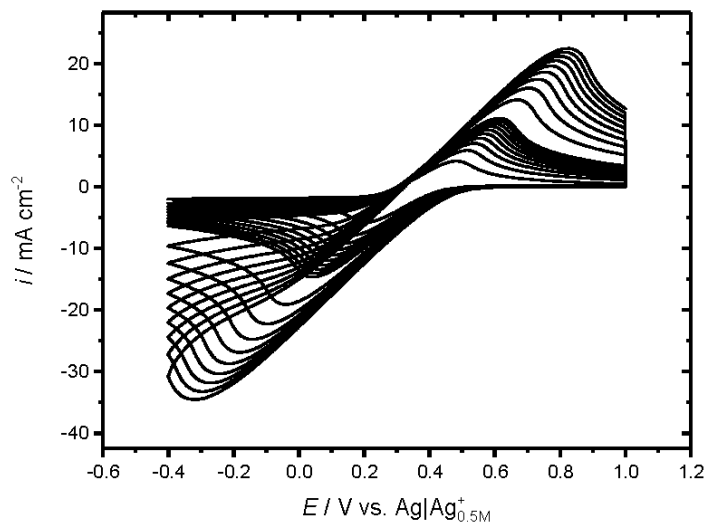
B)



C)



D)



E)

Figure S4. Cyclic voltammograms at scan rates from 10 to 1000 mV s^{-1} at 70°C containing A) 0.005, B) 0.025, C) 0.050, D) 0.250 and E) 0.500 M of FeCl_3 .

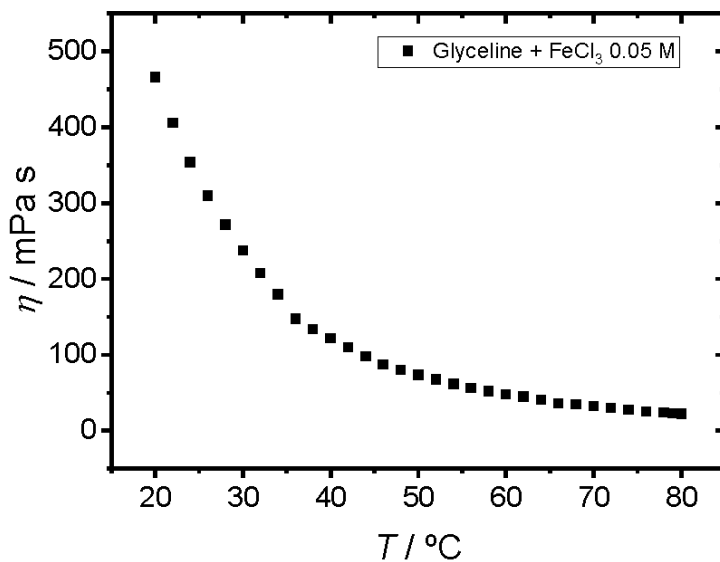


Figure S5. Viscosity dependence of temperature in glyceline + 0.05M FeCl_3 .

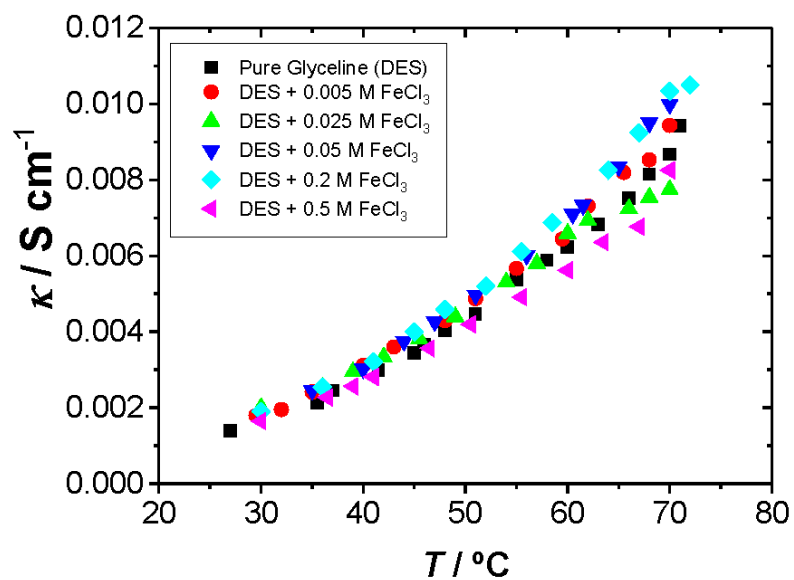


Figure S6. Conductivity dependence of temperature in glyceline at different concentrations of FeCl_3 .

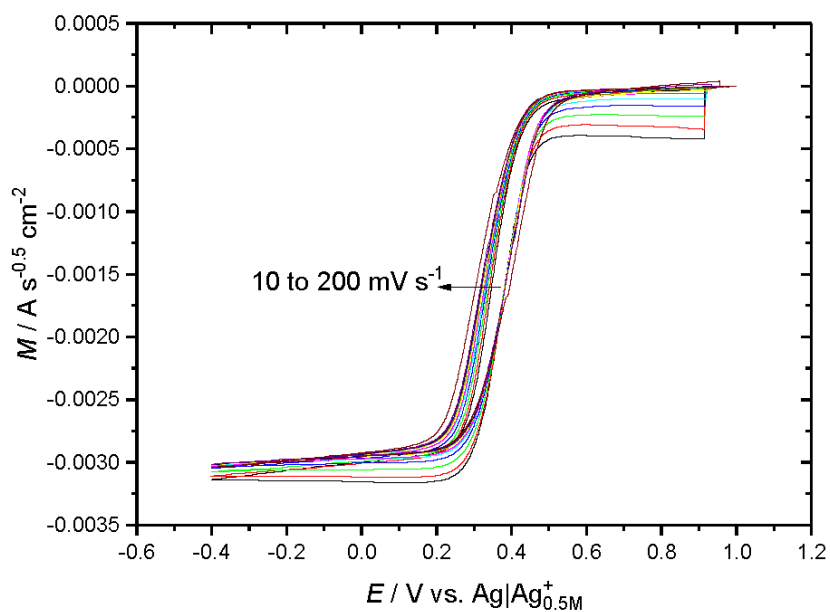


Figure S7. Semi-integrated voltammograms at scan rates from 10 to 200 $mV s^{-1}$. Solution: glycine plus 0.05 M $FeCl_3$ at 70°C.

References

- (1) Ehrhardt, W. C., In *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests*, ASTM STP 1056, Scribner, L. L.; Taylor, S. R., Eds.; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1990, pp. 27-58.

CAPÍTULO II:
**Eletrodeposição de cobalto em solventes eutéticos profundos baseados
em glicerol:cloreto de colina**

As páginas de 69 a 83 foram suprimidas para publicação neste repositório devido a direitos autorais. O conteúdo do capítulo I pode ser encontrado em:

SAKITA, A.M.P; DELLA NOCE,R.; et al. On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p.25048-25057, 2016. doi: 10.1039/C6CP04068C

CAPÍTULO III:
Aplicações de cobalto eletrodepositado em meio de gliceline

As páginas de 85 a 99 foram suprimidas para publicação neste repositório devido a direitos autorais.

O conteúdo do capítulo III pode ser encontrado em:

SAKITA, A.M.P; DELLA NOCE,R.; et al. One-Step Electrodeposition of Nanosized Cobalt Oxy/
Hydroxide Composites Obtained from Deep Eutectic Solvent as Multifunctional Catalysts. **Journal of
The Electrochemical Society**, v. 165, p.D266-D272, 2018.

doi: 10.1149/2.0261807jes

CAPÍTULO IV:
Hidróxidos mistos de Co-Fe obtidos por eletrodeposição e sua atividade catalítica para reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full Length Article

Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction

Alan M.P. Sakita^{a,b}, Rodrigo Della Noce^c, Elisa Vallés^{b,d}, Assis V. Benedetti^{a,*}^a Instituto de Química, UNESP-Universidade Estadual Paulista, 14800-900 Araraquara, Brazil^b Ge-CPN (Thin Films and Nanostructures Electrodeposition Group), Dpt. Ciència de Materials i Química Física, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain^c Centro de Química Estrutural-CQE, Departament of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal^d Institute of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 August 2017

Received in revised form 16 October 2017

Accepted 6 November 2017

Available online 8 November 2017

Keywords:

Ultra-fast electrodeposition

CoFe alloy

CoFe-layered double hydroxide

Oxygen evolution reaction

Water splitting

ABSTRACT

A novel, ultra-fast, and one-step method for obtaining an effective catalyst for oxygen evolution reaction is proposed. The procedure consists in direct electrodeposition, in a free-nitrate bath, of CoFe alloy films covered with layered double hydroxides (LDH), by potentiostatic mode, in continuous or pulsed regime. The catalyst is directly formed on glassy carbon substrates. The best-prepared catalyst material reveals a mixed morphology with granular and dendritic CoFe alloy covered with a sponge of CoFe-LDH containing a Cl interlayer. An overpotential of $\eta_{10} \text{ mA} = 286 \text{ mV}$, with a Tafel slope of 48 mV dec^{-1} , is obtained for the OER which displays the enhanced properties of the catalyst. These improved results demonstrate the competitiveness and efficacy of our proposal for the production of OER catalysts.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water electrolysis reaction ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$), also called water splitting (WS), has attracted a great interest in last years mainly because it can be used for large-scale energy storage by using renewable energy sources [1,2]. However, one of the reactions involved in WS, the oxygen evolution reaction (OER), shows a low kinetics attributed to a four-electron multi-step reaction ($4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$, in alkaline medium) [3]. The OER can be enhanced by using catalysts that not only accelerate the reaction, but also decrease its overpotential. Oxides of noble metals such as IrO_2 and RuO_2 have shown good performance as electrocatalysts for water oxidation, inducing low overpotential and fast kinetics, which are attributed to the different oxidation states of Iridium and Ruthenium oxides and to the exchange between the different oxidation states during the reaction [4]. Nevertheless the high cost of the precursor metallic salts to prepare these catalysts, their low abundance, and the difficult extraction and manufacture of these metals are some drawbacks that limit their use for OER.

Therefore, much effort has been done to lower the production colour costs of OER catalysts, especially for obtaining (oxy)hydroxides and layered double hydroxides (LDHs) of earth-abundance and cost-effective transition metals [5]. The catalytic properties of these earth-abundant metal oxides/hydroxides are related to their ability to exchange oxidation states, e.g. Ir and Ru oxides, which make them potential materials for WS applications [6,7].

Among the preparation methods of oxides/hydroxides of transition metals with enhanced electrochemical properties for OER, the solvothermal [2,8] and hydrothermal [9,10] synthesis have shown to be reasonable methods for the preparation of catalysts with low overpotential for the WS reaction. Their high cost of production due to the time-consuming of synthesis and the need of using high temperature and pressure are obstacles that hinder their widespread utilization, however. Additionally, their large-scale production implies a solvent separation step, which requires the utilization of centrifuges and filtering systems that makes the process costly.

Electrodeposition may be used for the preparation of (oxy)hydroxides of transition metals directly over the substrate due to its benefits such as low cost and no need of binders [11,12]. Typically, researchers have tested this possibility by electrodepositing the metal (oxy)hydroxides using nitrate-containing

* Corresponding author.

E-mail addresses: benedetti@iq.unesp.br, avbenedetti@gmail.com (A.V. Benedetti).

medium because the cathodically induced nitrate reduction ($\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 10\text{OH}^-$) produces significant amount of OH^- ions that react with metal ions to form hydroxides on the substrate surface [12,13]. In this work, we propose a novel, facile, fast, nitrate-free, and one-step synthesis to directly obtain CoFe thin films covered by layered double hydroxides (CoFe//LDH) with enhanced catalytic electrochemical properties for water splitting. Moreover, catalysts obtained by means of pulse electrodeposition are optimized and compared with those obtained by continuous potential application.

2. Experimental section

2.1. Deposition solution

The deposition solution was prepared by dissolving the metal chloride salts ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich 99.0% and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Panreac Analytical Grade) in Milli-Q quality water to reach 0.1 M of each metallic salt, and 0.5 M KCl as supporting electrolyte. Oxygen was removed from the solution using argon during 20 min to avoid the Fe^{2+} ion oxidation. The solution pH was about 2.5–3, and did not change by the addition of dilute acids or bases.

2.2. Electrodeposition process

The deposition of CoFe//LDH was performed on glassy carbon (GC) electrodes with geometric area of 0.071 cm^2 , using potentiostatic method. GC electrode was polished to mirror-like finishing with alumina slurry of $0.3 \mu\text{m}$. The potentials were applied for 5 s for all the deposited materials. Other tests were performed by applying potentials from 1 to 60 s but the optimum condition in terms of catalytic activity was obtained for the deposits prepared at 5 s, both in continuous and in pulse regimes. The pulsed deposition was performed with equal t_{on} and t_{off} , with a total time of $t_{\text{on}} = 5 \text{ s}$. The scheme 1 (Supplementary material) shows the described process for pulsed deposition. For the electrodeposition process, $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{3\text{M}}$ reference electrode was used while the counter electrode was a Ti/Rh spiral. All the potentials of the deposition process are referred to this reference electrode.

2.3. Electrochemical studies

The electrochemical studies were performed using a microcomputer-controlled potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT30 and GPES software. For the water splitting experiments, the reference electrode was a reversible hydrogen electrode (RHE) and a Ti/Rh wire was employed as counter electrode. The water splitting experiments were carried out using a 1 M NaOH solution and the polarization curves were obtained at 5 mV s^{-1} . The voltammetric curves showed in this work have no IR correction.

2.4. Surface characterization

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) experiments were conducted in a PHI 5500 Multitechnique System (from Physical Electronics) with a monochromatic X-ray source.

X ray diffraction (XRD) experiments were registered in a PANalytical X'Pert PRO MPD powder diffractometer Bragg-Brentano geometry and θ/θ goniometer. Nickel filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a work power of 45 kV–40 mA were used.

Raman spectroscopy was performed using a Jobin Yvon-Horiba LabRam HR800 equipment and the 532 nm green excitation wavelength from a Nd:YAG laser.

FE-SEM (Field emission scanning electron microscopy) analysis was performed using a JEOL J-7100 operating with electron acceleration of 2 keV.

3. Results and discussion

A voltammetric study of the CoFe deposition process on glassy carbon substrates was performed to select the best conditions for the preparation of CoFe//LDH catalysts. Potentials sufficiently negative to induce H_2 evolution, with consequent increase of the local pH, were selected to prepare the oxidized catalysts. The aim was to obtain deposits composed of CoFe alloy directly covered with LDH. Fig. SM1 shows the cyclic voltammograms of the solution containing Fe(II) and Co(II), at different scan rates, from which the onset of the deposition process was detected at about -1.0 V at 10 mV s^{-1} . After that, a diffusion-controlled peak for the reduction of Co(II) and Fe(II) was observed at -1.12 V . The scan to more negative potentials shows a fast increase of the cathodic current at -1.25 V , related to the hydrogen evolution reaction (HER). From this study, we tested deposition potentials in the -1.0 to -1.8 V range, selecting values ca. -1.4 V as the more adequate to avoid pure CoFe alloy deposition and excessive hydroxides formation. Short deposition times were used in order to obtain thin particulate deposits with a high area/volume ratio and adherent to the glassy carbon substrate.

Figs. 1 and SM2 show the SEM images of deposits obtained in continuous at -1.4 V and pulse deposition with different t_{on} . For all samples, at least three different structures can be observed: a granular underlayer mainly composed of nanograins, most likely, of CoFe alloy, a second layer related to metallic oxides, and a pine-like CoFe alloy top layer. The pulsed deposits obtained with $1 \text{ s} \leq t_{\text{on}} \leq 0.5 \text{ s}$ (Figs. 1B and C and SM2B and C) present less metal underlayer, more homogeneous and spongy layer of oxides, and low proportion of dendritic structures, due to the recovery of the metallic ion concentration near the electrode surface caused by the t_{off} step. However, when t_{on} decreases to $< 0.5 \text{ s}$, alloy dendrites increase again, because the t_{off} time is not enough to recover the surface concentration. The three types of structures observed in the deposits (granular, oxide interlayer and dendritic) can be justified by the shape of the chronoamperometric curves recorded during the material deposition. For the continuous deposition (Fig. 2), at the initial times, an increase of current density, typical of a nucleation process, is observed, which corresponds to the formation of CoFe nuclei. Subsequently, the contribution of a new current (observed in Fig. 2 at potentials of -1.4 and -1.8 V) referred to HER over the initial deposit appears [14,15]. This simultaneous reaction drastically consumes the H^+ near the electrode surface, increasing the local pH and favoring the instantaneous hydroxides formation [16,17]. Moreover, the more superficial pine-like structure, e.g. dendritic growth, might be a consequence of the simultaneous alloy formation and hydrogen evolution during the electrodeposition process [18].

In the pulsed deposition (Fig. 2B) the current corresponding to HER decreases as the t_{on} also diminishes, although the formation of CoFe alloy catalyzes the HER and always induces the formation of the oxide layer. However, when the pulses are very short, the deposits are mainly composed of the alloy. Therefore, the more adequate deposits as OER catalysts will be, probably, those obtained by means of pulsed deposition with t_{on} values in the range 0.5 to 1 s, which present the higher proportion of the oxide layer. The morphology of the deposits is similar to that obtained by Burke et al. [19] for CoFe//LDH, where LDH represents a Layered Double Hydroxide structure, but in our work the simultaneous H^+ electroreduction and local pH increase directly induce the formation of oxidized species.

The XRD patterns of representative deposits obtained at -1.4 V show very small peaks over the signal of the GC substrate (Fig. 3A). In order to clearly detect the structure of the deposits, several replicate deposits were obtained on GC and accumulated on a silicon holder; Fig. 3B shows now very visible peaks corresponding to crystalline phases in the deposits: the peaks (marked in red in

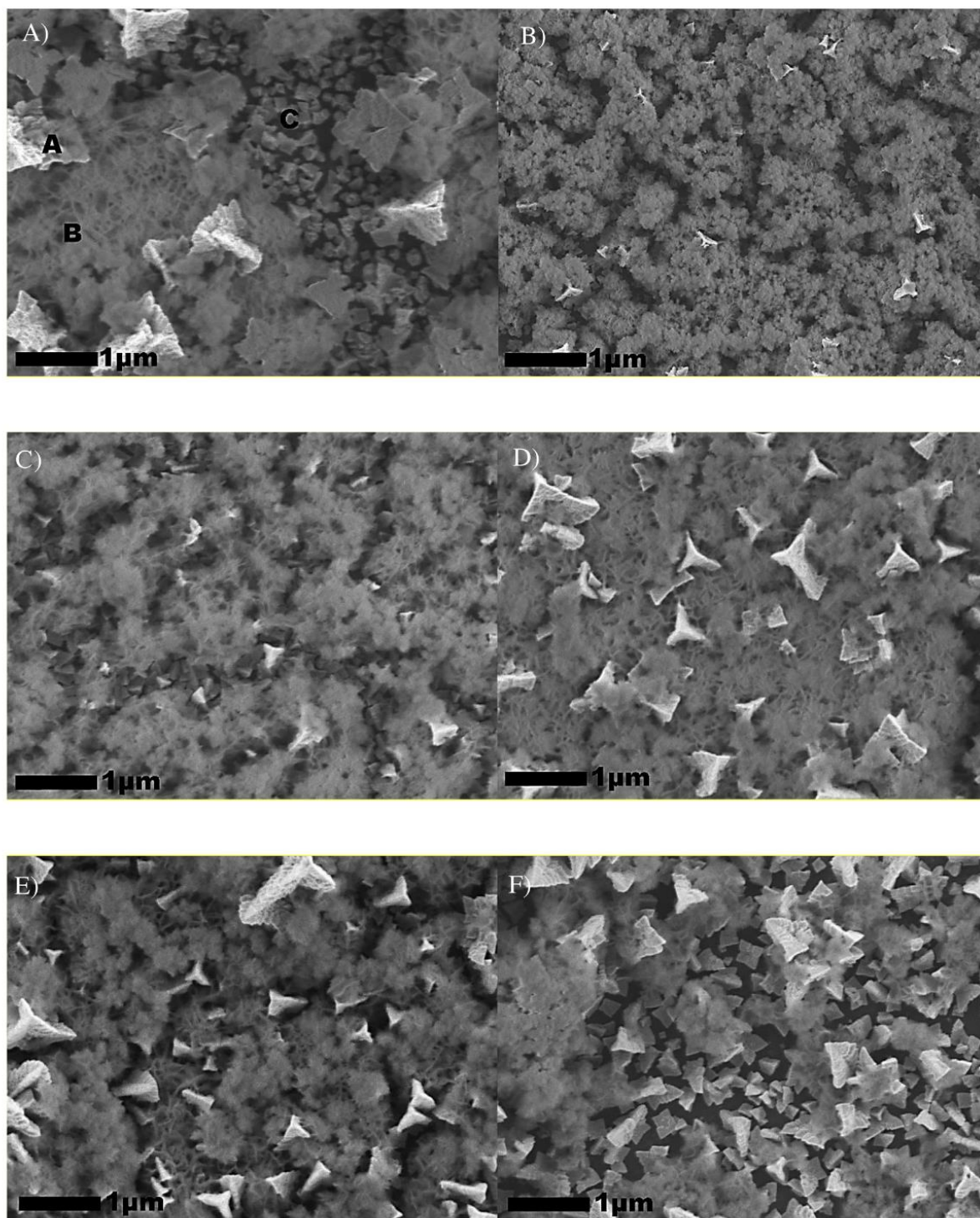


Fig. 1. FE SEM images of deposit obtained on GC at $-1.4\text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{M}}$ A) constant potential during 5 s; insert (A) top layer; (B) intermediate layer; (C) underlayer. B to F) pulse deposition with 5 pulses of $t_{\text{on}} = t_{\text{off}}$ of B) 1 s, C) 0.5 s, D) 0.25 s, E) 0.1 s and F) 0.05 s, being in all cases the total time in on of 5 s.

Fig. 3) at 44.95 , 65.5 and $82.9^\circ 2\theta$ are assigned to a cubic phase of $\alpha\text{-CoFe}$ alloy (PDF #49-1568). The peaks marked in blue, located at 11.6 , 22.9 , 34.2 , 59.3 and $60.6^\circ 2\theta$, can be assigned to CoFe-LDH, similar structure that those of NiFe//LDH, shown by Hunter et al. [20], and CoFe//LDH (PDF #50-235 card) in which the intercalate anion is CO_3^{2-} . Therefore, the deposits formed present, over the granular CoFe alloy, oxidized species of Fe and/or Co, formed as a consequence of the local pH variation during electrodeposition and

hydrogen evolution, in a layered structure with, probably, intercalated with Cl^- anion, in excess in the solution. XRD pattern of the deposit obtained for 60 s on GC (Fig. SM3) corroborates the information extracted from Fig. 3. This structure is confirmed by XPS (Fig. 4). The hydroxides structure is constituted by a layered double hydroxide of Co^{2+} and Fe^{3+} (LDH), with chloride inserted in the interlayer.

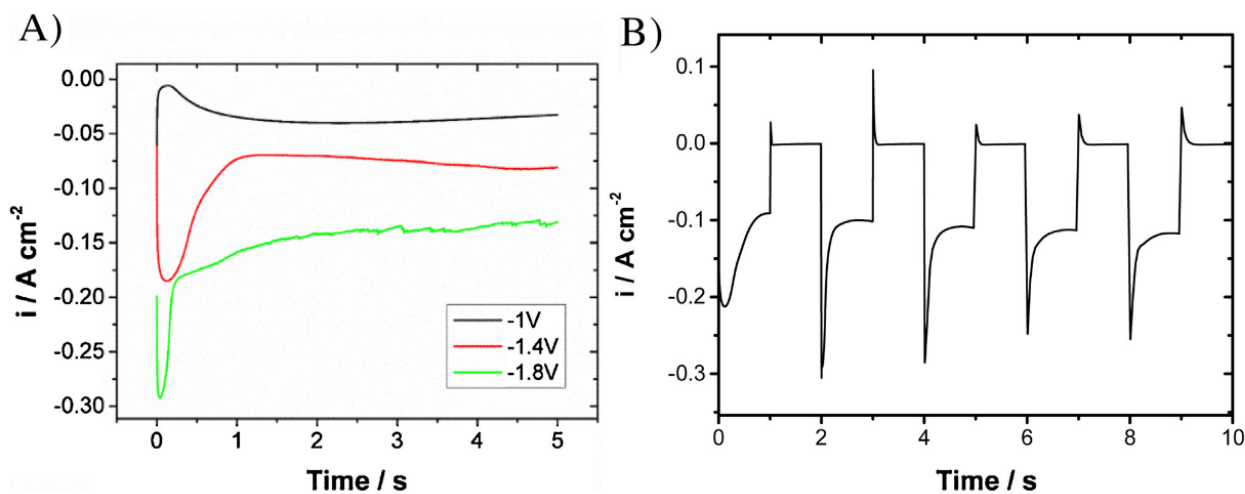


Fig. 2. *i-t* curves obtained on glassy carbon at different protocols, A) continuous deposition during 5 s at different potentials; B) during 10 s by pulse deposition with 1 s pulse. Electrodeposition bath 100 mM CoCl_2 + 100 mM FeCl_2 + 500 mM KCl aqueous solution.

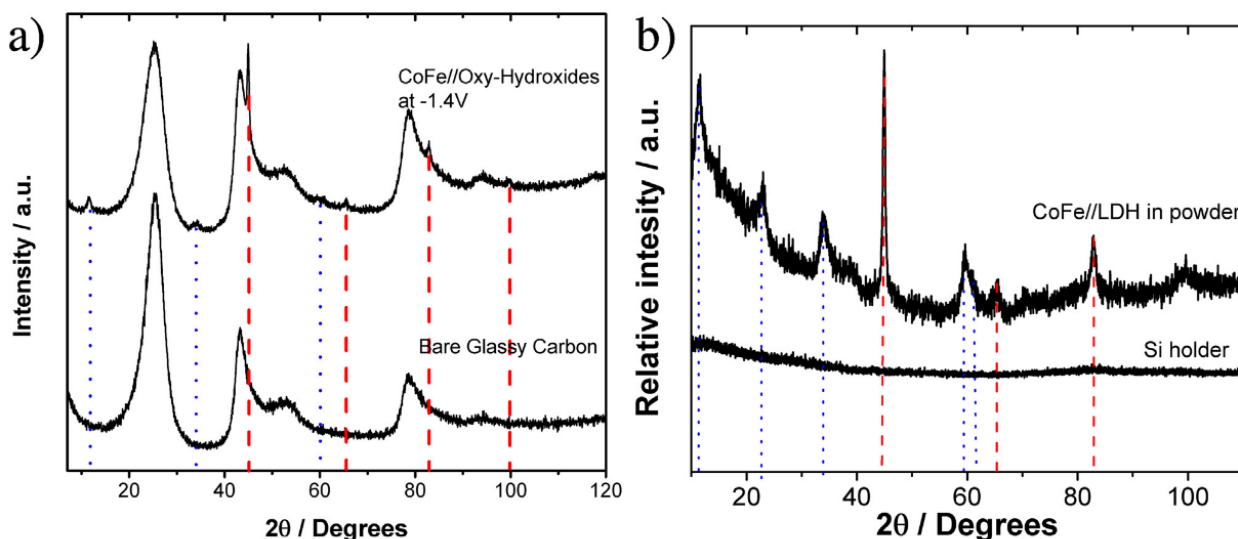


Fig. 3. XRD patterns of deposits obtained at -1.4V , a) directly on the glassy carbon substrate, and b) in powder form on silicon holder substrate. Dotted line: CoFe//LDH, dashed line: $\alpha\text{-CoFe}$.

The XPS survey spectrum (Fig. 4a) reveals that the CoFe//LDH deposited at -1.4V is composed by Cl, O, Fe, and Co, while carbon is observed due to the glassy carbon substrate and atmospheric CO_2 . The global composition of the electrodeposits was obtained by EDS (more penetrative technique), which reveals a Co:Fe atomic ratio around 1:1, and a chloride content decreasing as the pulse time decreases (from 4% to 0%, See supplementary material Table S1). This global Co:Fe ratio in the deposit agrees with the bath composition and, according to Burke et al. [19], is a good value for the OER. In addition, the proposed method permits obtaining deposits with high contents of iron, which is very interesting in economic aspects. Chlorinated species such as iron hydroxychloride ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) and cobalt hydroxychloride ($\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) may depict similar behavior for chloride incorporation, but the XRD analysis indicates the possible formation of CoFe//LDH with intercalated Cl^- . The hydroxychlorides and LDH with intercalated chloride depict a content of Cl around 20 at.% [20,21], suggesting that in the deposit, a mixture of oxidized species is grown. The high resolution XPS spectra of Co 2p (Fig. 4b) shows two characteristic peaks at 782.1 and 798.2 eV related to Co $2p_{1/2}$ and Co $2p_{3/2}$, respectively. The dif-

ference between the binding energy of Co $2p_{1/2}$ and Co $2p_{3/2}$ is around 16 eV, which is characteristic of $\text{Co}(\text{OH})_2$ species, revealing that such species have predominantly the Co^{2+} oxidation state [22]. The small peak at 777.3 eV is related to Co^0 species, which is in agreement with the metallic underlayer mentioned above [23]. The deconvoluted Fe 2p spectra (Fig. 4c) displays two peaks at 712.6 and 725.6 eV related to Fe $2p_{3/2}$ and Fe $2p_{1/2}$, respectively, and a satellite peak of Fe $2p_{3/2}$ at 717.8 eV, which are commonly attributed to Fe^{3+} species [24,25]. This is supported by the FeOOH structure found by Raman (Fig. 5). The deconvoluted spectra of O 1s (Fig. 4d) displays peaks at 528.2, 530.1 and 532.3 eV, which are attributed to O^{2-} , OH^- and O^- ions [26], respectively. The XPS results reveal that a mixture of Fe and Co LDH composes the deposits obtained and a metallic underlayer mainly composed by cobalt are formed at -1.4V , during the fast deposition process, as expected.

Representative Raman spectra of CoFe//LDH obtained at -1.4V (Fig. 5A) show bands in the range from 250 to 700 cm^{-1} that are typical of $\text{Co}(\text{OH})_2$ (black dashed lines) and of $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocite – red dashed lines) [22,27]. A small band at 682 cm^{-1} (blue dashed line) can be assigned to active A_g mode attributed to a cubic inverse-

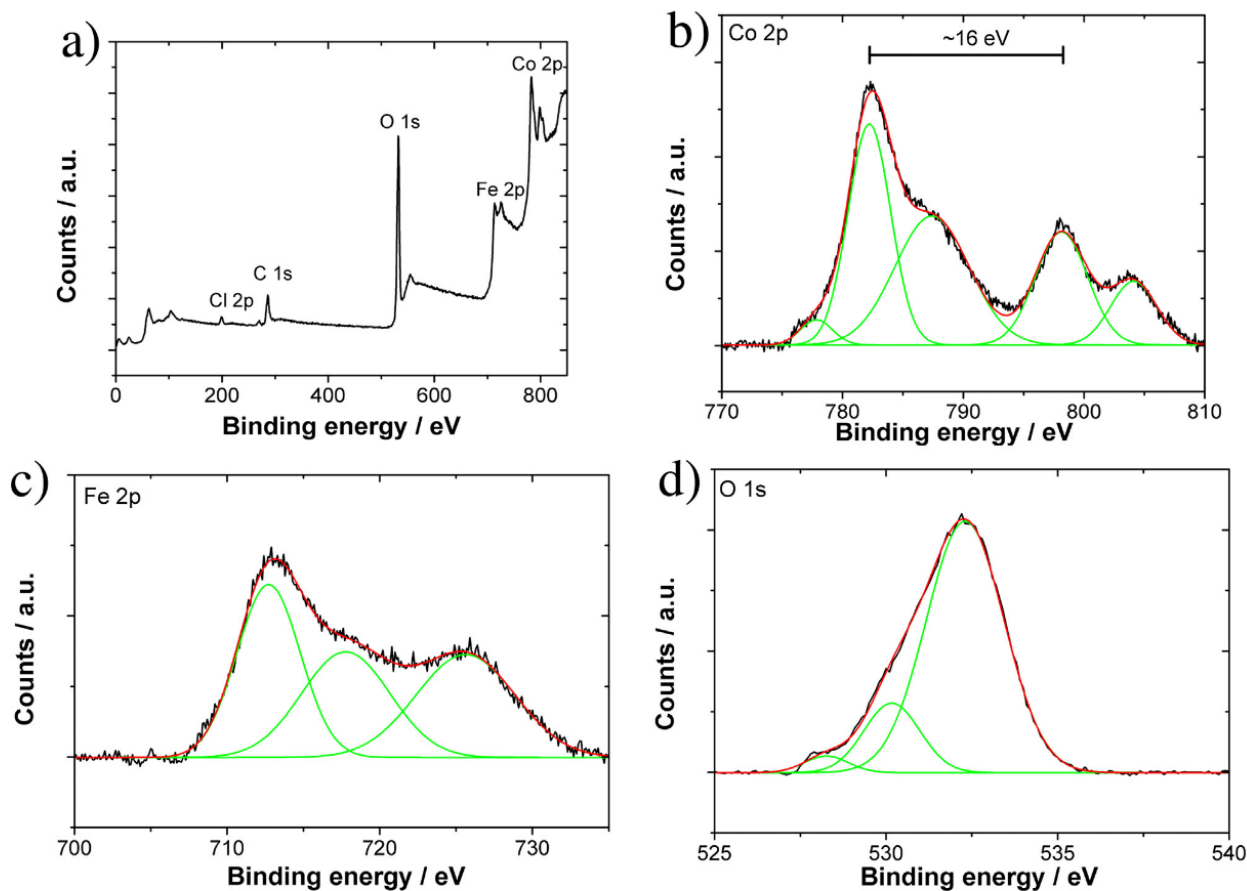


Fig. 4. a) XPS survey spectrum and high resolution spectra for: b) Co 2p, c) Fe 2p and d) O 1s of the deposit obtained at $-1.4\text{V}/\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{3\text{M}}$ during 5 s.

spinel of mixed CoFe oxides [28] and also to Fe–O–H bending vibration [29]. Other bands at high wavenumbers are shown in Fig. SM4 and can be assigned to the carbon substrate (2920 cm^{-1}) and to the presence of O–H bonds (3520 cm^{-1}) [29,30], which indicate the presence of hydroxides. The band at 523 cm^{-1} is a contribution of the two kinds of hydroxides, which can be associated with a (A_g) symmetric stretching mode of $\text{Co}(\text{OH})_2$ and a characteristic band of lepidocrocite. However, the presence of lepidocrocite is detected by the band at 257 cm^{-1} that identifies the γ -FeOOH phase which differs from other phases such as α -FeOOH and δ -FeOOH [27]. The XRD pattern reveals a small peak at $11.9^\circ 2\theta$ that could be attributed to β -FeOOH (akaganeite) or to CoFe-LDH which contrasts with the Raman results that evidences the γ -FeOOH phase. The presence of γ -FeOOH is an indicative of the formation of LDH and lepidocrocite on the electrode surface. The attribution of the shoulder band at 595 cm^{-1} is unknown by the authors and will be investigated in further studies. Other bands at high wavenumbers are shown in Fig. SM4 and can be assigned to the carbon substrate (2920 cm^{-1}) and to the presence of O–H bonds (3520 cm^{-1}) [29,30], which indicate the presence of hydroxides (Fig. 5B).

The efficacy of the obtained CoFe//LDH deposits as catalysts for OER has been tested. For this purpose, polarization curves of deposits formed at different potentials were recorded in 1 M NaOH solution, at 5 mVs^{-1} , until the oxygen evolution (Fig. 6). Onset potential, Tafel slopes, and overpotential at 10 mA cm^{-2} , as usual [31,32], were determined for the different obtained deposits (Table 1). In all cases, the behavior of the deposits clearly improved with respect to bare glassy carbon substrates. The overpotential (also the onset potential and Tafel slopes) for the OER improved (decrease) when pulse deposition was used, being the best result

Table 1
Kinetic and catalytic parameters of the CoFe electrodeposits obtained at different pulsed time.

Deposition pulse time/s	Tafel Slope/ mV dec^{-1}	Overpotential/ mV at 10 mA cm^{-2}	Onset over-potential/ mV
Bare GC	94	447	343
314	62	272	272
1	50	292	261
0.5	48	286	258
0.25	45	291	264
0.1	44	299	269
0.05	52	303	269

obtained for pulses of 0.5 s. Therefore, the CoFe//LDH samples prepared at -1.4V with pulsed time of 0.5 s have better catalytic properties for OER, which is justified by the high proportion of hydroxides layer in the deposits and its spongy structure, with a very high active surface. Nevertheless, when duration of the pulses was very low, less proportion of the oxidized layer was formed, with less catalytic effect for OER. The composition of the films obtained by EDS (Table SM1) corroborates the lower content of both oxides and chloride as the pulse time decreases. In this sense, CoFe alloy shows lower catalytic properties for OER than the LDH formed during the electrodeposition. This is also confirmed when the catalytic response to OER of deposits obtained at different potentials, potentiostatic continuous protocol, is compared (Fig. 7). The best effectiveness for the OER is observed for the deposits obtained at -1.4V , formed by CoFe//LDH. When deposits are formed at less negative deposition potential (-1.0V), hydrogen evolution is low significant, and the low variation of local pH is not able to induce

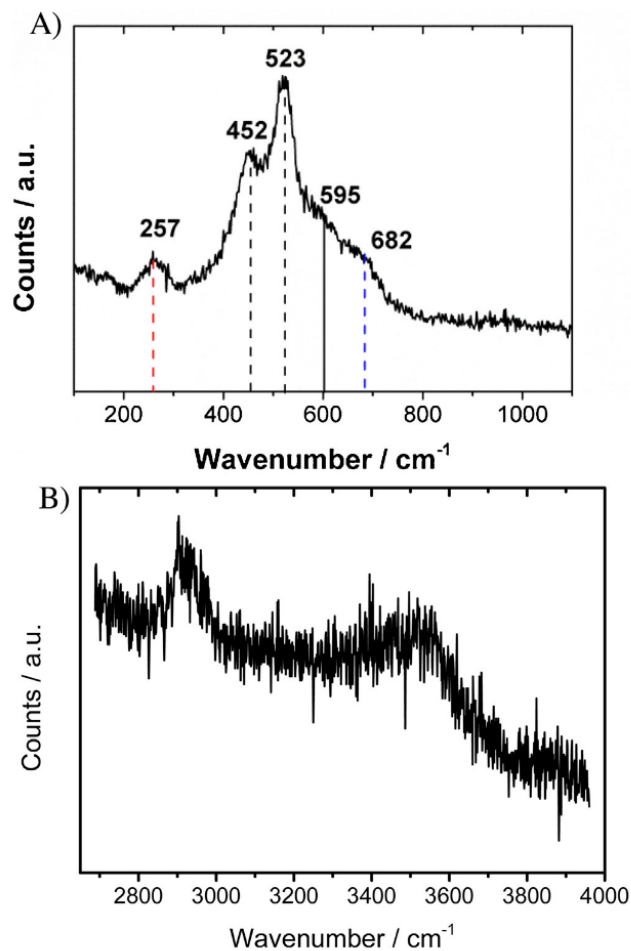


Fig. 5. Raman spectra of the deposit obtained at $-1.4 \text{ V}/\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{3\text{M}}$ during 5 s. At A) low and B) high wavelength.

significant hydroxides formation. On the other hand, when the deposition potential is excessively negative (-1.8 V), only a layer of low conductive oxidized species is formed. The best conditions for the preparation of the OER catalysts are, then, those than lead to a granular conductive underlayer of CoFe alloy covered with a LDH structure containing hydroxide species with intercalated chloride. For the global process occurring on a hydrous oxide electrode pre-

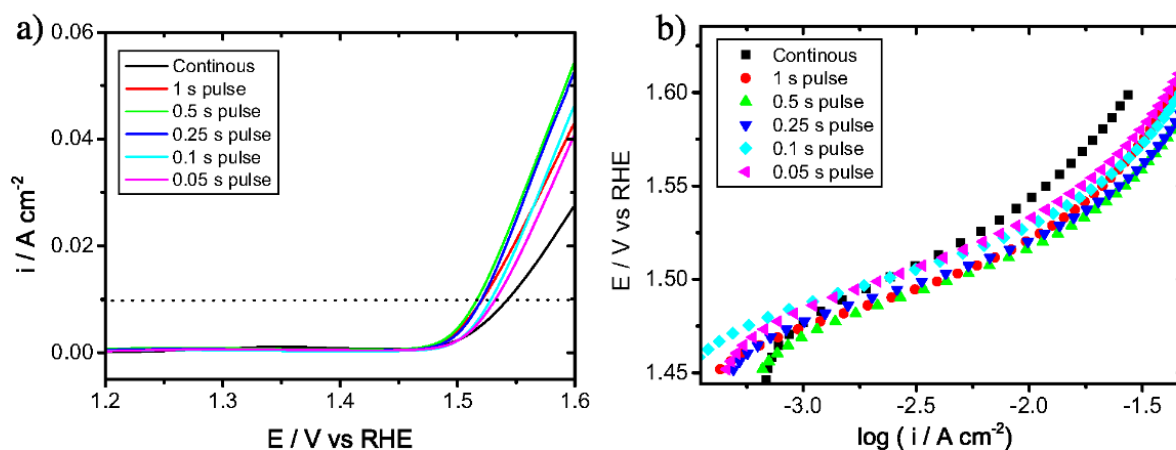


Fig. 6. a) Polarization curves and b) Tafel plot of the deposits obtained at different pulsed times with $E_{\text{cn}} = -1.4 \text{ V}$.

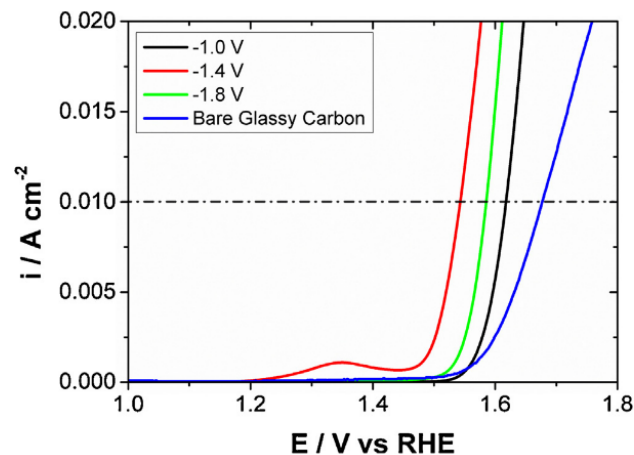


Fig. 7. A) Polarization curves for deposits obtained at different potentials in continuous mode and recorded in 1 M NaOH solution at 5 mV s^{-1} .

pared at -1.4 V , the Tafel slope can be attributed to the second step, which is the rate-determining step [33].

In order to assure the durability of the catalyst, stability tests were performed, by applying to the deposits a current density of 10 mA cm^{-2} during 5 h. When the deposits obtained in continuous or pulsed conditions were compared (Fig. 8), an overpotential of 313 mV with a slight increase of $66 \mu\text{V min}^{-1}$ were observed for the deposits obtained in continuous by the deposition protocol, while the deposits prepared by pulse deposition mode with pulses of 0.5 s, show a lower overpotential (298 mV) and excellent stability (increase of only 1.2 nV min^{-1}). This corroborates the excellent performance of the CoFe/LDH deposits obtained at -1.4 V by the pulse deposition procedure as catalysts for OER. In Table 2 the performance of the best deposits obtained in this work with respect to OER is compared with the performance of other catalysts based on transition metals proposed in literature. Our proposal for OER catalysts preparation improves clearly the previous results because not only allows to prepare catalysts with lower overpotential, Tafel slope and onset potential for the reaction, but also implies an easier preparation method, (one-step electrodeposition process in a simple bath) and, moreover, much shorter preparation time (few seconds only).

Table 2
Comparison of catalytic parameters and experimental conditions of catalysts preparation for OER.

Material	Overpotential (10 mA cm ⁻²)/mV	Tafel slope/mV dec ⁻¹	Electrolyte	Substrate	Preparation Time	Reference
CoFe//LDH – continuous	314	60	1 M KOH	GC	5 s	This Work
CoFe//LDH – pulsed 0.1	286	48	1 M KOH	CG	10 s (t _{on} = 5s)	This Work
CoFe35 LDH	351	49	0.1 M KOH	GC	2.5 h	[34]
Co ₃ Fe _{3-x} O ₄	420	53	1 M NaOH	Au and Cu	45 to 150 s	[11]
PI/CNT-Co(OH) ₂	317	49	KOH	PI/CNT	10 min	[35]
CoFe-LDH	300	83	1 M KOH	NF	48 hours	[36]
Co _{0.54} Fe _{0.46} OOH	390	47	0.1 M KOH	GC	21–46 h	[32]
CoFeO _x	270	36	1 M KOH	NF	2000 s	[37]
Fe-Co composite	283	34	1 M KOH	CFP	30 min	[38]
Co nanoparticles	390	–	0.1 M KOH	GC	1 h	[39]
Co ₃ O ₄ /N-rmGO	310	67	0.1 M KOH	CFP	13 h	[40]

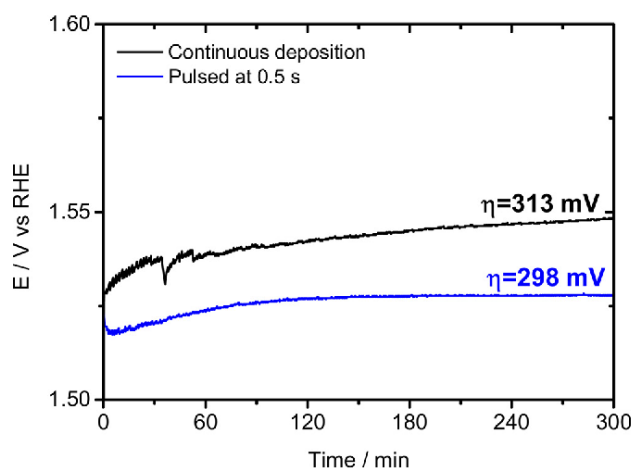


Fig. 8. Stability test obtained by applying 10 mA cm⁻² during 5 h for the deposit obtained at -1.4 V/Ag|AgCl|KCl_{3M} at constant and pulsed deposition at 0.5 s.

4. Conclusion

In summary, a novel, facile, fast, nitrate-free, and one-step electro-synthesis has been proposed to directly prepare CoFe thin films covered by layered double hydroxides with enhanced catalytic activity for OER. The Co and Fe oxidized species at the surface of the composite material and the presence of the LDH structure intercalating chloride directly formed over a glassy carbon substrate result in an efficient and cost-effective electrocatalyst for water splitting. The CoFe//LDH prepared at -1.4 V by continuous deposition and pulsed deposition (0.5 s) shows an overpotential of 314 mV and 286 mV (at 10 mA cm⁻²) with a Tafel slope of 62 and 48 mV dec⁻¹, respectively, indicating to be a promising catalyst for OER. The adjustment of the electro-synthesis potential and pulses is fundamental in order to avoid the formation of pure alloy or excessive hydroxides. Furthermore, a new approach to prepare a binder-free electrocatalyst has been developed.

Acknowledgments

The authors thank the Brazilian funding CAPES (proc. no. 88881.132671/2016-01), CNPq (proc. no. 141257/2014-8), Portuguese FCT (project PEst-OE/UI100/2013), EU ERDF (FEDER) and the Spanish Government grants (TEC2014-51940-C2-R). The authors thank the CCIT-UB for the use of their equipment.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.042>

References

- [1] L. Gong, D. Ren, Y. Deng, B.S. Yeo, Efficient and stable evolution of oxygen using pulse-electrodeposited Ir/Ni oxide catalyst in Fe-spiked KOH electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 15985–15990, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b01888>.
- [2] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, et al., An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8452–8455, <http://dx.doi.org/10.1021/ja4027715>.
- [3] R. Chen, G. Sun, C. Yang, L. Zhang, J. Miao, Nanoscale horizons achieving stable and efficient water oxidation by incorporating NiFe layered double hydroxide nanoparticles into aligned carbon nanotubes, *Nanoscale Horizons* 1 (2016) 156–160, <http://dx.doi.org/10.1039/C5NH00082C>.
- [4] Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry, Y. Shao-Horn, Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions, *J. Phys. Chem. Lett.* (2012) 399–404, <http://dx.doi.org/10.1021/jz2016507>.
- [5] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017) 0003, <http://dx.doi.org/10.1038/s41570-016-0003>.
- [6] P. Cai, Y. Hong, S. Ci, Z. Wen, In situ integration of CoFe alloy nanoparticles with nitrogen-doped carbon nanotubes as advanced bifunctional cathode catalysts for Zn-air batteries, *Nanoscale* 8 (2016) 20048–20055, <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR08057J>.
- [7] P. Cai, S. Ci, E. Zhang, P. Shao, C. Cao, Z. Wen, FeCo alloy nanoparticles confined in carbon layers as high-activity and robust cathode catalyst for Zn-Air battery, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 354–362, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.070>.
- [8] X. Xiao, C.-T. He, S. Zhao, J. Li, W. Lin, Z. Yuan, et al., A general approach to cobalt-based homobimetallic phosphide ultrathin nanosheets for highly efficient oxygen evolution in alkaline media, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 893–899, <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE03145E>.
- [9] E. Nurlaela, T. Shinagawa, M. Qureshi, D.S. Dhawale, K. Takanae, Temperature dependence of electrocatalytic and photocatalytic oxygen evolution reaction rates using NiFe oxide, *ACS Catal.* 6 (2016) 1713–1722, <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b02804>.
- [10] Y. Hou, M.R. Lohe, J. Zhang, S. Liu, X. Zhuang, X. Feng, Vertically oriented cobalt selenide/NiFe layered-double-hydroxide nanosheets supported on exfoliated graphene foil: an efficient 3D electrode for overall water splitting, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 478–483, <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03440J>.
- [11] S. Han, S. Liu, S. Yin, L. Chen, Z. He, Electrodeposited Co-doped Fe₃O₄ thin films as efficient catalysts for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 210 (2016) 942–949, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.194>.
- [12] W. Liu, H. Liu, L. Dang, H. Zhang, X. Wu, B. Yang, et al., Amorphous Cobalt-Iron Hydroxide Nanosheet Electrocatalyst for Efficient Electrochemical and Photo-Electrochemical Oxygen Evolution, 2017, [doi:10.1002/adfm.201603904](https://doi.org/10.1002/adfm.201603904).
- [13] X. Lu, C. Zhao, Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–7, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7616>.
- [14] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4736–4745, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>.
- [15] D. Grujicic, B. Pestic, Electrochemical and AFM study of cobalt nucleation mechanisms on glassy carbon from ammonium sulfate solutions, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4719–4732, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.028>.
- [16] J.A. Kozá, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, The effect of a magnetic field on the pH value in front of the electrode surface during the electrodeposition of Co, Fe and CoFe alloys, *J. Electroanal. Chem.* 617 (2008) 194–202, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.02.009>.
- [17] J.A. Kozá, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, Nucleation and growth of the electrodeposited iron layers in the presence of an external magnetic field, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7972–7980, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.011>.
- [18] L.D. Rafailović, D.M. Minić, H.P. Karnthaler, J. Wosik, T. Trišović, G.E. Nauer, Study of the dendritic growth of Ni-Co alloys electrodeposited on Cu

- substrates, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D295–D301, <http://dx.doi.org/10.1149/1.3336957>.
- [19] M.S. Burke, M.G. Kast, L. Trotochaud, A.M. Smith, S.W. Boettcher, Cobalt-iron (oxy)hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability, and mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3638–3648, <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b00281>.
- [20] B.M. Hunter, W. Hieringer, J.R. Winkler, H.B. Gray, A.M. Müller, Effect of interlayer anions on [NiFe]-LDH nanosheet water oxidation activity, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1734–1743, <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE00377J>.
- [21] G.D. Park, Y.N. Ko, Y.C. Kang, Electrochemical properties of cobalt hydroxide microspheres as a new anode material for Li-ion batteries, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5785, <http://dx.doi.org/10.1038/srep05785>.
- [22] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 111–119, <http://dx.doi.org/10.1021/jp908548f>.
- [23] N. Jiang, B. You, M. Sheng, Y. Sun, Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 54 (2015) 6251–6254, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201501616>.
- [24] Y.Q. Gao, X.Y. Liu, G.W. Yang, Amorphous mixed-metal hydroxide nanostructures for advanced water oxidation catalysts, *Nanoscale* 8 (2016) 5015–5023, <http://dx.doi.org/10.1039/c5nr08989a>.
- [25] Y. Mu, F. Jia, Z. Ai, L. Zhang, Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron, *Environ. Sci. Nano* 4 (2017) 27–45, <http://dx.doi.org/10.1039/C6EN00398B>.
- [26] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319–1324, <http://dx.doi.org/10.1039/a908800h>.
- [27] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873–878, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B).
- [28] J. Jiang, J. Zhu, R. Ding, Y. Li, F. Wu, J. Liu, et al., Co-Fe layered double hydroxide nanowall array grown from an alloy substrate and its calcined product as a composite anode for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15969, <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm12670a>.
- [29] D.S. Dunn, M.B. Bogart, C.S. Brossia, G.A. Cragnolino, Corrosion of iron under alternating wet and dry conditions, *Corrosion* 56 (2000) 470–481, <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280551>.
- [30] L. Bellot-Gurlet, D. Neff, S. Réguer, J. Monnier, M. Saheb, P. Dillmann, Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media, *J. Nano Res.* 8 (2009) 147–156, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.147>.
- [31] K.-L. Yan, X. Shang, Z. Li, B. Dong, X. Li, W.-K. Gao, et al., Ternary mixed metal Fe-doped NiCo₂O₄ nanowires as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.204>.
- [32] X. Zhang, L. An, J. Yin, P. Xi, Z. Zheng, Y. Du, Effective construction of high-quality iron oxy-hydroxides and co-doped iron oxy-hydroxides nanostructures: towards the promising oxygen evolution reaction application, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43590, <http://dx.doi.org/10.1038/srep43590>.
- [33] R.L. Doyle, I.J. Godwin, M.P. Brandon, M.E. Lyons, Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13737–13783, <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp51213d>.
- [34] F. Yang, K. Sliozberg, I. Sinev, H. Antoni, A. Bähr, K. Ollegott, et al., Synergistic effect of cobalt and iron in layered double hydroxide catalysts for the oxygen evolution reaction, *ChemSusChem* 10 (2017) 156–165, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201601272>.
- [35] Y. Jiang, X. Li, T. Wang, C. Wang, Enhanced electrocatalytic oxygen evolution of a-Co(OH)₂ nanosheets on carbon nanotube/polyimide film, *Nanoscale* (2016) 9667–9675, <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR00614K>.
- [36] L. Feng, A. Li, Y. Li, J. Liu, L. Wang, L. Huang, et al., A highly active CoFe layered double hydroxide for water splitting, *ChemPhysChem* 82 (2017) 483–488, <http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201700005>.
- [37] C.G. Morales-Guio, L. Liardet, X. Hu, Oxidatively electrodeposited thin-film transition metal (oxy)hydroxides as oxygen evolution catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8946–8957, <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b05196>.
- [38] W. Liu, K. Du, L. Liu, J. Zhang, Z. Zhu, Y. Shao, et al., One-step electroreductively deposited iron-cobalt composite films as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *Nano Energy* (2016) 0–1, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.047>.
- [39] L. Wu, Q. Li, C.H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, et al., Stable cobalt nanoparticles and their monolayer array as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7071–7074, <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b04142>.
- [40] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, et al., Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* 10 (2011) 780–786, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3087>.

Supplementary Information

Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction

Alan M. P. Sakita^{a,b}, Rodrigo Della Nocé^c, Elisa Vallés^{b,d} and Assis V. Benedetti^a

Instituto de Química, UNESP-Universidade Estadual Paulista, 14800-900 Araraquara, Brazil.

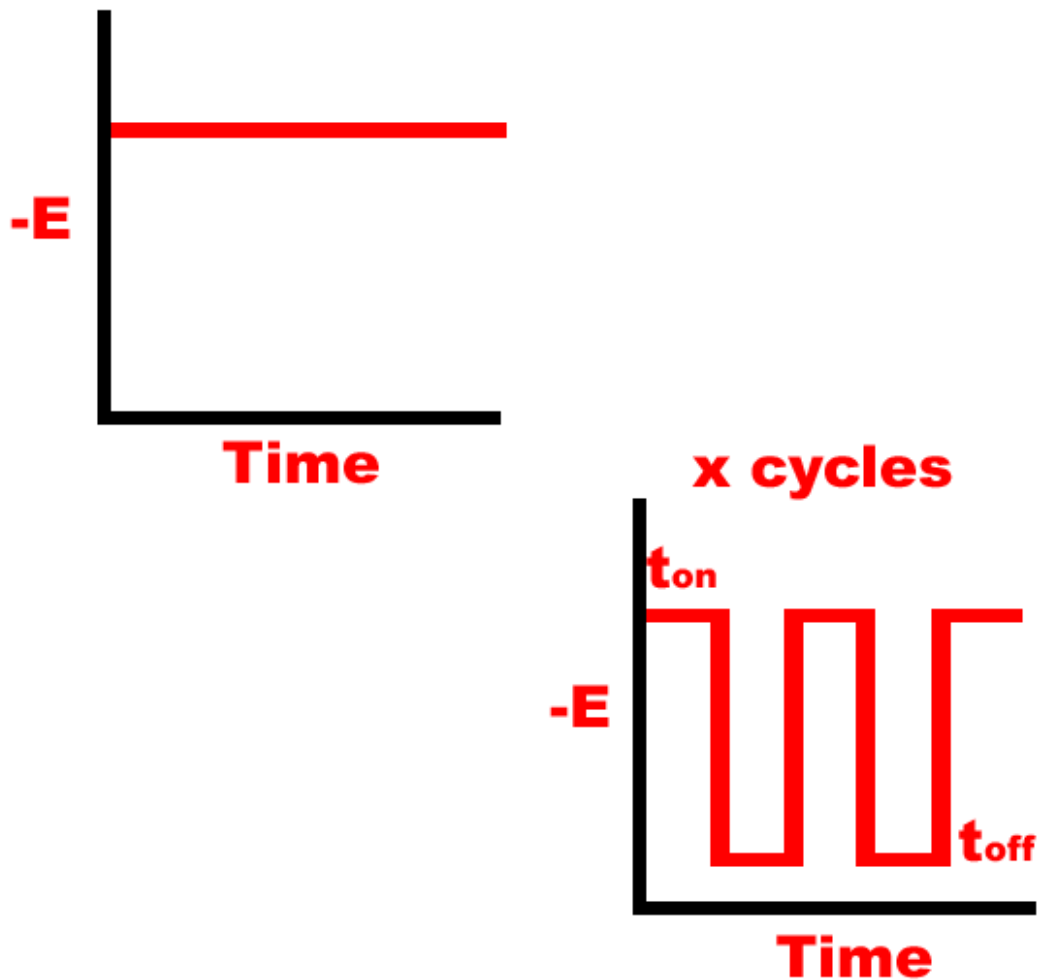
Ge-CPN (Thin Films and Nanostructures Electrodeposition Group), Dpt. Ciència de Materials i Química Física, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

Centro de Química Estrutural-CQE, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal.).

Institute of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, Spain

Supporting Information : Experimental details, Cyclic voltamograms, Raman spectra and discussion, comparison table and global reaction of water oxidation..

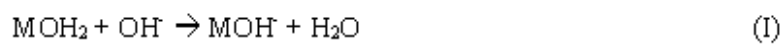
Experimental Details

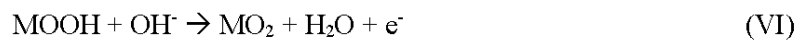
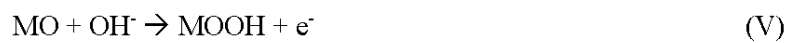


Scheme 1. Continuous and pulse potentiostatic protocols used for deposits preparation. On the continuous deposition the total time was 5 seconds, while in the pulsed deposition was used a total time of $t_{on} = 5s$. The total time of pulsed deposition was 10 seconds and the number of cycles was based on the total time of t_{on} for the different pulse times.

Results and Discussion

Reactions involved the OER in hydrous metal oxides¹:





where M is the metallic species.

Voltammetric study of the CoFe electrodeposition process in chloride medium

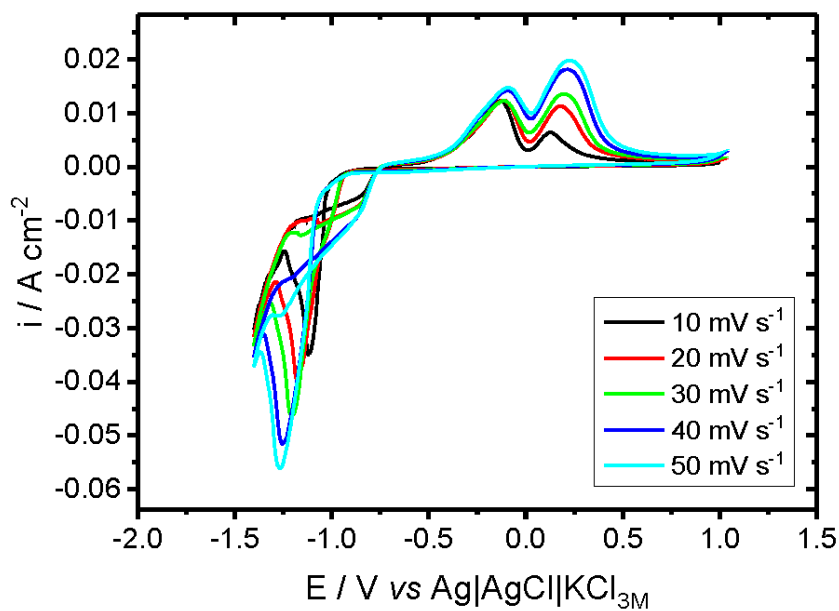


Figure SM1. Cyclic voltammograms of Co:Fe 1:1 0.1M + KCl 0.5M solution obtained on glassy carbon substrate at different scan rates.

Morphology of the deposits

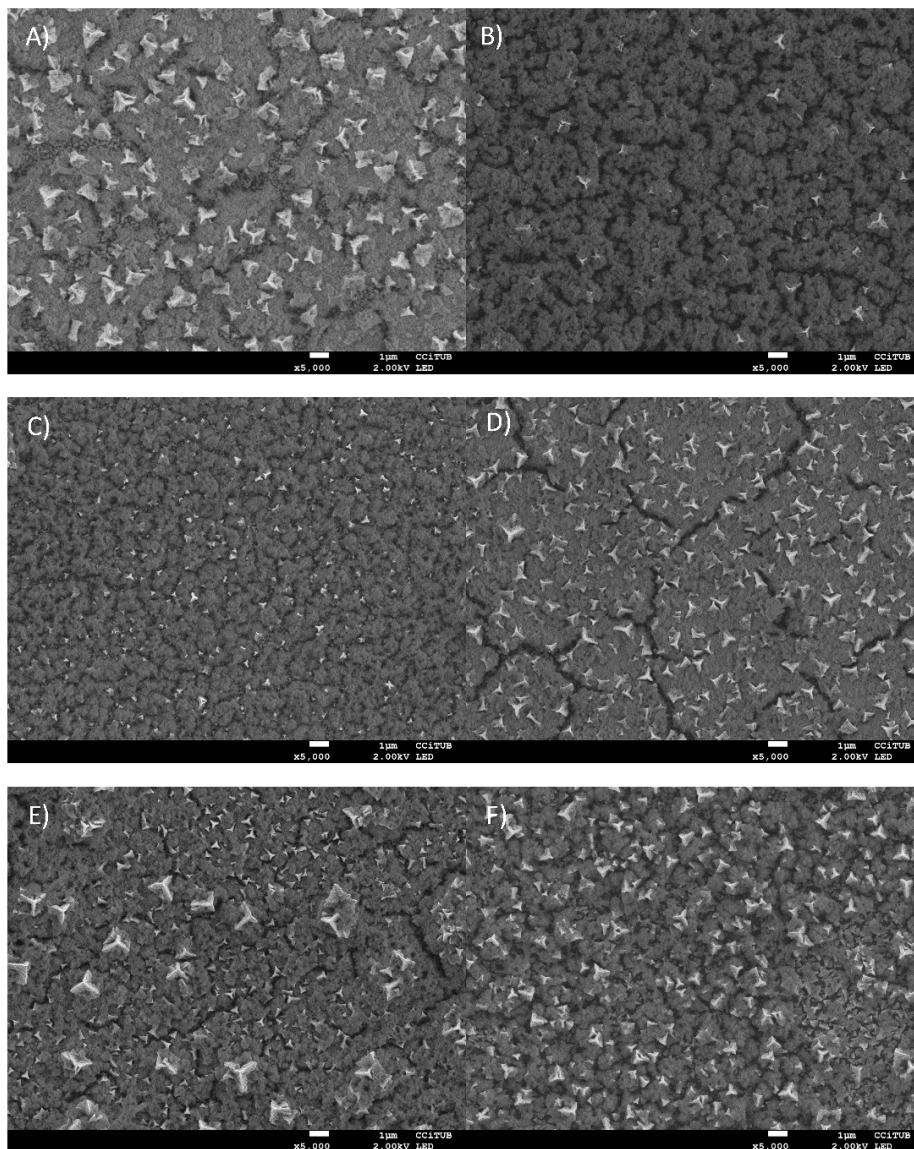


Figure SM2. FE-SEM images of deposits obtained on GC at $-1.4 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{3\text{M}}$: A) continuous for 5 s. Pulsed deposition: B) 1 s, C) 0.5 s, D) 0.25 s, E) 0.1 and F) 0.05 s.

Table SM1. Atomic content of the elements obtained by EDS for the deposits obtained at different pulse times.

Deposition pulse time /s	O %atom.	Cl %atom.	Co %atom.	Fe %atom.
Continuous	52.9	4.5	21.0	21.6
1	35.9	1.0	31.6	31.5
0.5	38.2	0.9	28.9	32.0
0.25	36.8	0.8	31.2	31.0
0.1	31.5	0.4	33.7	34.4
0.05	23.9	0	37.6	39.5

References

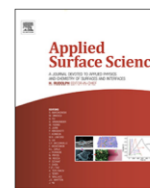
- (1) Doyle, R. L.; Godwin, I. J.; Brandon, M. P.; Lyons, M. E. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15* (33), 13737–13783.
- (2) de Faria, D. L. A.; Venâncio Silva, S.; de Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28* (11), 873–878.
- (3) Bellot-Gurlet, L.; Neff, D.; Réguer, S.; Monnier, J.; Saheb, M.; Dillmann, P. *J. Nano Res.* **2009**, *8*, 147–156.
- (4) Dunn, D. S.; Bogart, M. B.; Brossia, C. S.; Cragolino, G. A. *CORROSION* **2000**, *56* (5), 470–481.

CAPÍTULO V:
**Hidróxidos mistos de Ni-Fe obtidos por eletrodeposição: otimização dos
parâmetros de deposição e sua influência nas atividades catalíticas**



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full Length Article

Novel NiFe/NiFe-LDH composites as competitive catalysts for clean energy purposes

A.M.P. Sakita^{a,b}, E. Vallés^{b,c}, R. Della Noce^{d,e}, A.V. Benedetti^{a,*}^a São Paulo State University, Institute of Chemistry, 55 Prof. Francisco Degni St., 14800-060 Araraquara, São Paulo, Brazil^b Ge-CPN (Thin Films and Nanostructures Electrodeposition Group), Dpt. Ciència de Materials i Química Física, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain^c Institute of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, Spain^d Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém, PA, Brazil^e Centro de Química Estrutural-CQE, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 January 2018

Revised 23 March 2018

Accepted 28 March 2018

Available online 29 March 2018

Keywords:

Electrodeposition

Byproducts

Ni-Fe LDH

Oxygen evolution reaction

ABSTRACT

The electrodeposition of metals generally employs several additives to avoid the formation of undesirable byproducts such as oxides and hydroxides. Although the deposition of metals is still the main goal in the most metals electroplating, the applicability of these byproducts might be an interesting field which is not explored in detail so far. In this work, the significance of water splitting reaction in clean energy production, employing NiFe hydroxides formed during the metals electrodeposition, is demonstrated for oxygen evolution reaction. The synthesized materials are composites of three components easily prepared in one-step by means of electrodeposition. Specifically, a granular NiFe alloy is obtained over which local pH variation and chloride presence induce the formation of a layered double hydroxide structure. The study of the influence of solution composition, deposition time, and deposition potential on the catalytic properties of the composites with respect to the oxygen evolution reaction are analyzed. Deposition times of few seconds, deposition potentials in the range -1.4 to -1.6 V vs. Ag/AgCl/KCl3M, and solutions containing Fe(II), Ni(II) and high chloride concentrations, lead to the best catalysts, showing an $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ about 0.280 V.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal oxy/hydroxides have received great attention as materials suitable for many applications mainly as anode for water splitting (WS) cells, a fundamental device in the field of energy conversion and storage [1–4]. The search of new materials and methods for storing renewable energy is primordial to replace fossil fuels; a great challenge in the current world. Hydrogen is a fundamental chemical resource for clean energy generation due to its high energy density, which guarantees the applicability by means of burning it or in fuel cells. However, to be applicable in fuel cells, it is needed a highly pure hydrogen [5] but currently hydrogen is obtained by the steam-reforming of fossil fuels, which generates CO₂ as one of the products of the reaction. As an alternative, the WS is a technology of no CO₂ emission [6]. On other hand, the WS requires the improvement of both efficiency and costs of production. For example, the utilization of noble metals as electrodes implies a good efficiency of the WS process [7,8] with low overpo-

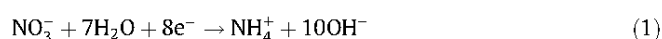
tentials for both hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) [9], but the cost of producing these electrodes is too high because the precursors are very expensive, and the large-scale applicability of these materials is difficult. As an alternative to reduce the costs for WS process, new procedures for easily fabrication and the development of new catalysts based on oxy/hydroxides of earth-abundant metals have been proposed since they have shown promising results for OER. Qi et al. [10] have demonstrated that nickel-iron oxides exhibit, for this reaction, overpotentials about 330 mV to reach current densities of 10 mA cm⁻² in alkaline solution (0.1 M KOH). Cobalt-iron oxides have been also studied for WS, and CoFe oxides synthesized by chemical reduction using borohydrate-nitrate medium have showed overpotentials lower than those obtained using rare metals oxides such as RuO₂ [11]; nevertheless, CoFe oxy/hydroxides display worse catalytic properties when compared to NiFe ones, a fact that is positive owing to the lower price of nickel.

The preparation method of OER catalysts is fundamental to successively implement them at industrial level. Solvothermal [12–14] and hydrothermal [15–17] synthetic routes have been proposed to produce nanostructured materials appropriate for

* Corresponding author.

E-mail address: benedetti@iq.unesp.br (A.V. Benedetti).

OER catalyst but they are expensive methods that imply long time of synthesis, further cleaning and separation of the catalysts, and high temperatures. Furthermore, the catalysts must be incorporated on the electrode by means of binders. Electrodeposition can be an alternative and low cost method for OER catalysts fabrication because it allows room-temperature and large-scale fabrication and, moreover, permits the synthesis directly on the electrode avoiding the use of binders [18–22]. In this line, electrochemical fabrication of NiFe oxy/hydroxides and layered double hydroxides (LDH) structures as catalysts for OER have been proposed, through assisted electroreduction of NO_3^- (Eq. (1)), which induces the formation of OH^- ions promoting the hydroxides precipitation on the surface electrode [23,24] (Eq. (2)):



Another approach to prepare these catalysts is the electrodeposition of NiFe films and posterior oxidation in alkaline medium to obtain catalytic oxides [25,26], which exhibits good catalytic responses but makes the process laborious. Oxides and hydroxides formation is usually prevented in metals or alloys electrodeposition [27–29], but it might be interesting for the synthesis of oxidized species for water splitting. In this context, we have recently proposed a nitrate-free, one-step and fast electrodeposition process to obtain films of CoFe covered with LDH [18] that may be adequate to catalyze OER reaction. Recently, the chemical deposition of iron oxidized species onto nickel foam (NF) was reported where it was demonstrated that after a further oxidation in alkaline medium, a layered double hydroxide structure were formed in the NF surface [30]. Although the proposed method reveals to be scalable and fast for the synthesis of catalysts, the difference between the $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ value of bare NF and NiFe-LDH/NF does not shows significant values (higher than 100 mV) as compared to other works [17,18,31,32].

Herein, we present a novel electrochemical procedure to prepare competitive catalysts (glassy carbon/NiFe alloy/NiFe-LDH composites) for OER, exhibiting the following advantages: (1) it is a fast (few seconds), easy and one-step method to obtain, without the use of binders, stable catalysts, (2) directly allows obtaining both a conductive sub-layer of NiFe alloy of high surface area and the catalytic NiFe-LDH open structure containing chloride ions, (3) does not require the use of nitrate, (4) permits the formation of catalysts of defined area and (5) uses a simple deposition bath. Additionally, this work shows the utilization of so-called byproducts in metal electrodeposition and analyzes the influence of each one of the factors controlling the deposition procedure (time-deposition, bath composition and applied potential) to optimize the conditions for obtaining the more effective composites for OER. A simple way to evaluate the potentiality of the electrodeposits by a simple voltammetry scan of the deposition bath is also demonstrated.

2. Experimental details

2.1. Electrodeposition process and catalyst synthesis

The deposition bath was prepared by dissolving $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.0%) and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac Analytical Grade) in Milli-Q quality water. Different amounts of KCl were added to analyze the influence of the chloride concentration in the deposition process and in the characteristics of the deposits. The solution was purged and maintained in Ar atmosphere, to avoid the Fe^{2+} oxidation during all the deposition process. The pH of the solution varied from 2.5 to 4, depending on the salts concentration.

Glassy carbon (GC) electrodes with geometric area of 0.071 cm^2 were polished to mirror-like finishing with alumina slurry of $0.3 \mu\text{m}$ and employed as working electrodes. For the electrodeposition process, an $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(3\text{M})}$ reference electrode was used, while the counter electrode was a Ti/Rh spiral.

The deposits were prepared potentiostatically by using a microcomputer-controlled potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT30 and the GPES software. The potentials were applied for different times from 1 to 60 s for all the deposited materials.

2.2. Electrochemical response of the catalyst

Polarization curves of the deposits prepared on GC were recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} in 1 M NaOH solution, using a reversible hydrogen electrode (RHE) as reference electrode and a Ti/Rh spiral as counter electrode. Electrochemical surface area (ECSA) was obtained in NaOH 1 M at 50 mV about the region of double layer capacity (region without Faradaic contribution) in different scan rates.

2.3. Surface characterization

The prepared materials were characterized by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), with a PHI 5500 Multitechnique System (from Physical Electronics) containing a monochromatic X-ray source (Aluminium Kalfa line of 1486.6 eV energy and 350 W). X-ray diffractometry (XRD) was performed with a PANalytical X'Pert PRO MPD powder diffractometer, with Bragg–Brentano geometry and θ/θ goniometer. Nickel filtered Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a work power of 45 kV–40 mA were used. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) analysis was performed using a JEOL J-7100 operating with electron acceleration of 2 keV.

3. Results and discussion

3.1. Study of Ni-Fe electrodeposition

Voltammetric studies of the Ni(II) + Fe(II) system in acidic chloride medium have been performed over glassy carbon (GC) substrates to define the influence of chloride concentration and $[\text{Ni}(\text{II})]/[\text{Fe}(\text{II})]$ ratio on the deposition bath. The electrodeposition process of the Ni-Fe system has been studied at different $[\text{Ni}(\text{II})]/[\text{Fe}(\text{II})]$ ratios (1/0.25 to 1/1) and compared with the electrodeposition of both pure Ni and Fe in the same medium (Fig. 1). In all cases, the voltammetric curves of the Ni-Fe system allow to detect, in the cathodic scan, a small current, corresponding to proton reduction [33,34], followed by a clear reduction peak due to Ni-Fe deposition and, at more negative potentials [34], a new reduction current related to massive hydrogen evolution (Fig. 1A–C). The exact position and intensity of the deposition peak is obviously dependent on the specific concentrations. The comparison of the voltammetric curves with those of pure-Ni (Fig. 1D) and pure-Fe (Fig. 1E) demonstrates that Ni and Fe deposit simultaneously (in a single peak) in the Ni-Fe solution. Deposits were more easily oxidized when the iron content (the less noble metal) in the Ni-Fe deposits increased, revealing that Ni-rich alloys are more resistant to the oxidation. The increasing on $[\text{Ni}^{2+}]$ decreases the oxidation due to the fast formation of a passive layer based on nickel species, which block the surface and prevent the electro-oxidation of the alloy. In nickel and nickel-iron electrodeposition the addition of boric acid on the plating bath are common to avoid the surface passivation [35], however, in this work, the absence of additives are desirable to improve the byproducts formation.

Chloride ions form complexes with the cations (although in low proportion) (Fig. 2 [36]) and also can adsorb on the electrode or in

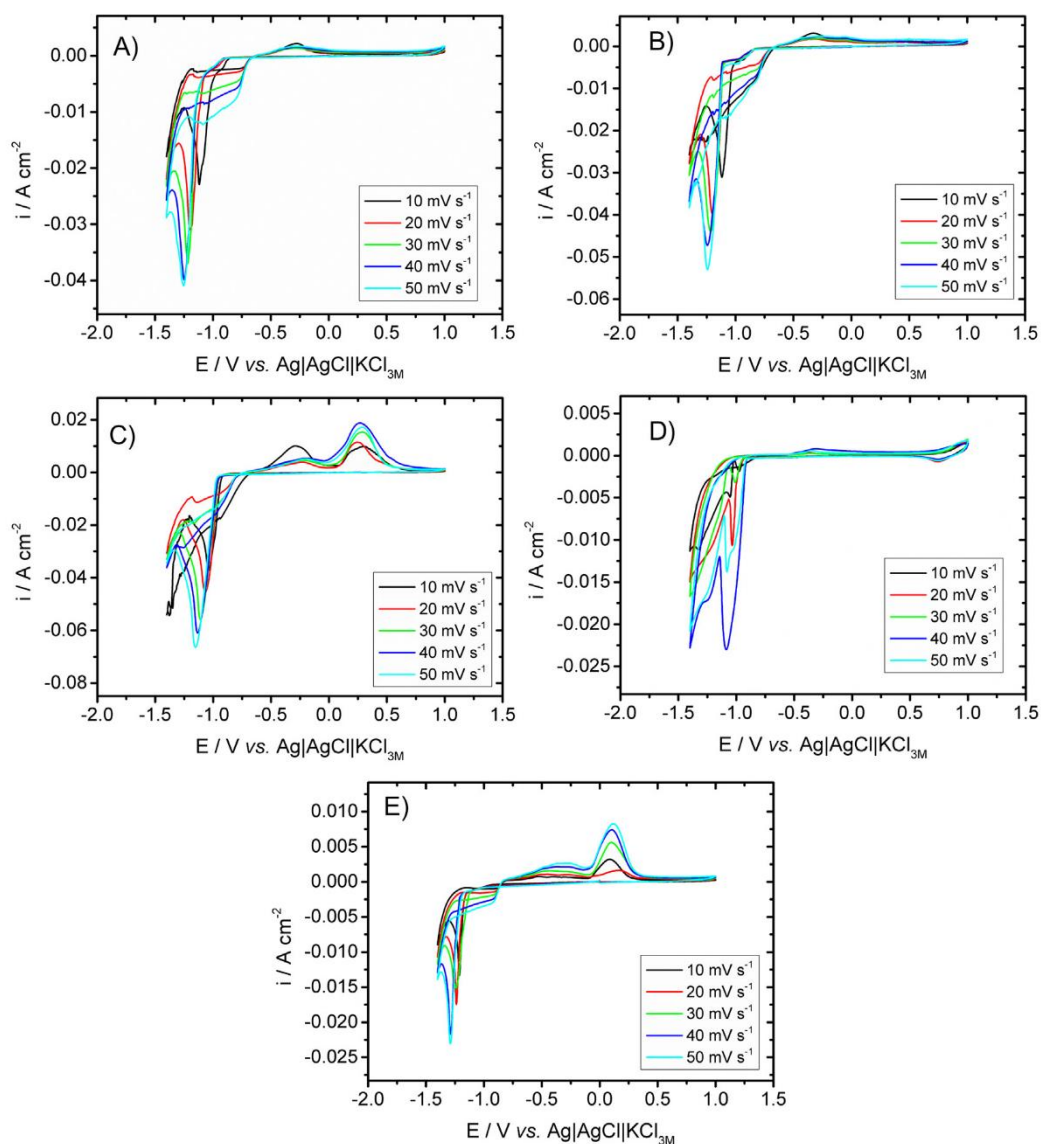


Fig. 1. Cyclic voltammetry of the deposition baths of (A) NiFe 0.1:0.025 M, (B) NiFe 0.1:0.05 M, (C) NiFe 0.1:0.1 M, (D) Ni 0.1 M, and (E) Fe 0.05 M.

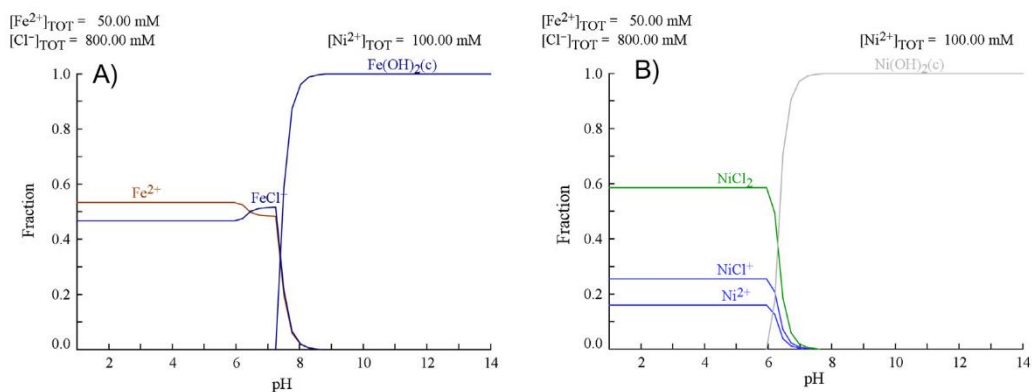


Fig. 2. Fraction of different (A) Fe^{2+} and (B) Ni^{2+} species as a function of the pH in an aqueous chloride-containing system [36].

the deposit [37,38], as the manner that the deposition process can be affected by the chloride concentration. Fig. 3A and B shows that when potassium chloride is added to the Ni-Fe solution (Fig. 3A),

the reduction current in the backward scan clearly decreases because of the adsorption of free chloride ions on the initial formed deposit. In the anodic scan, oxidation current drastically decreases

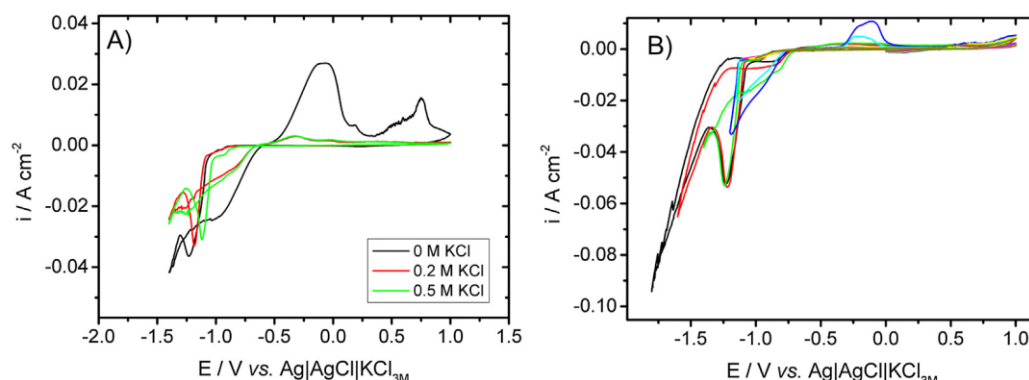


Fig. 3. Cyclic voltammograms of a FeCl_2 0.05 M + NiCl_2 0.1 M, (A) at 10 mV s^{-1} , with different chloride concentrations and (B) at 50 mV s^{-1} with KCl 0.5 M at different inversion potentials.

as the chloride concentration increases, which reveals a higher stability of the deposits prepared in an excess of chloride. Therefore, 0.5 M has been selected as the more adequate concentration of KCl. Moreover, a high concentration of chloride ions is desired to favor the entrapment of these ions during the forced formation of oxidized species during the electrodeposition, in order to form NiFe-LDH structures.

When, in this solution, different cathodic limits can be compared (Fig. 3B); it is observed that when the cathodic limit attains the potentials corresponding to hydrogen evolution, oxidation of the deposits clearly decreases, which discloses the formation of oxidized species over the initial Ni-Fe that hinders (passivates) alloy oxidation. Metal hydroxides were formed over the metallic deposit because of the local variation of pH on the electrode accompanying hydrogen evolution.

3.2. Preparation and characterization of NiFe-based catalysts

Voltammetric studies have been carried out to select different potentials to perform the synthesis of Ni-Fe-based catalysts for OER, one corresponding to the onset of the deposition process (-1.0 V), other related to metals deposition followed by some hydrogen evolution (-1.4 V), and the third regarding the massive hydrogen evolution over metallic deposit formation (-1.8 V). Fig. 4 shows the shape of the chronoamperometric curves recorded during fast deposits formation. The curves display that when the potential is more negative, a second process takes place, after the reduction of the metallic ions. This second process corresponds to hydrogen evolution, very significant at -1.8 V , as the manner that at -1.4 and -1.8 V the formation of oxidized species is expected over the first deposited metals, as a consequence of the local pH variation accompanying the hydrogen gas formation. When the deposits are observed by SEM, a thin layer of granular deposit is detected by applying -1.0 V , whereas at -1.4 V the deposit shows, over the metallic thin layer, a non-compact layer, probably of oxidized species. Deposits obtained at -1.8 V are mostly composed of the oxidized species. The mechanism of hydroxide growth in chloride medium was evaluated in a recent work of Ritzert and Moffat [39] by the study of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formation during the electrodeposition of metallic Ni on gold microelectrode. The authors showed by *in situ* microscopy and cyclic voltammetry employing SECM (scanning electrochemical microscopy) that under potentials higher than -1.5 V , the hydroxides products were deposited heterogeneously upon the surface, while at lower deposition potentials, the fast nucleation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ induces the homogeneous deposition. This fact agrees with the morphologies obtained in this work.

All the deposits present oxygen and chlorine in their structure (Table 1, EDS results), but with an increasing proportion of both components as the deposition potential is shifted to more negative values. The fast deposition rate at negative potentials and the oxidized layer formation can favor the entrapment of chloride ions in the global deposited structure. The Ni:Fe ratio in the deposits varied from 3:1 to 2:1 in the -1.0 to -1.8 V potential range since the voltammetric curve reveals that nickel electrodeposition (Fig. 1D) starts at less negative potentials than iron (Fig. 1E) leading to Ni richer deposits at -1 V . On the other hand, the standard reduction potential for Ni^{2+} is nobler than Fe^{2+} and the increase on Ni content on the deposit obtained at -1.0 V is consistent. The present composition used in this work reveals that there is no anomalous codeposition in the NiFe alloys, as expected for a high chloride concentration solution [40].

The high resolution (HR) XPS spectra of the different elements show (Fig. 5) that the chemical environment of all the elements is very similar, except for oxygen. The Ni 2p peaks at 855.8 and 873.5 eV, associated to the Ni 2p_{3/2} and Ni 2p_{1/2} bands of Ni-OH bonds, and the satellite peaks at 861.5 and 879.3 eV, exhibit the presence of nickel(II) hydroxides [41]. The deposit obtained at -1.8 V shows a small peak at 852.7 eV related to the Ni 2p_{3/2} of a metallic phase, and a small band at 706.7 of Fe(0), indicating a NiFe alloy. Nevertheless, these peaks are not observed in the deposit obtained at -1.4 V , probably due to the presence of a thicker oxide layer. The bands at 711.3 and 725.0 eV are related to the binding energy of Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} in Fe(III) environment [42,43]. Li et al. [44] reported similar XPS data for NiFe-LDH electrodeposited in nitrate solution, where only hydroxylated species were synthesized. The Ni 2p and Fe 2p signals indicate that the samples prepared at -1.4 and -1.8 V present similar oxidized species on the surface of the deposit, mainly of Ni(II) and Fe(III), but the higher thickness of the LDH obtained at -1.4 V does not permit the detection of the metallic layer. The similar Ni and Fe species in the HR-XPS spectra of the two samples are also observed in the Cl 2p band. The Fig. 5C (HR-XPS Cl 2p) shows two peaks at 198.0 and 199.5 eV, with a ΔE_B (Difference between 2p_{1/2} and 2p_{3/2} peaks) of 1.6 eV, corresponding to the Cl 2p_{3/2} and Cl 2p_{1/2} to a chlorine in ionic state [45], which indicates that chloride species are inside the metal oxide matrix, as expected for a chlorine LDH interlayer. The O 1s spectrum depicts contributions at 529.7, 531.4 and 532.6 eV on the spectra of the -1.8 V deposit (see deconvoluted spectra at supporting information), which can be assigned to metal-oxygen, M-O-H, oxygen ions at the surface with low coordination [46] and structural water bonded and inside the deposit structure [47], respectively. All the deconvoluted HR-XPS spectra can be seen in Fig. S1.

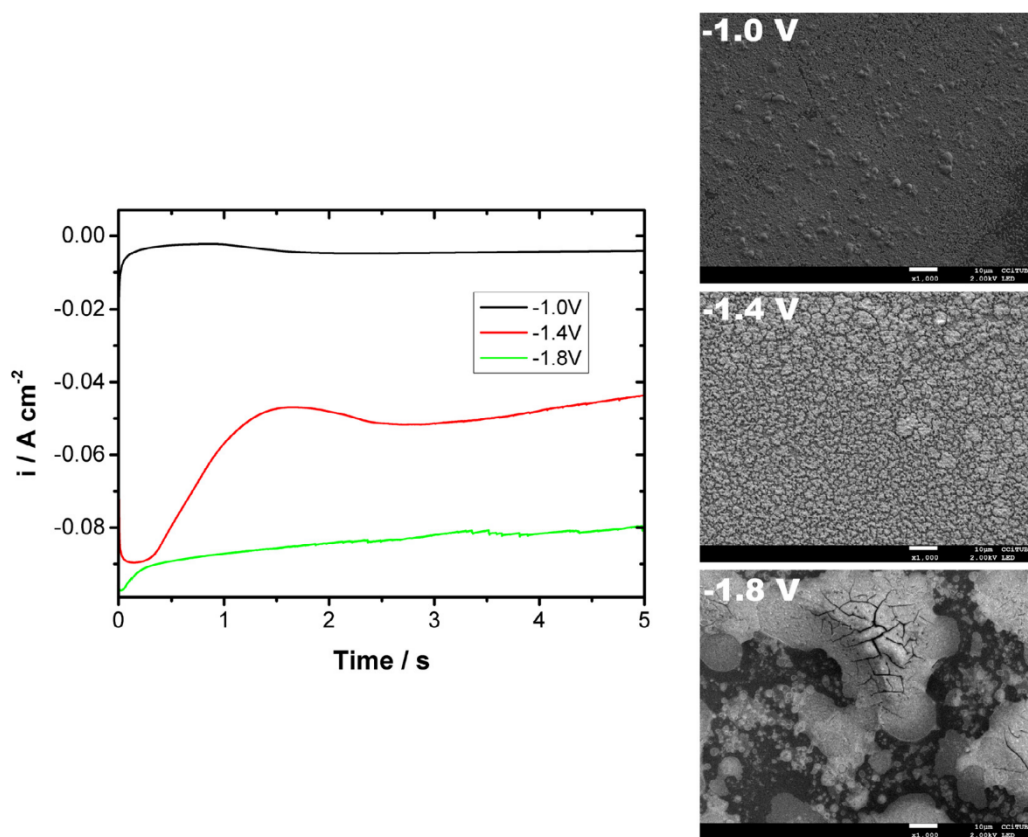


Fig. 4. Chronoamperometric curves and SEM images of the deposits obtained at different potentials.

Table 1
Deposits composition obtained by EDS.

Deposition Potential/V	Ni/at.%	Fe/at.%	O/at.%	Cl/at.%
-1.0	39.0	12.8	44.8	3.4
-1.4	15.6	6.3	69.0	9.1
-1.8	15.9	7.9	57.7	18.5

The XRD profiles of the deposits obtained at -1.0 and -1.4 V are illustrated in Fig. 6. In both cases, a crystalline fcc metallic phase of Ni-Fe alloy (Ni-rich) is formed (PDF-65-3244 pattern), corresponding to a Ni-Fe with Ni-rich phase [48], which agrees with the composition obtained by EDS and with the $[\text{Ni(II)}]/[\text{Fe(II)}]$ ratio in the solution. Deposit obtained at -1.4 V presents diffraction peaks of both Ni-Fe alloy (in red) [49,50] and NiFe-LDH structure (in blue) [51], which corroborates the oxidized species also observed by XPS. The crystalline grain size for the Ni-Fe alloy has been estimated by Scherrer's method and reveals to be 23 nm and 15 nm for the deposits obtained at -1.0 and -1.4 V, respectively. The large peaks of the NiFe-LDH (in blue) ca. 34° and 61° 2θ degrees are observed due to the overlap of two peaks and can be attributed to the nanocrystalline behavior of the LDH products. The observed metallic alloy on the XRD pattern of the sample obtained at -1.4 V agrees with the metallic nanograins showed by SEM (Fig. 4).

As a summary of the characterization of the deposits obtained from the selected bath, we found that, through a simple one-step procedure, deposits are constituted of a granular Ni-Fe alloy covered by Ni(II) and Fe(III) oxidized species, identified as NiFe-LDH structures (containing chloride), which might be promising effective and stable catalysts for OER in alkaline medium. The scheme showed in Fig. S2 represents the multi-layered structure obtained at -1.4 V, composed of Ni-Fe nanoparticulate alloy covered with

NiFe-LDH, with water and chlorine in its interlayer structure and Fig. S3 demonstrates the steps involved in the multilayered composite growth.

3.3. Test and optimization of catalysts for OER

The GC/NiFe/NiFe-LDH structures have been tested as effective catalysts for OER in alkaline medium. Deposits prepared at different potentials, chloride concentrations and $[\text{Ni(II)}]/[\text{Fe(II)}]$ ratios have been used to enhance the oxygen evolution reaction, in order to select the best catalysts, based on the quantification of the onset potential, overpotential, and Tafel slope for the reaction. The influence of the deposition potential on the catalytic properties of the films is shown in Fig. 7A and Table 2, which suggests best catalytic properties at more negative applied potentials for the deposition. However, by the chronopotentiometric curves (Fig. 7B) obtained at 10 mA cm^{-2} (in geometric area) is possible to observe lower overpotentials when the deposition potentials are ca. -1.3 to -1.6 V. This behavior is owing to the observation of different surface reactions at 10 mA cm^{-2} in the polarization curves, instead of OER. At deposition potentials lower than -1.3 V, it is observed two small shoulders on the polarization curves (ca. 10 mA cm^{-2}), attributed to a residual current of the Ni(II) to Ni(III) oxidation in the Ni-rich alloy (less positive potentials) [52] followed by the Ni(II) to Ni(III) reaction on the NiFe-LDH [53]. In this sense, the obtaining overpotential by the chronoamperometric curves is more reliable and reveals lower $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ for the materials prepared at -1.4 V. To comprehend the high catalytic performance obtained at -1.4 V, electrochemical active surface science of the materials deposited in different potentials were obtained from the cyclic voltammetry of the double layer zone (Fig. S3). Deposits

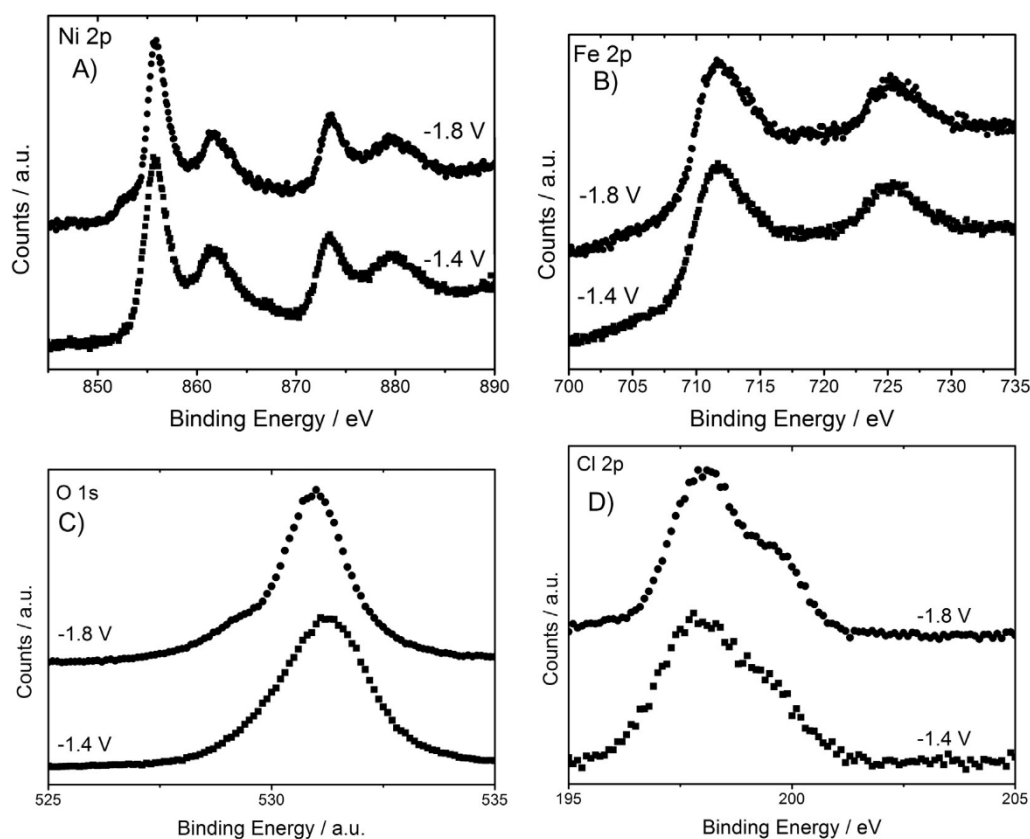


Fig. 5. XPS-HR (a) Ni 2p, (b) Fe 2p, (c) O 1s and (d) Cl 2p of the deposit obtained at -1.4 and -1.8 V vs Ag|AgCl|KCl_{3M} during 5 s.

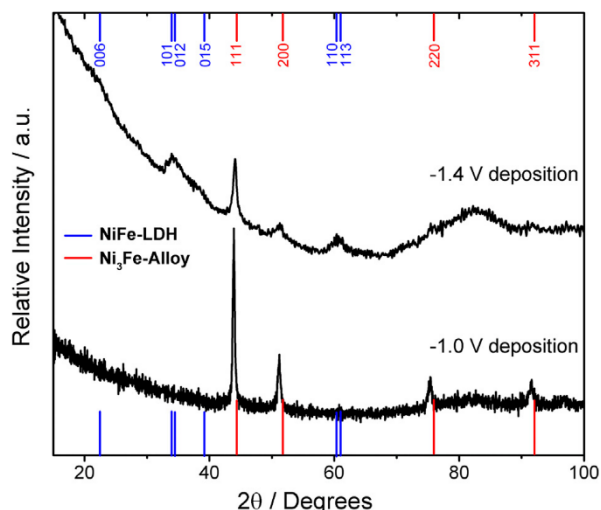


Fig. 6. XRD patterns of deposits obtained at -1.4 and -1.0 V vs Ag|AgCl|KCl(3M). Blue pattern: NiFe//LDH, red pattern: Ni₃Fe alloy.

prepared at -1.4 V present the maximum value of C_{DL} (double layer capacitance), which suggests a higher electrochemical surface area (ECSA) for these deposits, in according to their best catalytic performance. ECSA values clearly decrease for the deposits prepared at potentials more negative than -1.6 V, probably due to the formation of a very thin layer of LDH as it is observed by XPS when the metallic sub-layer is detected.

At the best conditions (-1.4 V, 1:0.5 Ni: Fe ratio, $[KCl] = 0.5$ M and deposition time of 5 s) Tafel slopes were about 120 mV dec⁻¹,

which suggests that the third step of the OER reaction is the rate determinant one [54]. In general, Tafel slopes increase when the Ni:Fe ratio also increases, which demonstrates that the incorporation of Fe into the Ni deposits improves the catalytic performance (Table 2). Furthermore, IR drop correction has not been applied to the curves shown in Fig. 7, which may cause an overestimation of $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ and Tafel slopes. Although the modernity of the instruments allow a real time correction by positive feedback and current interrupt IR compensation, a careful attention should be attained because the over correction of the IR drop decreases the values of Tafel Slope and overpotential, leading to misleading results.

The deposition time has been also optimized by analyzing the polarization curves of the deposited catalysts (Fig. 8A). Too short times of synthesis (1 s) lead to high $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$, due to the formation of deposits mainly constituted by metallic Ni-Fe alloy. On the other hand, deposition times higher than 5 s lead to deposits with excessive proportion of hydroxides, as can be deduced by the higher deposition time, or with lower catalytic sites. Therefore, the best catalytic properties are obtained for deposits prepared in the interval of 1–10 s. With regard to the influence of the chloride concentration (Fig. 8B), the catalytic properties improve when the concentration is high, indicating that chloride interlayer enhances the OER catalysis. Recently, Kou et al. [55] studied the doping of Co(OH)₂ with chlorine for OER, and showed that Cl-doped Co(OH)₂ exhibits better performance for OER than the non-doped material. The main explanation given by the authors is the introduction of defects in the materials, which develops new active sites for the oxidative catalysis. Lastly, increasing the [Ni]/[Fe] ratio from 1 to 4, the $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ decreases revealing the importance to attain the Fe-sites on the NiFe-LDH. The best catalytic performance for

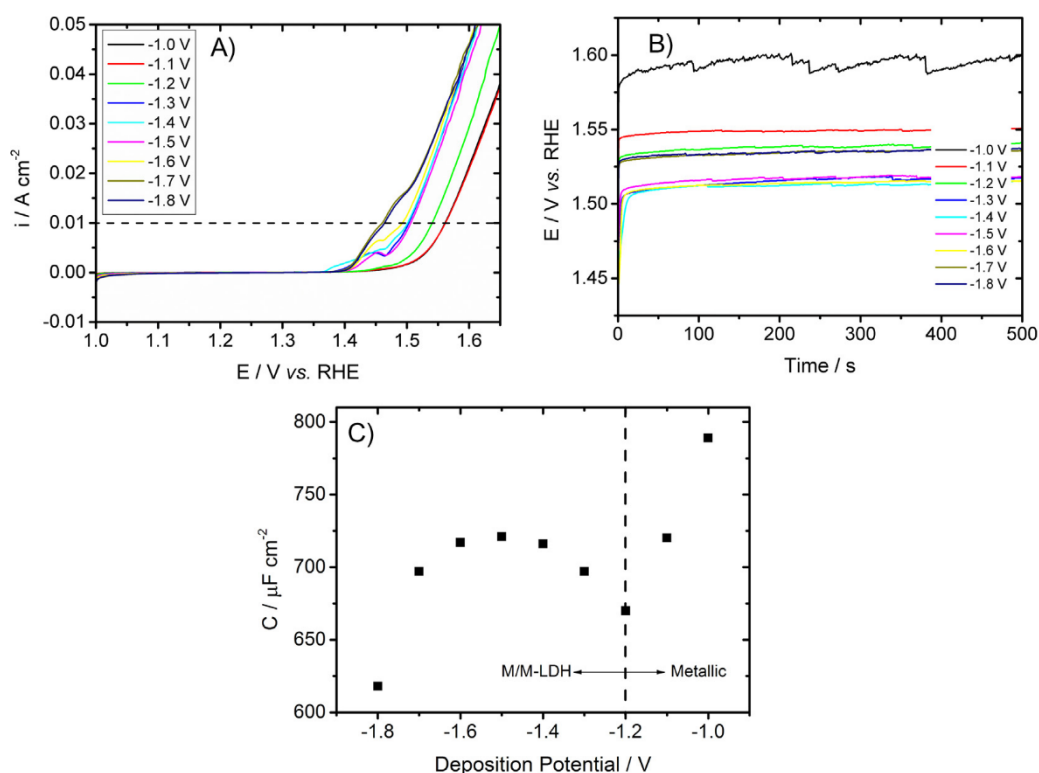


Fig. 7. (A) Polarization curves obtained at 5 mV s^{-1} , (B) Chronopotentiometric curves for deposits obtained at different potentials in 1 M NaOH solution and (C) C_{dl} of the materials deposited at different potentials.

Table 2

Catalytic parameters of the different conditions of electrodeposition. PC is for the parameters obtained polarization curves and CP for chronopotentiometric.

Deposition Potential/V	Time/s	KCl in solution/M	Ni:Fe	PC η_{onset}/V	PC $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}/\text{V}$	Tafel Slope/ mV dec^{-1}	CP $\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}/\text{V}$
-1.0	5	0.5	1:0.5	0.294	0.332	83	363
-1.1				0.294	0.332	79	320
-1.2				0.275	0.311	79	310
-1.3				0.247	0.273	102	287
-1.4	1	0.5	1:0.5	0.269	0.310	84	–
		0	1:0.5	0.290	0.342	97	–
	5	0.2	1:0.5	0.238	0.282	127	–
		0.5	0:0.5	0.380	>450	168	–
			1:1	0.272	0.320	107	–
			1:0.5	0.242	0.271	112	284
			1:0.25	0.245	0.274	120	–
			1:0	0.280	>450	228	–
	10	0.5	1:0.5	0.257	0.292	126	–
	20	0.5	1:0.5	0.266	0.298	151	–
-1.5	5	0.5	1:0.5	0.245	0.277	81	289
-1.6				0.238	0.263	124	286
-1.7				0.221	0.230	210	306
-1.8				0.222	0.235	202	306

the OER is reached when the deposits are obtained in conditions that passivated species are formed and detected in the stripping scan of the voltammetric curves (Figs. 1 and 3). In addition, better performance is also achieved with low Fe^{2+} concentration in the solution, because an increase of its concentration leads to lower amount of hydroxylated species in the deposit. The nature of catalytic properties have been reported to iron(III) octahedral sites on the NiO_xH_y surface [56] inducing edges/defects, which promotes a slightly decrease of the e^- per nickel and the conductivity [57]. Differently from the approach showed by Klaus et al. [58], in this work the impurities of the electrolyte by iron ions should not

influence the response of the catalyst due to the direct synthesis of the mixed oxy/hydroxide by electrodeposition. Although the similar response of catalyst prepared by electrodeposition and sputtering as studied by Bell group [59], the methodology employed for the present study reveals an deposition of metal/hydroxides composites and furthermore allows the intercalation by chloride ions, which displays better results for OER than the typical NO_3^- intercalated anions [51].

The correlation found between the quality of the catalysts in the polarization curves of OER and the cyclic voltammetric response of the deposition baths allows proposing a novel and simple way to

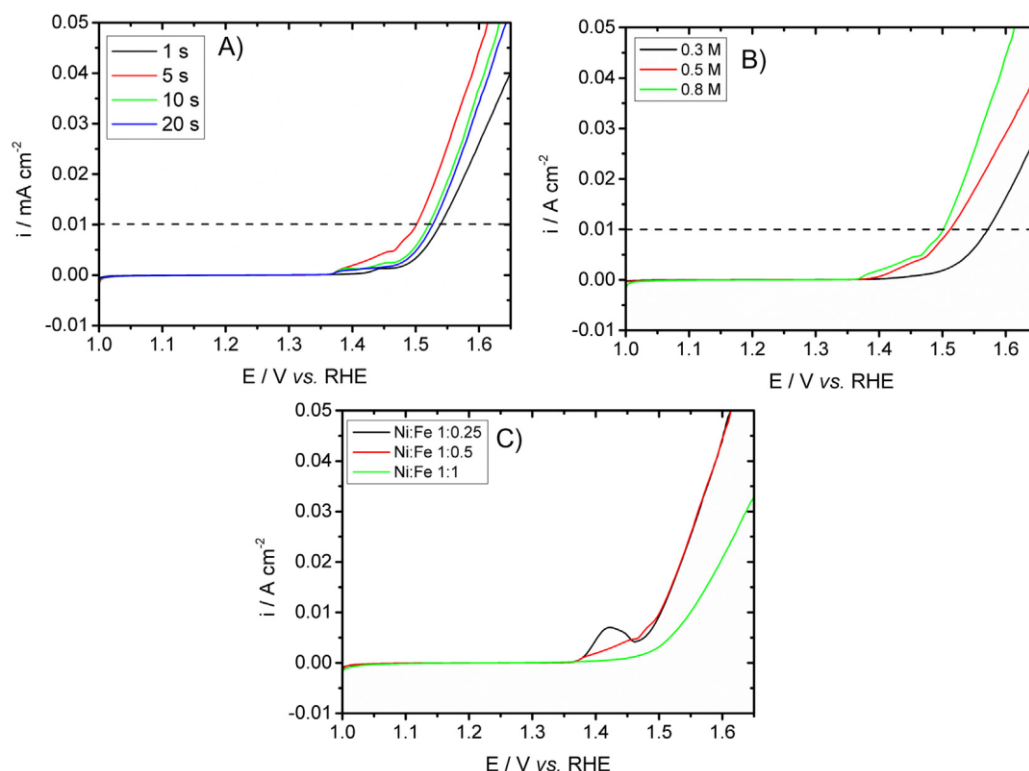


Fig. 8. Polarization curves for deposits obtained at 5 mV s^{-1} at different (A) deposition time. (B) chloride concentration and (C) Ni:Fe ratios.

evaluate transition metal oxides/hydroxides as promising OER electrocatalysts.

Once optimized the best catalysts for OER from the results of Table 2, the comparison with previous catalysts proposed in the literature (Table SM1 of supplementary material) reveals that not only the procedure of preparation is easier and faster, but also the GC/Ni-Fe/NiFe-LDH composites are really new competitive materials for OER.

4. Conclusion

The utilization of typical byproducts formed during metals electrodeposition for catalytic purpose has been demonstrated and the best conditions for their synthesis evaluated. By employing a one-step ultra-fast electrodeposition (few seconds) in a free-nitrate Fe (II) + Ni(II) solution on glassy carbon substrate permits directly obtain effective hydroxides layers upon a metallic matrix. The best conditions (-1.4 V , 5 s) are those leading to the formation of a conductive granular Ni-Fe layer over which a non-compact LDH layer with intercalated chloride has been formed. Moreover, the best catalysts must include chloride intercalated in the LDH. The easy method and the excellent catalyst properties ($\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}} \sim 280 \text{ mV}$, Tafel slopes $< 120 \text{ mV dec}^{-1}$) show that our procedure and material are efficient and is an alternative to the current procedures for the synthesis of OER catalysts.

Acknowledgment

The authors thank the Brazilian funding CAPES (proc. no. 88881.132671/2016-01) and CNPq (proc. no. 141257/2014-8), Portuguese FCT Funding Agency (project PEst-OE/UI0100/2013), EU ERDF (FEDER) and the Spanish Government grants (TEC2014-

51940-C2-R). The authors thank the CCIT-UB for the use of their equipment.

Appendix A. Supplementary material

Scheme of multilayer growth, Deconvoluted XPS spectrum, Voltammetry (ECSA) and comparative table of catalysts. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.235>.

References

- [1] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278, <https://doi.org/10.1039/B800489G>.
- [2] C. Zhang, M. Shao, L. Zhou, Z. Li, K. Xiao, M. Wei, Hierarchical NiFe layered double hydroxide hollow microspheres with highly-efficient behavior toward oxygen evolution reaction (acsami.6b12100) *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016), <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12100>.
- [3] J.W.D. Ng, M. Tang, T.F. Jaramillo, A carbon-free, precious-metal-free, high-performance O_2 electrode for regenerative fuel cells and metal–air batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2017, <https://doi.org/10.1039/c3ee44059a>.
- [4] T.R. Cook, D.K. Dogutan, S.Y. Reece, Y. Surendranath, T.S. Teets, D.G. Nocera, Solar energy supply and storage for the legacy and non legacy worlds, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6474–6502, <https://doi.org/10.1021/cr100246c>.
- [5] D.D. Papadias, S. Ahmed, R. Kumar, F. Joseck, Hydrogen quality for fuel cell vehicles - A modeling study of the sensitivity of impurity content in hydrogen to the process variables in the SMR-PSA pathway, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 6021–6035, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.026>.
- [6] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review, *Energy Fuels* 19 (2005) 2098–2106, <https://doi.org/10.1021/ef0500538>.
- [7] S. Kim, M. Cho, Y. Lee, Iridium oxide dendrite as a highly efficient dual electrocatalyst for water splitting and sensing of H_2O_2 , *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) B3029–B3035, <https://doi.org/10.1149/2.0061705jes>.
- [8] R. Forgie, G. Bugosh, K.C. Neyerlin, Z. Liu, P. Strasser, Bimetallic Ru electrocatalysts for the OER and electrolytic water splitting in acidic media, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) B36, <https://doi.org/10.1149/1.3290735>.

- [9] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16977–16987, <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- [10] J. Qi, W. Zhang, R. Xiang, K. Liu, H. Wang, M. Chen, Porous nickel-iron oxide as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Adv. Sci.* 2 (2015) 1500199, <https://doi.org/10.1002/advs.201500199>.
- [11] L. Zhuang, L. Ge, Y. Yang, M. Li, Y. Jia, X. Yao, Z. Zhu, Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction, *Adv. Mater.* (2017) 1606793, <https://doi.org/10.1002/adma.201606793>.
- [12] D.H. Youn, Y. Bin Park, J.Y. Kim, G. Magesh, Y.J. Jang, J.S. Lee, One-pot synthesis of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for electrochemical and photoelectrochemical water oxidation, *J. Power Sources* 294 (2015) 437–443, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.098>.
- [13] K. Fominykh, P. Chernev, I. Zaharieva, J. Sicklinger, G. Stefanic, M. Döblinger, A. Müller, A. Pokharel, S. Böcklein, C. Scheu, T. Bein, D. Fattakhova-Rohlfing, Iron-doped nickel oxide nanocrystals as highly efficient electrocatalysts for alkaline water splitting, *ACS Nano* 9 (2015) 5180–5188, <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00520>.
- [14] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8452–8455, <https://doi.org/10.1021/ja4027715>.
- [15] J. Chi, H. Yu, B. Qin, L. Fu, J. Jia, B. Yi, Z. Shao, Vertically aligned FeOOH/NiFe layered double hydroxides electrode for highly efficient oxygen evolution reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 464–471, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13360>.
- [16] Q. Liu, H. Wang, X. Wang, R. Tong, X. Zhou, X. Peng, H. Wang, H. Tao, Z. Zhang, Bifunctional Ni_{1-x}Fe_x layered double hydroxides/Ni foam electrodes for high-efficient overall water splitting: a study on compositional tuning and valence state evolution, *Int. J. Hydrogen Energy* (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.056>.
- [17] E. Nurlaela, T. Shinagawa, M. Qureshi, D.S. Dhawale, K. Takanebe, Temperature dependence of electrocatalytic and photocatalytic oxygen evolution reaction rates using NiFe oxide, *ACS Catal.* 6 (2016) 1713–1722, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02804>.
- [18] A.M.P. Sakita, R. Della Noce, E. Vallés, A.V. Benedetti, Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 1153–1160, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.042>.
- [19] L.-K. Wu, J.-M. Hu, A silica co-electrodeposition route to nanoporous Co₃O₄ film electrode for oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 116 (2014) 158–163, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.010>.
- [20] A.T. Swesi, J. Masud, M. Nath, Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016), <https://doi.org/10.1039/C5EE02463C>.
- [21] Y.-C. Liu, J.A. Koza, J.A. Switzer, Conversion of electrodeposited Co(OH)₂ to CoOOH and Co₃O₄, and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 359–365, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.036>.
- [22] B. Dong, X. Zhao, G.-Q. Han, X. Li, X. Shang, Y.-R. Liu, W.-H. Hu, Y.-M. Chai, H. Zhao, C.-G. Liu, Two-step synthesis of binary Ni-Fe sulfides supported on nickel foam as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* (2016), <https://doi.org/10.1039/C6TA03177C>.
- [23] Y. Sun, C. Liu, L. Zhang, P. Wan, S. Zhuang, Y. Tang, Y. Chen, J. Pan, Ultrafast electrodeposition of Ni-Fe hydroxide nanosheets on nickel foam as oxygen evolution anode for energy-saving electrolysis of Na₂CO₃/NaHCO₃, *ChemElectroChem* 4 (2017) 1044–1050, <https://doi.org/10.1002/celec.201600713>.
- [24] P.T. Babar, A.C. Lokhande, B.S. Pawar, M.G. Gang, E. Jo, C. Go, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawar, J.H. Kim, Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 253–259, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.142>.
- [25] K.H. Kim, J.Y. Zheng, W. Shin, Y.S. Kang, Preparation of dendritic NiFe films by electrodeposition for oxygen evolution, *RSC Adv.* 2 (2012) 4759, <https://doi.org/10.1039/c2ra20241g>.
- [26] Y. Ullal, A.C. Hegde, Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 10485–10492, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.016>.
- [27] W.G. Proud, C. Müller, The electrodeposition of nickel on vitreous carbon: Impedance studies, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 405–413, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85158-U](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85158-U).
- [28] J. Ji, W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, E. Peters, Surface pH measurements during nickel electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 642–650, <https://doi.org/10.1007/BF00241925>.
- [29] E. Gómez, R. Pollina, E. Vallés, Nickel electrodeposition on different metallic substrates, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 45–56, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03817-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03817-Z).
- [30] X. Tian, Y. Liu, D. Xiao, J. Sun, Ultrafast and large scale preparation of superior catalyst for oxygen evolution reaction, *J. Power Sources* 365 (2017) 320–326, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.099>.
- [31] Y. Li, M. Zhao, Y. Zhao, L. Song, Z. Zhang, FeNi layered double-hydroxide nanosheets on a 3D carbon network as an efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *Part. Part. Syst. Charact.* 33 (2016) 158–166, <https://doi.org/10.1002/ppsc.201500228>.
- [32] A. Kargar, S. Yavuz, T.K. Kim, C.H. Liu, C. Kuru, C.S. Rustomji, S. Jin, P.R. Bandaru, Solution-processed CoFe₂O₄ nanoparticles on 3D carbon fiber papers for durable oxygen evolution reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 17851–17856, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04270>.
- [33] R. Oriňáková, M. Strečková, L. Trnkova, R. Rozik, M. Galova, Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 152–159, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.031>.
- [34] R. Wang, U. Bertocci, H. Tan, L.A. Bendersky, T.P. Moffat, Self-terminated electrodeposition of Ni Co, and Fe ultrathin films, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 16228–16237, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01901>.
- [35] K. Yin, B. Lin, Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) (accessed August 25, 2014) <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897294024103>.
- [36] I. Puigdomenech, Medusa, 2015, <<https://www.kth.se/en/che/medusa>>.
- [37] W. Shao, G. Zangari, Dendritic growth and morphology selection in copper electrodeposition from acidic sulfate solutions containing chlorides, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10097–10102, <https://doi.org/10.1021/jp8095456>.
- [38] R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálavá, R.M. Smith, Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 957–972, <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9162-7>.
- [39] N.L. Ritzert, T.P. Moffat, Ultramicroelectrode studies of self-terminated nickel electrodeposition and nickel hydroxide formation upon water reduction, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 27478–27489, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10006>.
- [40] S.S. Djokić, M.D. Maksimović, Electrodeposition of Nickel-iron Alloys, 1992, pp. 417–466, 10.1007/978-1-4615-3376-4_4.
- [41] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771–1779, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>.
- [42] Y.Q. Gao, X.Y. Liu, G.W. Yang, Amorphous mixed-metal hydroxide nanostructures for advanced water oxidation catalysts, *Nanoscale* 8 (2016) 5015–5023, <https://doi.org/10.1039/c5nr08989a>.
- [43] Y. Mu, F. Jia, Z. Ai, L. Zhang, Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron, *Environ. Sci. Nano.* 4 (2017) 27–45, <https://doi.org/10.1039/C6EN00398B>.
- [44] X. Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula, G. Guan, In-situ intercalation of NiFe LDH materials: an efficient approach to improve electrocatalytic activity and stability for water splitting, *J. Power Sources* 347 (2017) 193–200, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.062>.
- [45] N. Mahmood, M. Tahir, A. Mahmood, J. Zhu, C. Cao, Y. Hou, Chlorine-doped carbonated cobalt hydroxide for supercapacitors with enormously high pseudocapacitive performance and energy density, *Nano Energy* 11 (2015) 267–276, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.015>.
- [46] V.M. Jiménez, A. Fernández, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 71 (1995) 61–71, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02238-0](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02238-0).
- [47] X.-F. Lu, D.-J. Wu, R.-Z. Li, Q. Li, S.-H. Ye, Y.-X. Tong, G.-R. Li, Hierarchical NiCo₂O₄ nanosheets@hollow microrod arrays for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4706–4713, <https://doi.org/10.1039/C3TA14930G>.
- [48] W. Chang, Y. Wei, J. Guo, F. He, Thermal stability of Ni-Fe alloy foils continuously electrodeposited in a fluoroborate bath, *Open J. Met.* 2012 (2012) 18–23, <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2012.21003>.
- [49] A. Djekoun, B. Bouzabata, A. Otmani, J.M. Greneche, X-ray diffraction and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by mechanical alloying, *Catal. Today* 89 (2004) 319–323, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.12.018>.
- [50] D.L. Grimmitt, A comparison of DC and pulsed Fe-Ni alloy deposits, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 973, <https://doi.org/10.1149/1.2056238>.
- [51] B.M. Hunter, W. Hieringer, J.R. Winkler, H.B. Gray, A.M. Müller, Effect of interlayer anions on [NiFe]-LDH nanosheet water oxidation activity, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1734–1743, <https://doi.org/10.1039/C6EE00377J>.
- [52] L. Trotochaud, S.L. Young, J.K. Ranney, S.W. Boettcher, Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6744–6753, <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.
- [53] M.W. Louie, A.T. Bell, An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12329–12337, <https://doi.org/10.1021/ja405351s>.
- [54] R.L. Doyle, I.J. Godwin, M.P. Brandon, M.E. Lyons, Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13737–13783, <https://doi.org/10.1039/c3cp51213d>.
- [55] Y. Kou, J. Liu, Y. Li, S. Qu, C. Ma, Z. Song, X. Han, Y. Deng, W. Hu, C. Zhong, Electrochemical oxidation of chlorine-doped Co(OH)₂ nanosheet arrays on carbon cloth as a bifunctional oxygen electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017), <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17002> (acsami.7b17002).
- [56] D. Friebel, M.W. Louie, M. Bajdich, K.E. Sanwald, Y. Cai, A.M. Wise, M.J. Cheng, D. Sokaras, T.C. Weng, R. Alonso-Mori, R.C. Davis, J.R. Bargar, J.K. Nørskov, A. Nilsson, A.T. Bell, Identification of highly active Fe sites in (Ni, Fe)OOH for

- electrocatalytic water splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1305–1313, <https://doi.org/10.1021/ja511559d>.
- [57] M.B. Stevens, C.D.M. Trang, L.J. Enman, J. Deng, S.W. Boettcher, Reactive Fe-sites in Ni/Fe (Oxy)hydroxide are responsible for exceptional oxygen electrocatalysis activity, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 11361–11364, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07117>.
- [58] S. Klaus, Y. Cai, M.W. Louie, L. Trotochaud, A.T. Bell, Effects of Fe electrolyte impurities on Ni(OH)₂/NiOOH structure and oxygen evolution activity, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 7243–7254, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00105>.
- [59] S. Klaus, M.W. Louie, L. Trotochaud, A.T. Bell, Role of catalyst preparation on the electrocatalytic activity of Ni_{1-x}Fe_xOOH for the oxygen evolution reaction, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 18303–18316, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04776>.

Supporting Information

Novel NiFe/NiFe-LDH composites as competitive catalysts for clean energy purposesA.M.P. Sakita^{a, b}E. Vallés^{b, c}R. Della Noce^{d, e}A.V. Benedetti^{a, *}

benedeti@iq.unesp.br

^aSão Paulo State University, Institute of Chemistry, 55 Prof. Francisco Degni St., 14800-060 Araraquara, São Paulo, Brazil^bGe-CPN (Thin Films and Nanostructures Electrodeposition Group), Dpt. Ciència de Materials i Química Física, Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain^cInstitute of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, Spain^dFaculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém, PA, Brazil^eCentro de Química Estrutural-CQE, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal

*Corresponding author.

Scheme of multilayer growth, Deconvoluted XPS spectrum, Voltammetry (ECSA) and comparative table of catalysts

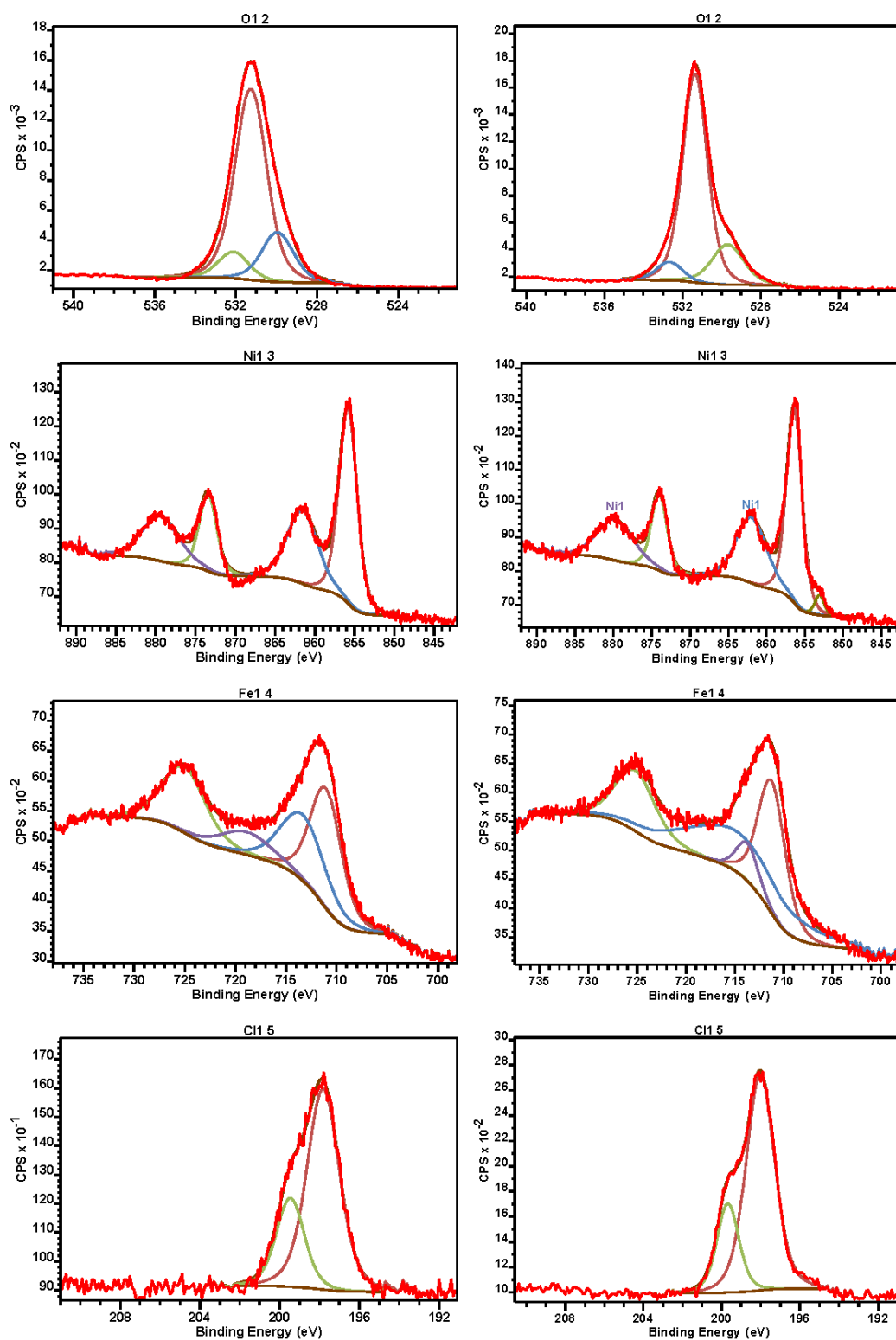


Figure S1. HR-XPS spectra deconvoluted of the deposits obtained at -1.4 V (A,C,E and G) and -1.8 V (B,D,F and H) of O 1s (A,B), Ni 2p (C,D), Fe 2p (E,F) and Cl 2p (G,H).

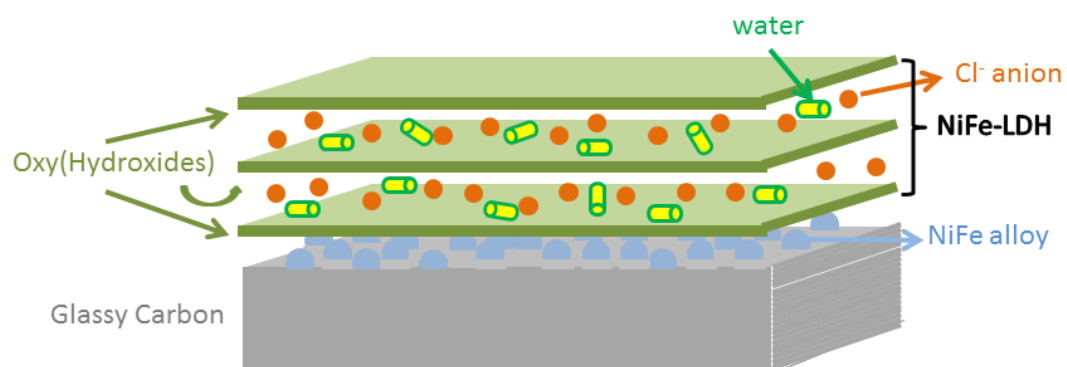


Figure S3. Scheme of the multilayered deposit obtained at -1.4 V.

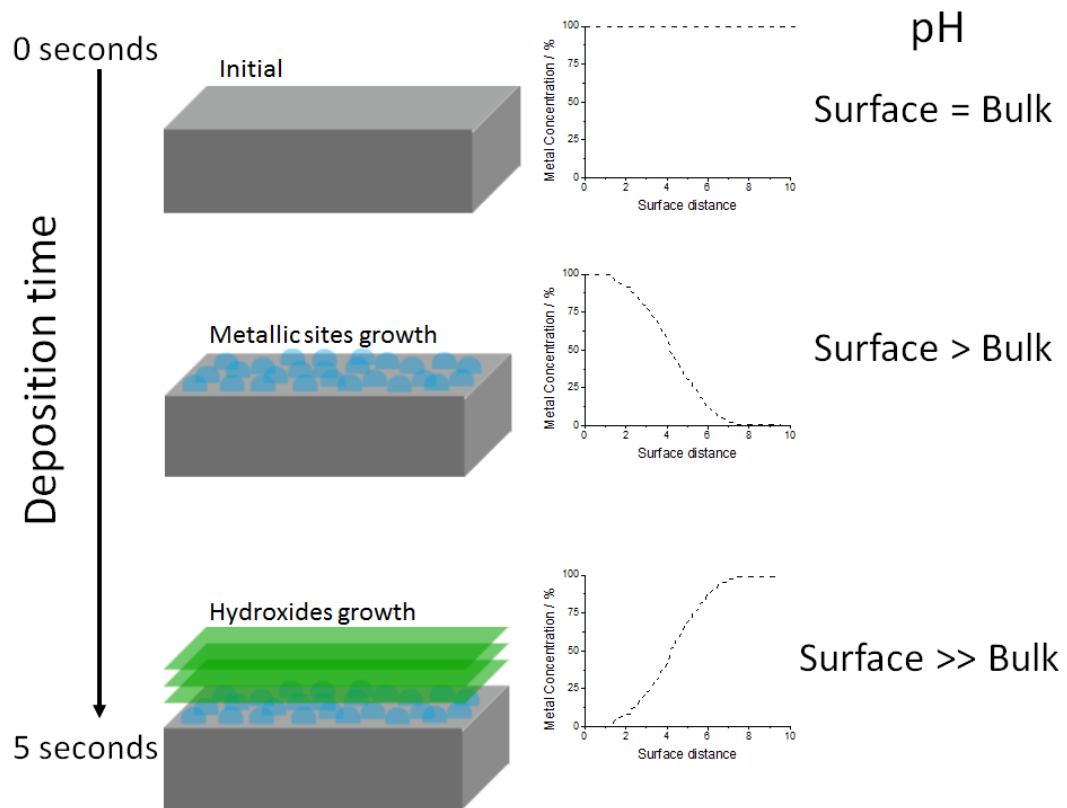


Figure S3. Scheme of multilayer growth

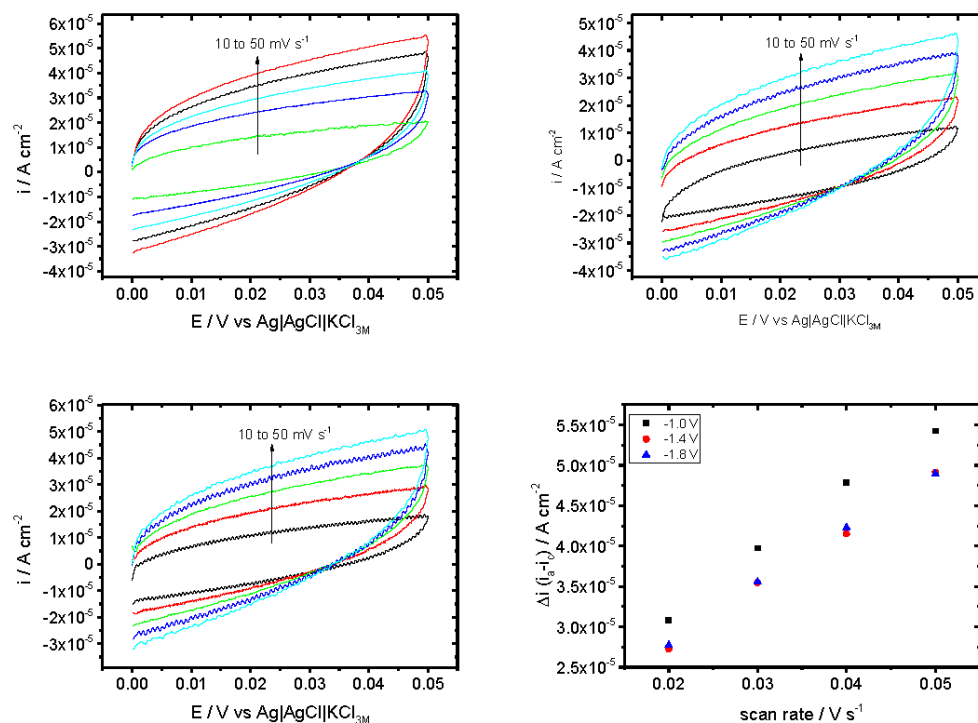


Figure S4. Cyclic voltammograms of the deposits obtained at A) -1.0 V, B) -1.4 V and C) -1.8 V; D) $\Delta i (=i_a - i_c)$ versus scan rates

Table S1. Comparison of catalytic parameters and experimental conditions of catalysts preparation for OER

Material	Overpotential (10 mA cm ⁻²) / mV	Tafel slope / mV dec ⁻¹	Electrolyte	Substrate	Preparation Time	
NiFe//LDH -	271	121	1M NaOH	GC	5 seconds	This work
Ni _{0.9} Fe _{0.1} /CNT	330	45	1M KOH	GC, NF or CFP	>8 hours	¹
NiFe LDH	210	39	1M KOH	Carbon rod	600 s	²
NiFe/NiFe:Pi	300	38	1M KOH	CFP	3900 s	³
NiFe	264 mV @ 20 mA	51	1M KOH	NF	~1500s	⁴
NiFe-LDH HMS	239	53	1M KOH	NF	26 hours	⁵

Carbon Quantum Dot/NiFe LDH	235	30	1M KOH	GC	18 hours	6
NiFe hydroxides	260	29	1M NaOH	NF	60 s	7
NiFe	370	37	1M KOH	FTO	-	8
NiFe-LDH	240	28	1M KOH	NF	300 s	9
NiFe-LDH	224	53	1M KOH	NF	300 s	10

- 1 X. Zhang, H. Xu, X. Li, Y. Li, T. Yang and Y. Liang, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 580–588.
- 2 X. Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula and G. Guan, *J. Power Sources*, 2017, **347**, 193–200.
- 3 Y. Li and C. Zhao, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 2535–2541.
- 4 Q. Luo, M. Peng, X. Sun, Y. Luo and A. M. Asiri, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 8785–8792.
- 5 C. Zhang, M. Shao, L. Zhou, Z. Li, K. Xiao and M. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, acsami.6b12100.
- 6 D. Tang, J. Liu, X. Wu, R. Liu, X. Han, Y. Han, H. Huang, Y. Liu and Z. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 7918–7925.
- 7 Y. Sun, C. Liu, L. Zhang, P. Wan, S. Zhuang, Y. Tang, Y. Chen and J. Pan, *ChemElectroChem*, 2017.
- 8 M. Biset-Peiró, C. Fàbrega, J. R. Morante and T. Andreu, .
- 9 X. Lu and C. Zhao, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–7.
- 10 Z. Li, M. Shao, H. An, Z. Wang, S. Xu, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 6624–6631.

4 Discussão

4.1 Estudos eletroquímicos em solventes eutéticos profundos

Os estudos eletroquímicos do solvente eutético profundo gliceline foram realizados empregando o par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ como sonda eletroquímica para obtenção de parâmetros de transporte de massa e cinéticos. Diferentemente do emprego do par ferrocino/ferroceno, a adição de sais metálicos de cloreto aos SEPs baseados em cloreto de colina sugere a formação de complexo tipo $[\text{M}^n\text{Cl}_x]^{n-x}$, o qual captura cloretos livres do solvente para se organizar como tal. Assim, a já limitada condutividade dos SEPs, decorrente da elevada viscosidade em concentração de cerca de 3 mol L^{-1} de eletrólito de suporte, deverá ser diminuída com a adição de cloretos metálicos e aumentará o efeito ôhmico observado nos resultados eletroquímicos. Dickinson *et al.* (123) demonstrou teórica e experimentalmente a quantidade necessária de eletrólito de suporte para as análises a partir de processos controlados por difusão e revelou que para técnicas de estado estacionário uma proporção 26 vezes maior de eletrólito de suporte é suficiente, enquanto para técnicas transientes, como a voltametria cíclica, uma razão de eletrólito de suporte maior que 100 vezes é necessária para evitar problemas ôhmicos. Isso revela que a adição de 50 mM de FeCl_2 ao SEP com 3 M de eletrólito de suporte exibe uma razão inferior à desejada para evitar efeitos do transporte de carga no meio, e que além disso há a supressão de 0,1 M de cloreto pela formação do complexo que aumenta tal efeito.

Com isso, o estudo desenvolvido no Capítulo I demonstra um modo simples e eficiente para corrigir efeitos ôhmicos e determinar alguns parâmetros importantes utilizando voltametria cíclica. Para tal estudo foi avaliada a condutividade da solução, que mostrou valores ao redor de 10 mS cm^{-1} para o solvente a 70°C , revelando ser *ca.* 20 vezes inferior à solução de NaCl 15% (concentração próximo de 3 M) (124). O comportamento voltamétrico utilizando baixas concentrações de FeCl_3 (5 mM) mostrou um sistema quase-reversível, devido ao aumento de ΔE_p com a velocidade de varredura e aos valores da média de ΔE_p serem superiores a $60/n \text{ mV}$. Essas curvas foram analisadas pelo método de Nicholson utilizando $\alpha=0,5$ e Eq. XXIX, com o qual foi possível obter valores de $D=3,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $k^0=0,0017 \text{ cm s}^{-1}$. Nesta condição de

concentração a razão de eletrólito de suporte/espécie se mostra superior à recomendada no artigo de Dickinson (123) e então, somente os efeitos ôhmicos intrínsecos ao solvente deveriam ser observados. A aplicação da correção ôhmica *in situ* por meio do emprego de feedback positivo disponível no equipamento foi utilizada para o estudo voltamétrico também com FeCl₃ 5 mM e revelou resultados similares de D e k^0 . Contudo, o aumento da concentração de FeCl₃ para valores superiores a 5 mM resultou em um aumento expressivo dos valores de ΔE_p , que definitivamente demonstram a contribuição da resistência ôhmica e necessitam de correção apropriada para a determinação dos parâmetros eletroquímicos. Devido à este fenômeno, foi proposta a aplicação da metodologia desenvolvida por Oldham (89,90) e Saveant (88), na qual a aplicação da semi-integração às curvas voltamétricas permite a fácil correção do efeito ôhmico e ademais possibilita a determinação do coeficiente de difusão sem necessitar da correção da R_u . Contudo, no trabalho foi também aplicada a correção da resistência da solução nas curvas semi-integradas para a determinação do coeficiente de transferência de carga, que se mostra importante na determinação do coeficiente de difusão pela equação XXIX. Assim, o coeficiente de difusão foi obtido utilizando a metodologia de Nicholson aplicada diretamente ao voltamograma com e sem correção *in situ* e a técnica semi-integrativa aplicando a correção à queda ôhmica (devido à resistência não compensada da solução proposta por Saveant (88) e também sem a correção de IR , e com isso os valores obtidos foram avaliados comparativamente. Os resultados demonstraram a necessidade da aplicação de correções da resistência da solução, revelado pela defasagem nos valores obtidos sem correção. Ademais, a aplicação direta do método de semi-integração revela linearidade superior na variação corrente limite semi-integrada vs. concentração de FeCl₃, sugerindo que o método avaliado mostra melhor correlação em sistemas com elevada resistência de solução. Desse modo, a técnica semi-integrativa se revela uma ferramenta poderosa para estudos eletroquímicos em SEPs que apresentam resistência de solução apreciável.

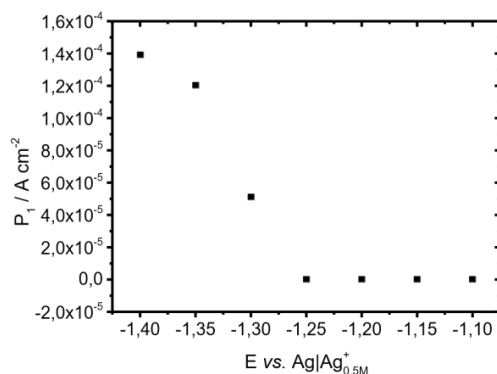
A deposição de ferro puro não tem muitos estudos na literatura tanto em meio aquoso quanto em líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos, devido principalmente à sua alta corrosividade que afeta posteriores aplicações. Assim, neste trabalho foi abordada somente a eletrodeposição de cobalto em SEP,

devido à sua maior aplicação tecnológica comparativamente ao ferro puro, uma vez que o Co apresenta propriedades magnéticas similares ao ferro (125) e maior estabilidade química.

Dois estudos de deposição de Co em gliceline foram realizados, sendo um destes utilizando CoCl_2 anidro e outro hexahidratado. No estudo utilizando sal anidro (Capítulo 2) foram investigados os estágios iniciais do processo de deposição, avaliando o mecanismo de nucleação e crescimento, bem como a caracterização do material depositado em diferentes potenciais. O comportamento voltamétrico em diferentes temperaturas e concentração dos sais permitiram inferir que o sistema é governado por um processo de difusão apresentando energia de ativação para deposição ao redor de 25 kJ mol^{-1} para a concentração de CoCl_2 entre 50 e 200 mM, enquanto para 25 mM tal energia revelou ser 1,5 vezes menor, sugerindo menor adsorção dos componentes do solvente na superfície do eletrodo em concentrações menores. Outra possível explicação pode ser estruturada a partir do trabalho de Shen e Aguey-Zinsou (126) que descreve a diminuição da energia de ativação em função do tamanho de partícula. A caracterização dos depósitos obtidos em diferentes potenciais revelou a deposição de nanopartículas metálicas em menores sobrepotenciais, enquanto que o aumento do sobrepotencial aplicado levou à deposição de oxí/hidróxido de cobalto, caracterizados por espectroscopia Raman. Tal formação de óxi/hidróxidos também foi confirmada por voltametria cíclica de dissolução anódica em solução de H_2SO_4 0,1 M, em que se verificou a diminuição da carga de dissolução do metal em potenciais de deposição inferiores a $-1,2 \text{ V vs. Ag|Ag}^{+0,5\text{M}}$, indicando a formação de produtos não metálicos. A técnica potenciostática foi utilizada para estudar o mecanismo de nucleação e crescimento e pela aplicação das relações de Scharifker e Hills se concluiu que o processo de nucleação é a nucleação progressiva para a maioria dos potenciais e temperaturas avaliadas neste estudo. Adicionalmente, a avaliação dos transientes potenciostáticos foi realizada utilizando a equação modificada de Scharifker e Mostany (24,30) (Eq. XIX), que revelou baixa contribuição da corrente referente à evolução de hidrogênio a partir da água em potenciais inferiores a $-1,25 \text{ V vs. Ag|Ag}^{+0,5\text{M}}$, como mostrado a *Figura 9*.

Figura 9. Os valores de D obtidos por meio das metodologias de SM e SH revelaram ser maiores quando aplicada as relações de SH, devido à subestimativa da região Cottrelliana pela equação de SM.

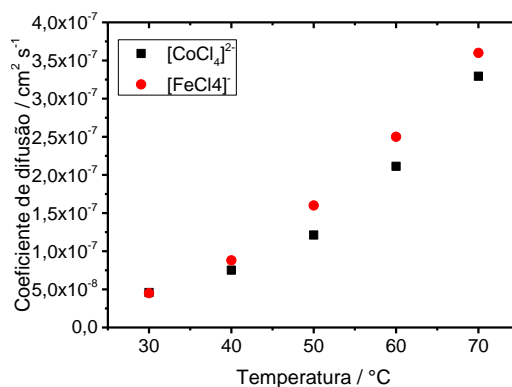
Figura 9. Contribuição da corrente referente à redução da água (P_1) vs. o potencial aplicado para deposição. $[Co^{2+}] = 0,05 M$ $T = 70^\circ C$



Fonte : o autor.

Uma breve comparação entre os coeficientes de difusão obtidos nos sistemas anidro de $[Co^{2+}]$ e $[Fe^{2+}]$ revelam valores muito similares para D (Figura 10) obtidos nas mesmas condições de temperatura, concentração e sais, sugerindo que a queda ôhmica não exibe contribuição significativa nas curvas potencioestáticas, como sugerido por Dickinson (123).

Figura 10. Coeficiente de difusão em função da temperatura obtidos para as $[Fe^{3+}]$ e $[Co^{2+}]$ 50 mM.

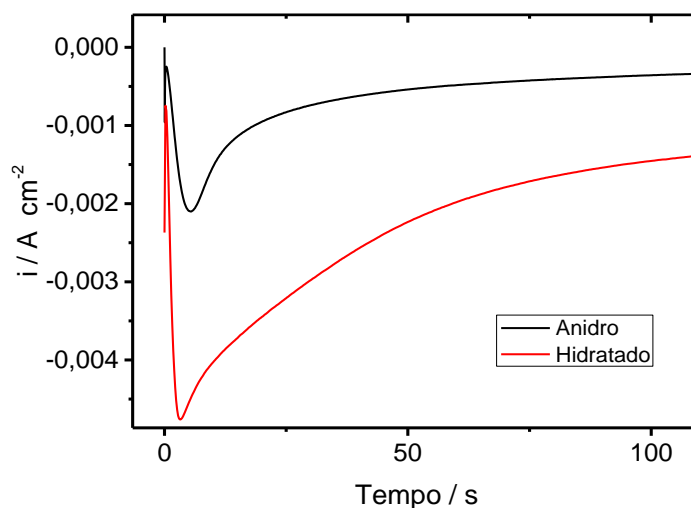


Fonte: o autor

O estudo utilizando sais de cobalto hidratados (Capítulo 3) foi mais focado na caracterização e aplicação dos materiais depositados, no qual os depósitos foram preparados potencioestaticamente com carga igual a $0,5 C cm^{-2}$. Neste caso, a solução continha $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ $0,1 mol L^{-1}$ e concentração de água igual a $0,6 mol L^{-1}$, que permite observar valores crescentes da corrente na região Cottrelliana com a diminuição o potencial aplicado, diferentemente do sistema

anidro (Figura 11). Assim, é possível afirmar que pequena proporção de água no sistema de gliceline diminui a viscosidade da solução, aumentando o coeficiente de difusão, e aumenta a contribuição da redução de água.

Figura 11. Cronoamperogramas obtidos utilizando 0,1 M de CoCl_2 anidro e hidratado à 70°C aplicando $-1,2\text{ V vs. Ag|Ag}^+_{0,5\text{M}}$.

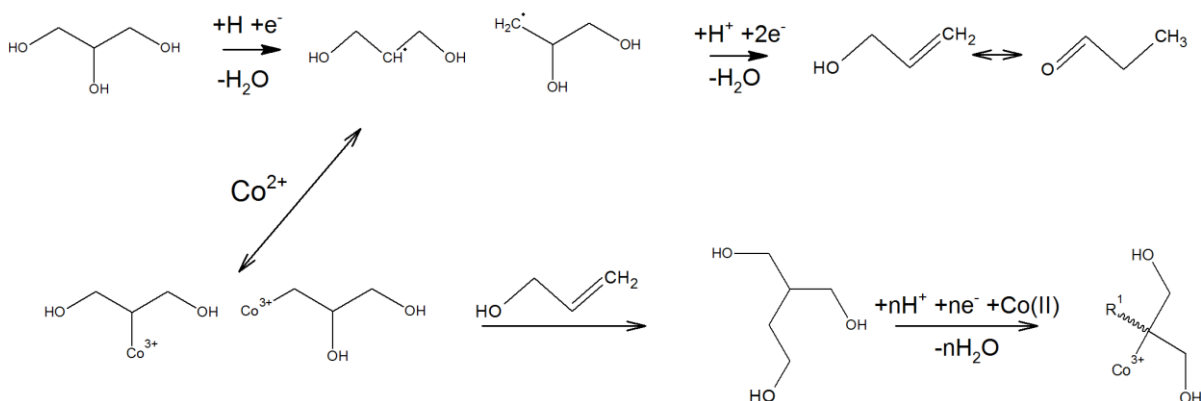


Fonte: o autor

Embora o recente trabalho de Wang *et al.* (92) demonstre que a adição de pequenas quantidades de água à reline seja benéfico para a deposição de metais, no caso da gliceline, tanto utilizando sais anidros como hidratados, a eficiência de corrente se revela bastante baixa. A formação de óxidos e hidróxidos que passivam a superfície do eletrodo e bloqueiam a deposição de mais material foi demonstrada para o sistema anidro. Já no sistema hidratado, a caracterização utilizando RMN, FT-IR e espectroscopia Raman revelou a formação de um polímero composto por monômeros de glicerol sobre nanopartículas metálicas de cobalto com tamanho médio de 30 nm. Essas nanopartículas metálicas, por sua vez são recobertas por óxidos ou hidróxidos dependendo do potencial aplicado. Em potências menos negativos ($-1,0\text{ V vs. Ag|Ag}^+_{0,5\text{M}}$), a formação de óxidos tipo Co_3O_4 é majoritária, como demonstrado por espectroscopia Raman. Para a formação do mesmo foi proposto um complexo mecanismo envolvendo a formação de radicais de glicerol (via eletroquímica) com o complexo metálico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ em uma reação conhecida

como polimerização radicalar mediada por cobalto (127). A Figura 12 mostra um esquema do mecanismo de formação do polímero, bem como a formação do íon Co^{3+} presente no óxido caracterizado. Em potencial mais negativo, o depósito mostrou uma camada de nanopartículas metálicas (-1,3 V vs. $\text{Ag}|\text{Ag}^{+0,5\text{M}}$) coberta principalmente com $\text{Co}(\text{OH})_2$. Nesta condição de potencial também é observável uma grande quantidade de bolhas formadas na superfície do eletrodo de trabalho, sugerindo que os hidróxidos formados são decorrentes da reação de redução da água. Assim, tem-se que para -1,0 V vs. $\text{Ag}|\text{Ag}^{+0,5\text{M}}$ as nanopartículas de cobalto formadas catalisam a desidratação do glicerol (não existe a formação do polímero sobre o substrato de carbono vítreo limpo) que desencadeia a reação de polimerização radicalar mediada por cobalto, enquanto que em -1,3 V vs. $\text{Ag}|\text{Ag}^{+0,5\text{M}}$, após a formação dos núcleos metálicos, ocorre principalmente a reação de redução da água que produz hidroxilas e induz a precipitação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ na superfície do eletrodo.

Figura 12. Esquema proposto do mecanismo de polimerização radicalar mediada por cobalto.

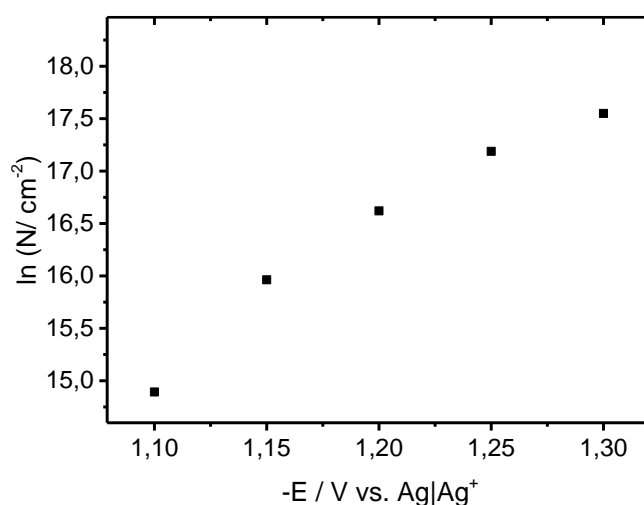


Fonte: o autor

Os materiais preparados no Capítulo 3 foram testados para a oxidação catalítica de glucose e exibiram parâmetros de detecção e catálise para OER competitivos com os materiais depositados utilizando gliceline. Adicionalmente, foi demonstrada, pela primeira vez, a deposição em uma etapa de óxidos/hidróxidos em solventes eutéticos profundos sem adição de agentes redutores ao meio, o que revela ser a gliceline um solvente promissor para a deposição direta desse tipo de material. Além disso, a alta viscosidade do meio

dificulta a difusão de adátomos na superfície gerando núcleos metálicos de tamanho nanométrico. O tamanho crítico do núcleo pode ser calculado pela relação $d(\ln N)/d(\eta) = zFN_{crit}/RT$ (Figura 13) e revela, para o sistema utilizando 50 mM CoCl_2 e 70°C , valor de $N_{crit} \approx 0,2$, que indica um único adátomo como um cluster estável que pode crescer espontaneamente. Assim, em sistemas em alta viscosidade deve-se obter nanopartículas estáveis com tamanho inferior às obtidas por deposição em meio aquoso. Em um breve comparativo com os resultados obtidos para ligas CoFe (Capítulo 4) as micrografias apontam a deposição de nanopartículas com tamanho médio de 100 nm para a mesma carga elétrica aplicada. Embora os sistemas dos Capítulos 2 e 3 sejam bastante diferentes, estudos futuros com sistemas mistos de SEPs contendo etilenoglicol e glicerol poderão ser realizados de forma a avaliar a influência da viscosidade no tamanho dos núcleos.

Figura 13. Cua $\ln N$ vs. Potencial de deposição.



Fonte: o autor

4.2 Eletrodeposição de CoFe e NiFe em meio aquoso

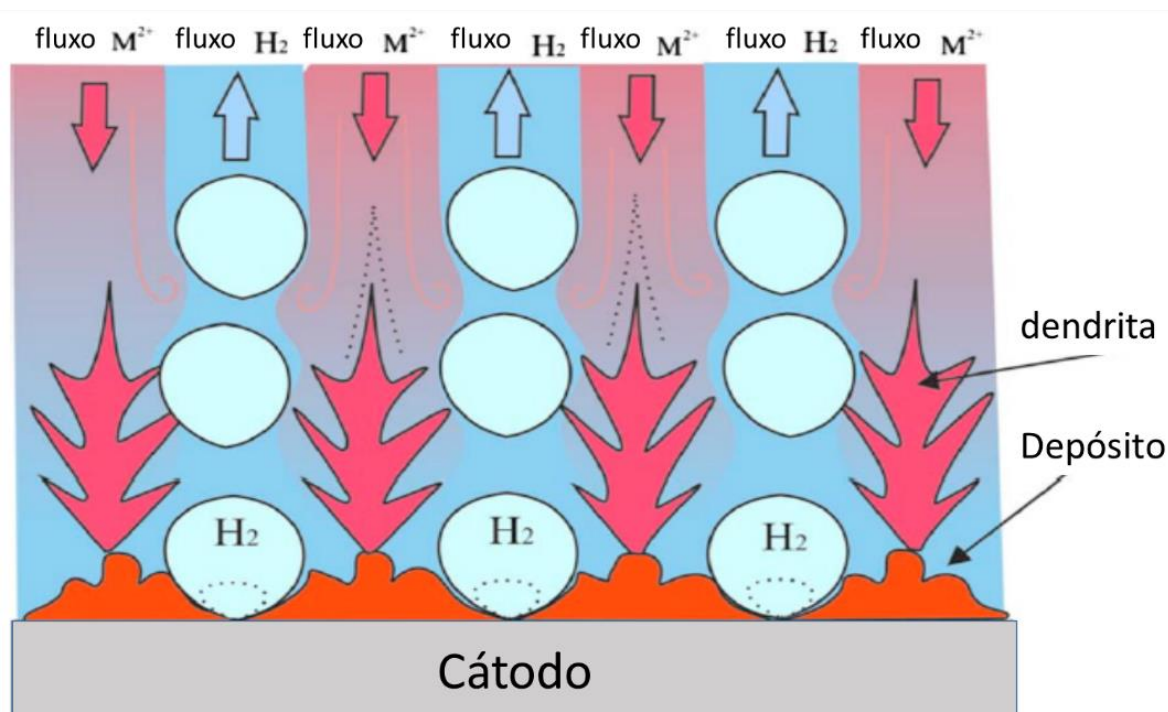
A deposição ultrarrápida também foi avaliada neste trabalho, no qual foi estudada a utilização de banho de deposição sem adição de aditivos complexantes ou tensoativos. O trabalho mostrado no Capítulo 4 avaliou a deposição ultrarrápida em meio de cloreto como forma de obter multicamadas de metal e hidróxidos, na qual a reação de redução da água e prótons se mostra

fundamental para induzir o crescimento dos hidróxidos. A deposição de cobalto metálico em meio aquoso contendo sais de cloreto já foi extensamente estudada na literatura (70,128–130), contudo, a grande preocupação da maioria dos trabalhos é evitar a formação de possíveis subprodutos como óxidos e hidróxidos e com isso a utilização de agentes complexantes é algo corriqueiro. Assim foram avaliados três potenciais de deposição para a obtenção de ligas de CoFe, sendo que em potenciais mais positivos (-1,0 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M}), a formação da fase metálica CoFe é majoritária e a aplicação de potenciais mais negativos sugere a reação de desprendimento de hidrogênio após a etapa de nucleação e crescimento, como observado nos estudos por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os materiais preparados foram avaliados quanto à sua atividade catalítica para a reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino e o material com maior atividade foi o depositado em -1,4 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M}, o qual exibe uma subcamada metálica coberta por hidróxidos mistos de Co(II) e Fe(III), com estrutura também conhecida como hidróxidos duplos em camada. Este potencial de deposição revelou maior atividade catalítica devido à estrutura do hidróxido exibir maior área efetiva como foi demonstrado no Capítulo 5 para a deposição de materiais baseados em NiFe. O potencial de -1,8 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M} deveria exibir um maior número de sítios ativos para a RDO, contudo a rápida formação de hidróxidos na superfície do eletrodo leva à uma deposição homogênea de Co_xFe_{x-1}(OH)_x (49) que bloqueia a superfície metálica e inibe o efeito sinérgico M-M(OH).

A partir da melhor condição de deposição avaliada (potencial de deposição -1,4 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M}) foi também estudada a deposição pulsada do material, a qual demonstrou que o método de potencial contínuo apresenta atividade catalítica inferior aos materiais obtidos por pulsos potencioestáticos. Embora em todos os tempos de pulso avaliados e no modo contínuo a morfologia exibe certa similaridade, é possível observar um aumento na densidade de dendritas metálicas para pulsos de 0,5 s, enquanto que para pulsos $t_{on} > 0,5$ s é observada uma sobrecamada de hidróxido menos homogênea e com grânulos metálicos menos cobertos por hidróxidos. Com isso, foi avaliada a atividade catalítica, que demonstrou ser maior para o depósito preparado em modo pulsado com 0,5 s de $t_{on} = t_{off}$ sugerindo que a maior quantidade de estruturas dendríticas auxilia na catálise para RDO. Kim e colaboradores (131) estudaram filmes dendríticos de

NiFe e compararam com filmes nanogranulares do mesmo material, revelando que a estrutura dendrítica exibe atividade catalítica superior, sugerindo que tal melhoria se deve à maior área superficial e à maior eficiência da transferência de carga. A formação das dendritas no trabalho estudado no Capítulo 4 é decorrente da evolução de hidrogênio durante o processo de deposição, em que as bolhas de gás bloqueiam parcialmente a superfície do eletrodo favorecendo o crescimento dendrítico de alguns núcleos menores, como demonstrado na Figura 14.

Figura 14. Representação esquemática da formação de dendritas.



Fonte: Adaptado de (132)

Os materiais que demonstram atividade catalítica superior para RDO são os óxidos/hidróxidos de NiFe, que foram estudados no Capítulo 5 de modo similar ao do Capítulo 4, contudo foi realizada uma investigação mais profunda do processo de deposição bem como das características do depósito, de forma a otimizar e entender melhor o processo. Nesse estudo foram avaliados diversos potenciais de deposição, razão de concentração Ni:Fe, concentração do eletrólito e tempo de deposição. Os estudos voltamétricos dos banhos de deposição permitiram a determinação do potencial de pico catódico, região em

que há diminuição da concentração de $[\text{Ni}^{2+}]$ ou $[\text{Fe}^{2+}]$ na superfície do eletrodo e o início da reação de desprendimento de hidrogênio. A dissolução anódica do material nas curvas voltamétricas revela ainda uma importante informação acerca do material formado, em que a carga de dissolução anódica diminui com a diminuição do potencial de inversão catódico, sugerindo a formação de camada passiva que inibe a dissolução da fase metálica. A utilização da voltametria cíclica nesse estudo auxilia na predição da formação de óxidos/hidróxidos, que demonstram maior atividade catalítica para RDO comparado à fase metálica. Assim, os filmes depositados utilizando tempo de deposição de 5 segundos e solução contendo $[\text{Ni}]:[\text{Fe}]$ na razão 2:1 foram caracterizados em função do potencial de deposição. Os depósitos obtidos em potenciais menos negativos exibiram morfologia granular e principalmente formados de fase metálica, como demonstrado por DRX, e por meio da relação de Scherrer foi possível prever tamanho de cristalito de 23 nm. Os depósitos obtidos em $-1,4 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{3\text{M}}$ revelaram uma camada nanogranular composta de fase metálica coberta por hidróxidos de forma heterogênea, concordando com as características observadas para o sistema CoFe. Contudo, nos depósitos de NiFe não foi observado o crescimento dendrítico decorrente da maior atividade para evolução de hidrogênio sobre a fase metálica de níquel, sugerindo uma evolução de hidrogênio homogênea sobre os nanocristais formados. Em sobrepotenciais mais negativos ($-1,8 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{3\text{M}}$) o depósito formado se apresenta composto por hidróxidos mais homogêneos e compactos, que devem exibir menor área superficial ativa. A composição do material revela quantidade crescente de cloreto com a diminuição do potencial aplicado, revelando a formação de hidróxidos lamelares duplos de Ni-Fe que apresentam cloretos dispostos nas interlamelas em sua composição. Tal inclusão de cloreto revela-se importante na atividade catalítica do material formado, como mostrado por Kou *et al.* (133) para o $\text{Co}(\text{OH})_2$ com Cl^- interlamelar, que demonstraram a fácil inclusão de cloretos no hidróxido de cobalto e atribuíram o aumento da atividade à maior área ativa dos materiais contendo cloreto. Hunter e colaboradores (134) estudaram o efeito de diversos íons nas região lamelar dos hidróxidos e revelaram a importância da basicidade de Lewis dos ânions incorporados, que possibilitam a distorção da nuvem eletrônica e diminuem o potencial necessário para que as espécies de Fe e Ni atinjam estados de

oxidação superiores (importante para que ocorra a reação de desprendimento de oxigênio).

A concentração de cloreto no banho de deposição também foi avaliada pela adição de diferentes quantidades de eletrólito de suporte à solução e foi observado que concentrações elevadas de NaCl favorece a formação de material mais ativo para RDO. Para explicar tal melhoria na atividade catalítica foi sugerida a formação de complexos tipo $[MCl^+]$ que por deposição utilizando potenciais bastante negativos permite a rápida formação de hidróxidos através desta espécie complexa, gerando assim espécies com Cl^- incluído. O tempo de deposição foi estudado e revelou maior atividade catalítica para $t=5$ s, demonstrando que em $t=1$ s a superfície é composta principalmente pela liga NiFe, enquanto $t > 5$ s a camada de hidróxido deve cobrir homoganeamente a superfície do eletrodo, inibindo a interação com a camada metálica, que se revelou importante nos depósitos de CoFe. Assim, esse trabalho mostrou a otimização dos depósitos obtidos de NiFe para RDO, propondo o mecanismo de formação de hidróxidos com cloreto incluído e caracterizando os materiais depositados. Adicionalmente, o emprego de materiais tidos como subprodutos da deposição de materiais metálicos foi demonstrado para a RDO, e abre um novo campo para a investigação de materiais eletrodepositados.

Com isso, os estudos desenvolvidos nesta tese contribuem, sobretudo, no entendimento dos fenômenos físico-químicos em solventes eutéticos profundos e na deposição de compósitos em SEPs e meio aquoso. Os materiais obtidos por meio de deposição potencioestática com passagem de pequena carga elétrica permite a obtenção, em uma etapa, de nanopartículas metálicas cobertas por óxidos/hidróxidos, que demonstram elevado interesse tecnológico.

5 Conclusões

- 1) As propriedades físico-químicas dos solventes eutéticos profundos como alta viscosidade e limitada condutividade exigem correções apropriadas dos resultados eletroquímicos quanto à queda ôhmica. A utilização da voltametria semi-integrativa se mostra bastante conveniente para a pós correção dos efeitos ôhmicos e permite a fácil obtenção de parâmetros cinéticos e de transporte de massa com maior precisão.
- 2) Os solventes eutéticos profundos baseados em glicerol se mostram mais complexos que os demais SEPs de tipo 3, dificultando a deposição de fase metálica pura por eletrodeposição. O mecanismo de nucleação e crescimento de cobalto sobre carbono vítreo é majoritariamente progressivo em ampla faixa de potencial, sugerindo a lenta ativação dos sítios ativos neste solvente e posterior bloqueio da superfície do eletrodo por produtos com menor condutividade elétrica.
- 3) Em meio de gliceline foi possível obter compósitos de metal cobertos com óxidos/hidróxidos e a deposição polimérica de poliglicerol pode ocorrer em sobrepotenciais próximos ao potencial de início da deposição.
- 4) A deposição ultrarrápida em meio aquoso livre de nitratos permite a deposição de compósitos metal/hidróxidos, sendo este último estruturado como hidróxidos de camada dupla contendo cloreto ocluído entre as camadas.
- 5) Os compósitos produzidos utilizando pequena carga elétrica ($Q=0,5 \text{ C cm}^{-2}$), exibem atividade catalítica comparável à materiais produzidos por técnicas que exigem várias etapas de síntese, demonstrando a facilidade de produção desses materiais pelo método eletroquímico.

Perspectivas futuras do trabalho

- Elucidar o mecanismo de polimerização de poliglicerol utilizando outros metais como catalisadores da reação;
- Avaliar a influência da quantidade de água no processo de deposição utilizando gliceline, abordando tanto aspectos fundamentais como aplicados;
- Preparar e caracterizar materiais mistos de Ni e Co contendo pequenas quantidades de ferro a partir de solventes eutéticos profundos;

ERRATA

No capítulo I, onde se lê na equação 7:

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left[\frac{k^0}{D^{0.5}} \right] + \frac{RT}{\alpha n F} \left[\frac{M_L - M(t) - M(t) e^{\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0) \right]}}{i(t)} \right],$$

O correto é a seguinte expressão:

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left[\frac{k^0}{D^{0.5}} \right] + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left[\frac{M_L - M(t) - M(t) e^{\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0) \right]}}{i(t)} \right].$$

Referências bibliográficas

- 1 Schwarzacher, W. Electrodeposition: A Technology for the Future. **The Electrochemical Society Interface**, v. 15, n. 1, p. 32–35, 2006.
- 2 Wikipedia. Bagdad battery, 2017. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Baghdad_Battery>. Acesso em 12 jan. 2018.
- 3 Gatzen, H.H.; Saile, V.; et al. **Micro and Nano Fabrication**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- 4 Hunt, L.B. The early history of gold plating. **Gold Bulletin**, v. 6, n. 1, p. 16–27, 1973.
- 5 Field, S. **The principles of electro-deposition: a laboratory guide to electro-plating**. New York: Longmans, Green, and Co., 1911.
- 6 Gileadi, E. The enigma of metal deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 2, p. 247–253, 2011.
- 7 Pinto, L.M.C.; Spohr, E.; et al. Why Silver Deposition is so Fast: Solving the Enigma of Metal Deposition. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 30, p. 7883–7885, 2013.
- 8 Guidelli, R.; Compton, R.G.; et al. Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 2, p. 245–258, 2014.
- 9 Janata, J. Physical Electrochemistry. Fundamentals, Techniques and Applications. By Eliezer Gileadi. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 41, p. 9538–9538, 2011.
- 10 Gunawardena, G.; Hills, G.; et al. Electrochemical nucleation. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 138, n. 2, p. 225–239, 1982.
- 11 Fletcher, S.; Halliday, C.S.; et al. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 159, n. 2, p. 267–285, 1983.
- 12 Gunawardena, G.A.; Hills, G.J.; et al. Potentiostatic–galvanostatic–potentiostatic study of the deposition of mercury on graphite. **Faraday Symp. Chem. Soc.**, v. 12, n. i, p. 90–100, 1977.
- 13 Fleischmann, M.; Thirsk, H.R. Electrochemical kinetics of formation of monolayers of solid phases. **Electrochimica Acta**, v. 9, n. 6, p. 757–771, 1964.
- 14 Fleischmann, M.; Thirsk, H.R.; et al. Kinetics of electrodeposition of γ -manganese dioxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 58, p. 1865, 1962.

- 15 Fleischmann, M.; Thirsk, H.R. An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage. The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5.—The formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide. **Trans. Faraday Soc.**, v. 51, p. 71–95, 1955.
- 16 Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- 17 Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- 18 Fleischmann, M., Thirsk, H.R. Metal deposition and electrocrystallization. In: P Delahay (Ed.); **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963, p. 123–210.
- 19 Astley, D.J.; Harrison, J.A.; et al. Electrocrystallization of mercury, silver and palladium. **Transactions of the Faraday Society**, v. 64, p. 192, 1968.
- 20 Hills, G.J.; Schiffrin, D.J.; et al. Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. **Electrochimica Acta**, v. 19, n. 11, p. 657–670, 1974.
- 21 Hills, G.J.; Schiffrin, D.J.; et al. Electrochemical nucleation from molten salts—II: Time dependent phenomena in electrochemical nucleation. **Electrochimica Acta**, v. 19, n. 11, p. 671–680, 1974.
- 22 Hills, G.; Kaveh Pour, A.; et al. The formation and properties of single nuclei. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 891–898, 1983.
- 23 Scharifker, B.; Hills, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 879–889, 1983.
- 24 Scharifker, B.R.; Mostany, J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 177, n. 1-2, p. 13–23, 1984.
- 25 Sluyters-Rehbach, M.; Wijenberg, J.H.O.J.; et al. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 236, n. 1-2, p. 1–20, 1987.
- 26 Heerman, L.; Tarallo, A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 470, n. 1, p. 70–76, 1999.
- 27 Heerman, L.; Tarallo, A. Digital simulation of the growth of a hemispherical nucleus by diffusion limited aggregation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 455, p. 265–269, 1998.
- 28 Heerman, L.; Tarallo, A. Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 451, n. 1-2, p. 101–109, 1998.

- 29 Hyde, M.E.; Jacobs, R.; et al. In Situ AFM Studies of Metal Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 43, p. 11075–11080, 2002.
- 30 Palomar-Pardavé, M.; Scharifker, B.R.; et al. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 24, p. 4736–4745, 2005.
- 31 Hölzle, M.H.; Retter, U.; et al. The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 371, n. 1-2, p. 101–109, 1994.
- 32 Schlesinger, M.; Paunovic, M. **Modern Electroplating**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- 33 Ji, J.; Cooper, W.C.; et al. Surface pH measurements during nickel electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 1995, p. 642–650, 1995.
- 34 Matsushima, J.T.; Trivinho-Strixino, F.; et al. Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 10, p. 1960–1966, 2006.
- 35 Díaz, S.L.; Calderón, J. a.; et al. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 25, p. 7426–7435, 2008.
- 36 Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 163–184, 1972.
- 37 Tench, D. Electrodeposition of Conducting Transition Metal Oxide/Hydroxide Films from Aqueous Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, n. 4, p. 869, 1983.
- 38 Cousin, P.; Ross, R.A. Preparation of mixed oxides: a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 130, n. 1, p. 119–125, 1990.
- 39 Livage, J.; Beteille, F.; et al. Sol–gel synthesis of oxide materials. **Acta Materialia**, v. 46, n. 3, p. 743–750, 1998.
- 40 Whittingham, M.S. Hydrothermal synthesis of transition metal oxides under mild conditions. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 2, p. 227–232, 1996. 41 Sun, H.; Cao, L.; et al. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. **Nano Research**, v. 4, n. 6, p. 550–562, 2011.
- 42 Casella, I.G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)-tartrate complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, n. 1-2, p. 119–125, 2002.
- 43 Koza, J.A.; He, Z.; et al. Electrodeposition of Crystalline Co_3O_4 —A Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 18, p. 3567–3573, 2012.

- 44 Wei, J., Cheong, M., et al. Cathodic Electrodeposition of Manganese Oxides for Electrochemical Supercapacitors. In: **ECS Transactions**. ECS, v.3.2007, p. 1–9.
- 45 Noce, R. Della; Eugénio, S.; et al. Electrodeposition: a versatile, efficient, binder-free and room temperature one-step process to produce MnO₂ electrochemical capacitor electrodes. **RSC Advances**, v. 7, n. 51, p. 32038–32043, 2017.
- 46 Indira, L.; Kamath, P.V. Electrogenation of base by cathodic reduction of anions: novel one-step route to unary and layered double hydroxides (LDHs). **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 9, p. 1487, 1994.
- 47 Sakita, A.M.P.; Noce, R. Della; et al. Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 434, n. 2010, p. 1153–1160, 2018.
- 48 Swann, P.F. Carcinogenic risk from nitrite, nitrate and N-nitrosamines in food. **Proceedings of the Royal Society of Medicine**, v. 70, n. 2, p. 113–5, 1977.
- 49 Ritzert, N.L.; Moffat, T.P. Ultramicroelectrode Studies of Self-Terminated Nickel Electrodeposition and Nickel Hydroxide Formation upon Water Reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 48, p. 27478–27489, 2016.
- 50 Sun, Y.; Liu, C.; et al. Ultrafast Electrodeposition of Ni-Fe Hydroxide Nanosheets on Nickel Foam as Oxygen Evolution Anode for Energy-Saving Electrolysis of Na₂CO₃/NaHCO₃. **ChemElectroChem**, 2017.
- 51 Fu, G.R.; Hu, Z.A.; et al. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, n. 8, p. 1052–1062, 2009.
- 52 Streinz, C.C. The Effect of Temperature and Ethanol on the Deposition of Nickel Hydroxide Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4051, 1995.
- 53 Ida, S.; Shiga, D.; et al. Synthesis of Hexagonal Nickel Hydroxide Nanosheets by Exfoliation of Layered Nickel Hydroxide Intercalated with Dodecyl Sulfate Ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 43, p. 14038–14039, 2008.
- 54 Min, J.H.; Cho, J.U.; et al. Substrate effects on microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co nanowire arrays. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, p. 08Q510, 2006.
- 55 Lin-Cai, J.; Pletcher, D. A substrate effect on the catalytic activity of electrodeposited platinum layers. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 149, n. 1-2, p. 237–247, 1983.
- 56 Tang, B.; Row, K.H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 144, n. 10, p. 1427–1454, 2013.
- 57 Abbott, A.P.; Capper, G.; et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2010–2011, 2001.

58 Gambino, M.; Gaune, P.; et al. Enthalpie de fusion de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree. **Thermochimica Acta**, v. 111, p. 37–47, 1987.

59 Smith, E.L.; Abbott, A.P.; et al. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. **Chemical reviews**, v. 114, p. 11060–82, 2014.

60 Schreiner, C.; Zugmann, S.; et al. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot †. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 5, p. 1784–1788, 2010.

61 Stefanovic, R.; Ludwig, M.; et al. Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 4, p. 3297–3306, 2017.

62 Costa, R.; Figueiredo, M.; et al. Electrochemical double layer at the interfaces of Hg/choline chloride based solvents. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 8916–8920, 2010.

63 Atilhan, M.; Costa, L.T.; et al. Elucidating the Properties of Graphene-Deep Eutectic Solvents Interface. **Langmuir**, v. 33, n. 21, p. 5154–5165, 2017. 64 Taylor, A.W.; Licence, P.; et al. Non-classical diffusion in ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 21, p. 10147, 2011.

65 D'Agostino, C.; Gladden, L.F.; et al. Molecular and ionic diffusion in aqueous – deep eutectic solvent mixtures: probing inter-molecular interactions using PFG NMR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 23, p. 15297–15304, 2015.

66 Chakrabarti, M.M.; Brandon, N.N.; et al. Cyclic voltammetry of iron (III) acetylacetonate in quaternary ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 7, p. 9652–9676, 2013.

67 Bahadori, L.; Chakrabarti, M.H.; et al. The Effect of Temperature on Kinetics and Diffusion Coefficients of Metallocene Derivatives in Polyol-Based Deep Eutectic Solvents. **PLOS ONE**, v. 10, n. 12, p. 1–21, 2015.

68 Chakrabarti, M.H.; Brandon, N.P.; et al. The electrochemical behaviour of ferrocene in deep eutectic solvents based on quaternary ammonium and phosphonium salts. **Journal of Solution Chemistry**, v. 42, p. 2329–2341, 2013.

69 Chen, F.; Chen, H.; et al. Electron-transfer kinetics of V (IV)/ V(V) and V (II)/ V (III) couples for different state of charge. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 725–736, 2015.

70 Cojocaru, A.; Mares, M.L.; et al. Study of electrode processes and deposition of cobalt thin films from ionic liquid analogues based on choline chloride. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 4, p. 1001–1014, 2014.

71 Xu, Q.; Zhao, T.S.; et al. Electrochemical characteristics and transport properties of Fe(II)/Fe(III) redox couple in a non-aqueous reline deep eutectic solvent. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 462–467, 2015.

- 72 Bahadori, L.; Abdul Manan, N.S.; et al. The electrochemical behaviour of ferrocene in deep eutectic solvents based on quaternary ammonium and phosphonium salts. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 5, p. 1707–1714, 2013.
- 73 Perdizio Sakita, A.M.M.; Noce, R. Della; et al. Semi-integrative voltammetry as an efficient tool to study simple electrochemical systems in deep eutectic solvents. **Analytical Chemistry**, p. acs.analchem.7b01453, 2017.
- 74 VandenBorn, H.W.; Evans, D.H. Determination of electrochemical kinetic parameters in high resistance solutions using semiintegration. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 643–646, 1974.
- 75 Bentley, C.L.; Bond, A.M.; et al. Advantages available in the application of the semi-integral electroanalysis technique for the determination of diffusion coefficients in the highly viscous ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 4, p. 2239–2245, 2013.
- 76 Bentley, C.L.; Bond, A.M.; et al. Applications of convolution voltammetry in electroanalytical chemistry. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 2073–2081, 2014.
- 77 Barrado, E.; Couto, R.A.S.; et al. Electrochemical behaviour of ferrocene in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIMBF₄, at 298 K. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 720-721, p. 139–146, 2014.
- 78 Tomé, L.I.N.; Baião, V.; et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 30–50, 2018.
- 79 Abbott, A.P.; Ahmed, E.I.; et al. Evaluating water miscible deep eutectic solvents (DESs) and ionic liquids as potential lubricants. **Green Chemistry**, p. 4156–4161, 2014.
- 80 Renjith, A.; Roy, A.; et al. In situ fabrication of electrochemically grown mesoporous metallic thin films by anodic dissolution in deep eutectic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 426, p. 270–279, 2014.
- 81 Abbott, A.P.; Capper, G.; et al. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, p. 288–294, 2007.
- 82 Sakita, A.M.P.; Noce, R. Della; et al. On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 25048–25057, 2016.
- 83 García, G.; Aparicio, S.; et al. Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2616–2644, 2015.
- 84 Hayyan, A.; Hashim, M.A.; et al. A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 246–251, 2014.
- 85 Li, C.; Li, D.; et al. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2793, 2013.

- 86 Tsierkezos, N.G. Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 289–302, 2007.
- 87 Nicholson, R.S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1965.
- 88 Imbeaux, J.C.; Savéant, J.M. Convolution potential sweep voltammetry: I. Introduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 44, n. 2, p. 169–187, 1973.
- 89 Grenness, M.; Oldham, K.B. Semiintegral electroanalysis. Theory and verification. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 1121–1129, 1972.
- 90 Oldham, K.B. Signal-independent electroanalytical method. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 196–198, 1972.
- 91 Abbott, A.P.; Frisch, G.; et al. Electroplating Using Ionic Liquids. **Annual Review of Materials Research**, v. 43, n. 1, p. 335–358, 2013.
- 92 Du, C.; Zhao, B.; et al. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. **Scientific Reports**, v. 6, n. April, p. 1–14, 2016.
- 93 Kanini, N. **Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice**. Elsevier, 2004.
- 94 Li, M.; Wang, Z.; et al. Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 325–331, 2014.
- 95 Soto, A.B.; Arce, E.M.; et al. Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 16, p. 2647–2655, 1996.
- 96 Gómez, E.; Cojocar, P.; et al. Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 658, n. 1-2, p. 18–24, 2011.
- 97 Salomé, S.; Pereira, N.M.; et al. Tin electrodeposition from choline chloride based solvent: Influence of the hydrogen bond donors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 80–87, 2013.
- 98 Steichen, M.; Thomassey, M.; et al. Controlled electrodeposition of Cu–Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of CuGaSe₂ thin film solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 10, p. 4292, 2011.
- 99 Bougouma, M.; Elewyck, A. Van; et al. Selenium electrochemistry in choline chloride–urea deep eutectic electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 2, p. 527–536, 2013.
- 100 Sebastián, P.; Vallés, E.; et al. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 149–158, 2013.

101 Böck, R.; Wulf, S.-E. Electrodeposition of iron films from an ionic liquid (ChCl/urea/FeCl₃ deep eutectic mixtures). **Transactions of the IMF**, v. 87, n. 1, p. 28–32, 2009.

102 Abbott, A.P.; Ttaib, K. El; et al. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 21, p. 4269, 2009.

103 Abbott, A.P.; Barron, J.C.; et al. The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5272–5279, 2011.

104 You, Y.; Gu, C.; et al. Electrochemical Synthesis and Characterization of Ni-P Alloy Coatings from Eutectic-Based Ionic Liquid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 11, p. D642–D648, 2012.

105 Urcezino, A.; Santos, L. dos; et al. Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 7, p. 1193–1203, 2016.

106 Abbott, A.P.; Ttaib, K. El; et al. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. **Transactions of the IMF**, v. 86, n. 4, p. 234–240, 2008.

107 Abbott, A.P.; Barron, J.C.; et al. Double layer effects on metal nucleation in deep eutectic solvents. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 21, p. 10224, 2011.

108 Pollet, B.G.; Hihn, J.-Y.; et al. Sono-electrodeposition (20 and 850kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4248–4256, 2008.

109 Gomez, E.; Valles, E. Platinum Electrodeposition in an Ionic Liquid Analogue. Solvent Stability Monitoring. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 1443–1458, 2013.

110 Haerens, K.; Matthijs, E.; et al. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. **Green Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 1357, 2009.

111 Cheng, X.; Shi, Z.; et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 739–756, 2007.

112 Hydrogen Production: Natural Gas Reforming. Disponivel em: <<https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>>. Acessado em 18 jan. 2018.

113 Bowen, C.T.; Davis, H.J.; et al. Developments in advanced alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 1-2, p. 59–66, 1984.

114 Du, S.; Ren, Z.; et al. Co₃O₄ nanocrystal ink printed on carbon fiber paper as a large-area electrode for electrochemical water splitting. **Chemical Communications**, v. 51, n. 38, p. 8066–8069, 2015.

115 Liu, Q.; Wang, H.; et al. Bifunctional Ni_{1-x}Fe_x layered double hydroxides/Ni foam electrodes for high-efficient overall water splitting: A study on compositional tuning and valence state evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 5560–5568, 2017.

116 Hunter, B.M.; Gray, H.B.; et al. Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 14120–14136, 2016.

117 Yang, Y.; Fei, H.; et al. Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution on Amorphous Nickel–Cobalt Binary Oxide Nanoporous Layers. **ACS Nano**, v. 8, n. 9, p. 9518–9523, 2014.

118 Babar, P.T.; Lokhande, A.C.; et al. Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 253–259, 2018.

119 Liu, Y.-C.; Koza, J.A.; et al. Conversion of electrodeposited Co(OH)₂ to CoOOH and Co₃O₄, and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 359–365, 2014.

120 Burke, M.S.; Kast, M.G.; et al. Cobalt-Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 10, p. 3638–3648, 2015.

121 Corrigan, D.A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 134, n. 2, p. 377, 1987.

122 Stevens, M.B.; Trang, C.D.M.; et al. Reactive Fe-Sites in Ni/Fe (Oxy)hydroxide Are Responsible for Exceptional Oxygen Electrocatalysis Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 33, p. 11361–11364, 2017.

123 Dickinson, E.J.F.; Limon-Petersen, J.G.; et al. How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”? A Theoretical and Experimental Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 25, p. 11157–11171, 2009.

124 Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004. **Handbook of Chemistry and Physics**, v. 53, p. 2616, 2003.

125 Alagiri, M.; Muthamizhchelvan, C.; et al. Structural and magnetic properties of iron, cobalt and nickel nanoparticles. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 15-16, p. 1776–1780, 2011.

126 Shen, C.; Aguey-Zinsou, K.-F. Electrodeposited Magnesium Nanoparticles Linking Particle Size to Activation Energy. **Energies**, v. 9, n. 12, p. 1073, 2016.

127 Debuigne, A.; Poli, R.; et al. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 3, p. 211–239, 2009.

128 Cui, C.Q.; Jiang, S.P.; et al. Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Chloride Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3418, 1990.

- 129 Frank, A.C.; Sumodjo, P.T. an Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 75–82, 2014.
- 130 Chaumin Midoir, A.; Magnan, H.; et al. Structure and morphology of thin cobalt films deposited on vicinal surface Cu(1111). **Applied Surface Science**, v. 188, n. 1-2, p. 115–121, 2002.
- 131 Kim, K.H.; Zheng, J.Y.; et al. Preparation of dendritic NiFe films by electrodeposition for oxygen evolution. **RSC Advances**, v. 2, n. 11, p. 4759, 2012.
- 132 Rafailović, L.D.; Minić, D.M.; et al. Study of the Dendritic Growth of Ni–Co Alloys Electrodeposited on Cu Substrates. **Journal of electrochemical society**, v. 157, n. 5, p. D295–D301, 2010.
- 133 Kou, Y.; Liu, J.; et al. Electrochemical Oxidation of Chlorine-Doped Co(OH) 2 Nanosheet Arrays on Carbon Cloth as a Bifunctional Oxygen Electrode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 1, p. 796–805, 2018.
- 134 Hunter, B.M.; Hieringer, W.; et al. Effect of interlayer anions on [NiFe]-LDH nanosheet water oxidation activity. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 5, p. 1734–1743, 2016.