



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DAVID ALVES DE ASSIS

**ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE-INDIO SOBRE PLATINA EM
MEIO DE CLORETO DE COLINA E DE ETILENOGLICOL**

FORTALEZA

2020

DAVID ALVES DE ASSIS

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE-INDIO SOBRE PLATINA EM MEIO
DE CLORETO DE COLINA E DE ETILENOGLICOL

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

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes
Correia

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A865e Assis, David Alves de.

Estudo da eletrodeposição de cobre-índio sobre platina em meio de cloreto de colina e de etilenoglicol /
David Alves de Assis. – 2020.
72 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 2020.

Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.

1. Eletrodeposição. 2. Solvente eutético. 3. Cobre. 4. Índio. 5. Platina. I. Título.

CDD 540

DAVID ALVES DE ASSIS

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE-INDIO SOBRE PLATINA EM MEIO
DE CLORETO DE COLINA E DE ETILENOGLICOL

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

Aprovada em: 20 / 07 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Othon Souto Campos

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Dedico esse trabalho aos meus pais Francisca
Arisnelda Alves de Assis e Mauro Sergio
Medeiros de Assis.

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, família e amigos.

Aos meus pais, Francisca Arisnelda Alves de Assis e Mauro Sergio Medeiros de Assis por todo amor, carinho, compreensão que me deram. Isaac Newton disse uma vez que “Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes” e no meu caso vocês são o apoio mais firme que tive para poder chegar até aqui e ir ainda mais longe.

Agradeço ao Prof. Dr. Othon Silva Campos e o Dr. Luiz Paulo Mourão por todas as contribuições para a realização deste trabalho e ensinamentos ao longo dessa jornada.

Agradeço aos meus amigos Samuel Veloso Carneiro e José Joelson Pires Oliveira pela amizade, conversas e resoluções de questões no RU, que me ajudaram a superar mais essa etapa na minha carreira. Agradeço também aos meus amigos doutorandos Ana Aline Coelho Alcanfor, Juliermes Carvalho Pereira e Stefane Nunes Costa pelos bons momentos compartilhados ao longo desse mestrado.

Aos professores Pedro de Lima Neto, Adriana Nunes Correia e Paulo Naftali da Silva Casciano e todos colegas do Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR) da Universidade Federal do Ceará (UFC), pela convivência diária, pelo espaço e pelas trocas de experiências e conhecimentos.

Aos Professores Pedro de Lima Neto, Selma Mazzeto, Claudenilson Clemente, Dávila de Souza Zampieri, Paulo Naftali Casciano e Adriana Nunes Correia por todo o aprendizado que tive nas disciplinas ao longo do mestrado;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à Universidade Federal do Ceará por toda a infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento do trabalho;

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

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

Ao Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF), pertencente ao Grupo de Pesquisas em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), da UFC, pelas medidas de Densidade e Viscosidade.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização dos meus experimentos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Encontrar a verdade é difícil, e o caminho é acidentado. Como buscadores da verdade, o melhor é não julgar e não confiar cegamente nos escritos dos antigos. É preciso questionar e examinar criticamente o que foi escrito, por todos os lados. É preciso aceitar apenas o argumento e a experiência, em vez do que qualquer pessoa diz, pois todo ser humano é vulnerável a todos os tipos de imperfeição. Como buscadores da verdade, devemos suspeitar e questionar nossas próprias ideias ao investigarmos fatos, para evitar preconceitos ou pensamentos descuidados. Sigam este caminho e a verdade vos será revelada. (Alhazen)

RESUMO

A eletrodeposição de ligas de CuIn sobre platina, foram investigadas utilizando-se 2 soluções individuais, uma de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sol. 1) e outra de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 (Sol. 2), mais 5 soluções contendo os 2 sais, variando suas concentrações em $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 (Sol. 3), $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 (Sol. 4), $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 (Sol. 5), $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,075 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 (Sol. 6) e $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 (Sol. 7), dissolvidos em solvente eutético (DES) na razão molar de 1:2 de cloreto de colina (ChCl) e etilenoglicol (EG). Os experimentos com voltametria cíclica apresentaram três potenciais de pico catódico (E_{pc}), os dois primeiros referentes ao $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E_{pc} \cong 0,95 \text{ V}$) e $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ ($E_{pc} \cong -0,45 \text{ V}$) e o terceiro ao $\text{In}^{3+}/\text{In}_{(s)}$, tendo este último, variado de $E_{pc} \cong -0,95 \text{ V}$ a $296,5 \text{ K}$ até $E_{pc} \cong -0,75 \text{ V}$ a 353 K , obtendo-se uma variação aproximada de $0,200 \text{ mV}$, deslocando-se para valores de potencial menos negativos. Os valores dos coeficientes de difusão dos íons de Cu^{2+} e In^{3+} foram calculados pelo modelo de Cottrell por meio da Sol. 1 e Sol. 2, respectivamente, obtendo-se os valores de $1,19 \pm 0,05 \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $296,5 \text{ K}$ e $10,03 \pm 0,33 \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 353 K , para o íon Cu^{2+} e $0,77 \pm 0,01 \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $296,5 \text{ K}$ e $7,66 \pm 0,07 \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 353 K , para o íon In^{3+} . Para as demais soluções, estimou-se os valores dos coeficientes de difusão aparente. Os valores dos coeficientes de difusão e as viscosidades dinâmica das Sol. 1 e Sol. 2 foram ajustados por uma equação semelhante a Arrhenius, onde, as energias de ativação aparentes calculadas foram de $32,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as espécies de Cu^{2+} (Sol. 1) e $35,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as espécies de In^{3+} (Sol. 2). As análises por microscopia eletrônica por varredura (MEV) demonstraram uma distribuição uniforme dos depósitos, porém com o aumento da temperatura é possível observar a formação de *clusters* com um aumento no tamanho dos grãos e o aparecimento de uma nova camada com maior porosidade. Os depósitos realizados a partir das soluções com maiores teores de íons Cu^{2+} apresentaram uma morfologia compacta e circular enquanto os depósitos realizados a partir das soluções com maiores teores de íons In^{3+} apresentaram uma morfologia de aglomerados de placas. A análise de difração de raios-X (DRX) apresentou três fases cristalinas distintas: uma primeira fase referente ao substrato de platina, uma segunda fase referente a liga de *CuIn* e uma última fase referente a liga de *Cu₂In*. Pode-se perceber também um aumento de intensidade dos picos referentes às fases de *CuIn* com a temperatura.

Palavras-chave: eletrodeposição; solvente eutético; cobre; índio; platina.

ABSTRACT

The electrodeposition of CuIn alloys on platinum was investigated using 2 individual solutions, a 0.050 mol L⁻¹ of CuCl₂·2H₂O (Sol. 1) and a 0.050 mol L⁻¹ of InCl₃ (Sol. 2), 5 more solutions containing the two salts, varying their concentrations in 0.050 mol L⁻¹ of CuCl₂·2H₂O + 0.050 mol L⁻¹ of InCl₃ (Sol. 3), 0.075 mol L⁻¹ of CuCl₂·2H₂O + 0.050 mol L⁻¹ of InCl₃ (Sol. 4), 0.100 mol L⁻¹ of CuCl₂·2H₂O + 0.050 mol L⁻¹ of InCl₃ (Sol. 5), 0.050 mol L⁻¹ of CuCl₂·2H₂O + 0.075 mol L⁻¹ of InCl₃ (Sol. 6) and 0.050 mol L⁻¹ of CuCl₂·2H₂O + 0.100 mol L⁻¹ of InCl₃ (Sol. 7), dissolved in eutectic solvent (DES) in a 1: 2 molar ratio of choline chloride (ChCl) and ethylene glycol (EG). The experiments with cyclic voltammetry showed three peak reduction potentials (E_{pc}), the first two referring to Cu²⁺/Cu⁺ ($E_{pc} \cong 0.95$ V) and Cu⁺/Cu_(s) ($E_{pc} \cong -0.45$ V) and the third to In³⁺/In_(s), the latter, ranging from $E_{pc} \cong -0.95$ V at 296.5 K to $E_{pc} \cong -0.75$ V at 353 K, obtaining an approximate variation of 0.200 mV, moving to values of potential less negatives. The values of the diffusion coefficients of the Cu²⁺ and In³⁺ ions were calculated by the Cottrell model using Sol. 1 and Sol. 2, respectively, obtaining the values of $1.19 \pm 0.05 \times 10^7$ /cm² s⁻¹ at 296.5 K and $10,03 \pm 0,33 \times 10^7$ /cm² s⁻¹ at 353 K, for the Cu²⁺ ion and $0.77 \pm 0.01 \times 10^7$ /cm² s⁻¹ at 296.5 K and $7.66 \pm 0.07 \times 10^7$ /cm² s⁻¹ at 353 K, for the In³⁺ ion. For the other solutions, the values of the apparent diffusion coefficients were estimated. The values of the diffusion coefficients and the dynamic viscosities of Sol. 1 and Sol. 2 were adjusted by an equation similar to Arrhenius, where, the apparent activation energies calculated were 32.52 kJ mol⁻¹ for the species of Cu²⁺ (Sol. 1) and 35.10 kJ mol⁻¹ for the species of In³⁺ (Sol. 2). Scanning electron microscopy (SEM) analyzes for CuIn deposits from Sol. 3 showed a uniform distribution of deposits, however with the increase in temperature it is possible to observe the formation of clusters with an increase in grain size and the appearance of a new layer with greater porosity. The deposits made from the solutions with higher Cu²⁺ ions contents presented a compact and circular morphology while the deposits made from the solutions with higher contents of In³⁺ ions presented a morphology of plate clusters. The X-ray diffraction analysis (XRD) showed three distinct crystalline phases: a first phase referring to the platinum substrate, a second phase referring to the *CuIn* alloy and a last phase referring to the *Cu₂In* alloy. It is also possible to notice an increase in the intensity of the peaks related to the CuIn phases with temperature.

Keywords: electrodeposition; eutectic solvent; copper; indium; platinum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas, contendo eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de pseudorreferência (Ag/AgCl-DES) célula eletroquímica com tampa de Teflon®	30
Figura 2 –	(A) Representação do salto de potencial, de E1 para E2, em função do tempo; (B) Representação do transiente de corrente-tempo para a redução das espécies metálicas em solução; (C) Representação da corrente com $t^{-1/2}$ segundo a equação de Cottrell.....	31
Figura 3 –	Voltamograma cíclico do eletrodo auxiliar de Pt em meio de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ no intervalo de 1,5 V a -0,2 V a 100 mV s ⁻¹	32
Figura 4 –	Verificação da validade da lei de Arrhenius por meio da linearidade da variação do logaritmo natural da viscosidade dinâmica da Sol. 1 a Sol. 7 com a temperatura em DES.....	35
Figura 5 –	Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio ao DES no intervalo de 0,8 a -1,4 V a 25 mV s ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	36
Figura 6 –	Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 1 no intervalo de 0,76 a -1,0 V a 25 mV s ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	37
Figura 7 –	Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 2 no intervalo de -0,30 a -1,0 V a 25 mV s ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	39
Figura 8 –	Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 3 no intervalo de 0,76 a -1,0 V a 25 mV s ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	40
Figura 9 –	Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 3 em diferentes potenciais de inversão a 25 mV s ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	42

Figura 10 –	Voltametrias lineares (VL) e Voltametrias cíclicas (VC) realizadas com eletrodos de platina em meio a Sol. 3 em diferentes potenciais iniciais (E_i) a 25 mV s^{-1} na temperatura de 296,5 K.....	43
Figura 11 –	Voltamogramas cíclicos realizadas com eletrodos de platina para as Sol. 3, Sol. 4 e Sol. 5 no intervalo de 0,76 a $-1,0 \text{ V}$ a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas.....	44
Figura 12 –	Voltamogramas cíclicos realizadas com eletrodos de platina para as Sol. 3, Sol. 6 e Sol. 7 no intervalo de 0,76 a $-1,0 \text{ V}$ a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas.....	45
Figura 13 –	Transientes de corrente-tempo para a redução das espécies de Cu^{2+} a Cu^+ na Sol. 1 sobre platina, aplicando-se potencial $-0,0 \text{ V}$ por 60 s em triplicata, obtidos nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K. Inserido, têm-se a dependência de $-I(t)$ por $t^{-1/2}$	47
Figura 14 –	Transientes de corrente-tempo para a redução das espécies de In^{3+} a $\text{In}_{(s)}$ em $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 em 1ChCl:2EG sobre platina, aplicando-se potencial $-0,9 \text{ V}$ por 60 s em triplicata, obtidos nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K. Inserido, têm-se a dependência de $-I(t)$ por $t^{-1/2}$	48
Figura 15 –	Variação do logaritmo natural do coeficiente de difusão das espécies metálicas das Sol. 1 a Sol. 7 com o inverso da temperatura em DES.....	51
Figura 16 –	Variação do coeficiente de difusão das espécies metálicas das Sol. 1 a Sol. 7 com o inverso da viscosidade dinâmica, gráfico de Stokes-Einstein.....	52
Figura 17 –	Imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos formados a partir da Sol. 3, sobre a superfície de Pt. Aplicou-se os potenciais de $-0,95 \text{ V}$ a 296,5 K (A), de $-0,85 \text{ V}$ a 318 K e de $-0,75 \text{ V}$ a 338 K (C) e 353 K (D), durante 900 s. A imagem (E) demonstra a superfície da Pt sem depósitos.....	54
Figura 18 –	Imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos de CuIn sobre a superfície de Pt da Sol. 3 a Sol. 7, aplicando-se os potenciais de $-0,95 \text{ V}$ a 296,5 K e de $-0,75 \text{ V}$ a 338 K e 353 K, durante 900 s.....	56

Figura 19 –	Imagens obtidas por MEV e mapeamentos de EDX dos eletrodepósitos de CuIn sobre Pt da Sol. 3 a 7, aplicando-se o potencial de $-0,95\text{ V}$ a $296,5\text{ K}$, por 900 s	58
Figura 20 –	Imagens obtidas por MEV e mapeamentos de EDX dos eletrodepósitos de CuIn sobre Pt da Sol. 3 a 7, aplicando-se o potencial de $-0,75\text{ V}$ a 338 K , por 900 s	59
Figura 21 –	Imagens obtidas por MEV e mapeamentos de EDX dos eletrodepósitos de CuIn sobre Pt da Sol. 3 a 7, aplicando-se o potencial de $-0,75\text{ V}$ a 353 K , por 900 s	60
Figura 22 –	Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 3 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95\text{ V}$, $-0,85\text{ V}$, $-0,75\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$ a $296,5\text{ K}$, 318 K , 338 K e 353 K , respectivamente, por 3600 s	61
Figura 23 –	Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 4 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95\text{ V}$, $-0,75\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$ a $296,5\text{ K}$, 338 K e 353 K , respectivamente, por 3600 s	63
Figura 24 –	Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 5 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95\text{ V}$, $-0,75\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$ a $296,5\text{ K}$, 338 K e 353 K , respectivamente, por 3600 s	64
Figura 25 –	Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 6 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95\text{ V}$, $-0,75\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$ a $296,5\text{ K}$, 338 K e 353 K , respectivamente, por 3600 s	65
Figura 26 –	Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 7 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95\text{ V}$, $-0,75\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$ a $296,5\text{ K}$, 338 K e 353 K , respectivamente, por 3600 s	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos compostos químicos utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.....	27
Tabela 2 – Descrição da concentração dos sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e InCl_3 nas soluções eletrolíticas.....	28
Tabela 3 – Valores dos potenciais de deposição para a cronoamperometria de acordo com a temperatura de trabalho.....	32
Tabela 4 – Energia de ativação e efeito da temperatura na densidade e viscosidade dinâmica das Sol. 1 a Sol. 7.....	34
Tabela 5 – Energia de ativação e efeito da temperatura no coeficiente de difusão, no produto de Stoke-Einstein e nos raios de solvatação das espécies metálicas das Sol. 1 e Sol. 2 e nos resultados calculados dos coeficientes de difusão das Sol. 3, a Sol. 7 por meio da equação (7).....	49
Tabela 6 – Comparação entre os valores dos coeficientes de difusão das espécies Cu^{2+} e In^{3+} obtidos por meio da equação de Cottrell, com os já relatados na literatura para as respectivas espécies.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DES	Solvente eutético
DRX	Difração de raios-X
EA	Eletrodo auxiliar
EDX	Energia dispersiva de raios-X
ET	Eletrodo de trabalho
FISPQ	Ficha de informação de segurança de produto químico
FRX	Espectrometria de fluorescência de raio X
ICDD	<i>International centre for diffraction data</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P.A	Para Análise
RTILs	Líquidos iônicos estáveis à temperatura ambiente
Sol	Solução eletrolítica
VC	Voltametria cíclica
VL	Voltametria linear

LISTA DE SÍMBOLOS

Cu	Cobre
In	Índio
Se	Selênio
CIS	Disseleneto de cobre e índio
Ga	Gálio
CIGS	Disseleneto de cobre índio e gálio
S	Enxofre
CIGSSe	Disseleneto de cobre índio gálio e enxofre
%	Porcentagem
CuIn	Cobre Índio
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
H ₂	Gás hidrogênio
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
HCOOH	Ácido metanoico
K	Kelvin
HF	Ácido fluorídrico
ChCl	Cloreto de colina
EG	Etilenoglicol
1ChCl:2EG	Cloreto de colina e etilenoglicol em proporção molar de 1:2
U	Ureia
Pt	Platina
CuCl ₂ .2H ₂ O	Cloreto de cobre (II) dihidratado
InCl ₃	Cloreto de índio (III)
Mol	Mol
L	Litro
Ag	Prata

V	Volt
m	Mili
s	Segundo
A	Ampere
cm	Centimetro
1ChCl:2U	Cloreto de colina e uréia em proporção molar de 1:2
nm	Nanometro
InCl	Cloreto de índio (I)
N ₂	Gás nitrogênio
InCl _{p3-p}	Formula geral dos complexos de índio (III)
pH	Potencial hidrogeniônico
CuCl ₂	Cloreto de cobre (II)
FTO	Óxido de titânio dopado com fluor
Cu ²⁺	Íons de cobre (II)
In ³⁺	Íons de índio (III)
C ₅ H ₁₄ ClNO	Formula molecular do cloreto de colina
®	Marca registrada
C ₂ H ₄ (OH) ₂	Formula molecular do etilenoglicol
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
Sol. 1	Solução de 0,050 mol L ⁻¹ de CuCl ₂ .2H ₂ O
Sol. 2	Solução de 0,050 mol L ⁻¹ de InCl ₃
Sol. 3	Solução de 0,050 mol L ⁻¹ de CuCl ₂ .2H ₂ O + 0,050 mol L ⁻¹ de InCl ₃
Sol. 4	Solução de 0,075 mol L ⁻¹ de CuCl ₂ .2H ₂ O + 0,050 mol L ⁻¹ de InCl ₃
Sol. 5	Solução de 0,100 mol L ⁻¹ de CuCl ₂ .2H ₂ O + 0,050 mol L ⁻¹ de InCl ₃
Sol. 6	Solução de 0,050 mol L ⁻¹ de CuCl ₂ .2H ₂ O + 0,075 mol L ⁻¹ de InCl ₃

Sol. 7	Solução de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3
g	Gramma
M	Mega
Ω	Ohm
™	Marca comercial
Ka	Camada eletrônica Ka
Å	Angstrom
°	Grau
min	Minuto
mm^2	Milímetro quadrado
AgCl	Cloreto de prata
μ	Micro
ρ	Densidade
η	Viscosidade dinâmica
E_{inv}	Potencial de inversão
E_1	Primeiro potencial
E_2	Segundo potencial
D	Coefficiente de difusão
I	Corrente elétrica
t	Tempo
b	Coefficiente angular de Cottrell
SiC	Carbeto de silício
E_{pc}	Potencial de pico catódico
KCl	Cloreto de potássio
sat	Saturado
ppm	Partes por milhão
Pa	Pascal
T	Temperatura

E_{η}	Energia de ativação
kJ	Quilojoule
R	Constante universal dos gases
r^2	Coefficiente de determinação
Ln	Logaritmo natural
E	Potencial elétrico
Ra	Representação simbólica para parte de possíveis moléculas ou íons
O	Oxigênio
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2-$	Íon colina com ausência do grupo OH
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$	Formula molecular do etilenoglicol com ausência de um grupo OH
H	Hidrogênio
H^+	Íon hidrogênio
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	Íon tetraclorocobre (II)
e^-	Elétron
$[\text{CuCl}_3]^{2-}$	Íon triclorocobre (I)
Cl^-	Íon cloreto
$[\text{CuCl}_2]^-$	Íon diclorocobre (I)
Cu^+	Íons de cobre (I)
$\text{Cu}_{(s)}$	Cobre metálico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
$[\text{InCl}_4]^-$	Íon tetracloroíndio (III)
$[\text{InCl}_5]^{2-}$	Íon pentacloroíndio (III)
$[\text{InCl}_6]^{3-}$	Íon hexacloroíndio (III)
$\text{In}_{(s)}$	Índio metálico
$[\text{InCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-}$	Formula geral dos complexos aquosos formados por índio (III)
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Trietilfosfina

SeCl_4	Tetracloroeto de selênio
n	Número de elétrons transferidos na reação eletroquímica
F	Constante de Faraday
a	Área geométrica do eletrodo de trabalho
c	Concentração da espécie eletroativa no seio da solução
C	Coulomb
z	Carga da espécie na solução
r	Raio de solvatação
E	Energia de ativação para o movimento das espécies catiônicas em solução
H_2O	Água
k_b	Constante de Boltzmann
NC	Número de coordenação do complexo
R_i	Raio iônico efetivo
θ	Teta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Estado da arte	22
1.1.1	<i>Eletrodeposição de cobre</i>	22
1.1.2	<i>Eletrodeposição de índio</i>	23
1.1.3	<i>Eletrodeposição de ligas de cobre-índio</i>	24
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo geral	26
2.2	Objetivos específicos	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	Reagentes e soluções	27
3.2	Instrumentação	28
3.3	Sistema eletroquímico	29
3.4	Metodologia	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Determinação do teor de água	33
4.2	Analises de densidade e viscosidade	33
4.3	Estudos voltamétricos	35
4.4	Saltos voltamétricos	46
4.5	Caracterização química e física dos eletrodepósitos de cobre-índio	54
4.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	54
4.5.2	<i>Energia dispersiva de raios-X</i>	57
4.5.3	<i>Difração de Raios-X</i>	61
5	CONCLUSÕES	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, estudou-se aplicação de materiais semicondutores II-VI na indústria de alta tecnologia. Eles são cruciais para a fabricação de fontes de laser, detectores de radiação, displays eletroluminescentes, diodos emissores de luz, fotocatalizadores, dispositivos fotovoltaicos, optoeletrônicos, magnéticos e termoeletrônicos (ISHII; AMAGASU; NOMURA, 2019; MIROV *et al.*, 2013; REGULACIO; HAN, 2016).

Dentre esses materiais, as ligas metálicas a base de cobre (Cu) e índio (In) ganharam certo destaque nas aplicações de dispositivos fotovoltaicos, em especial, na fabricação de painéis solares de filmes finos (ADACHI *et al.*, 2009; JACKSON *et al.*, 2011; KATO *et al.*, 2019; SEBASTIÁN; VALLÉS; GÓMEZ, 2014; UNVEROGLU; ZANGARI, 2015; YE *et al.*, 2012). Dessas ligas destacam-se as CuInSe_2 (CIS), Cu(InGa)Se_2 (CIGS) e Cu(InGa)(SeS)_2 (CIGSSe) (ADACHI *et al.*, 2009; JI *et al.*, 2014; KATO *et al.*, 2019; KOIS *et al.*, 2008; UNVEROGLU; ZANGARI, 2015). Recentemente a tecnologia de célula solar de filme fino que obtém o recorde de maior eficiência de conversão de luz solar em energia elétrica em dispositivos de laboratório é baseada em (CIGSSe), com 23.35% de eficiência (NAKAMURA *et al.*, 2019).

Outra aplicação para as ligas de CuIn está na sua utilização como catalizadores de alta seletividade para redução de CO_2 . Onde ligas de $\text{Cu}_{111}\text{In}_9$ e Cu_2In conseguem converter CO_2 em CO com uma eficiência faradaica de aproximadamente 95% (HE *et al.*, 2018; RASUL *et al.*, 2015). Outros produtos também podem ser gerados através de modificações nas ligas CuIn ou na morfologia do catalizador, fazendo-o produzir quantidades maiores de H_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e HCOOH (AN; YUAN; ZHU, 2018; LARRAZÁBAL *et al.*, 2016; REGULACIO; HAN, 2016)

Em geral, tecnologias de deposição a vácuo são as técnicas mais utilizadas para o crescimento de ligas de semicondutores (ADURODIJA *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2012; JACKSON *et al.*, 2011; KATO *et al.*, 2019; KOIS *et al.*, 2008; NAKAMURA *et al.*, 2019). Porém, tais técnicas possuem processos complexos e com elevados custos para o processo de fabricação industrial (KATO *et al.*, 2019).

A eletrodeposição é uma opção viável para preparar diversos tipos de materiais avançados, sob a forma de revestimentos ou camadas finas, devido ao seu fácil manuseio e procedimentos de baixo custo, o que traz vantagens frente a outras técnicas mais utilizadas (CHAURE *et al.*, 2004) (OJO; DHARMADASA, 2018). Porém a eletrodeposição em meio aquoso possui algumas limitações como a descarga de hidrogênio em potenciais mais negativos, que dificulta a eletrodeposição de elementos com potenciais de redução próximos a faixa de

descarga do solvente, como gálio (Ga) e índio, reduzindo sua eficiência e prejudicando na qualidade do filme formado (KOIS *et al.*, 2008; OJO; DHARMADASA, 2018; STEICHEN *et al.*, 2011)

Nos últimos anos, em alternativa aos solventes aquosos outros meios vêm sendo desenvolvidos. Os líquidos iônicos (RTILs, do inglês, room temperature ionic liquids) são uma classe de solventes que consiste em uma combinação de sais cuja temperatura de fusão é menor que 373 K (ENDRES; ZEIN; ABEDIN, 2006). Os RTILs possuem termoestabilidade, boa condutividade iônica, boa solvatação de sais, baixa pressão de vapor, além de apresentarem um amplo intervalo eletroquímico (ENDRES; MACFARLANE; ABBOTT, 2008; ENDRES; ZEIN; ABEDIN, 2006). Um dos pontos negativos na utilização dos líquidos iônicos é sua baixa estabilidade na presença de água. Pode-se melhorar essa condição utilizando RTILs com ânions de tetrafluoroborato e acetato; porém, alguns estudos relatam que a exposição à umidade afeta suas propriedades químicas e físicas, com o desenvolvimento de ácido fluorídrico (HF) à medida que o teor de água aumenta, o que pode ser um problema ambiental no descarte de resíduos de indústrias e laboratórios. Um outro ponto que podemos citar é a complexidade de serem sintetizados, dificultando sua utilização (ENDRES; ZEIN; ABEDIN, 2006; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Uma alternativa à utilização de RTILs são os solventes eutéticos (DES, do inglês, deep eutectic solvents), pois, compartilham qualidades como: baixa pressão de vapor, termoestabilidade, ampla janela de potencial eletroquímico e grande capacidade de solvatação (WAGLE; ZHAO; BAKER, 2014; ZHANG *et al.*, 2012). Enquanto superam várias limitações como por exemplo: tolerância à umidade, a facilidade de preparo e a fácil disponibilidade a partir de componentes relativamente baratos, porém, eles são, em geral menos quimicamente inertes (PAIVA *et al.*, 2014; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Os DES são obtidos pela complexação de um sal de amônio quaternário com um doador de ligação de hidrogênio. Uma das principais características dos DES são as suas baixas temperaturas de fusão, com valores consideravelmente inferiores aos pontos de fusão dos seus constituintes puros (PAIVA *et al.*, 2014; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Já foi relatado na literatura que depósitos de cobre e índio podem ser eletrodepositadas com sucesso a partir de eletrólitos DES. Swatilekha Ghosh, Sudipta Roy conseguiram eletrodepositar cobre utilizando DES baseado em cloreto de colina (ChCl) e etileno glicol (EG) na proporção molar de 1:2 (1ChCl:2EG), sobre eletrodo de aço com baixo teor de carbono a 298 K (GHOSH; ROY, 2014). Alcanfor e colaboradores conseguiram eletrodepositar índio sobre eletrodo de cobre em 1ChCl:2EG, obtendo uma fase metálica de

CuIn (ALCANFOR *et al.*, 2017). Além disso, Malaquias e colaboradores estudaram a eletrodeposição de ligas de CuIn em DES a base de colina e ureia (U) na proporção molar de 1:2, sobre eletrodo de molibdênio a 333 K com o foco em aplicações fotovoltaicas (MALAQUIAS *et al.*, 2013).

No entanto, pesquisas sobre a eletrodeposição desses metais em DES ainda são recentes, assim sendo, um estudo mais detalhado ainda se faz necessário. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudo do processo de eletrodeposição e a caracterização eletroquímica das ligas CuIn sobre a superfície de platina (Pt), utilizando o solvente eutético 1ChCl:2EG para diferentes soluções contendo quantidades variadas de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e InCl_3 , verificando a influência da concentração dos sais, temperatura e do potencial de deposição sobre os eletrodepósitos.

1.1 Estado da arte

1.1.1 Eletrodeposição de cobre

Ghosh e Roy realizaram estudos da eletrodeposição de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0,05 e 0,2 mol L^{-1} em DES (1ChCl:2EG) utilizando eletrodos de platina (Pt) e aço como eletrodos de trabalho e fio de prata (Ag) como eletrodo de pseudoreferência. O processo de eletrodeposição foi investigado por meio de voltametria cíclica (VC) no intervalo de potencial entre $-0,7$ V a $+0,6$ V a 30 mV s^{-1} , com um auxílio de um eletrodo de disco rotatório, e por saltos potencioestáticos aplicando-se um potencial de $-0,6$ V durante 3600 s a 298 K e galvanostáticos aplicando-se $-4,7 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, durante 1800 s a 298 K. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a melhor condição para a obtenção de um depósito espesso e uniforme foi na concentração de 0,2 mol L^{-1} através do método galvanostático. Obtendo uma eficiência de 95%. Experimentos de eletrodeposição de longo prazo mostraram que a espécie eletroativa permanece a mesma durante todo o período de deposição. No entanto, o uso de anodos inertes leva à decomposição do DES em algum grau durante a deposição de cobre. A análise por energia dispersiva de raios-X (EDX) mostrou a presença de carbono e cloro no depósito, devido à degradação das moléculas do DES. A análise de difração de raios-X (DRX) do depósito sobre eletrodo de aço mostrou uma estrutura cúbica de corpo centrado policristalina com orientação na direção (111) (GHOSH; ROY, 2014).

A análise mecanística da eletrodeposição de cobre em solução aquosa contendo íons cloreto em excesso e uma solução de DES (1ChCl:2U) sobre eletrodo de carbono vítreo foi relatada por Sebastián e colaboradores. Utilizou-se a VC para estudar a redução eletroquímica e a técnica da cronopotenciometria para o estudo do processo de nucleação e crescimento. Os resultados evidenciaram que a deposição de cobre, corresponde a um processo de nucleação e crescimento tridimensional, controlado por difusão. O uso de DES como solvente retardou o processo de crescimento dos depósitos, sendo necessário uma maior concentração dos sais e um aumento na temperatura para atingir uma corrente comparável à obtida em meio aquoso. O estudo morfológico demonstra que nem a presença de cloretos nem o solvente DES afetaram significativamente a morfologia dos depósitos finais (SEBASTIÁN *et al.*, 2015; SEBASTIÁN; VALLÉS; GÓMEZ, 2014).

1.1.2 Eletrodeposição de índio

Rahman, Bernasconi, Magagnin investigaram a adequabilidade do DES (1ChCl:2U) para a eletrodeposição de índio sobre eletrodo de ouro. A temperatura foi mantida a 353 K, a fim de diminuir a viscosidade da solução. Resultados de VC a diferentes velocidades de varredura mostraram que, para velocidades próximas a 2 mV s^{-1} , percebeu-se um único processo de redução do índio. Porém com velocidades maiores que 10 mV s^{-1} , notou-se a formação de um segundo processo. Verificou-se por cronoamperometria que a eletrodeposição de índio sobre eletrodo de molibdênio ocorreu via nucleação instantânea enquanto, no eletrodo de ouro a deposição ocorreu segundo nucleação progressiva, em ambos os eletrodos o crescimento dos grão aconteceu por difusão. Análises de EDX e DRX revelaram que os depósitos formados de índio cristalino puro. Os depósitos exibiram grãos de formato poligonal quando depositados a baixa densidade de corrente e morfologia nodular com grãos arredondados quando depositados em maior densidade de corrente. (RAHMAN; BERNASCONI; MAGAGNIN, 2015)

Alcanfor e colaboradores estudaram a eletrodeposição de índio sobre substrato de cobre nas concentrações de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 dissolvido em DES (1ChCl:2EG). O processo de redução de índio apresentou um único pico catódico com transferência de três elétrons, em todas as temperaturas avaliadas. O processo de eletrodeposição foi controlado por difusão e seguiu mecanismo de nucleação progressiva. As camadas eletrodepositadas na faixa de temperatura entre 298 K e 338 K consistiram de grãos e bastões de tamanho micrométrico, distribuídos aleatoriamente na superfície, enquanto a camada eletrodepositada a 353 K apresentou bastonetes uniformemente distribuídos e com diâmetro variando de 75 nm a 250 nm. As análises de DRX revelaram a presença da fase de CuIn para todas as temperaturas e uma fase de In a 353 K. As matrizes de nanobastões cresceram preferencialmente na direção do plano (101) (ALCANFOR *et al.*, 2017).

Barrado e colaboradores estudaram a eletrodeposição de índio sobre diferentes tipos de substrato. A estabilidade de InCl anidro e InCl_3 dissolvidos em DES (1ChCl:2EG) foi investigada usando VC, análise de DRX e MEV. Experimentos realizados sob uma atmosfera controlada com N_2 mostram que o InCl_3 , dissolvido em DES com excesso de cloreto e rico em InCl_{p3-p} , é reduzido em um eletrodo de tungstênio originando índio metálico por meio de apenas uma etapa eletroquímica. Os resultados cronoamperométricos foram consistentes com mecanismo de nucleação instantânea, com crescimento controlado por difusão. Os voltamogramas cíclicos sobre eletrodo de cobre evidenciaram a formação de compostos

intermetálicos CuIn. As amostras obtidas, caracterizadas por DRX e MEV, revelaram a formação da fase de *CuIn* metaestável que pode ser transformada em *Cu₁₁In₉* por recozimento térmico. (BARRADO *et al.*, 2018)

1.1.3 Eletrodeposição de ligas de cobre-índio

A eletrodeposição de camadas metálicas de CuInGa, precursoras para a preparação de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) foi investigada por Ribeaucourt e colaboradores. A eletrodeposição foi realizada em soluções aquosas com pH em torno de 2. Análises de distribuição e medições experimentais dos sistemas foram realizadas por voltametria, MEV e DRX, partindo do estudo de um único elemento até a formação do sistema ternário CuInGa. A eletrodeposição CuGa e CuIn ocorreu predominantemente pela formação de fases binárias, como *CuGa₂*, *Cu₂In*, *CuIn*. O potencial aplicado, o pH e a natureza do eletrólito foram otimizados para obter valores de x em torno de 0,3, necessários para dispositivos de alta eficiência. As ligas de CuInGa eletrodepositadas foram selenizadas a temperaturas entre 673 K e 873 K produzindo os revestimentos CIGS. Os filmes foram caracterizados por análise de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), MEV e DRX. Os dispositivos de CIGS obtiveram uma eficiência de até 9,3% (RIBEAUCOURT *et al.*, 2011).

Malaquias e colaboradores investigaram o comportamento eletroquímico de InCl₃ e CuCl₂ + InCl₃ em DES (ChCl:U 1:2), utilizando eletrodo de disco rotatório de molibdênio como eletrodo de trabalho e fio de Ag como eletrodo de pseudoreferência. O voltamograma cíclico da solução de CuCl₂ + InCl₃ em DES, mostrou comportamento eletroquímico complexo, apresentando vários processos catódicos e anódicos, os quais não são possíveis sobrepor com os voltamogramas das soluções individuais de cobre e índio. Tais processos foram atribuídos as diferentes fases cristalinas, como *Cu₂In* e *CuIn*. A morfologia dos depósitos de CuIn dependeu do potencial aplicado para a deposição, tendo um crescimento em “ilha” para potenciais próximos de -0,7 V e crescimento dendrítico para potenciais próximos de -1,3 V. Estudos de DRX e EDX demonstraram que a liga e a composição dos filmes depositados dependiam do potencial de deposição e da razão da concentração dos íons metálicos em DES. Os depósitos de CuIn foram termicamente recozidos sob pressão de selênio para formar CuInSe₂ (MALAQUIAS *et al.*, 2013)

Malaquias, Steichen e Dale investigaram a eletrodeposição de Cu, In e Ga a partir do DES (1ChCl:2U). O comportamento eletroquímico do sistema CuCl₂ + InCl₃ + GaCl₃ em DES foi estudado por VC de disco rotatório de molibdênio. A partir deste estudo, concluiu-se

que o comportamento redox e a estrutura cristalina do depósito dependem da composição do banho de eletrolitização. A morfologia dos metais individuais também apresentaram uma dependência com as suas respectivas concentrações na solução. Na maioria das condições, uma morfologia dendrítica foi obtida, exceto quando a eletrodeposição de uma solução continha baixa concentração de cobre. As camadas precursoras de metal eletrodepositadas foram convertidas com sucesso em CIGS por selenização, evitando a segregação de gálio. No entanto, a eficiência máxima da célula solar foi de 2,7% (MALAQUIAS; STEICHEN; DALE, 2015).

Londhe, Rohom e Chaure examinaram o processo de eletrodeposição de $\text{CuCl}_2 + \text{InCl}_3$ em etilenoglicol a 403 K, sobre o substrato de FTO (do inglês - *fluorine doped tin oxide*) utilizando um fio de Ag como eletrodo de pseudoreferência. Após a deposição ocorreu o processo de selenização para a síntese e desenvolvimento de células solares de película fina de CIS. A eletrodeposição de CuIn foi estudada por voltametria cíclica a fim de obter uma fase CuIn estável. Um amplo intervalo de potenciais de deposição foi otimizado e três potenciais diferentes, -0,7 V, -1,0 V e -1,3 V foram escolhidos para depositar os filmes finos da liga intermetálica CuIn, que foram selenizados em ambiente de selênio controlado a 673 K. Foram obtidos filmes finos intermetálicos, policristalinos e bem aderentes de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, com estrutura cristalina monoclínica, nos potenciais de crescimento de -1,0 V e -1,3 V. Observou-se que a forma e o tamanho da partícula depositada, dependem do potencial aplicado para a deposição e crescimentos dos filmes. (LONDHE; ROHOM; CHAURE, 2019)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da eletrodeposição de CuIn sobre a superfície de platina em meio de 1ChCl:2EG.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento eletroquímico das espécies Cu^{2+} e In^{3+} por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Determinar os valores de potencial de deposição para as temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K por meio da técnica de voltametria cíclica;
- Analisar o efeito da variação das concentrações das soluções de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e/ou InCl_3 nas concentrações de 0.050 mol L^{-1} , 0.075 mol L^{-1} e 0.100 mol L^{-1} , em DES, nas propriedades eletroquímicas por meio da técnica de voltametria cíclica;
- Determinar densidade e viscosidade das soluções eletrolíticas de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e/ou InCl_3 , em DES, nas concentrações de 0.050 mol L^{-1} , 0.075 mol L^{-1} e 0.100 mol L^{-1} nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K;
- Investigar o efeito da variação das concentrações das soluções de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e/ou InCl_3 nas concentrações de 0.050 mol L^{-1} , 0.075 mol L^{-1} e 0.100 mol L^{-1} , em DES, da temperatura de trabalho e do potencial de deposição na morfologia e composição química dos revestimentos;
- Caracterizar os revestimentos de CuIn por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

A Tabela 1 mostra os reagentes usados na preparação do solvente eutético e soluções utilizadas durante o trabalho, especificando sua procedência e pureza, quando informada pelo fabricante.

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

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Cloreto de colina	$C_5H_{14}ClNO$	Sigma-Aldrich [®]	$\geq 98\%$
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$	Fluka [®]	$\geq 99,5\%$
Cloreto de índio	$InCl_3$	Sigma-Aldrich [®]	98%
Cloreto de cobre (II) dihidratado	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Merck [®]	$\geq 99\%$
Ácido Sulfúrico PA	H_2SO_4	Dinâmica	98%
Ácido Clorídrico PA	HCl	Synth	37%

Fonte: elaborado pelo autor

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico. Utilizou-se água ultrapura para o preparado das soluções de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ por diluição das soluções de estoque de H_2SO_4 P.A e HCl P.A.

Para a preparação do solvente eutético, os reagentes cloreto de colina e etilenoglicol foram usados como recebidos. A preparação da solução de DES consistiu na mistura dos dois componentes na proporção molar de 1ChCl:2EG, seguido de aquecimento a 353 K, até a formação de líquido homogêneo e incolor (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Dissolveu-se os sais de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ e/ou $InCl_3$ no DES para o preparo das soluções eletrolíticas (Sol). Sendo, o $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ o precursor dos íons de Cu^{2+} e o $InCl_3$ o precursor dos íons de In^{3+} .

Variou-se as concentrações dos íons Cu^{2+} e In^{3+} nas soluções eletrolíticas com o intuito de determinar sua influência na viscosidade dinâmica, densidade, propriedades eletroquímicas e morfologia dos depósitos. As soluções e suas respectivas concentrações estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Descrição da concentração dos sais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e InCl_3 nas soluções eletrolíticas

Soluções eletrolíticas	Concentração de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Concentração de InCl_3
Sol. 1	0,050 mol L ⁻¹	-
Sol. 2	-	0,050 mol L ⁻¹
Sol. 3	0,050 mol L ⁻¹	0,050 mol L ⁻¹
Sol. 4	0,075 mol L ⁻¹	0,050 mol L ⁻¹
Sol. 5	0,100 mol L ⁻¹	0,050 mol L ⁻¹
Sol. 6	0,050 mol L ⁻¹	0,075 mol L ⁻¹
Sol. 7	0,050 mol L ⁻¹	0,100 mol L ⁻¹

Fonte: elaborado pelo autor

Todas as vidrarias e demais utensílios de laboratório utilizados foram descontaminados por meio de imersão em banho de ácido clorídrico 3,0 mol L⁻¹ por 1 hora. Depois, os materiais foram lavados com água ultrapura e, em seguida, secos à temperatura ambiente.

3.2 Instrumentação

Para a determinação do teor de água dos solventes eutéticos preparados e das soluções eletrolíticas, utilizou-se um titulador Karl-Fischer 899 *Coulometer* da Metrohm®.

Todas as pesagens foram realizadas utilizando-se balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de $\pm 0,01$ mg. Para o preparo da solução de DES e para o aquecimento das soluções durante as medidas eletroquímicas, utilizou-se chapa aquecedora modelo AM-10 (BIOMIXER) e/ou banho ultratermostático (CIENLAB).

Para facilitar na homogeneização das soluções, utilizou-se o banho ultrassônico modelo 03350 (QUIMIS®). A água ultrapura (com resistividade de 18,2 M Ω cm) empregada na limpeza dos eletrodos e lavagem das vidrarias foi purificada pelo sistema (Milli-Q, Millipore).

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando os potenciostatos/galvonostatos modelo PGSTAT 30, 101 e 128N (Autolab, Eco Chemie), todos conectados a computadores, empregando o programa NOVA® versão 2.1.4. Para a realização das medidas eletroquímicas utilizou-se célula eletroquímica em vidro com tampa em Teflon®, com arranjo convencional de três eletrodos.

As medidas de viscosidade dinâmica e densidade foram realizadas utilizando-se viscosímetro Anton Paar's Stabinger, modelo SVM 3000.

A morfologia dos eletrodepósitos e sua composição química foram observadas por meio de MEV empregando-se microscópio de eletrônico de varredura modelo Quanta 450 FEG (FEI™), com canhão de emissão de campo de alta resolução acoplado a espectrômetro de EDX (INCA X-MAX, Oxford Instruments).

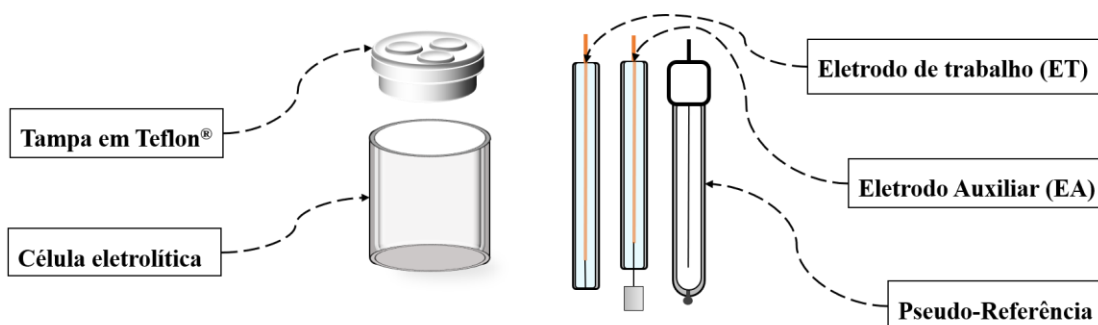
As análises de DRX dos eletrodepósitos foram realizadas em difratômetro da Panalytical modelo Xpert-PRO MPD utilizando radiação de cobalto ($K\alpha = 1,788 \text{ \AA}$) em intervalo de medida de 30 a 100 ° utilizando-se passo de 0,01 ° min⁻¹, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. As fases cristalinas foram determinadas utilizando o programa Panalytical XpertHighscore Plus versão 3.0.1, utilizando o banco de dados PDF-2-2004.

3.3 Sistema eletroquímico

Para os estudos de VC, utilizou-se eletrodos de platina na forma de disco com área geométrica de 0,2 mm² (99,5%, Heraeus Vectra do Brasil Ltda.), placa de platina de 45,7 mm² (99,5%, Heraeus Vectra do Brasil Ltda.) e fio de Ag/AgCl-DES foram empregados como eletrodos de trabalho, auxiliar e de pseudorreferência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho e auxiliar foram embutidos em tubo de vidro e fixados com resina Araldite®. Confeccionou-se o eletrodo de pseudorreferência revestindo um fio de Ag com AgCl aplicando-se corrente elétrica em solução de cloreto. Após revestimento, imergiu-se o fio em tubo de vidro, com Pt na extremidade, contendo o DES e aguardou-se 24 horas para sua utilização.

Na Figura 1, tem-se um desenho ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado nas medidas eletroquímicas, contendo o modelo da célula eletroquímica, bem como o arranjo dos eletrodos de trabalho, auxiliar e de pseudorreferência.

Figura 1 – Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas, contendo eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de pseudorreferência (Ag/AgCl-DES) célula eletroquímica com tampa de Teflon®



Fonte: elaborado pelo autor

3.4 Metodologia

O teor de água do DES puro e das soluções eletrolíticas foi determinado pelo método Karl-Fischer. Programou-se o titulador Karl-Fischer para realizar a análise com 4 μL da amostra. Recolheu-se as alíquotas das amostras com o auxílio de uma microsseringa Hamilton com capacidade máxima de 10 μL .

A densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) das soluções eletrolíticas nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K foram determinadas por viscosímetro da Anton Paar's Stabinger. Com o auxílio de uma seringa injetou-se 5 mL da solução analisada no equipamento e realizou-se a medida dos resultados.

As medidas de VC foram realizadas para a caracterização da superfície eletródica e do DES a 25 mV s^{-1} , no intervalo de potencial de 0,8 V a $-1,4$ V, nas temperaturas de 296,5 K; 318 K; 338 K e 353 K.

Para o estudo do potencial de inversão (E_{inv}) da Sol. 1, realizou-se VC fixando a velocidade de varredura a 25 mV s^{-1} , nas temperaturas de 296,5 K; 318 K; 338 K e 353 K. As varreduras iniciaram no potencial de 0,76 V e os potenciais de inversão selecionados foram $-0,6$ V, $-0,8$ V, $-0,9$ V e $-1,0$ V.

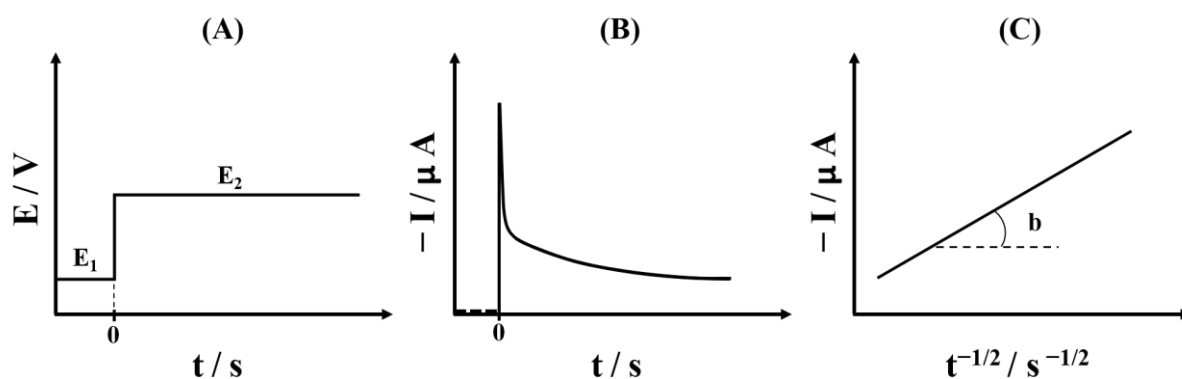
Transientes de corrente foram obtidos por cronoamperometria nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K. Todas as cronoamperometrias foram programadas para aplicar 2 potenciais. O primeiro potencial (E_1) foi aplicado em 0,76 V durante 5 segundos em uma região de potencial onde não ocorre reação com as espécies eletroativas, com o objetivo de carregar a dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho. Já o segundo potencial (E_2) foram aplicados os potenciais de 0,0 V, na Sol. 1 e $-0,9$ V, na Sol. 2, para determinar os

valores dos coeficientes de difusão (D) das espécies de Cu^{2+} e In^{3+} , respectivamente, em todas as temperaturas de trabalho, aplicando-se a equação de Cottrell.

A Figura 2A apresenta 2 rampas de potencial, demonstrando a relação dos potenciais aplicados E_1 e E_2 em função do tempo. A Figura 2B demonstra o comportamento da corrente em função do tempo para a redução das espécies metálicas. Por fim, a Figura 2C apresenta uma demonstração da correlação linear entre $-I(t)$ e $t^{-1/2}$ a partir da equação de Cottrell. Onde b representa o coeficiente angular de Cottrell (coeficiente angular da reta) que é diretamente proporcional ao D das espécies metálicas em solução.

Antes e após cada medida os eletrodos de trabalho foram lixados em lixas de carbeto de silício (SiC) com granulação 600, lavado com água ultrapura e seco com fluxo de ar.

Figura 2 – (A) Representação do salto de potencial, de E_1 para E_2 , em função do tempo; (B) Representação do transiente de corrente-tempo para a redução das espécies metálicas em solução; (C) Representação da corrente com $t^{-1/2}$ segundo a equação de Cottrell



Fonte: elaborado pelo autor

As micrografias foram obtidas por MEV a partir de superfícies de eletrodepósitos obtidos por cronoamperometria, aplicando-se o potencial de deposição durante 900 s. Após a formação do depósito, o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água ultrapura e secado com nitrogênio gasoso. Os depósitos de CuIn foram realizados sobre eletrodos retangulares de platina de $0,2 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Para análise de DRX, os eletrodepósitos de CuIn foram obtidos por cronoamperometria, porém, afim de obter-se difratogramas com a máxima qualidade possível, aumentou-se o tempo de deposição para 3600s.

Os potenciais fixos aplicados para a obtenção dos eletrodepósitos nas diferentes temperaturas para as análises de MEV e DRX, foram determinados a partir dos voltamogramas

da Sol. 3. Onde, escolheu-se o valor do potencial de pico catódico (E_{pc}) mais eletronegativo apresentado no voltamograma, para cada temperatura de trabalho, conforme Tabela 3 abaixo.

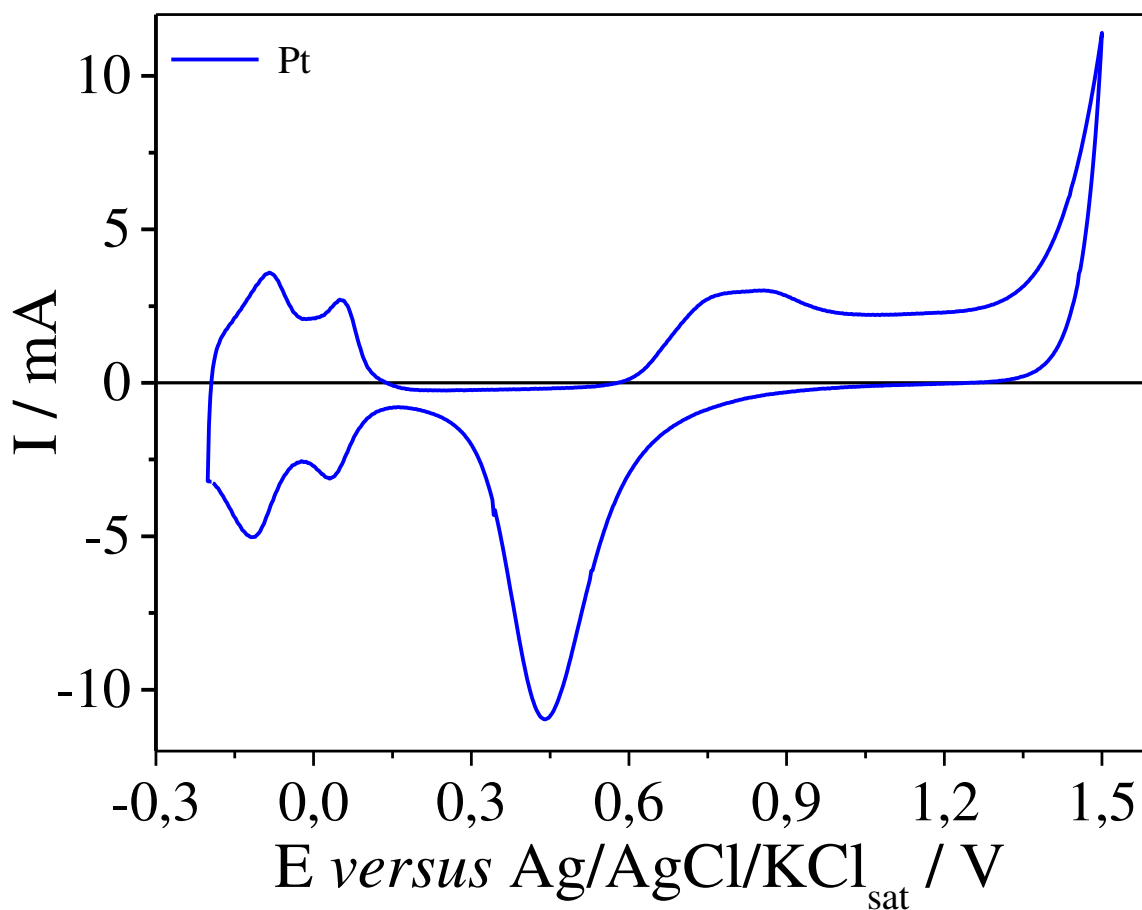
Tabela 3 – Valores dos potenciais de deposição para a cronoamperometria de acordo com a temperatura de trabalho

Potencial / V	-0,95	-0,85	-0,75	-0,75
Temperatura / K	296,5	318	338	353

Fonte: elaborado pelo autor

Limou-se a superfície dos eletrodos utilizados nos depósitos por meio de ciclos sucessivos em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, até a obtenção do voltamograma com o perfil característico da platina em soluções ácidas. Conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Voltamograma cíclico do eletrodo auxiliar de Pt em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de $1,5 \text{ V}$ a $-0,2 \text{ V}$ a 100 mV s^{-1}



Fonte: elaborado pelo autor

Tal procedimento foi realizado a fim de garantir a integridade da superfície eletródica e confirmar a ausência de outros processos eletroquímicos não associados à platina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do teor de água

As análises do teor de água foram realizadas logo após o preparo do DES e das soluções eletrolíticas. A concentração de água no DES foi de 11,4 ppm com margem de erro de $\pm 0,5$ ppm. Para as soluções eletrolíticas o teor de água aumenta, porém, tais valores não chegam a representar 0,5% do volume da solução. Conforme demonstrado no estudo realizado por Bezerra Neto e colaboradores, porcentagens de água abaixo de 1% não afetam de forma significativa propriedades eletroquímicas das soluções de DES, porém, os resultados de dinâmica molecular demonstraram que mesmo em pequenas quantidades, as moléculas de água conseguem substituir as moléculas de EG nos complexos de Cu^{2+} , podendo alterar outras propriedades como densidade e viscosidade da solução (BEZERRA-NETO *et al.*, 2018).

4.2 Análises de densidade e viscosidade

Determinou-se o efeito da temperatura na densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) das soluções eletrolíticas. Os resultados estão listados na Tabela 4. Conforme esperado, a medida em que se aumenta a temperatura percebe-se diminuição no valor da densidade das soluções analisadas. As soluções que apresentam maiores valores de densidade são as que possuem maiores concentrações de InCl_3 , isso pode ser explicado considerando que a densidade do InCl_3 é de $3,46 \text{ g cm}^{-3}$ a 298 K (Conforme Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ), sendo maior que a do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que é de $2,53 \text{ g cm}^{-3}$ a 293 K (Conforme FISPQ)

Em relação à viscosidade dinâmica, a influência da temperatura é bastante significativa, por exemplo, para a Sol. 1 percebeu-se variação máxima em torno de 83%. Essa variação pode ser explicada considerando a teoria das vacâncias para os DES descrita por Emma L. Smith e colaboradores, onde a probabilidade de encontrar vacâncias no DES na qual seja possível a locomoção de íons e/ou moléculas, aumentam com o aumento da temperatura (HAGHBAKSH *et al.*, 2018; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

As Sol.6 e Sol. 7 apresentaram os menores valores de viscosidades dentre as soluções, em todas as temperaturas analisadas. Uma possível explicação para esse ocorrido é que de alguma forma os complexos de índio reduziram a interação entre os íons de ChCl e o EG, reduzindo assim a viscosidade da solução.

Os valores de densidade e viscosidade mostrados na Tabela 4 estão acima dos valores reportados na literatura para o DES, sendo de $1,12 \text{ g cm}^{-3}$ para a densidade e 36 mPa s para a viscosidade dinâmica a 298 K (HAGHBAKHS *et al.*, 2018; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014), contudo, esse aumento é devido a presença dos sais metálicos em solução.

Tabela 4 – Energia de ativação e efeito da temperatura na densidade e viscosidade dinâmica das Sol. 1 a Sol. 7

Soluções	T / K	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\eta / \text{mPa s}$	$E_{\eta} / \text{kJ mol}^{-1}$
Sol. 1	296,5	1,1214	44,816	26,45
	318	1,1090	20,045	
	338	1,0978	11,318	
	353	1,0894	7,9395	
Sol. 2	296,5	1,1243	47,042	26,79
	318	1,1117	20,823	
	338	1,1006	11,680	
	353	1,0921	8,1514	
Sol. 3	296,5	1,1284	47,348	26,95
	318	1,1157	20,832	
	338	1,1044	11,645	
	353	1,0960	8,1248	
Sol. 4	296,5	1,1302	48,608	27,05
	318	1,1176	21,299	
	338	1,1063	11,881	
	353	1,0978	8,2878	
Sol. 5	296,5	1,1325	47,949	27,07
	318	1,1201	21,067	
	338	1,1085	11,746	
	353	1,1000	8,1584	
Sol. 6	296,5	1,1321	43,660	27,07
	318	1,1194	18,936	
	338	1,1077	10,628	
	353	1,0990	7,4273	
Sol. 7	296,5	1,1351	43,448	27,02
	318	1,1223	19,165	
	338	1,1108	10,682	
	353	1,1021	7,4175	

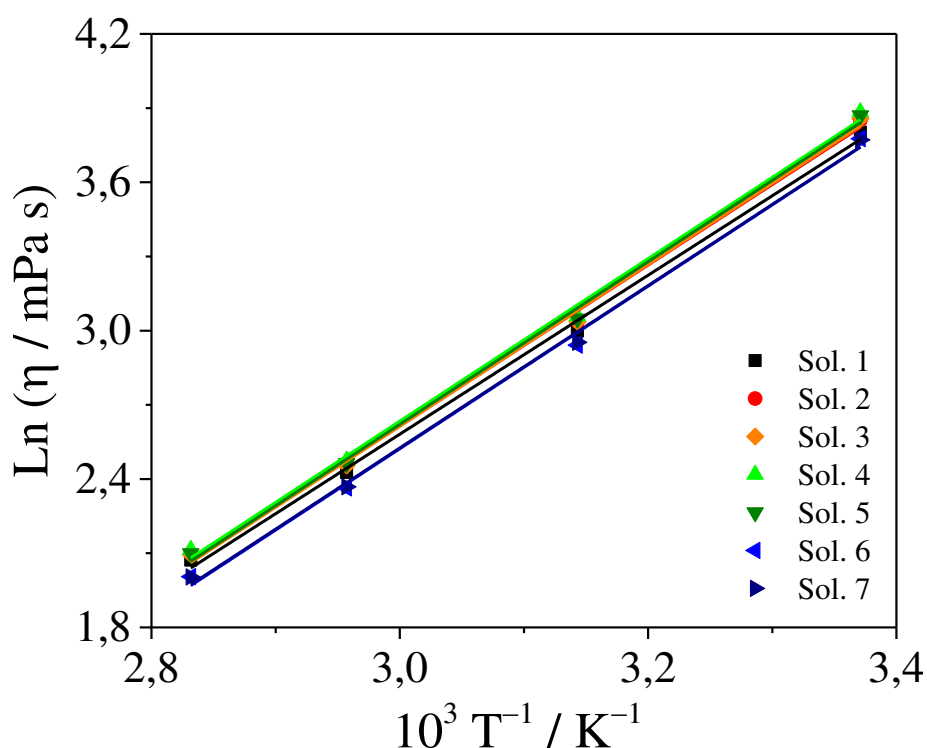
Fonte: elaborado pelo autor

Os dados de viscosidade dinâmica das soluções eletrolíticas foram ajustados por uma equação do tipo Arrhenius, como segue:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad (1)$$

Onde η_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta. O termo E_η possui o significado físico similar ao da energia de ativação, ou seja, indica a energia necessária para transportar uma determinada partícula na solução (GHAREH BAGH *et al.*, 2015). Os valores das E_η para todas as soluções estão listados na Tabela 4. A Figura 4 mostra as retas geradas pela aplicação da equação 1. Os valores de coeficiente de determinação (r^2) de todas as retas foram de $r^2 \geq 0,99$.

Figura 4 – Verificação da validade da lei de Arrhenius por meio da linearidade da variação do logaritmo natural da viscosidade dinâmica da Sol. 1 a Sol. 7 com a temperatura em DES



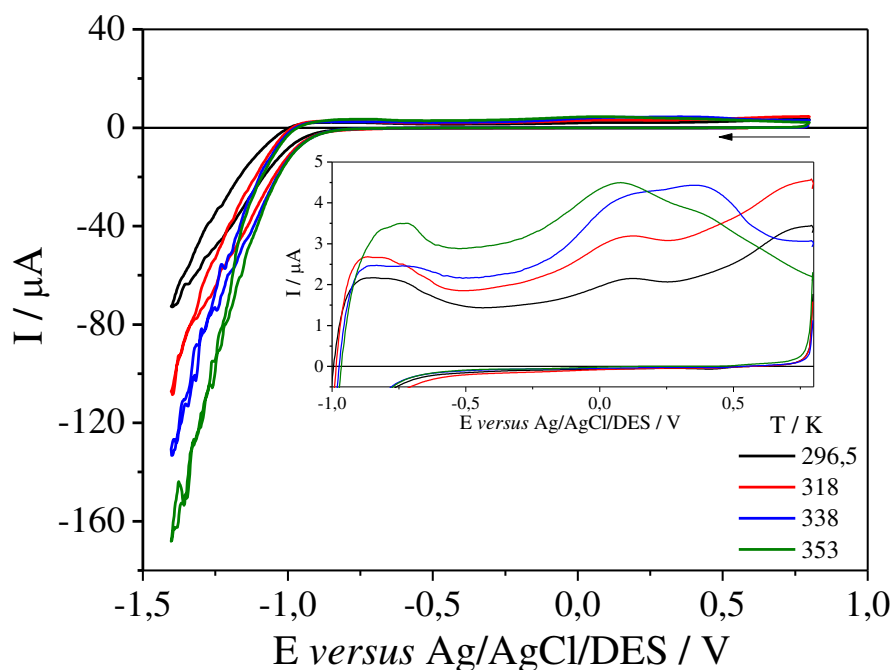
Fonte: elaborado pelo autor

4.3 Estudos voltamétricos

A fim de verificar a existência de possíveis processos atribuídos a superfície eletródica ou referentes ao solvente eutético, realizou-se experimentos de VC para o substrato de platina em meio de solução de 1ChCl: 2EG, nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e

353 K. Estabeleceu-se um intervalo eletroquímico de 0,8 V a $-1,4$ V, como apresentado na Figura 5, aplicando-se velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio ao DES no intervalo de 0,8 a $-1,4$ V a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas



Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados mostrados na Figura 5 pode-se observar o intervalo de potencial onde ocorrem processos de descarga do solvente eutético. Esses processos de redução se iniciam próximos ao valor de potencial de $-0,8$ V para as todas as temperaturas analisadas. Tais processos de redução podem estar associados à redução dos grupos hidroxila do etilenoglicol, dos íons de colina e/ou traços de água presentes no solvente, conforme equação (2) abaixo:



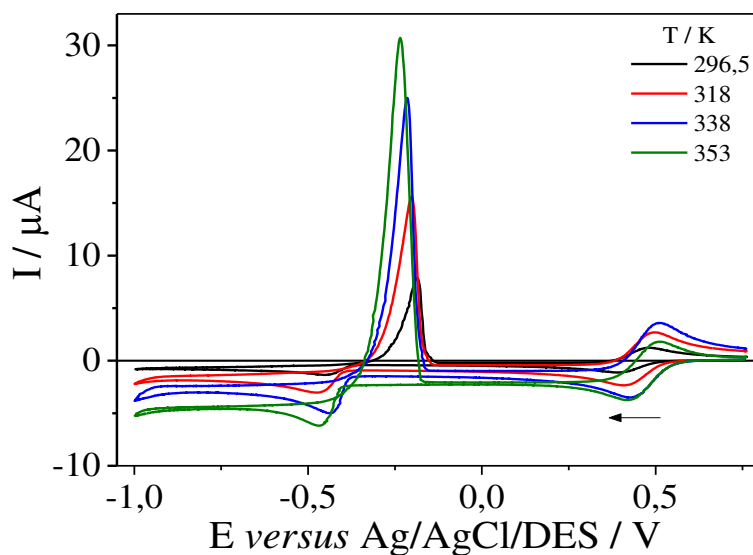
Onde Ra pode ser: $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2-$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$ e / ou $\text{H}-$ (VIEIRA; SCHENNACH; GOLLAS, 2016). É possível perceber alguns processos de oxidação, no sentido contrário ao E_{inv} , como demonstrado na ampliação inserida no gráfico na Figura 5. Os primeiros processos possuem intensidades de corrente entre $2 \mu\text{A}$ e $4 \mu\text{A}$, e estão localizados entre os

potenciais $-1,0$ V até $-0,7$ V. Esses processos podem está relacionados a dessorção dos átomos de hidrogênio (H) que foram adsorvidos durante a varredura no sentido do E_{inv} , de forma similar aos processos de adsorção/dessorção do H sobre Pt em meios ácidos. Um fator que corrobora com tal hipótese é que, os DES que possuem o EG como doadores de ligação de hidrogênio possuem um caráter ácido de Brönsted-Lowry, liberando íons de H^+ em solução (ABBOTT *et al.*, 2018; SKULCOVA *et al.*, 2018).

Os processos seguintes, com intensidades de corrente entre $2 \mu A$ e $5 \mu A$ entre os potenciais $0,0$ V e $0,8$ V, são similares aos processos de formação de óxido e/ou hidróxidos de platina em soluções ácidas. Uma possível explicação para esse fenômeno é que parte dos RaOH presentes no DES interajam com a superfície do eletrodo formando óxidos e/ou hidróxidos de platina. Tais processos de oxidação de álcoois por meio de eletrodos de Pt são comumente utilizados em células a combustível (BAYER *et al.*, 2010). Estudos sobre a eletrocatalização do EG sobre Pt em temperaturas menores que 373 K, demonstraram que a eletrooxidação do álcool gera radicais que reagem com a superfície da Pt, gerando óxidos e hidróxidos de Pt (AN; CHEN, 2016; BAYER *et al.*, 2010; KOSAKA; OSHIMA; OTOMO, 2011).

A Figura 6 mostra os voltamogramas obtidos com eletrodo de platina, para a Sol. 1, em diferentes temperaturas. O intervalo eletroquímico estabelecido foi de $0,76$ a $-1,0$ V e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Figura 6 – Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 1 no intervalo de $0,76$ a $-1,0$ V a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas



Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 6 mostra que a varredura na direção de potenciais mais negativos para a Sol. 1 produz dois processos eletroquímicos distintos. O primeiro processo de redução, próximo a 0,5 V, é relatado na literatura estando relacionado com a redução do complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ de acordo com as equações (3) e (4) (DE VREESE *et al.*, 2012; LLOYD *et al.*, 2011; SEBASTIÁN *et al.*, 2015).

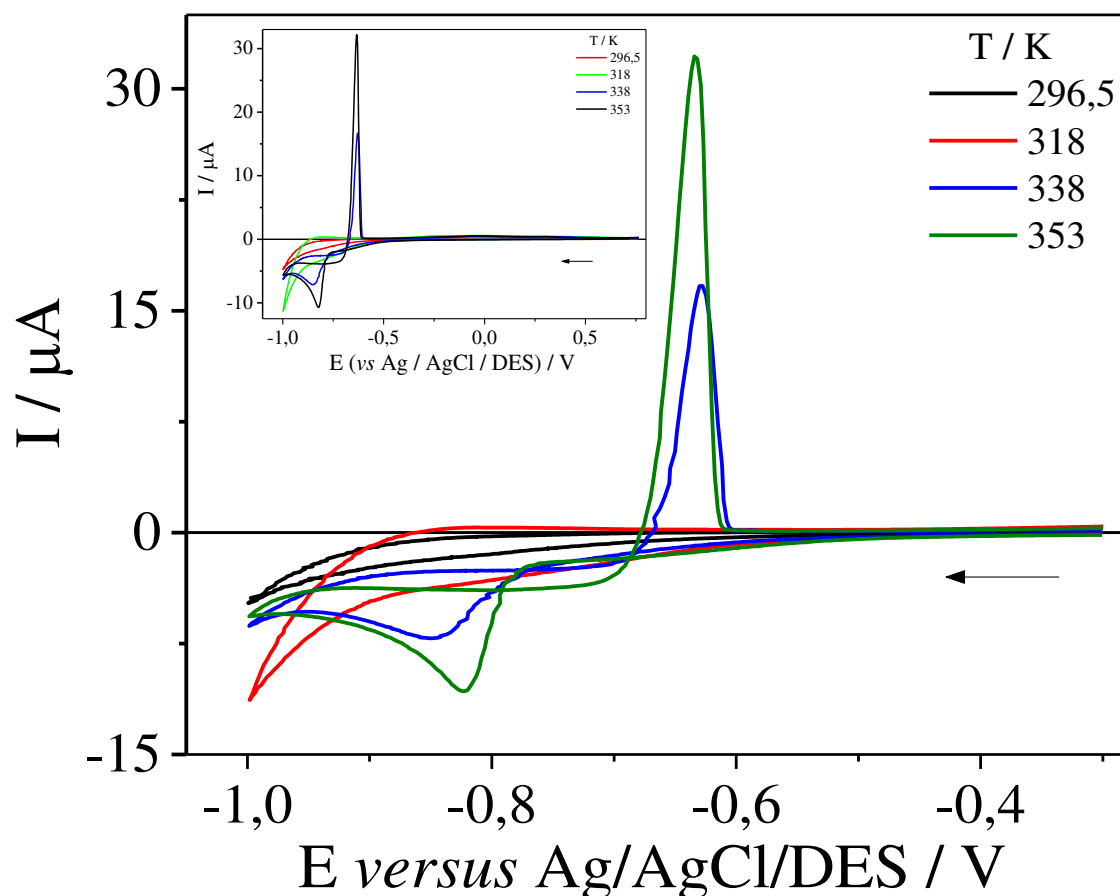


O segundo processo é observado em aproximadamente $-0,4$ V, sendo descrito na literatura como a etapa de redução dos íons livres e complexos de Cu^+ a $\text{Cu}_{(s)}$ (GHOSH; ROY, 2014; SEBASTIÁN *et al.*, 2015). É possível observar que entre os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico do segundo processo, existe a formação de um “laço” durante a varredura no sentido contrário ao E_{inv} . Esse “laço” está associado a um mecanismo de nucleação e crescimento evidenciando que o segundo processo corresponde à eletrodeposição de cobre (ABBOTT *et al.*, 2009; GHOSH; ROY, 2014; SEBASTIÁN; VALLÉS; GÓMEZ, 2014).

O processo de oxidação de $\text{Cu}_{(s)}$ se inicia na região de corrente catódica para todas as temperaturas analisadas. Isso acontece porque a região onde a corrente de oxidação do $\text{Cu}_{(s)}$ é observada, está na mesma região de potencial em que ocorre as reações de redução das equações (3) e (4), ocorrendo simultaneamente na superfície do eletrodo. Sendo a corrente total do sistema uma soma das correntes parciais de oxidação e redução, temos que, nos instantes iniciais da oxidação o $\text{Cu}_{(s)}$ predomina os processos de redução das equações (3) e (4), contudo, à medida em que o potencial se desloca para valores mais positivos o processo de oxidação predomina sobre a redução, movendo o voltamograma para valores positivos de corrente, até todo o $\text{Cu}_{(s)}$ na superfície do eletrodo ser oxidado, voltando assim a predominar os processos de redução das equações (3) e (4) (GHOSH; ROY, 2014; SEBASTIÁN *et al.*, 2015)

A Figura 7 mostra os voltamogramas obtidos com eletrodo de platina, para a Sol. 2, em diferentes temperaturas. O intervalo eletroquímico estabelecido foi de 0,76 a $-1,0$ V e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . Realizou-se um corte no intervalo eletroquímico mostrado na Figura 7 para melhor visualização do processo eletroquímico. O potencial inicial (E_i) e final (E_f) estabelecidos para o corte foi de $-0,30$ V, mantendo-se o valor do E_{inv} . O perfil eletroquímico completo pode ser visualizado na inserção realizada no canto superior esquerdo da Figura 7.

Figura 7 – Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 2 no intervalo de $-0,30$ a $-1,0$ V a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas



Fonte: elaborado pelo autor

Nos voltamogramas referentes a Sol. 2, mostrados na Figura 7, é possível perceber o aparecimento de um processo catódico discreto, próximo aos potenciais de redução do DES, referente a redução dos complexos de In^{3+} , nos voltamogramas para as temperaturas de 296,5 K e 318 K. Para as temperaturas de 338 K e 353 K foi possível perceber a formação do processo de transferência de carga bem definido. Este processo é descrito na literatura como a redução de complexos de In^{3+} , cujo os principais são: $[\text{InCl}_4]^-$, $[\text{InCl}_5]^{2-}$ e $[\text{InCl}_6]^{3-}$, a $\text{In}_{(s)}$, conforme equação (5) (APPERLEY *et al.*, 2010; BARRADO *et al.*, 2018; ESTAGER *et al.*, 2010):

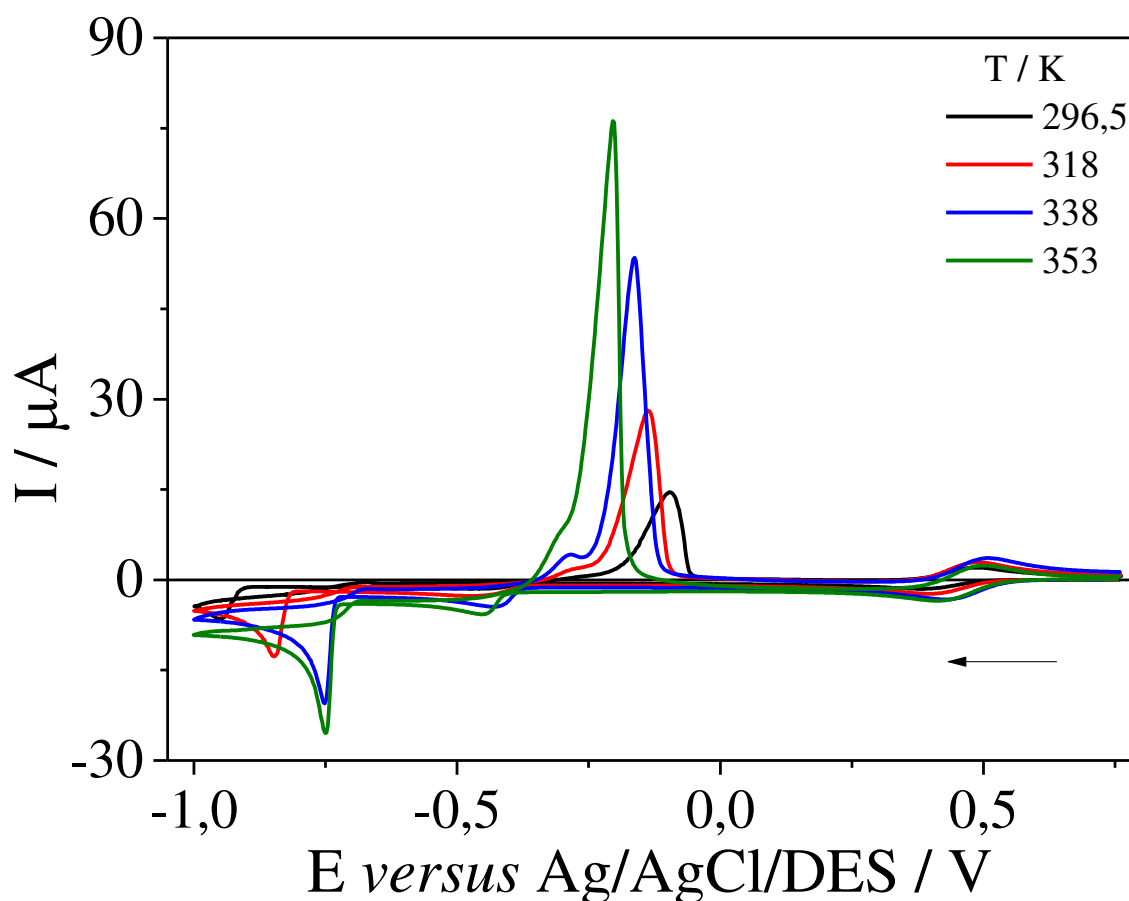


Onde p pode ser de 4 a 6. Uma hipótese do porque o processo de redução não aparece bem definido nas temperaturas de 296,5 K e 318 K é que, em baixas temperaturas, os complexos $[\text{InCl}_4]^-$ e $[\text{InCl}_5]^{2-}$, interagem com os átomos de oxigénio presente no DES e

formam um novo complexo, cujo potencial de redução fica próximo do potencial de descarga do solvente eutético. Um fator que contribui com essa hipótese é que ligações do tipo In–O são comuns em soluções aquosas contendo sais de InCl_3 , formando complexos de $[\text{InCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ (NARITA *et al.*, 2014). Ligações do tipo In–O também foram relatadas em líquidos iônicos, como no estudo realizado por Julien Estager e colaboradores, onde complexos de In^{3+} , como $[\text{InCl}_4]^-$ e $[\text{InCl}_5]^{2-}$ interagiram com moléculas de trietilfosfina ($\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) gerando novos complexos (ESTAGER *et al.*, 2010).

Os perfis voltamétricos da Sol. 3, para diferentes temperaturas está apresentado na Figura 8. Pode-se observar os processos de redução / oxidação do $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$, similares aos processos presentes na Sol. 1. Já o processo eletroquímico relacionado ao In^{3+} foi completamente afetado pela presença dos íons Cu^{2+} e/ou Cu^+ na solução, tendo seu E_{pc} deslocado para valores menos negativos de potencial, quando comparados com os voltamogramas da Sol. 2.

Figura 8 – Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 3 no intervalo de 0,76 a $-1,0$ V a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas



Fonte: elaborado pelo autor

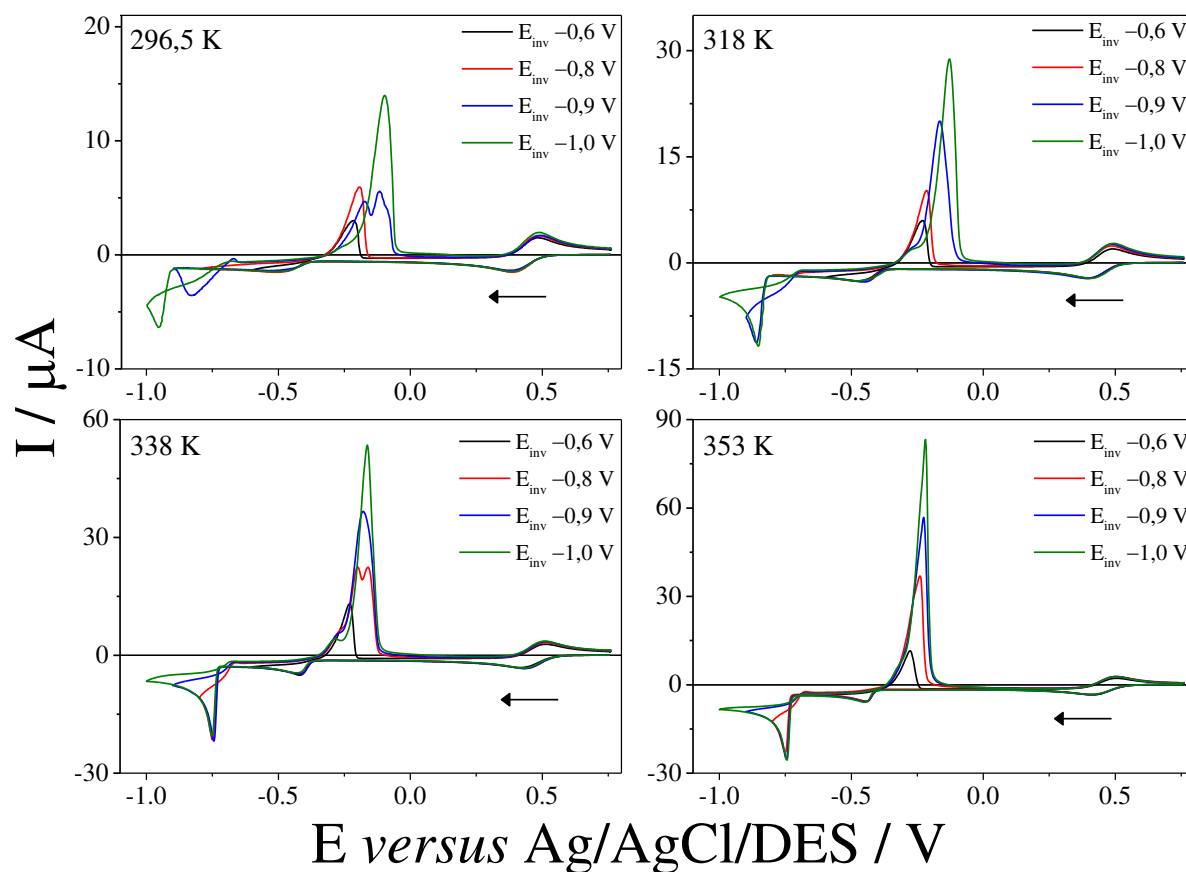
Com o aumento da temperatura tem-se o aumento na intensidade de corrente e o deslocamento nos valores de E_{pc} dos complexos de In^{3+} , sendo eles de $-0,95$, $-0,85$, $-0,75$ e $-0,75$ para as temperaturas de $296,5$ K, 318 K, 338 K e 353 K, respectivamente. Uma possível hipótese para ajudar a explicar esses deslocamentos nos voltamogramas é a formação de uma camada de $Cu_{(s)}$ sobre a superfície do eletrodo de Pt, fazendo com que os complexos de In^{3+} reduzam sobre essa camada. Um ponto que corrobora tal hipótese é que os valores de E_{pc} obtidos, estão próximos dos resultados reportados na literatura para a deposição de In sobre eletrodos de cobre em diferentes temperaturas a partir da mistura de 1ChCl: 2EG contendo $0,050 \text{ mol L}^{-1} InCl_3$ (ALCANFOR *et al.*, 2017).

Um outro ponto que ajuda a explicar esses deslocamentos com o aumento da temperatura está na diminuição da viscosidade dinâmica da solução, conforme mostrado na Tabela 4. Com a diminuição da viscosidade tem-se uma maior mobilidade dos complexos metálicos em solução, permitindo que mais cobre seja reduzido, conseqüentemente aumentando a camada de cobre depositada. Esse aumento na deposição da camada de cobre pode ser observado com o aumento na intensidade de corrente do potencial de pico para o processo de redução do $Cu^+/Cu_{(s)}$.

Não é possível observar um potencial de pico de oxidação para o $In_{(s)}$, quando comparado com as voltametrias individuais, porém um novo processo de oxidação é formado logo após o pico de oxidação do $Cu_{(s)}/Cu^+$, podendo está relacionado a formação de um possível intermetálico formado entre o índio e o cobre. O potencial de pico desse processo também foi deslocado com o aumento da temperatura, indicando que possa ter ocorrido uma variação no teor de cobre e índio do material depositado. Observou-se também que houve aumento na intensidade de corrente desse potencial de pico de oxidação, sugerindo uma maior quantidade de intermetálico formado.

A Figura 9 apresenta os voltamogramas cíclicos da Sol. 3, onde, variou-se o E_{inv} de $-0,6$ V até $-1,0$ V, para diferentes temperaturas. O valor do E_i e E_f selecionado foi de $0,76$ V. Quando aplicado E_{inv} de $-0,6$ V, o perfil voltamétrico se assemelha aos perfis obtidos da Sol. 1. Isso ocorre porque o potencial de $-0,6$ V não fornece energia suficiente para a redução dos íons de In^{3+} , reduzindo apenas os íons de cobre.

Figura 9 – Voltamogramas cíclicos realizados com eletrodos de platina em meio a Sol. 3 em diferentes potenciais de inversão a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas

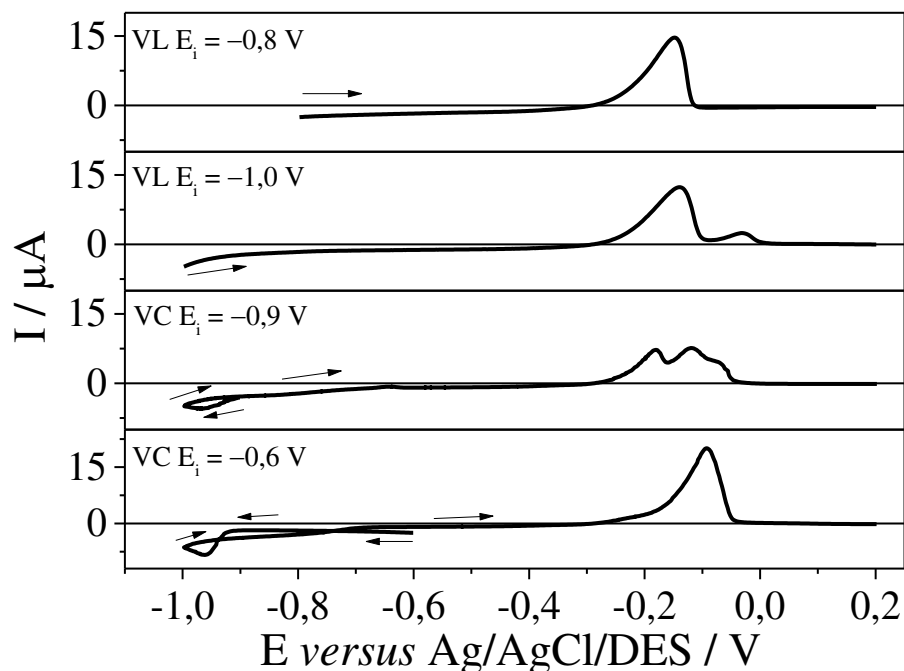


Fonte: elaborado pelo autor

Porem ao aplicar potenciais de inversão próximos ao potencial de redução das espécies de In^{3+} é possível perceber o deslocamento do processo de oxidação do $\text{Cu}_{(s)}$ por conta do surgimento de dois novos processos de oxidação sobrepostos, próximos aos potenciais de $-0,1 \text{ V}$ para as temperaturas de $296,5 \text{ K}$ e 318 K e de $-0,2 \text{ V}$ para as temperaturas de 338 K e 353 K .

Tais medidas sugerem que esses processos foram formados a partir da redução dos íons de In^{3+} e Cu^{2+} sobre o $\text{Cu}_{(s)}$ depositado no processo eletroquímico anterior, formando uma segunda camada de depósito composta possivelmente por intermetálicos de CuIn . Afim de verificar a influência do tempo de deposição de índio na formação do processo de oxidação próximo a 0 V foram realizados experimentos de VC e linear variando o E_i para a temperatura de $296,5 \text{ K}$ da Sol. 3. Como mostra a figura 10.

Figura 10 – Voltametrias lineares (VL) e Voltametrias cíclicas (VC) realizadas com eletrodos de platina em meio a Sol. 3 em diferentes potenciais iniciais (E_i) a 25 mV s^{-1} na temperatura de $296,5 \text{ K}$



Fonte: elaborado pelo autor

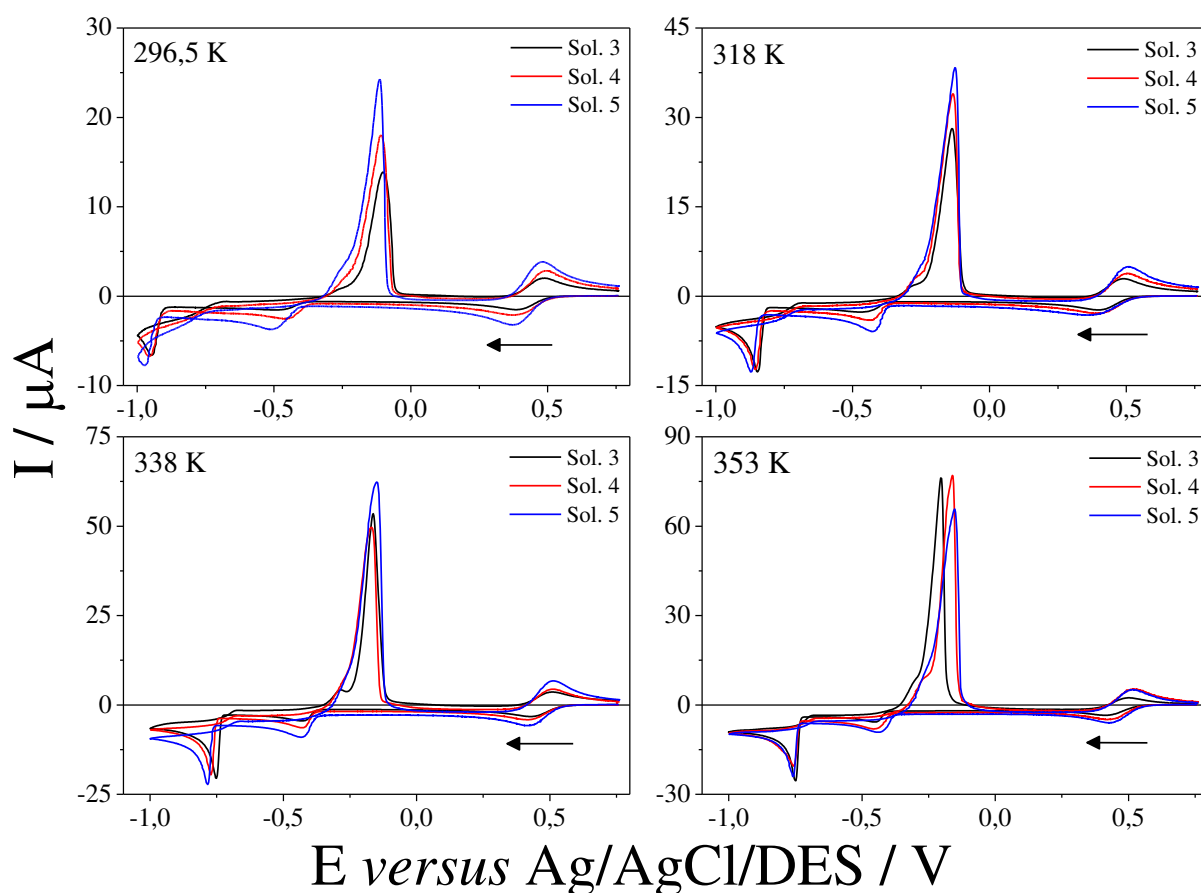
Para a VL com E_i de $-0,8 \text{ V}$ temos a formação do pico de oxidação referente ao $\text{Cu}_{(s)}$ depositado, visto que, nessas condições não foi fornecido energia suficiente para a redução dos íons de In^{3+} . Já para a VL com $E_i = -1,0 \text{ V}$ é possível perceber a formação de um segundo processo de oxidação. É pouco provável que ele seja referente a oxidação do $\text{In}_{(s)}$, dado que essa reação só ocorre em potenciais mais negativos, como visto na Figura 6. Por outro lado, esse novo processo pode indicar que o In^{3+} já reduz na forma de liga metálica com o $\text{Cu}_{(s)}$. Na VC com $E_i = -0,9 \text{ V}$ é possível perceber a diminuição na intensidade de corrente da oxidação referente ao $\text{Cu}_{(s)}$ e um aumento de dois picos de oxidação que podem estar relacionados com a formação de ligas de CuIn , indicando que, parte do $\text{Cu}_{(s)}$ depositado foi recoberto durante a formação dessas ligas. Já para a VC com $E_i = -0,6 \text{ V}$ temos um perfil similar ao voltamograma da Figura 8, com os picos referentes à possíveis ligas de CuIn sobrepondo o pico de oxidação do $\text{Cu}_{(s)}$.

A formação de intermetálicos de CuIn por meio da eletrodeposição já foi relatada na literatura. João C. Malaquias e colaboradores, onde, relataram em estudos voltamétricos para a solução de DES (1ChCl:2U) contendo $0,035 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 + 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 sobre eletrodo de molibdênio a 333 K , o aparecimento de picos de oxidação referentes a ligas de CuIn

formadas durante a VC, sendo confirmadas por medidas de DRX (MALAQUIAS *et al.*, 2013). De forma similar, Shivagan e colaboradores estudaram o comportamento eletroquímico do DES (1ChCl:2U) contendo $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de CuCl_2 , $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ InCl_3 e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de SeCl_4 a 363 K sobre eletrodo de molibdênio, onde, também obtiveram a formação de ligas metálicas durante a VC, confirmadas por DRX (SHIVAGAN *et al.*, 2007).

A Figura 11 mostra a comparação dos voltamogramas das Sol.3, Sol. 4 e Sol. 5 no mesmo intervalo de potencial para diferentes temperaturas.

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos realizadas com eletrodos de platina para as Sol. 3, Sol. 4 e Sol. 5 no intervalo de 0,76 a $-1,0 \text{ V}$ a 25 mV s^{-1} em diferentes temperaturas



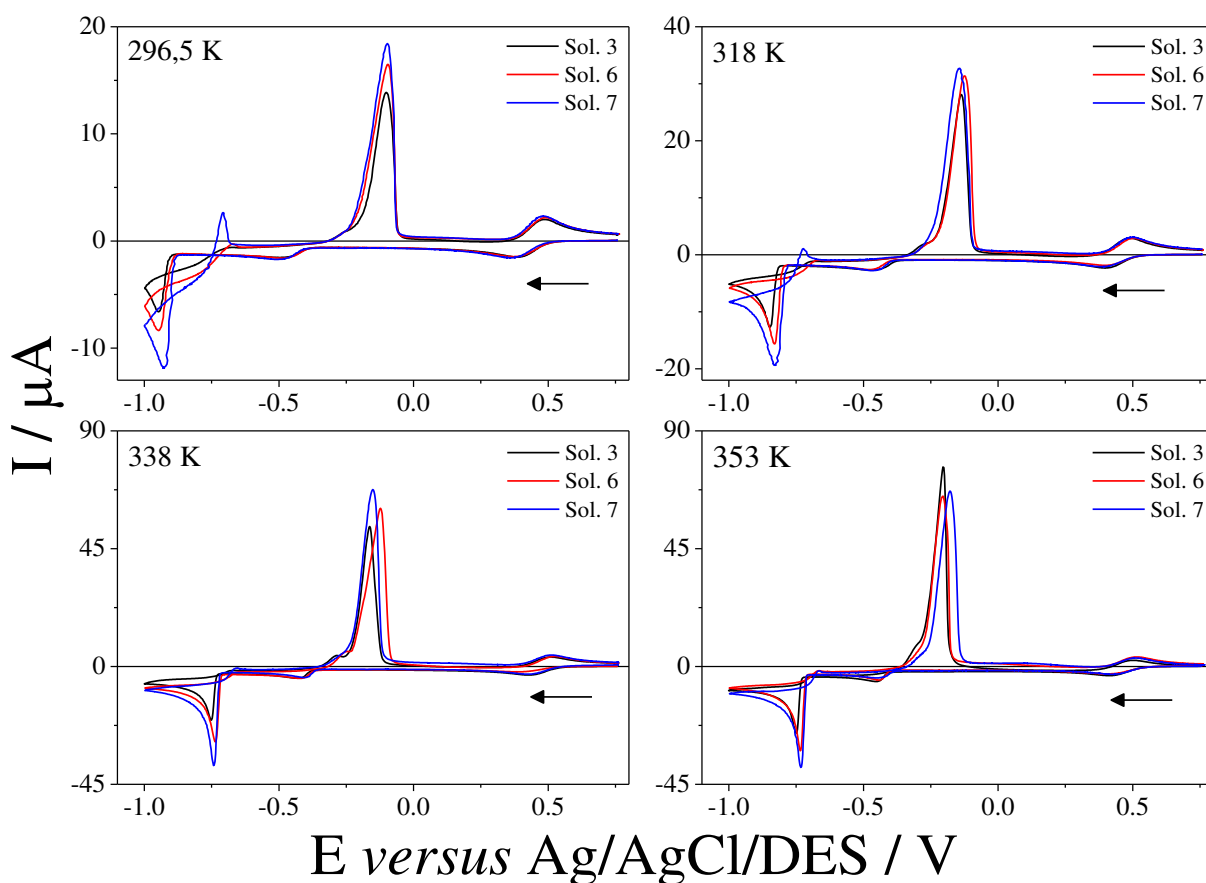
Fonte: elaborado pelo autor

Os processos eletroquímicos vistos na Sol. 3 podem ser visualizados nas Sol. 4 e Sol. 5 com diferenças na intensidade de corrente para os processos de redução/oxidação do $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$. Esse aumento nas intensidades de corrente pode ser explicado pela maior quantidade de espécies de Cu^{2+} na solução, fazendo com que mais Cu^{2+} seja reduzido a Cu^+ e consequentemente, reduzido a $\text{Cu}_{(s)}$, aumentando dessa forma o sinal de corrente. Outra

diferença percebida nos voltamogramas é o deslocamento do E_{pc} referente ao $In^{3+}/In_{(s)}$ de $\cong 20$ mV, uma possível explicação para esse fato é que o processo de redução do In^{3+} pode estar sendo dificultado devido a uma maior quantidade de espécies de Cu^{2+} na solução.

A Figura 12 apresenta o voltamograma da Sol.3 comparado com as Sol. 6 e Sol. 7 no mesmo intervalo de potencial para diferentes temperaturas. Os perfis voltamétricos da Sol. 3 são similares aos perfis das Sol. 6 e Sol. 7, porém, um novo processo de oxidação aparece para a Sol. 7, com $E_{pa} \cong -0,7$ V, para todas as temperaturas de trabalho, no entanto tal processo diminui de intensidade com o aumento da temperatura, sendo mais perceptível a 296,5 K e 318 K. Esse processo é devido à oxidação do $In_{(s)}$ depositado sobre a camada de cobre deposita. Um fator que corrobora tal hipótese é que, os valores de potenciais de oxidação estão próximos dos resultados de reportados por Alcanfor e colaboradores (ALCANFOR *et al.*, 2017).

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos realizadas com eletrodos de platina para as Sol. 3, Sol. 6 e Sol. 7 no intervalo de 0,76 a $-1,0$ V a 25 $mV\ s^{-1}$ em diferentes temperaturas



Fonte: elaborado pelo autor

O motivo do aparecimento dessa nova camada de $\text{In}_{(s)}$ está relacionado ao aumento da quantidade de íons In^{3+} em solução, o que explica também o aumento nas intensidades de corrente do E_{pc} referente ao $\text{In}^{3+}/\text{In}_{(s)}$. A diminuição na intensidade de corrente do E_{pa} do $\text{In}_{(s)}$ com a temperatura, pode está relacionado com a deposição de $\text{Cu}_{(s)}$. Uma vês que, com o aumento da temperatura temos uma maior redução de íons Cu^{2+} , aumentando assim a formação de intermetálicos de CuIn e diminuindo a camada de $\text{In}_{(s)}$. É possível notar um desvio do E_{pc} do In^{3+} para regiões de potenciais menos negativos ($\cong 20$ mV), ficando mais perceptível na temperatura de 353 K, comportamento oposto ao apresentado pelas Sol. 4 e Sol. 5.

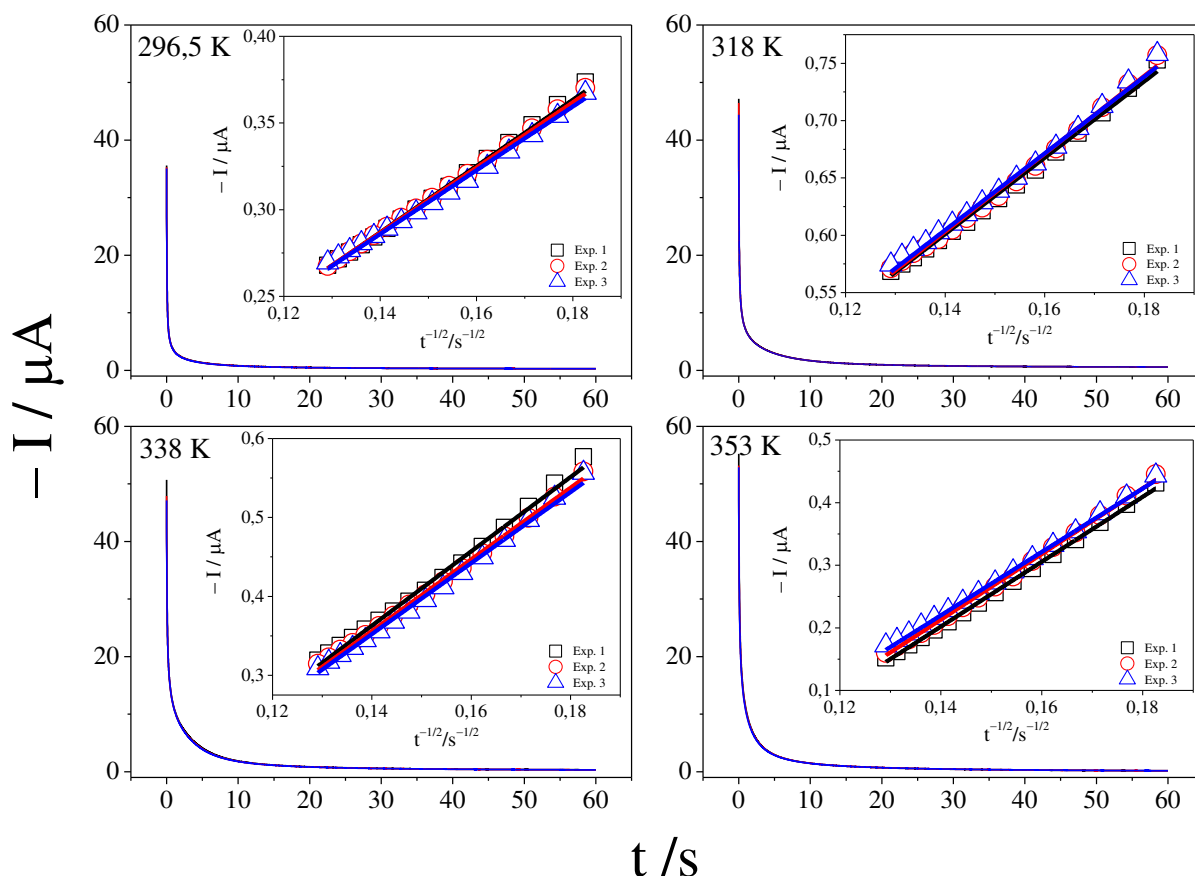
4.4 Saltos potencioestáticos

Determinou-se os D das espécies Cu^{2+} e In^{3+} a partir das Sol. 1 e Sol. 2, respectivamente. Os experimentos foram realizados por meio da técnica de cronoamperometria, aplicando-se um potencial de 0,0 V para a solução contendo a espécie Cu^{2+} e $-0,9$ V para a solução com a espécie In^{3+} , durante 60 s, para todas as temperaturas de trabalho. Os valores dos D foram calculados por meio da equação de Cottrell (6), equação (6) (BARD; FAULKNER., 2001):

$$I(t) = nFac(D/\pi)^{1/2} t^{-1/2} \quad (6)$$

Onde: n é o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica, F é a constante de Faraday ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), a é a área geométrica do eletrodo de trabalho (cm^2), c é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol L^{-1}) e t é o tempo (s). Os perfis cronoamperométricos registrados para a eletrodeposição dos íons Cu^{2+} e In^{3+} no eletrodo platina são mostrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Os valores obtidos para o D dessas espécies catiônicas em DES são mostrados na Tabela 5. Os valores de r^2 de todas as retas geradas pela dependência de $-I(t)$ por $t^{-1/2}$ foram de $r^2 \geq 0,99$.

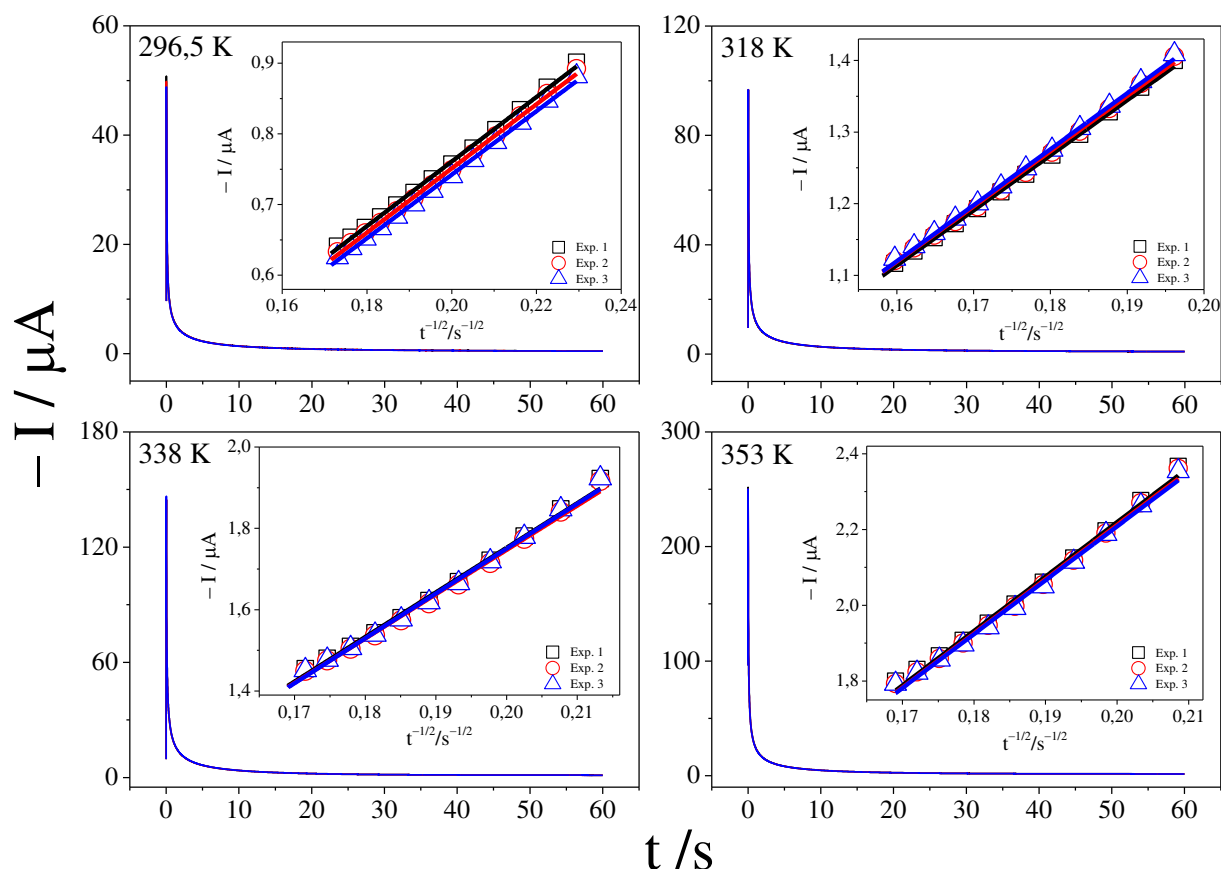
Figura 13 – Transientes de corrente-tempo para a redução das espécies de Cu^{2+} a Cu^+ na Sol. 1 sobre platina, aplicando-se potencial $-0,0$ V por 60 s em triplicata, obtidos nas temperaturas de 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K. Inserido, têm-se a dependência de $-I(t)$ por $t^{-1/2}$



Fonte: elaborado pelo autor

Não foi determinado os valores do D das espécies de Cu^+ com a temperatura. Uma vez que, conforme relatado na literatura para soluções $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{DES}$, tais espécies estão em pequenas quantidades na solução (ABBOTT *et al.*, 2009; GHOSH; ROY, 2014). Não influenciando de forma significativa no deslocamento dos complexos de Cu^{2+} do seio da solução para a superfície do eletrodo (LLOYD *et al.*, 2011; SEBASTIÁN *et al.*, 2015).

Figura 14 – Transientes de corrente-tempo para a redução das espécies de In^{3+} a $\text{In}_{(s)}$ em $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 em $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ sobre platina, aplicando-se potencial $-0,9 \text{ V}$ por 60 s em triplicata, obtidos nas temperaturas de $296,5 \text{ K}$, 318 K , 338 K e 353 K . Inserido, têm-se a dependência de $-I(t)$ por $t^{-1/2}$



Fonte: elaborado pelo autor

Para soluções que possuem mais de uma espécie eletroativa, como no caso das soluções Sol. 3, Sol. 4, Sol. 5, Sol. 6 e Sol. 7, a cronoamperometria não é a técnica mais adequada para calcular o coeficiente de difusão. De acordo com Li and Gregory (LI; GREGORY, 1974) podemos estimar o D para essas soluções conhecendo o D das espécies individuais no banho eletroquímico e sua concentração, de acordo com a equação (7):

$$D_{\text{Cu}^{2+}/\text{In}^{3+}} = \frac{(z_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{In}^{3+}} c_{\text{In}^{3+}}) D_{\text{Cu}^{2+}} D_{\text{In}^{3+}}}{z_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}} D_{\text{Cu}^{2+}} + z_{\text{In}^{3+}} c_{\text{In}^{3+}} D_{\text{In}^{3+}}} \quad (7)$$

Onde, $z_{\text{Cu}^{2+}}$, $z_{\text{In}^{3+}}$, $c_{\text{Cu}^{2+}}$ e $c_{\text{In}^{3+}}$ são, respectivamente, a carga e a concentração de cada espécie na solução. Os resultados obtidos na equação (7) podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Energia de ativação e efeito da temperatura no coeficiente de difusão, no produto de Stoke-Einstein e nos raios de solvatação das espécies metálicas das Sol. 1 e Sol. 2 e nos resultados calculados dos coeficientes de difusão das Sol. 3, a Sol. 7 por meio da equação (7)

Soluções	T / K	$D \times 10^7 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(\eta D / T) \times 10^{10} / \text{gcm}^{-2} \text{K}^{-1}$	r / nm	E / kJ mol ⁻¹
Sol. 1	296,5	1,19 ± 0,05	1,80	0,408	33,52
	318	3,12 ± 0,09	1,97	0,373	
	338	7,09 ± 0,34	2,37	0,309	
	353	10,03 ± 0,33	2,26	0,325	
Sol. 2	296,5	0,77 ± 0,01	1,22	0,600	35,10
	318	2,25 ± 0,04	1,47	0,498	
	338	4,51 ± 0,06	1,56	0,471	
	353	7,66 ± 0,07	1,77	0,415	
Sol. 3	296,5	1,02 ± 0,02			34,14
	318	2,79 ± 0,05			
	338	6,02 ± 0,14			
	353	9,16 ± 0,16			
Sol. 4	296,5	9,77 ± 0,02			34,30
	318	2,70 ± 0,04			
	338	5,76 ± 0,11			
	353	8,93 ± 0,13			
Sol. 5	296,5	9,47 ± 0,01			34,41
	318	2,64 ± 0,04			
	338	5,58 ± 0,10			
	353	8,75 ± 0,12			
Sol. 6	296,5	1,06 ± 0,02			34,00
	318	2,86 ± 0,05			
	338	6,27 ± 0,17			
	353	9,37 ± 0,19			
Sol. 7	296,5	1,08 ± 0,03			33,92
	318	2,91 ± 0,06			
	338	6,42 ± 0,19			
	353	9,50 ± 0,20			

Fonte: elaborado pelo autor

Os valores de $D_{Cu^{2+}}$ e $D_{In^{3+}}$ estão similares aos valores reportados na literatura, como pode ser observado a partir da Tabela 6. Pode-se observar também que os valores dos D para todas as soluções aumentam conforme o aumento da temperatura. Esse fenômeno pode ser explicado pela teoria das vacâncias aplicada aos DES (HAGHBAKHSI *et al.*, 2018; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Onde, o aumento da temperatura facilita a formação de vacâncias no DES, permitindo uma melhor locomoção dos complexos metálicos em solução, aumentando assim, o valor do D .

Tabela 6 – Comparação entre os valores dos coeficientes de difusão das espécies Cu^{2+} e In^{3+} obtidos por meio da equação de Cottrell, com os já relatados na literatura para as respectivas espécies

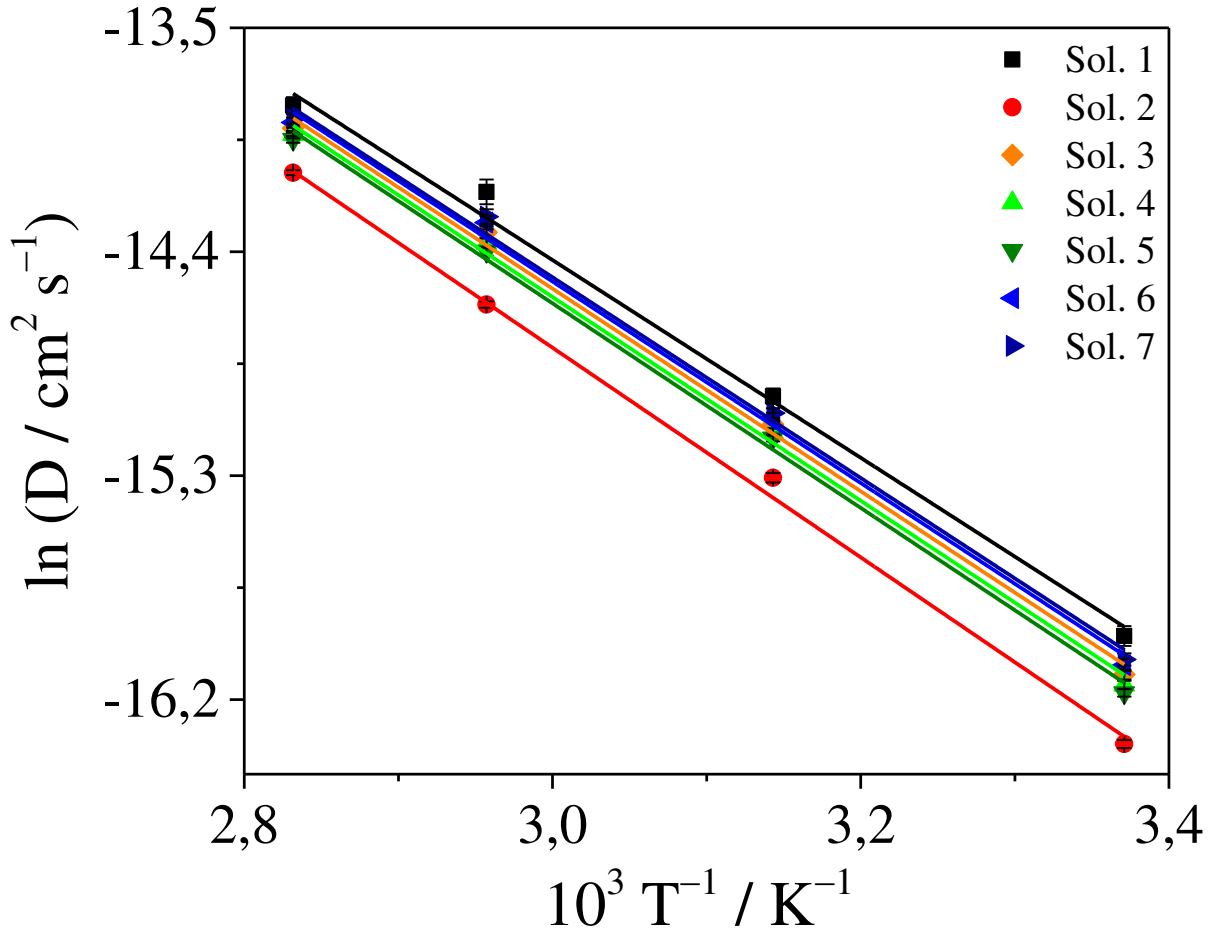
	Referência	Solvente	$D \times 10^7/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Temperatura / K
Cu^{2+}	(ABBOTT <i>et al.</i> , 2009)	H_2O	32,9	298
		1ChCl:2EG	2,42	298
		1ChCl:2U	0,14	298
	(LLOYD <i>et al.</i> , 2011)	1ChCl:2EG	1,6	298
	(SEBASTIÁN <i>et al.</i> , 2015)	1ChCl:2U	0,22	298
	Este Trabalho (Sol. 1)	1ChCl:2EG	1,19	296,5
		1ChCl:2EG	3,12	318
		1ChCl:2EG	7,09	338
		1ChCl:2EG	10,03	353
	In^{3+}	(MALAQUIAS <i>et al.</i> , 2013)	1ChCl:2U	1,12
(BARRADO <i>et al.</i> , 2018)		1ChCl:2EG	2,47	313
		1ChCl:2EG	3,25	323
		1ChCl:2EG	4,79	333
		1ChCl:2EG	6,56	343
		1ChCl:2EG	9,52	353
		1ChCl:2EG	11,43	363
(ALCANFOR <i>et al.</i> , 2017)		1ChCl:2EG	1,28	298
		1ChCl:2EG	3,34	318
		1ChCl:2EG	7,30	338
		1ChCl:2EG	9,20	353
Este Trabalho (Sol. 2)		1ChCl:2EG	0,77	296,5
		1ChCl:2EG	2,25	318
	1ChCl:2EG	4,51	338	
	1ChCl:2EG	7,66	353	

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados obtidos para os D foram empregados em uma equação do tipo Arrhenius, como mostra a Figura 15, possibilitando estimar valores de energia com significado físico similar a energia de ativação para o movimento das espécies catiônicas em solução. Os valores estão listados na Tabela 5. Obteve-se $r^2 \geq 0,99$ para todas as retas apresentadas na Figura

15. A $E_{In^{3+}}$ (Sol. 2) foi maior que o valor de $E_{Cu^{2+}}$, (Sol. 1) sugerindo que a força motriz para mover as espécies de In^{3+} é maior que para as espécies de Cu^{2+} .

Figura 15 – Variação do logaritmo natural do coeficiente de difusão das espécies metálicas das Sol. 1 a Sol. 7 com o inverso da temperatura em DES



Fonte: elaborado pelo autor

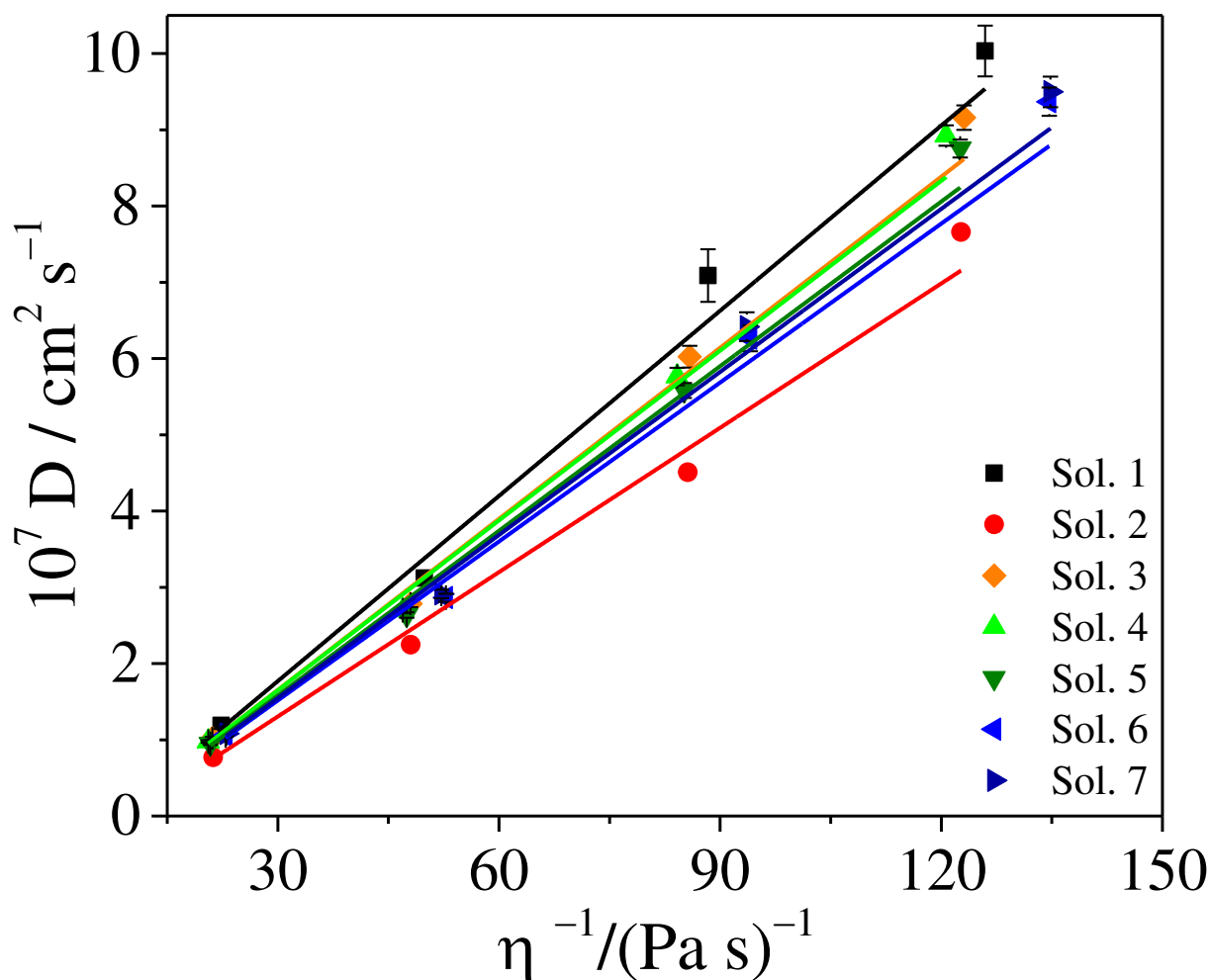
Relacionou-se os coeficientes de difusão (D) das 7 soluções com a viscosidade por meio da equação de Stokes-Einstein, equação (8) (BOCKRIS; REDDY, 1998):

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad (8)$$

Onde k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, r é o raio de solvatação e η é a viscosidade dinâmica. Obteve-se uma boa linearidade nos gráficos de Stokes-Einstein para todas as soluções, com valores de $r^2 > 0,98$, como mostra a Figura 16. Essa linearidade demonstra que existe boa concordância do modelo de Stokes-Einstein com os

resultados experimentais e calculados. Outros dados como a variação do produto de Stokes-Einstein e o raio de solvatação pela temperatura para as espécies de Cu^{2+} e In^{3+} Sol. 1 e Sol. 2, respectivamente, podem ser verificados na Tabela 5.

Figura 16 – Variação do coeficiente de difusão das espécies metálicas das Sol. 1 a Sol. 7 com o inverso da viscosidade dinâmica, gráfico de Stokes-Einstein



Fonte: elaborado pelo autor

Com o aumento da temperatura, ocorre um aumento no valor do produto de Stokes-Einstein e conseqüentemente uma diminuição no valor do raio de solvatação dos complexos catiônicos. Para as espécies de Cu^{2+} (Sol. 1) temos uma diminuição no raio de solvatação de 0,408 para 0,309 nm para temperaturas de 296,5 K a 338 K, respectivamente, porém, quando aumentamos para 353 K tem-se o aumento do raio para 0,325 nm. Tais diferenças sugerem que uma mudança na complexação dos íons de Cu^{2+} está ocorrendo devido ao aumento da temperatura. Comportamento similar a esse também foi observação para as espécies de In^{3+}

(Sol. 2), onde teve seu raio de solvatação diminuído de 0,600 nm para 0,415 nm para as temperaturas de 296,5 K a 353 K.

Considerando o complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ como sendo o de maior estabilidade na Sol. 1, conforme demonstra Abbott e colaboradores (ABBOTT *et al.*, 2009) e o complexo $[\text{InCl}_4]^-$ como sendo o de maior predominância na Sol. 2, baseando-se em estudos sobre a complexação do In^{3+} em diferentes solventes (APPERLEY *et al.*, 2010; ESTAGER *et al.*, 2010; NARITA *et al.*, 2014), pode-se estimar o raio da esfera do complexo a partir do número de coordenação do complexo (NC) e dos raios iônicos efetivos (R_i) dos íons Cu^{2+} (NC = 4 e $R_i = 0,57 \text{ \AA}$), In^{3+} (NC = 4 e $R_i = 0,62 \text{ \AA}$) e Cl^- (NC = 6 e $R_i = 1,81 \text{ \AA}$) (SHANNON, 1976). Por estes valores e com base em um simples modelo de esferas rígidas, determinou-se o raio de solvatação desses complexos como 4,19 \AA para o $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ e 4,24 \AA para o $[\text{InCl}_4]^-$.

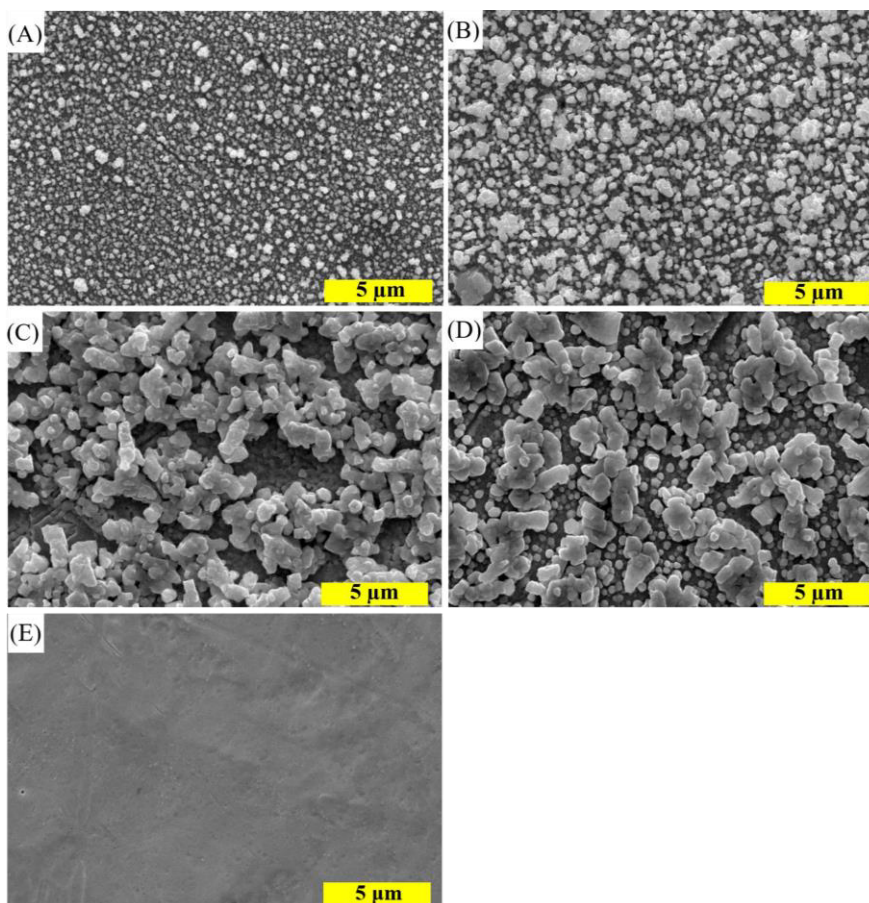
O valor de raio de solvatação do complexo de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ está próximo do valor calculado pelo modelo de Stokes-Einstein a temperatura ambiente, sendo de 0,419 nm e 0,408 nm, respectivamente, demonstrando concordância com o modelo. Entretanto o valor calculado para o complexo de $[\text{InCl}_4]^-$ está menor que o valor obtido pelo modelo de Stokes-Einstein a temperatura ambiente, 0,424 nm e 0,600 nm, respectivamente. Tal diferença pode ser explicada considerando que o valor de $r_{\text{In}^{3+}}$ apresentado pelo modelo de Stokes-Einstein representa uma média para o $r_{\text{In}^{3+}}$ de todos os complexos de In^{3+} formados na solução. Tal resultado reforça a hipótese de que os complexos de In^{3+} estejam interagindo com os átomos de oxigênio do DES e formando novos complexos em solução. Outro fator que corrobora com o resultado encontrado a 296,5 K é o valor de $r_{\text{In}^{3+}}$ reportado na literatura para a solução de DES (1ChCl:2U) a 333 K, por Malaquias e colaboradores de $0,64 \pm 0,03 \text{ nm}$, onde eles sugerem que esse valor está relacionado ao alto número de coordenação do íon In^{3+} , o fazendo interagir mais fortemente com o meio (MALAQUIAS *et al.*, 2013).

4.5 Caracterização química e física dos eletrodepósitos de CuIn

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos eletrodepósitos de CuIn foi analisada por MEV. Os eletrodepósitos foram obtidos por meio da técnica de cronoamperometria, sendo depositados sobre eletrodos retangulares de platina de $0,2 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Os potenciais de deposição aplicados foram os E_{pc} de $\text{In}^{3+} / \text{In}_{(s)}$, durante 900 s. A Figura 17 mostra as imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos de CuIn da Sol. 3 em diferentes temperaturas.

Figura 17 – Imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos formados a partir da Sol. 3, sobre a superfície de Pt. Aplicou-se os potenciais de $-0,95 \text{ V}$ a $296,5 \text{ K}$ (A), de $-0,85 \text{ V}$ a 318 K e de $-0,75 \text{ V}$ a 338 K (C) e 353 K (D), durante 900 s. A imagem (E) demonstra a superfície da Pt sem depósitos



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 17 pode-se observar que as morfologias dos filmes obtidos para todas as temperaturas foram semelhantes. Para os depósitos obtidos a $296,5 \text{ K}$, obteve-se uma

morfologia compacta e uniforme, sem falhas e com grãos de tamanhos reduzidos. Para os depósitos obtidos a 318 K, observou-se aumento no tamanho de alguns grãos. A 338 K, pode-se perceber a presença de duas camadas de depósito, a primeira é formada por pequenos grãos densos e compactados, presentes nas temperaturas anteriores e a segunda é composta por aglomerados de grãos maiores do que na primeira camada e com uma maior porosidade entre eles, estando essa nova camada depositada sobre a primeira.

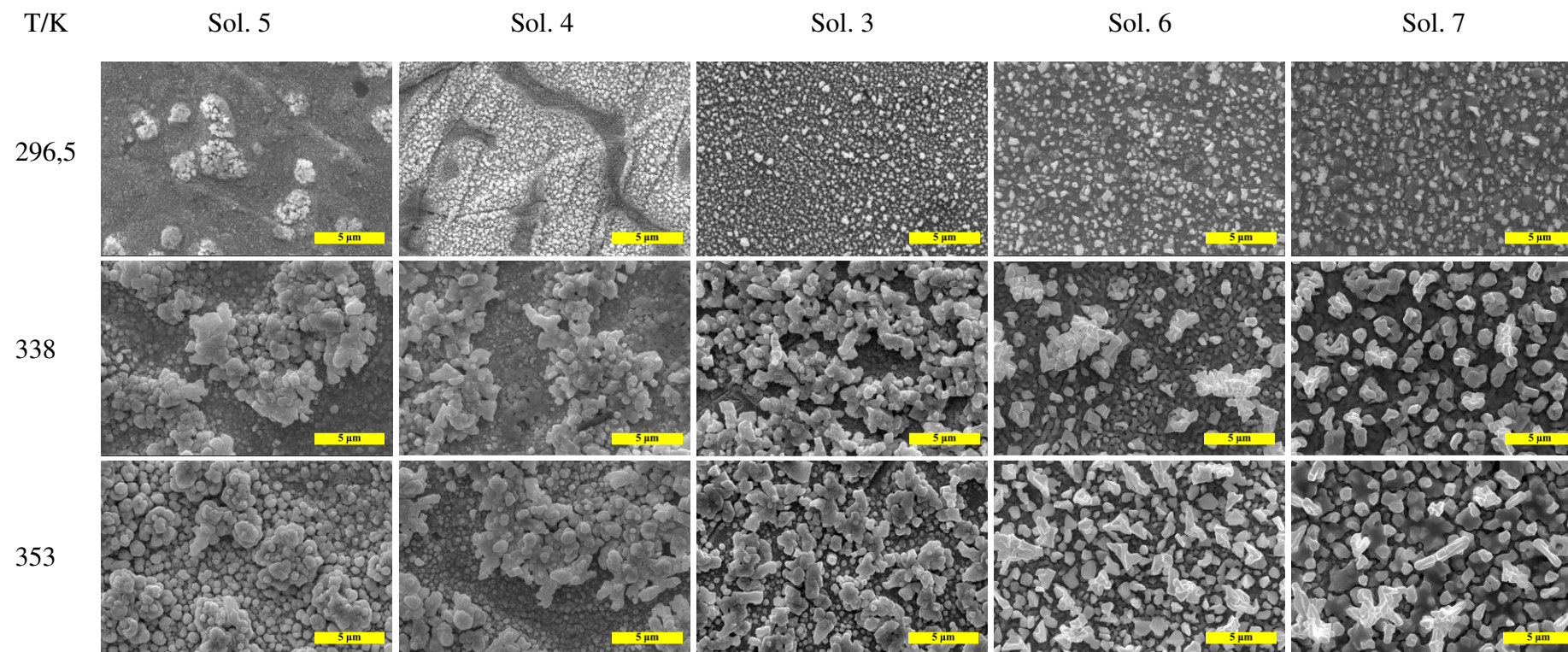
Para os depósitos a 353 K podemos perceber uma morfologia semelhante aos depósitos a 338 K, porém esse se diferencia pelo aumento na quantidade e no tamanho dos aglomerados dos grãos da segunda camada, conferindo a ele uma morfologia não uniforme e porosa.

A Figura 18 mostra as imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos de CuIn da Sol. 3 a Sol. 7 para as temperaturas de 296,5 K, 338 K e 353 K. A medida na temperatura de 318 K não foi realizada com base nos resultados obtidos da Sol. 3, uma vez que, o depósito realizado nessa temperatura não apresentou características distintas dos outros 3 depósitos. Organizou-se a Figura 18 de modo a deixar os depósitos das soluções com maiores concentrações de íons Cu^{2+} a esquerda e as com maiores concentrações de íons In^{3+} a direita, deixando o centro para as soluções com concentrações equimolares de Cu^{2+} e In^{3+} .

Percebe-se diferenças na morfologia dos depósitos a partir da variação da concentração dos íons de Cu^{2+} e In^{3+} na solução de depósito e pela temperatura. À medida que a concentração de Cu^{2+} aumenta na solução de depósito (Sol. 4 e Sol. 5), visto em mais detalhes nos depósitos a 296,5 K, temos o favorecimento na formação da primeira camada de depósito, observada no depósito a 338 K da Sol. 3. Com o aumento da temperatura para os depósitos das Sol. 4 e Sol. 5 percebeu-se uma mudança na morfologia quando comparada com os depósitos da Sol. 3, a medida em que se aumenta o teor de cobre na solução temos a sobreposição da primeira camada sobre a segunda, deixando-a com uma morfologia arredondada.

Os depósitos das soluções concentradas em In^{3+} também sofreram mudanças na morfologia, tais mudanças foram diferentes daquelas sofridas pelas Sol. 4 e Sol. 5. Nos depósitos a 296,5 K para as Sol. 6 e Sol. 7 é possível observar pequenos grãos no formato de “folhas de samambaias” e a junção dos aglomerados da segunda camada formando placas, recobrando a primeira camada de depósito. Com o aumento da temperatura observa-se um aumento no tamanho dos grãos e uma mudança na morfologia, quando comparado aos depósitos da Sol. 3. É possível observar também um favorecimento a formação da segunda camada de depósito.

Figura 18 – Imagens obtidas por MEV dos eletrodepósitos de CuIn sobre a superfície de Pt da Sol. 3 a Sol. 7, aplicando-se os potenciais de $-0,95$ V a 296,5 K e de $-0,75$ V a 338 K e 353 K, durante 900 s



Fonte: elaborado pelo autor

4.5.2 Energia dispersiva de raios-X

As análises de EDX para os eletrodepósitos da Figura 18 para as temperaturas de 296,5 K, 338 K e 353 K são mostradas nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente, juntamente com a composição química dos depósitos e imagens de MEV na mesma ampliação.

As Figuras 16, 17 e 18 demonstram que a eletrodeposição ocorreu de forma uniforme ao longo da superfície do eletrodo e revelou que os depósitos observados são compostos exclusivamente por cobre e índio. É observado ainda que, a medida em que se aumenta a temperatura de deposição, temos um aumento na quantidade de depósito formado na superfície do eletrodo.

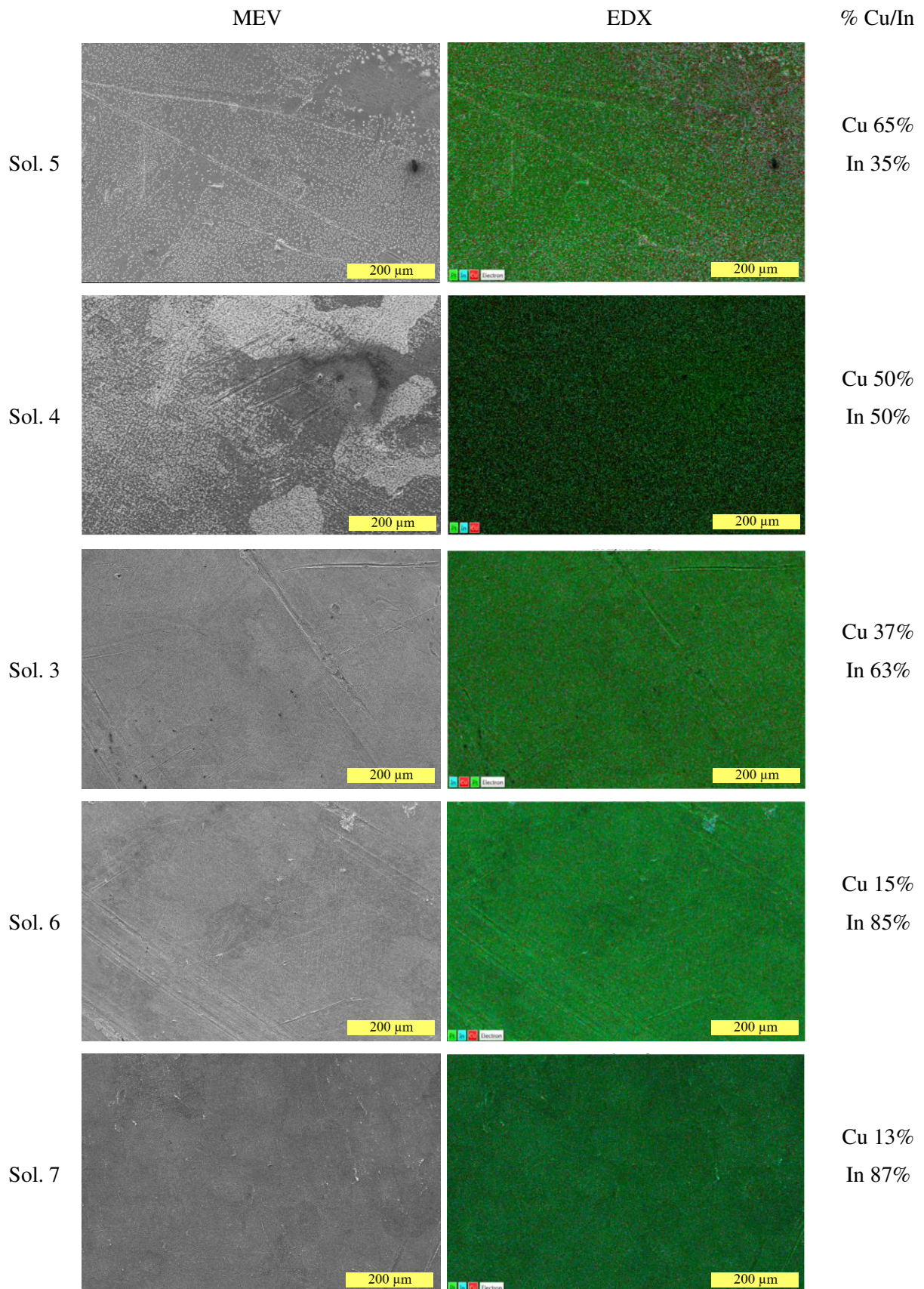
O mapeamento realizado por EDX para os depósitos da Sol. 5 nas temperaturas de 296,5 K e 338 K demonstram que a primeira camada de depósito, visualizada em detalhes na Figura 18, possui uma maior concentração de cobre.

Isso pode ser observado nas regiões do mapeamento onde a presença da segunda camada de depósito não é significativa, como no canto superior direito do depósito a 296,5 K e nas regiões entre os aglomerados da segunda camada de depósito a 338 K, visto pelo aumento na coloração vermelha nessas regiões. Nos depósitos para a Sol. 4 a concentração de cobre e índio foram próximas e homogêneas, não sendo possível detectar regiões com maiores concentrações de cobre.

Por meio do mapeamento também é possível perceber que a segunda camada de depósito possui uma maior quantidade de índio. Nos mapeamentos dos depósitos da Sol. 6 e Sol. 7 é possível observar regiões onde os aglomerados formados pela segunda camada de deposição possuem uma coloração predominantemente azul claro, indicando uma maior quantidade de índio.

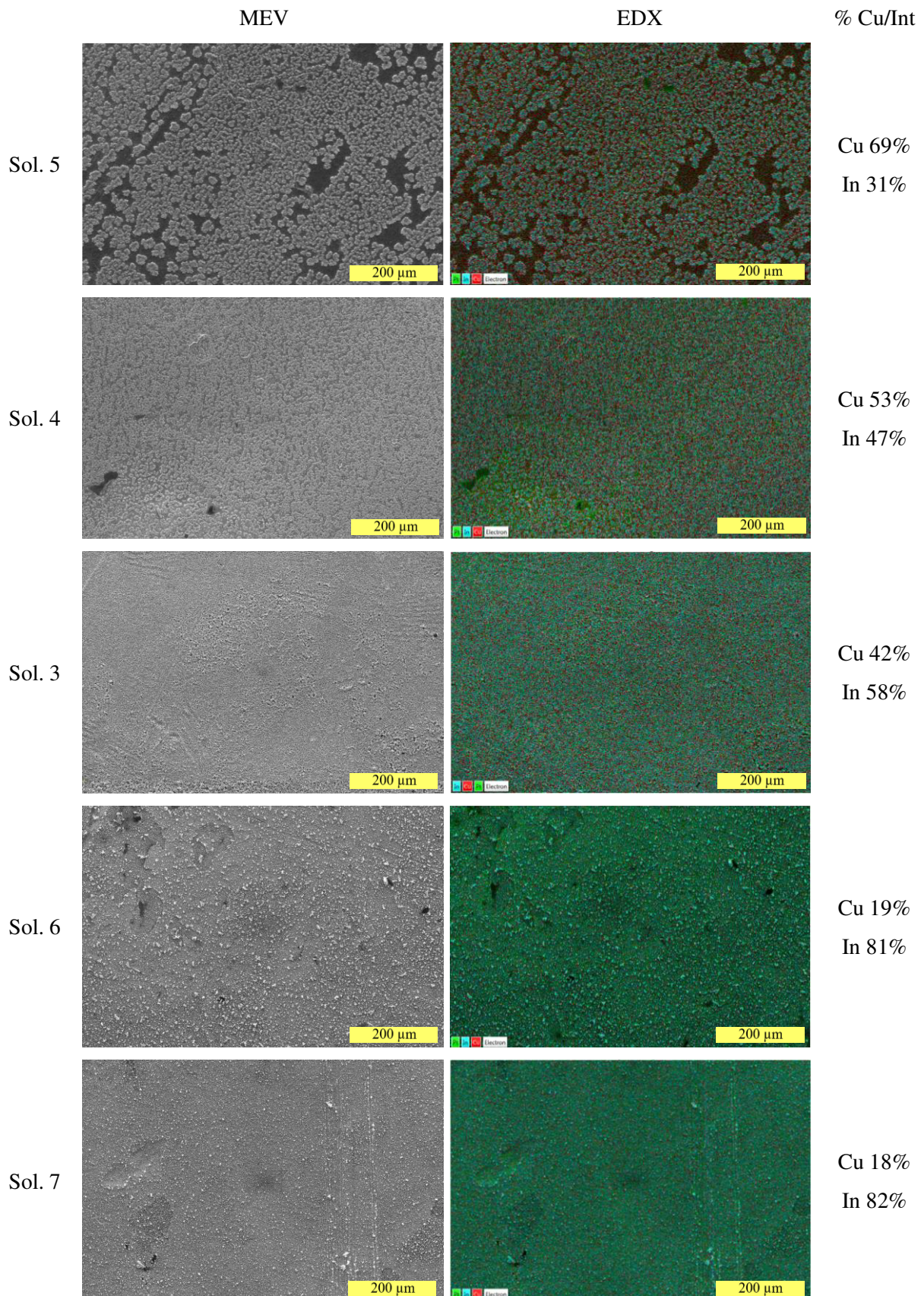
A análise da composição dos depósitos demonstra que os depósitos da Sol. 6 e Sol. 7 realizados a 296,5 K obtiveram um maior recobrimento sobre a superfície de Pt. Para os depósitos a 338 K e 353 K os melhores recobrimentos foram realizados pela Sol. 5, uma possível explicação para esse fato pode vir do favorecimento na formação da primeira camada de depósito, formado por grãos menores e compactos, recobrindo de maneira mais efetiva a superfície de platina, como visto na Figura 18 para os depósitos da Sol. 5. Os resultados também demonstram que, aumentando-se a concentração de In^{3+} na solução de deposição, Sol. 6 e Sol. 7, aumenta-se o recobrimento da superfície de Pt por conta da junção dos aglomerados formados pela segunda camada de deposição, formados sobre a primeira camada de depósito.

Figura 19 – Imagens obtidas por MEV e mapeamentos de EDX dos eletrodepósitos de CuIn sobre Pt da Sol. 3 a 7, aplicando-se o potencial de $-0,95$ V a $296,5$ K, por 900 s



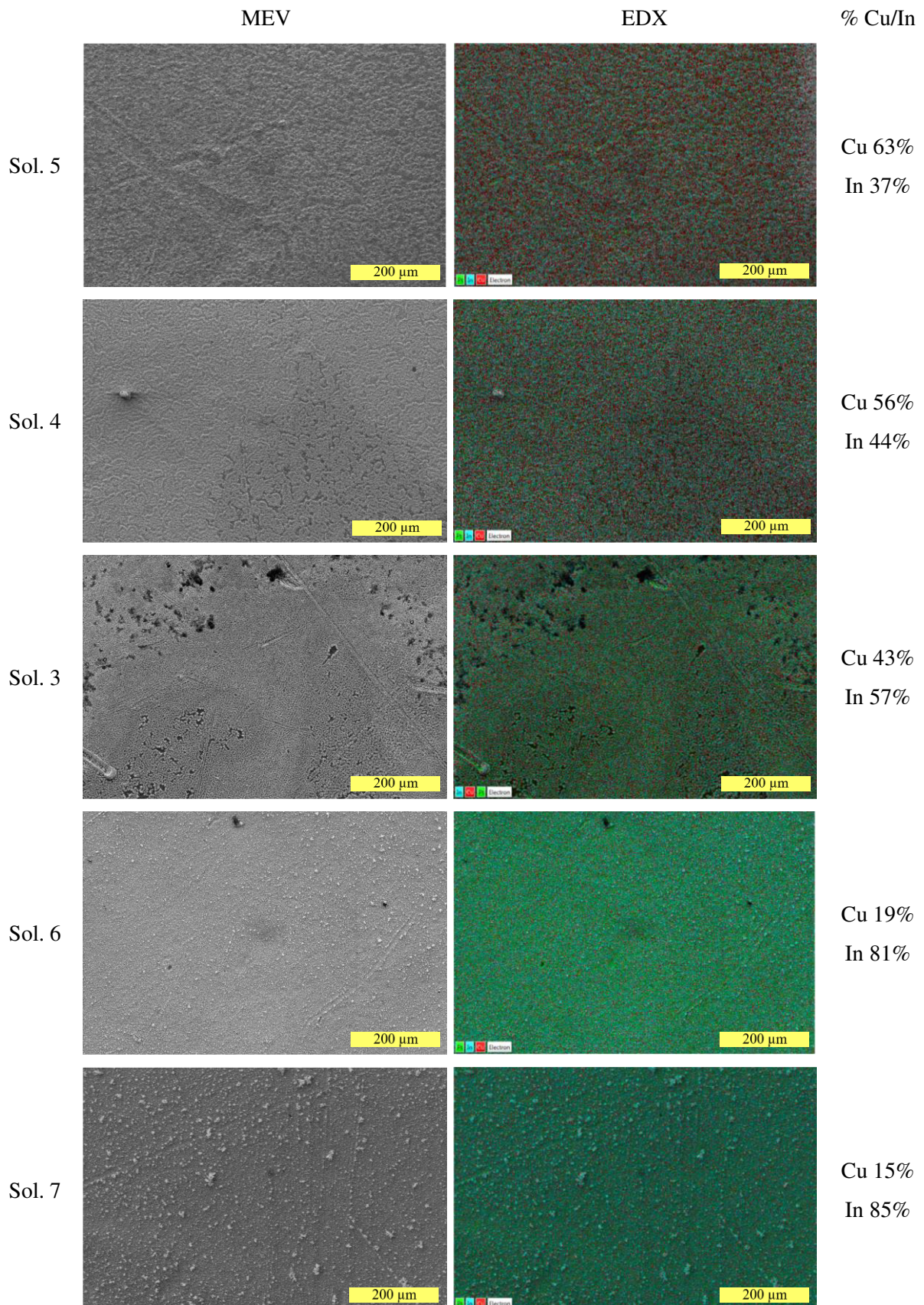
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 20 – Imagens obtidas por MEV e mapeamentos de EDX dos eletrodepósitos de CuIn sobre Pt da Sol. 3 a 7, aplicando-se o potencial de $-0,75$ V a 338 K, por 900 s



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 21 – Imagens obtidas por MEV e mapeamentos de EDX dos eletrodepósitos de CuIn sobre Pt da Sol. 3 a 7, aplicando-se o potencial de $-0,75$ V a 353 K, por 900 s

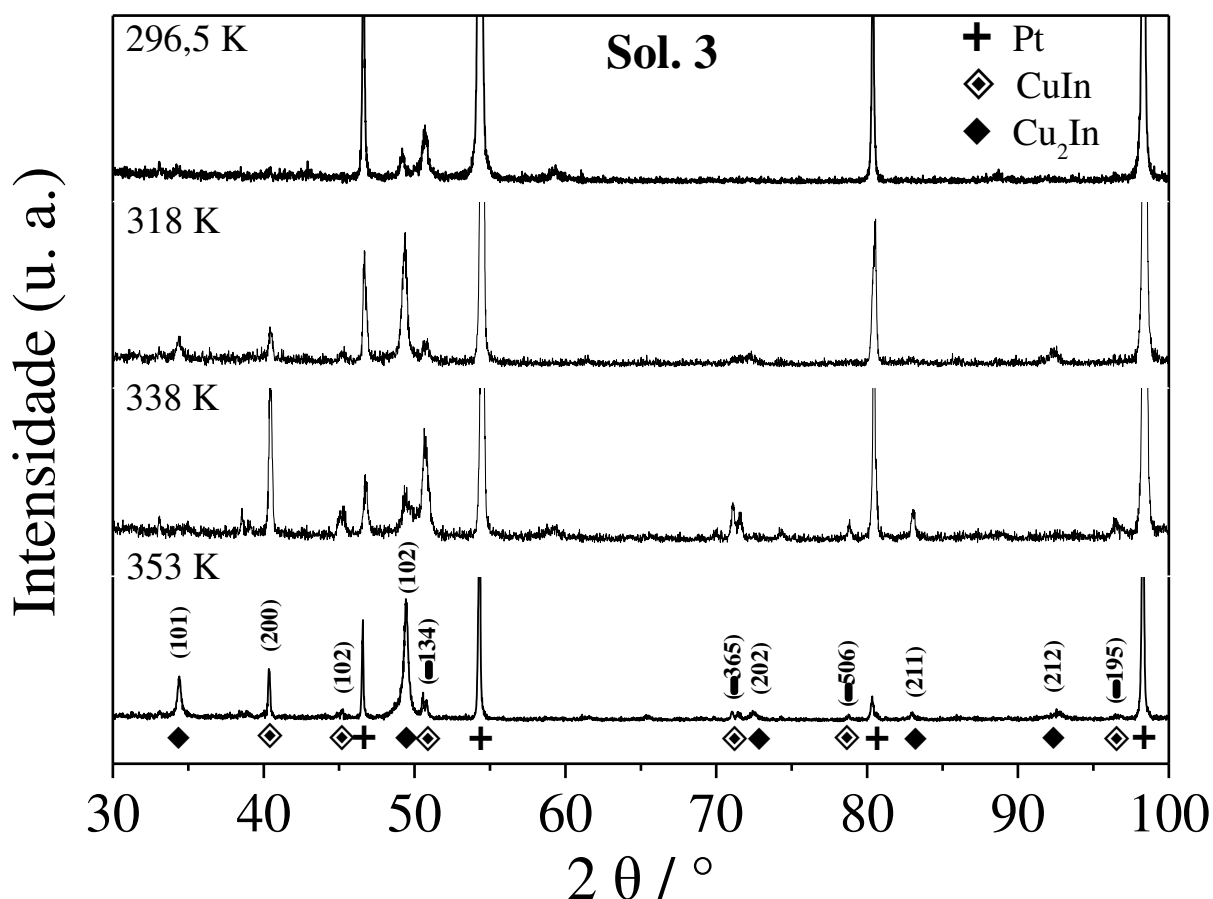


Fonte: elaborado pelo autor

4.5.3 Difração de Raios-X

O procedimento para obtenção dos eletrodepósitos para a análise por DRX ocorreu da mesma forma que o procedimento para obtenção dos eletrodepósitos para a análise por MEV, porém, afim de obter-se difratogramas com a máxima qualidade possível, aumentou-se o tempo de deposição para 3600 s. Os difratogramas das amostras eletrodepositadas em 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K estão retratadas na Figura 22.

Figura 22 – Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 3 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de -0,95 V, -0,85 V, -0,75 V e -0,75 V a 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K, respectivamente, por 3600 s



Fonte: elaborado pelo autor

A análise de fases apresentou três fases cristalinas distintas para todas as temperaturas analisadas. A primeira fase exibe 4 picos de difração observados em $2\theta = 46,5; 54,3; 80,3$ e $98,3^\circ$; referentes ao substrato de Pt. A segunda fase é referente a liga de CuIn (Grupo espacial *P21/m*, PDF#00-035-1150), localizado em $2\theta = 40,3; 44,8; 50,4; 70,9; 78,8$ e

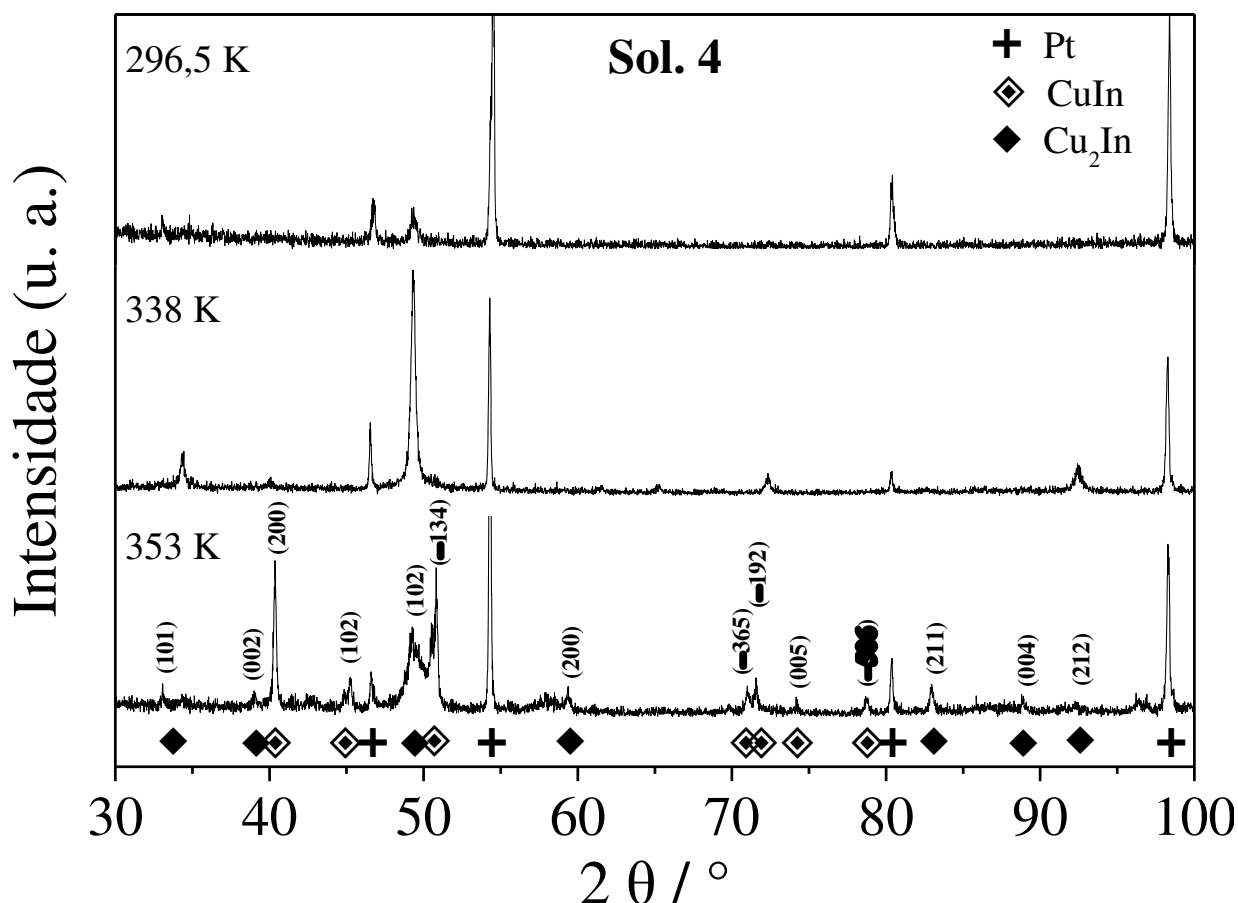
96,6 ° referente aos respectivos planos cristalográficos (200), (102), (-134), (-365), (-506) e (-195). A terceira fase é a Cu_2In (Grupo espacial $P63/mmc$, PDF#03-065-0704), localizado em $2\theta = 34,3; 49,4; 72,3; 82,4$ e $92,5$ °, no qual temos os respectivos planos cristalográficos (101), (102), (202), (211) e (212).

Na Figura 22 não é possível detectar fases de $Cu_{(s)}$ e/ou $In_{(s)}$ puros. Esse resultado corrobora a hipótese levantada para a redução do $In^{3+}/In_{(s)}$ na Sol. 3, nos voltamogramas apresentados na Figura 10. Onde não foi possível detectar um pico de oxidação referente ao $In_{(s)}$. Reforçando que o In^{3+} já reduz formando intermetálicos com o Cu^{2+} .

A literatura comenta sobre a co-existência dessas duas fases de $CuIn$ em temperaturas abaixo de 430 K (TAKAHASHI *et al.*, 2018). Observa-se ainda um aumento de intensidade dos picos referentes as fases de $CuIn$ com a temperatura, o que indica que a temperatura é um parâmetro fundamental para o aparecimento das ligas de $CuIn$, principalmente para o aparecimento da fase de Cu_2In , estando de acordo com o aumento do teor de cobre nos resultados de EDX mostrados nas Figuras 19,20 e 21 para a Sol. 3.

A Figura 23 mostra os difratogramas dos depósitos da Sol. 4 para as temperaturas de 296,5 K, 338 K e 353 K. Para o depósito realizado na temperatura de 296,5 K, detectou-se apenas as fases de Pt e Cu_2In , sendo identificado pelo pico em $2\theta = 44,8$ do plano cristalográfico (102). Para o depósito a 338 K é possível observar um aumento na intensidade do plano (102) e o aparecimento de picos referentes a fase de $CuIn$, contudo tem-se uma predominância na intensidade dos planos da fase Cu_2In . No depósito realizado a 353 K tem-se o aumento nos picos dos planos (200) e (-134) da fase de $CuIn$. Já o plano (102) da fase de Cu_2In teve parte do seu pico sobreposto ao do plano (-134) da fase $CuIn$, indicando que o aumento da temperatura, para os depósitos da Sol. 4, favorece a formação da fase de Cu_2In até a temperatura de 338 K, porém, a partir de 353 K, tem-se o favorecimento da formação da fase de $CuIn$.

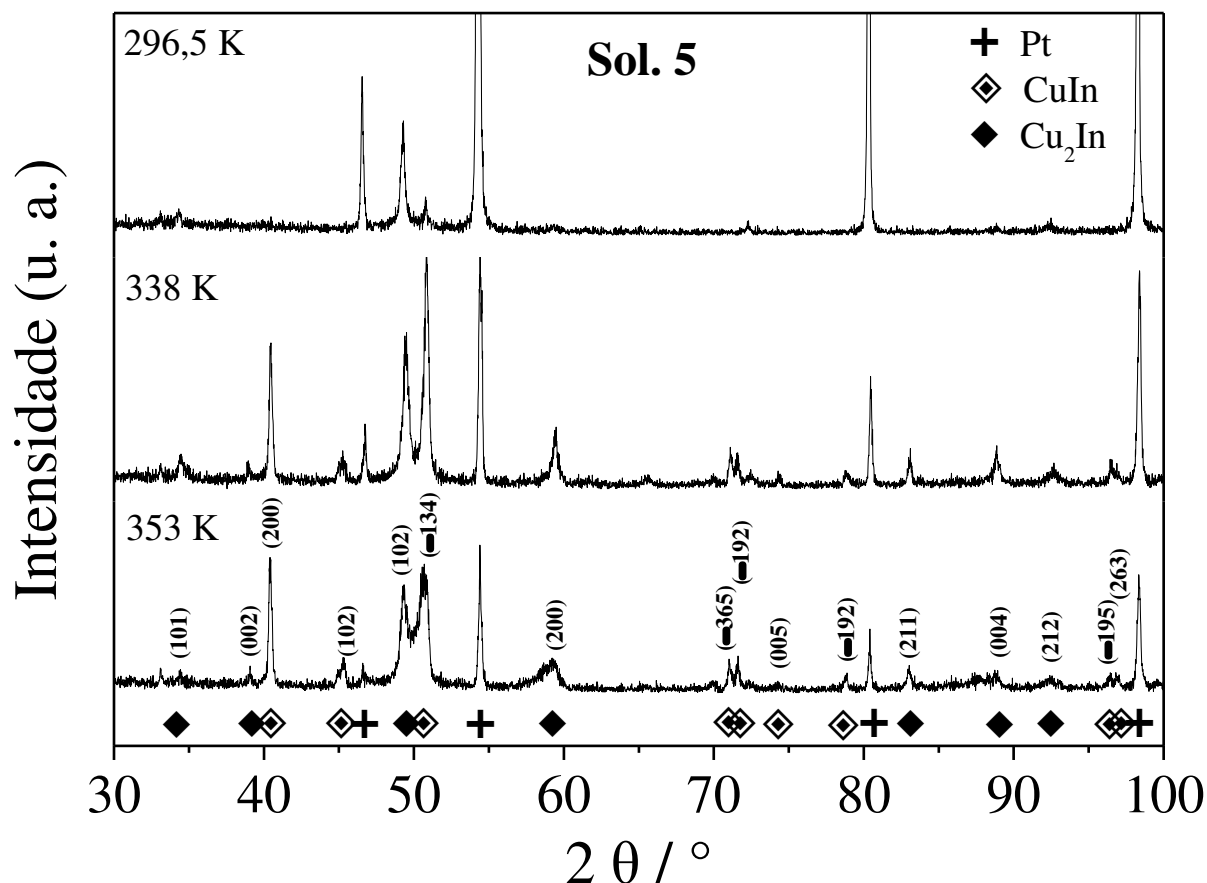
Figura 23 – Difratomogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 4 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95$ V, $-0,75$ V e $-0,75$ V a $296,5$ K, 338 K e 353 K, respectivamente, por 3600 s



Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 24 mostra os difratogramas dos depósitos da Sol. 5 para as temperaturas de $296,5$ K, 338 K e 353 K. As três fases foram identificadas para todas as temperaturas. Para o depósito realizado a $296,5$ K, a intensidade dos picos referente a fase de Cu_2In prevalece sobre a fase de $CuIn$, como pode ser visto comparando-se o plano (102) da Cu_2In comparado com o plano (-134) da $CuIn$. Porém a medida em que a temperatura aumenta, tem-se o aumento da intensidade dos planos (200) e (-134) da fase de $CuIn$, fazendo com que ela prevaleça sobre a fase de Cu_2In .

Figura 24 – Difratomogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 5 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95$ V, $-0,75$ V e $-0,75$ V a $296,5$ K, 338 K e 353 K, respectivamente, por 3600 s



Fonte: elaborado pelo autor

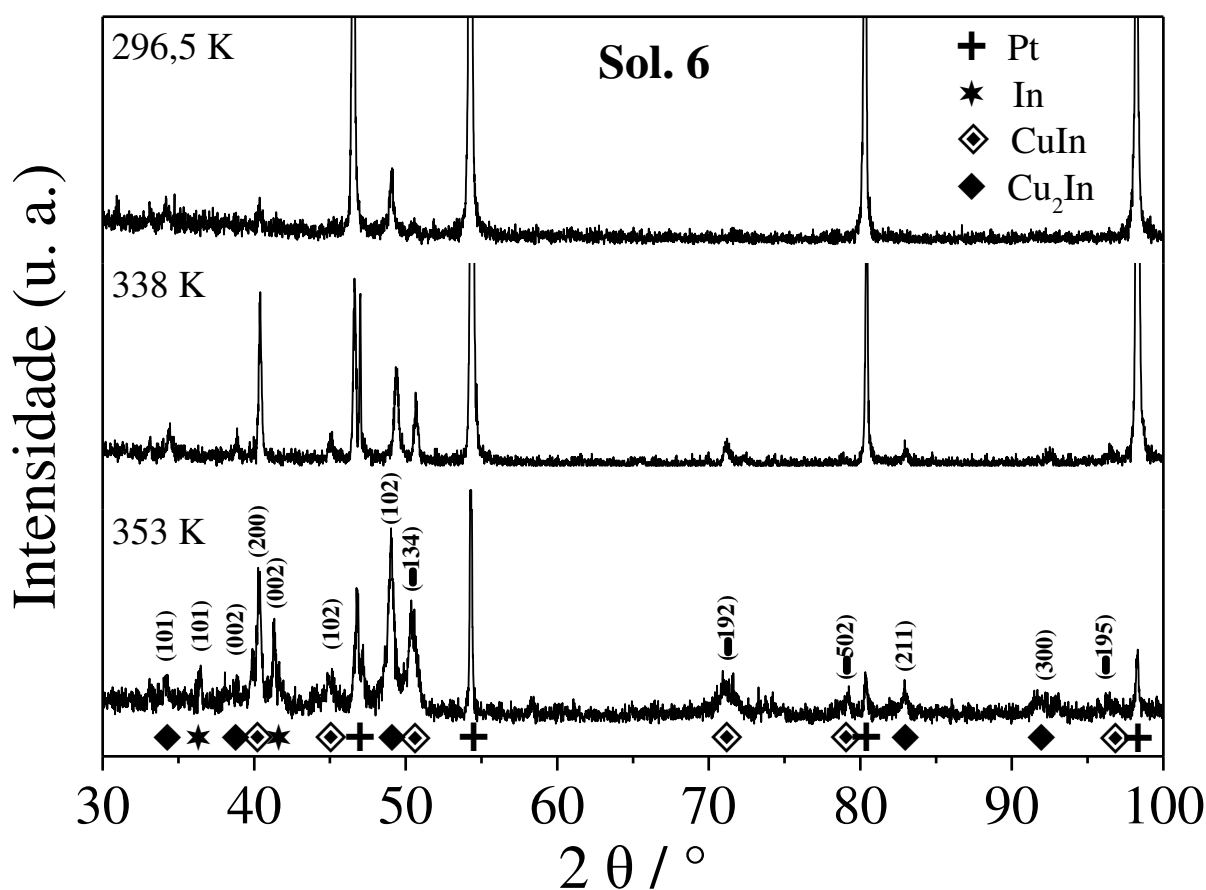
A Figura 25 mostra os difratogramas dos depósitos da Sol. 6 para as temperaturas de $296,5$ K, 338 K e 353 K. Detectou-se as três fases discutidas anteriormente, *Pt*, *Cu₂In* e *CuIn*, para todas as temperaturas, contudo, no depósito a 353 K conseguiu-se detectar o aparecimento de uma fase de *In* (Grupo espacial *I4/mmm*, PDF#03-065-7421), sendo identificada mediante os dois picos de difração observados em $2\theta = 37,45$ e $41,35^\circ$ referente aos respectivos planos cristalográficos (101) e (002). No depósito a $296,5$ K temos a predominância do plano (102) da fase de *Cu₂In*, porém, a 338 K, tem-se um aumento na intensidade dos planos (200) e (-134) da fase *CuIn*, demonstrando um favorecimento na formação dessa fase com o aumento da temperatura de deposição.

A temperatura de deposição a 353 K e o aumento na concentração de In^{3+} da solução favoreceram a formação da fase de *In* detectada no depósito. Resultado similar foi obtido por

Alcanfor e colaboradores, onde conseguiram obter “nanorods” de $\text{In}_{(s)}$ a 353 K por meio da eletrodeposição de In^{3+} sobre substrato de cobre, em meio ao DES (ALCANFOR *et al.*, 2017).

No depósito a 353 K o plano cristalográfico com maior intensidade foi o (102) da fase de Cu_2In , contudo o aparecimento da fase de In nos difratogramas explica a mudança na morfologia observada na Figura 18 para as imagens dos depósitos das soluções de deposição mais ricas em In^{3+} , sendo ela a responsável pelos novos formatos obtidos nos depósitos.

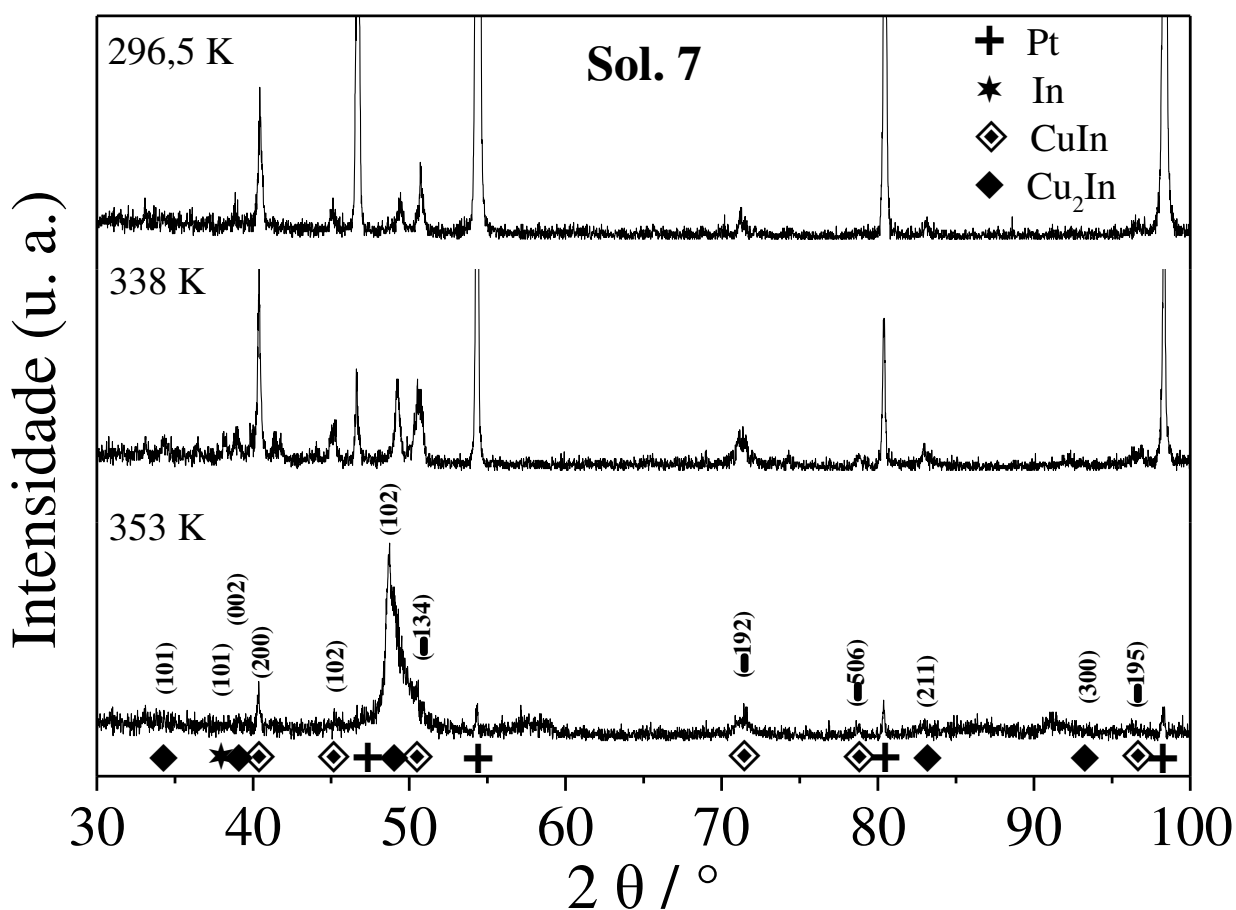
Figura 25 – Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 6 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de $-0,95\text{ V}$, $-0,75\text{ V}$ e $-0,75\text{ V}$ a 296,5 K, 338 K e 353 K, respectivamente, por 3600 s



Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 26 mostra os difratogramas dos depósitos da Sol. 7 para as temperaturas de 296,5 K, 338 K e 353 K. As três fases foram identificadas para todas as temperaturas. Para os depósitos realizados a 338 K e 353 K identificou-se a fase de *In*.

Figura 26 – Difratogramas das amostras eletrodepositadas de CuIn da Sol. 7 sobre a superfície de Pt, aplicando-se os potenciais de -0,95 V, -0,75 V e -0,75 V a 296,5 K, 338 K e 353 K, respectivamente, por 3600 s



Fonte: elaborado pelo autor

A presença de índio nos difratogramas das soluções contendo maiores teores de In^{3+} está de acordo com os resultados obtidos por VC para a Sol. 7, onde foi possível observar o pico de oxidação referente a uma fase de *In* formada durante a VC e de acordo com os dados de EDX, dando uma possível explicação do motivo da alta porcentagem de *In* nos depósitos das Sol. 6 e Sol. 7.

5 CONCLUSÕES

A eletrodeposição de CuIn em meio de solvente eutético, sobre a superfície de platina foi obtida com sucesso para as Sol. 3 a Sol. 7, para todas as temperaturas estudadas 296,5 K, 318 K, 338 K e 353 K. Experimentos voltamétricos realizados com o E_{inv} de $-1,0$ V nas quatro temperaturas estudadas, apresentaram três potenciais de pico catódicos (E_{pa}), dois deles referente aos complexos de Cu^{2+} e Cu^+ , onde, a variação de temperatura não afetou os valores dos potenciais de pico de forma significativa. O terceiro E_{pc} se refere aos íons de In^{3+} , sendo este, bastante afetado pela temperatura, deslocando-se para valores menos negativos. Os dois processos eletroquímicos referentes ao cobre e o processo referente ao índio foram observados para todas as soluções contendo as duas espécies metálicas, porém com diferenças nos valores de E_{pc} dependendo de suas respectivas concentrações.

Os valores de viscosidade dinâmica para todas as soluções de trabalho foram ajustados por uma equação do tipo Arrhenius. A energia do tipo ativação de fluxo viscoso das Sol. 1, Sol. 2 e Sol. 3 foi de $26,45 \text{ kJ mol}^{-1}$, $26,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $26,95 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes de difusão calculados pelo modelo de Cottrell foram ajustados por uma equação semelhante a Arrhenius. Os valores obtidos para as energias de ativação aparentem foram de $32,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as espécies de Cu^{2+} (Sol. 1) e $35,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as espécies de In^{3+} (Sol. 2).

As análises por MEV mostraram morfologias semelhantes para todas as temperaturas, porem houve uma mudança no tamanho dos grãos e o aparecimento de uma nova camada com maior porosidade. Obteve-se mudanças na morfologia com a variação da concentração das espécies na solução de depósito. Análises por difração de raios-X (DRX) apresentaram três fases cristalinas distintas: uma primeira fase referente ao substrato de platina, uma segunda fase referente a liga de $CuIn$ e uma última fase referente a liga de Cu_2In . Pode-se perceber também um aumento de intensidade dos picos referentes as fases de CuIn com a temperatura, indicando que a temperatura e um parâmetro fundamental para o aparecimento dessas ligas.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. *et al.* Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids. **Faraday Discussions**, Londres, v. 206, p. 365–377, May. 2018.
- ABBOTT, A. P. *et al.* Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 11, n. 21, p. 4269–4277, Feb. 2009.
- ADACHI, S. *et al.* **Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors**. 1. ed. Gunma: John Wiley & Sons, 2009.
- ADURODIJA, F. O. *et al.* Growth of CuInSe₂ thin films by high vapour Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 338, n. 1–2, p. 13–19, Dec. 1999.
- ALCANFOR, A. A. C. *et al.* Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 235, p. 553–560, Mar. 2017.
- AN, C.; YUAN, J.; ZHU, J. Reduction of CO₂ to Ethanol on Cu-In/CuInS₂ Composite Thin Film Photocathode. **Journal of The Electrochemical Society**, Manchester, v. 165, n. 16, p. 1066–1071, Dec. 2018.
- AN, L.; CHEN, R. Recent progress in alkaline direct ethylene glycol fuel cells for sustainable energy production. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 329, p. 484–501, Aug. 2016.
- APPERLEY, D. C. *et al.* Speciation of chloroindate(iii) ionic liquids. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 39, n. 37, p. 8679–8687, July. 2010.
- BARD, A. J.; FAULKNER., L. R. **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARRADO, E. *et al.* Electrodeposition of indium on W and Cu electrodes in the deep eutectic solvent choline chloride-ethylene glycol (1:2). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 823, p. 106–120, June. 2018.
- BAYER, D. *et al.* Electrochemical oxidation of C₂ alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 5, p. 1–8, Aug. 2010.
- BEZERRA-NETO, J. R. *et al.* The effect of water on the physicochemical properties of an ethylene glycol and choline chloride mixture containing Cu²⁺ ions: Electrochemical results and dynamic molecular simulation approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 20, n. 14, p. 9321–9327, Mar. 2018.
- BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. 2. ed. New York: Kluwer

Academic/Plenum Publishers New York, 1998.

CHAURE, N. B. *et al.* Electrodeposition of p-i-n type CuInSe₂ multilayers for photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 81, n. 1, p. 125–133, Aug. 2004.

CHEN, C. H. *et al.* A promising sputtering route for one-step fabrication of chalcopyrite phase Cu(In,Ga)Se₂ absorbers without extra Se supply. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 103, p. 25–29, May. 2012.

DE VREESE, P. *et al.* Speciation of Copper(II) Complexes in an Ionic Liquid Based on Choline Chloride and in Choline Chloride/Water Mixtures. **Inorganic Chemistry**, Londres, v. 51, n. 9, p. 4972–4981, Apr. 2012.

ENDRES, F.; MACFARLANE, D.; ABBOTT, A. P. **Electrodeposition from Ionic Liquids**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.

ENDRES, F.; ZEIN, S.; ABEDIN, E. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 8, p. 2101–2116, Mar. 2006.

ESTAGER, J. *et al.* Chlorometallate(iii) ionic liquids as Lewis acidic catalysts - A quantitative study of acceptor properties. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 39, n. 47, p. 11375–11382, Sept. 2010.

GHAREH BAGH, F. S. *et al.* Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 204, p. 76–83, Jan. 2015.

GHOSH, S.; ROY, S. Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl₂·2H₂O DES. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 238, p. 165–173, Nov. 2014.

HAGHBAKHSR, R. *et al.* A general viscosity model for deep eutectic solvents : The free volume theory coupled with association equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 470, p. 193–202, Aug. 2018.

HE, J. *et al.* Electrocatalytic Alloys for CO₂ Reduction. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 11, n. 1, p. 48–57, Dec. 2018.

ISHII, K.; AMAGASU, R.; NOMURA, I. Investigation of the n-side structures of II-VI compound semiconductor optical devices on InP substrates. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 512, p. 96–99, Feb. 2019.

JACKSON, P. *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %. **Prog. Photovolt: Res. Appl**, Chichester, v. 19, p. 894–897, Oct. 2011.

JI, S. *et al.* Electrodeposition of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ from a 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid. **Materials Letters**, Washington, v. 133, p. 14–16, June. 2014.

- KATO, T. *et al.* Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9 % Achieved by. **IEEE Journal of Photovoltaics**, Piscataway, v. 9, n. 1, p. 325–330, Jan. 2019.
- KOIS, J. *et al.* Electrodeposition of Cu–In–Ga thin metal films for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 516, n. 18, p. 5948–5952, Oct. 2008.
- KOSAKA, F.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Electrochemical performance for the electro-oxidation of ethylene glycol on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperature. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 27, p. 10093–10100, Sept. 2011.
- LARRAZÁBAL, G. O. *et al.* Enhanced Reduction of CO₂ to CO over Cu-In Electrocatalysts: Catalyst Evolution Is the Key. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 9, p. 6265–6274, Aug. 2016.
- LI, Y.-H.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, Oxford, v. 38, p. 703–714, Nov. 1974.
- LLOYD, D. *et al.* The kinetics of the Cu²⁺/Cu⁺ redox couple in deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 14, p. 4942–4948, Mar. 2011.
- LONDHE, P. U.; ROHOM, A. B.; CHAURE, N. B. Selenization of electrochemically synthesized copper-indium layers from non-aqueous solution for solar cell application. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 771, p. 246–253, Aug. 2019.
- MALAQUIAS, J. C. *et al.* Electrodeposition of Cu-In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 103, p. 15–22, Apr. 2013.
- MALAQUIAS, J. C.; STEICHEN, M.; DALE, P. J. Electrochimica Acta One-step Electrodeposition of Metal Precursors from a Deep Eutectic Solvent for Cu (In , Ga) Se₂ Thin Film Solar Cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 151, p. 150–156, Nov. 2015.
- MIROV, S. *et al.* Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II-VI semiconductors. **Journal of Luminescence**, New York, v. 133, p. 268–275, Sept. 2013.
- NAKAMURA, M. *et al.* Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35 %. **IEEE Journal of Photovoltaics**, Piscataway, v. 9, n. 6, p. 1863–1867, Nov. 2019.
- NARITA, H. *et al.* Structural properties of the inner coordination sphere of indium chloride complexes in organic and aqueous solutions. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 43, n. 4, p. 1630–1635, Oct. 2014.
- OJO, A. A.; DHARMADASA, I. M. Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics : A Review. **Coatings**, Basel, v. 8, p. 262, July. 2018.
- PAIVA, A. *et al.* Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, Mar. 2014.

RAHMAN, M. F.; BERNASCONI, R.; MAGAGNIN, L. Electrodeposition of indium from a deep eutectic solvent. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, [s.l.], v. 17, n. 1, p. 122–126, Jan./Feb. 2015.

RASUL, S. *et al.* A highly selective copper-indium bimetallic electrocatalyst for the electrochemical reduction of aqueous CO₂ to CO. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 54, n. 7, p. 2146–2150, Dec. 2015.

REGULACIO, M. D.; HAN, M. Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 49, n. 3, p. 511–519, Feb. 2016.

RIBEAUCOURT, L. *et al.* Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 19, p. 6628–6637, May. 2011.

SEBASTIÁN, P. *et al.* Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 164, p. 187–195, Feb. 2015.

SEBASTIÁN, P.; VALLÉS, E.; GÓMEZ, E. Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 123, p. 285–295, Jan. 2014.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, Malden, v. 32, n. 5, p. 751–767, Mar. 1976.

SHIVAGAN, D. D. *et al.* Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 515, n. 15 SPEC. ISS., p. 5899–5903, Jan. 2007.

SKULCOVA, A. *et al.* The pH Behavior of Seventeen Deep Eutectic Solvents. **BioResources**, Raleigh, v. 3, p. 5042–5051, May. 2018.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, Easton, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, Oct. 2014.

STEICHEN, M. *et al.* Controlled electrodeposition of Cu-Ga from a deep eutectic solvent for low cost fabrication of CuGaSe₂ thin film solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 13, n. 10, p. 4292–4302, Dec. 2011.

TAKAHASHI, H. *et al.* Aqueous Phase Synthesis of CuIn Alloy Nanoparticles and Their Application for a CIS (CuInSe₂)-Based Printable Solar Battery. **Nanomaterials**, Basel, v. 8, p. 221–234, Apr. 2018.

UNVEROGLU, B.; ZANGARI, G. Formation of p-type CuInS₂ absorber layers via sulfurization of co-electrodeposited Cu-In precursors. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 99,

p. 81642–81649, Sept. 2015.

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

WAGLE, D. V.; ZHAO, H.; BAKER, G. A. Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 47, n. 8, p. 2299–2308, June. 2014.

YE, C. *et al.* Alloyed $(\text{ZnS})_x(\text{CuInS}_2)_{1-x}$ Semiconductor Nanorods: Synthesis, Bandgap Tuning and Photocatalytic Properties. **ChemPubSoc**, Weinheim, v. 18, n. 36, p. 11258–11263, Sept. 2012.

ZHANG, Q. *et al.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chem. Soc. Rev**, Londres, v. 41, p. 7108–7146, May. 2012. A