

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 06/04/2020.

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"

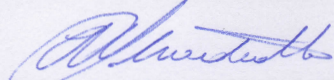
**AUTOR: ALAN MASSAYUKI PERDIZIO SAKITA**

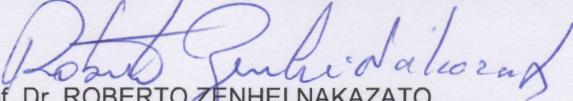
**ORIENTADOR: ASSIS VICENTE BENEDETTI**

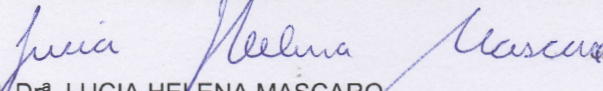
**COORIENTADOR: RODRIGO DELLA NOCE**

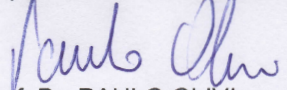
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

  
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.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. 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  $\alpha$  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  $\text{Co(II)}$ , como forma de explicar a formação de espécies de  $\text{Co(III)}$  na estrutura do óxido caracterizada. Nos capítulos 4 e 5 foram estudados banhos de cloreto em meio aquoso para deposição  $\text{CoFe}$  e  $\text{NiFe}$ , 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  $\alpha$  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  $\text{Co(II)}$  as a manner of explaining the formation of  $\text{Co(III)}$  species in the characterized oxide structure. Chapter 4 and 5 deals with chloride baths in aqueous medium for deposition of  $\text{CoFe}$  and  $\text{NiFe}$  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
- $\eta$  – Sobrepotencial
- $E_{aplic}$  – Potencial aplicado
- $i_0$  – Densidade de corrente de troca
- $\alpha$  – 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
- $\rho$  – 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
- $\Lambda_m^0$  – 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.

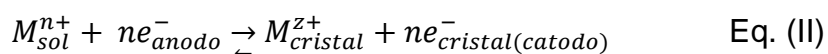
A deposição eletroquímica, também chamada de eletrodeposição, surgiu a pouco mais de 200 anos a partir do trabalho do italiano Luigi Brugnatelli, conhecido como pai da técnica por ter publicado o primeiro relato científico acerca da deposição de ouro sobre moedas de prata utilizando a “Pilha de Volta” (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 ( $\eta$ ), que nada mais é que retirar o sistema do equilíbrio pela aplicação de uma corrente elétrica. O  $\eta$  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 ( $\eta_{ct}$ ), cristalização ( $\eta_c$ ), reação ( $\eta_r$ ), difusão de adátomos ( $\eta_{ad}$ ), difusão de íons ( $\eta_{di}$ ) 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  $\eta$  aplicado e  $\alpha$  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  $V_{\text{ext}}$  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  $\rho$  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).

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

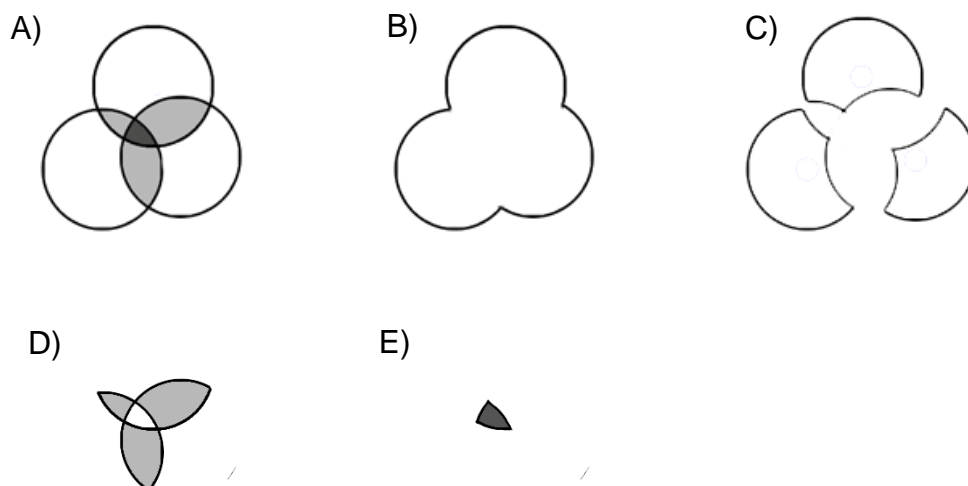
$$i = \frac{nFk^3 2\pi M^2 N_0}{\rho^2} t^2 \quad (\text{Eq. XIV})$$

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

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)  $S_3$ .

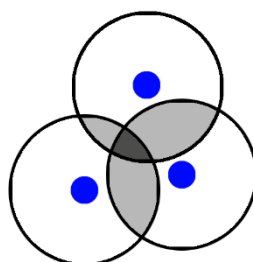


Fonte: o autor

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)

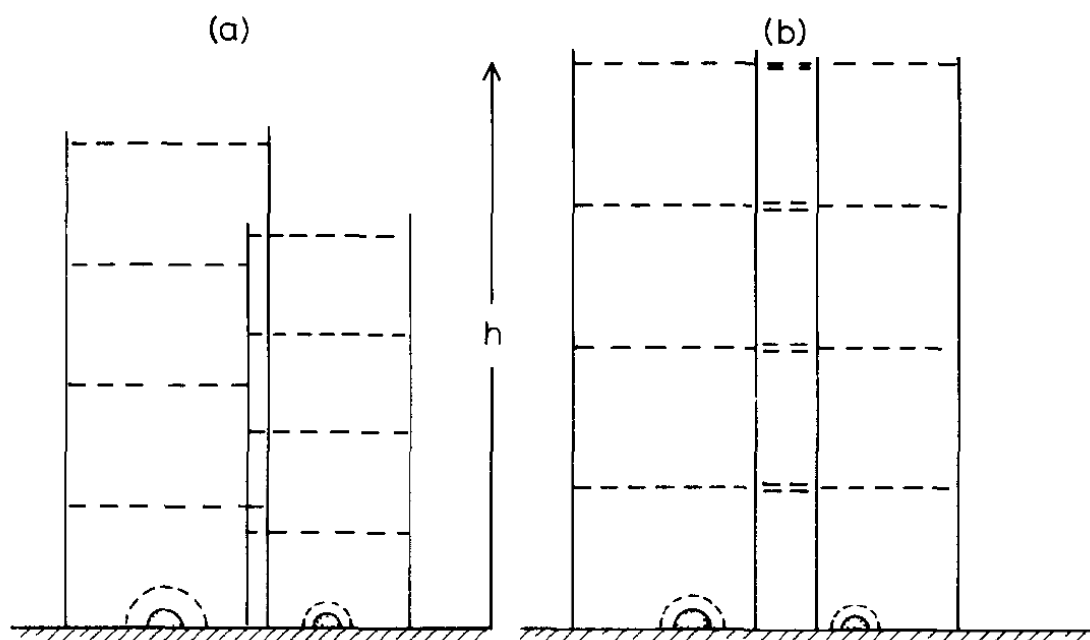
Outra abordagem, pouco diferente da desenvolvida por Scharifker e Hills (23), foi estudada por Scharifker e Mostany (SM) (24), na qual foi demonstrada uma equação geral (Eq. XVIII) baseada na probabilidade de não haver difusão nas regiões mortas para a determinação de todos os parâmetros separadamente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

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

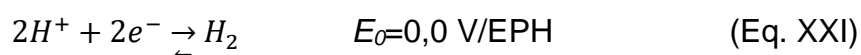
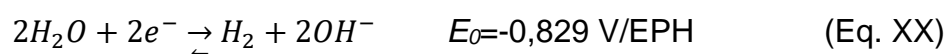
A correção do carregamento da dupla camada e do tempo de indução (período posterior à nucleação em que não ocorrem reações) foi proposta por Holzle *et al.* (31), em que a tradicional correção pela subtração do tempo de indução foi substituída pela adição de mais outro componente à equação de SM. Tal 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  $\text{NO}_3^-$  produzindo  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$ , enquanto que no segundo o rápido consumo de  $\text{H}^+$  sugere a formação de um gradiente de pH no qual nas regiões adjacentes à superfície são superiores.



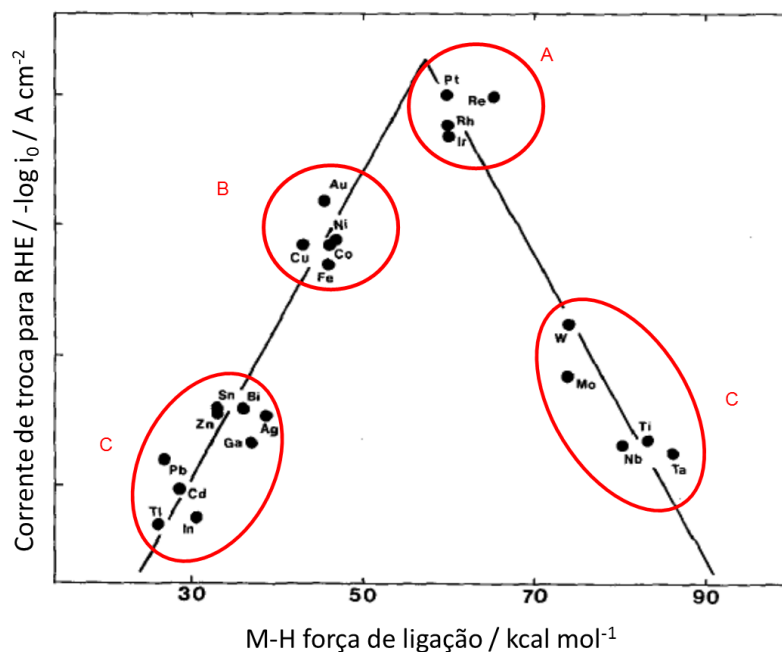
Tal fenômeno de aumento do pH superficial foi estudado por Ji *et al.* (33) para a deposição de níquel, no qual por meio da medida do pH *in-situ* foi demonstrado que banhos de deposição sem aditivos podem exibir uma variação de até 4 unidades de pH (2,5 a 6,5), dependendo da densidade de corrente aplicada. Contudo, quando adicionados  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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  $\text{CoCl}_2$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e 6,9 para solução de  $\text{FeCl}_2$ ). 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  $\text{Fe}^{2+}$  é facilmente oxidado em solução a íon  $\text{Fe}^{3+}$  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.



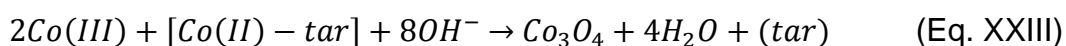
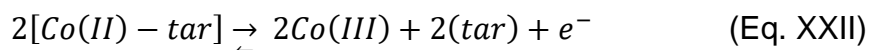
Fonte: Adaptado de (36)

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.

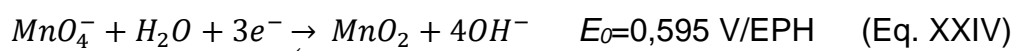
A síntese desses óxidos e hidróxidos podem ser realizadas por diversas técnicas químicas e físicas e também por eletrodeposição (37). Contudo, as técnicas de coprecipitação (38), sol-gel (39), hidrotérmica (40) e solvotérmica (41) proporcionam um preparo em solução, que necessitam etapas posteriores

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.

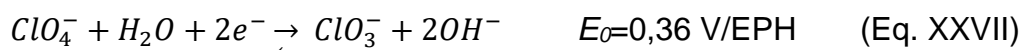
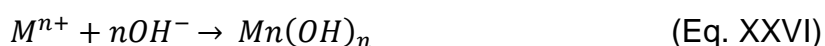
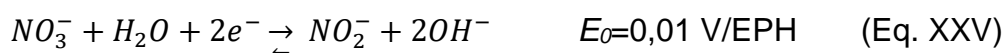
Diferentemente da proposta de eletrodeposição de metais, a deposição de óxidos pode ocorrer seguindo duas diferentes abordagens. A primeira é a deposição anódica na qual um íon complexo estável  $[M^{n+}L]^{n+}$  é oxidado à  $[M^{n+1}L]^{n+1}$  junto ao anodo e por apresentar instabilidade ao meio pode 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  $\text{OH}^-$  como, por exemplo, a redução de  $\text{NO}_3^-$  (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  $\text{OH}^-$  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  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$ , que apresenta influência quanto à concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  e ao pH da solução. Em potenciais mais negativos ao pico agudo ocorre a eletrogeração de  $\text{OH}^-$  via redução de água e tem início a

nucleação heterogênea de ilhas de  $\text{Ni(OH)}_2$ . 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  $\text{Ni(OH)}_2$  utilizando a reação de redução de nitrato como fonte de  $\text{OH}^-$  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  $\text{Ni(OH)}_2$  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  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> com deslocamento dos picos para ângulos menores, sugerindo maior distância entre os planos basal.

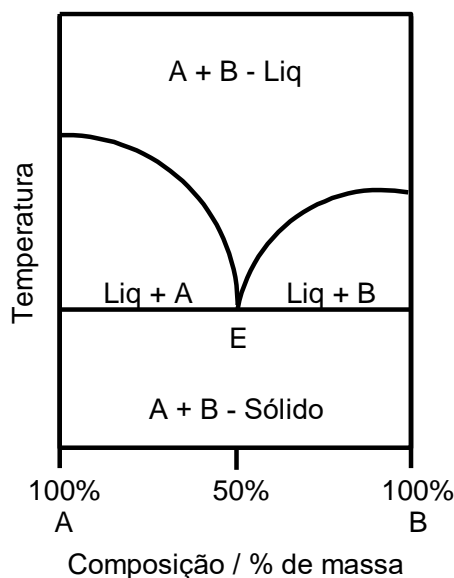
Outro importante fator em eletrodeposição é o substrato, que pode induzir o crescimento dos cristais em planos preferenciais. Min et al. (54) utilizaram dois substratos distintos na eletrodeposição de nanofios de cobalto e observaram que os depósitos formados sobre Finemet™ exibem crescimento preferencial 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 <sub>2</sub> , COOH, OH
VI	$MCl_x+RZ=MC_{l_x-1}^+.RZ+MCl_{x+1}$	M=Al, Zn e Z=CONH <sub>2</sub> , OH

Fonte: (59)

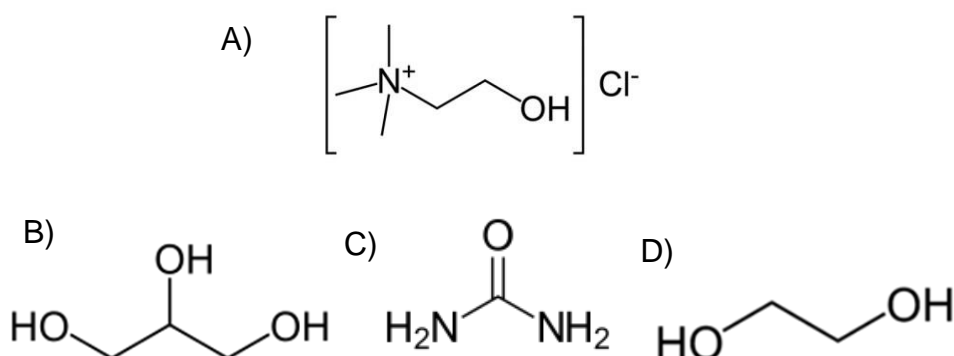
Os solventes eutéticos de tipo III têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido ao seu baixo custo e reatividade com água, facilidade de preparo, biodegradabilidade, fácil armazenagem e purificação. Além disso, diversas misturas têm revelado a habilidade de solubilizar sais e óxidos metálicos, 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  $\Lambda_m^0$  é a condutividade molar e  $\eta$  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  $\text{Ch}^+$  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 ( $\text{Ch}^+$ ) 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  $\text{Ch}^+$  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  $\text{CO}_2$  (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.  $\eta^{-1}$ ) e que a cinética de transferência de carga, determinada pelo método de Nicholson (87), exibe 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  $\Delta E_p$  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  $\text{FeCl}_3$  à solução provoca uma diminuição da concentração de  $\text{Cl}^-$  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 ( $\alpha$ ) 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  $D$ ,  $\alpha$  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 ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ )  $E_{0'} = -1,662$  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 H<sub>2</sub>O tem uma eficiência de 47%, contudo a adição de até 6% em volume de H<sub>2</sub>O 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  $\text{NiCl}_4^-$ .

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 relina 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 exibe uma viscosidade bastante baixa se comparado com a relina (etaline ~36 cP, relina ~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  $\text{Ni}^{2+}$ . Um estudo comparativo entre relina e etaline para a deposição de Ni foi efetuado por Urcezino *et al.* (105), que demonstraram o mecanismo de nucleação progressivo para a relina e instantâneo para etaline. Além disso, os autores observaram depósitos compactos aderentes quando obtidos em relina, 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 relina 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 relina exibem primordialmente o complexo metálico  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ . 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.

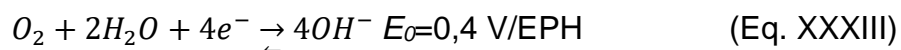
Dentre as diversas aplicações podem ser citados a fabricação de filmes resistentes à corrosão, catalisadores, sensores, biomateriais, dispositivos magnéticos, armazenadores de energia, entre outros. Neste trabalho serão abordadas somente aplicações mais voltadas à catalisadores e ao armazenamento de 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  $\text{Co(OH)}_2$  em comparação com  $\text{Co}_3\text{O}_4$  observado através dos menores valores de sobrepotencial a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  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  $\text{Co(en)}^{3+}$  em meio alcalino para a deposição de  $\text{Co(OH)}_2$ , que foi posteriormente convertido a  $\text{CoOOH}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via oxidação eletroquímica e térmica, respectivamente. Os autores demonstraram a maior atividade catalítica para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comparado com  $\text{CoOOH}$ , 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.

## 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.

**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](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  $\gamma$ -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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  —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 MnO<sub>2</sub> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>. **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, EMIMBF<sub>4</sub>, 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 CuGaSe<sub>2</sub> 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/FeCl<sub>3</sub> 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. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> 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)<sub>2</sub> to CoOOH and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 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)<sub>2</sub> 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.