



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOSÉ WANDERSON ARAÚJO CRISÓSTOMO

**REVESTIMENTOS DE Cu-In COM APLICAÇÃO ELETROCATALÍTICA NA
REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO**

FORTALEZA
2023

JOSÉ WANDERSON ARAÚJO CRISÓSTOMO

REVESTIMENTOS DE Cu-In COM APLICAÇÃO ELETROCATALÍTICA NA REAÇÃO
DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA

2023

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

C949r Crisóstomo, José Wanderson Araújo.
Revestimentos de Cu-In Com aplicação eletrocatalítica na reação de desprendimento de hidrogênio / José Wanderson Araújo Crisóstomo. – 2023.
41 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.

1. Eletrodeposição. 2. Solvente eutéico. 3. Cobre-Índio. 4. Eletrocatalise. I. Título.

CDD 660

JOSÉ WANDERSON ARAÚJO CRISÓSTOMO

REVESTIMENTOS DE Cu-In COM APLICAÇÃO ELETROCATALÍTICA NA REAÇÃO
DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 29/06/2023.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ma. Ana Aline Coelho Alcanfor
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho a minha mãe, Lenilce.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, família e amigos.

A minha família, especialmente a minha mãe Maria Lenilce e ao meu “paidrasto” Hildevan Oliveira, que apesar da distância, sempre me deram suporte, amor e carinho. Obrigado por me incentivarem a seguir meus sonhos.

Aos meus amigos que fiz durante a graduação, Gabriela Oliveira, Jancer Teixeira, Maria Mariana e Thalita Moreira. Muito obrigado pelos momentos de alegria, risadas, conversas, pelas partidas de jogos e pelo apoio durante os momentos de desespero.

À minha excelente orientadora Adriana Nunes Correia, pela paciência e ensinamentos não só durante a realização deste trabalho, mas também pela orientação durante todos os meus anos de iniciação científica. À senhora, a minha gratidão, admiração e respeito.

Ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR) pelo companheirismo e pelos ensinamentos durante o desenvolvimento das pesquisas deste trabalho e da iniciação científica.

As minhas amigadas construídas no GELCORR, a dupla dinâmica Raíssa Costa e Natalia Gomes por todo o apoio, momentos de descontração e por sempre estarem dispostas a tirar minhas dúvidas. A minha grande parceira Ana Aline, pela amizade, pelas conversas, risadas e pela companhia nas idas de almoço e janta no RU; obrigado também pelos ensinamentos e apoio na realização das minhas pesquisas na iniciação científica.

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

Ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL), pertencente ao Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção (GPSA), da UFC, pelas medidas de massa específica e viscosidade.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização desse trabalho, obrigado.

“Penso, logo existo. Ou penso, pois existo? O que existe, nós ou nossos pensamentos? Talvez nós não estejamos aqui, apenas nossas mentes criando um mundo irreal para o nosso entretenimento, talvez eu seja fruto de sua imaginação, ou talvez você e eu sejamos um fruto da imaginação alheia. Nos questionamos o tempo todo sobre diversas coisas, mas raramente paramos para pensar por que estamos aqui e por que vivemos e sofremos... Devemos nos perguntar? Não sei, mas mesmo assim eu pergunto, mesmo sem obter as respostas. Eu pergunto, e mesmo sem saber o porquê das perguntas, me pergunto, por quê? Eu não sei, não sei...”

Rei Ayanami

RESUMO

O hidrogênio é considerado uma alternativa aos combustíveis fósseis devido à sua alta eficiência energética e ao fato de não gerar emissões de dióxido de carbono. No entanto, a obtenção limpa de hidrogênio ainda é um desafio devido ao alto custo energético da eletrólise da água e à necessidade de eletrocatalisadores eficientes para reduzir esse custo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar revestimentos de cobre-índio em meio eutético a base de cloreto de colina e ureia (a uma razão molar de 1:2) sobre a superfície de aço carbono 1020 e avaliar sua atividade eletrocatalítica na reação de desprendimento de hidrogênio. O foco está em criar catalisadores eficientes que possam reduzir o custo da produção de hidrogênio por eletrólise da água. O sistema foi caracterizado com sucesso por meio de voltametria cíclica, revelando dois picos de redução distintos nas regiões de $-0,8$ V e entre $-1,0$ e $-1,1$ V para as espécies de cobre e índio, respectivamente. A variação de temperatura afetou o processo, com o pico em $-0,8$ V não sendo evidente a $23,5$ °C, e os voltamogramas a 70 °C apresentando correntes de pico mais elevadas. Os eletrodepósitos foram obtidos por meio de cronoamperometria e em eletrodeposição de multicamadas, sendo quatro camadas com um tempo de deposição de 3600 s por camada. As variações de ordem das camadas foram: Cu Cu-In Cu Cu-In e Cu-In Cu Cu-In Cu. A análise da morfologia dos revestimentos em multicamadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que a temperatura e a ordem de eletrodeposição das camadas de Cu e In influenciaram na morfologia dos filmes metálicos. As multicamadas obtidas a 70 °C exibiram maior concentração de revestimento. Ambas as amostras apresentaram nódulos e bastões em sua morfologia, porém a amostra iniciada com uma camada de Cu-In mostrou menor dispersão em comparação com o filme metálico iniciado com uma camada de cobre. As propriedades do eletrólito, como viscosidade e coeficiente de difusão, também foram estudadas. O aumento da temperatura reduziu a viscosidade do meio e aumentou o coeficiente de difusão das espécies Cu^{2+} e In^{3+} . A atividade eletrocatalítica dos revestimentos foi avaliada por meio da linearização das curvas de polarização obtidas por voltametria de varredura linear realizados em meio de solução alcalina de KOH 1 mol L^{-1} . Os revestimentos em multicamadas de cobre-índio demonstraram ser promissores como eletrocatalisadores na reação de desprendimento de H_2 em meio alcalino com valores de inclinação de Tafel na faixa de $199,17$ e $65,83 \text{ mV dec}^{-1}$.

Palavras-chave: Eletrodeposição; solvente eutético; Cobre-Índio, Eletrocatalise.

ABSTRACT

Hydrogen is considered an alternative to fossil fuels due to its high energy efficiency and the fact that it does not generate carbon dioxide emissions. However, obtaining clean hydrogen is still a challenge due to the high energy cost of water electrolysis and the need for efficient electrocatalysts to reduce this cost. In this context, the aim of this work is to develop and characterize copper-indium coatings in eutectic medium based on choline chloride and urea (at a molar ratio of 1:2) on the surface of 1020 carbon steel and evaluate their electrocatalytic activity in the hydrogen release reaction. The focus is on creating efficient catalysts that can reduce the cost of hydrogen production by water electrolysis. The system was successfully characterized using cyclic voltammetry, revealing two distinct reduction peaks in the regions of -0.8 V and between -1.0 and -1.1 V for the copper and indium species, respectively. Temperature variation affected the process, with the peak at -0.8 V not being evident at 23.5 °C, and the voltammograms at 70 °C showing higher peak currents. The electrodeposits were obtained by means of chronoamperometry and in multilayer electrodeposition, being four layers with a deposition time of 3600 s per layer. The order variations of the layers were: Cu Cu-In Cu Cu-In and Cu-In Cu Cu-In Cu. The analysis of the morphology of the multilayer coatings by scanning electron microscopy (SEM) revealed that the temperature and the order of electrodeposition of the Cu and In layers influenced the morphology of the metallic films. The multilayers obtained at 70 °C exhibited higher coating concentration. Both samples showed nodules and rods in their morphology, however the sample initiated with a Cu-In layer showed lower dispersion compared to the metallic film initiated with a copper layer. The electrolyte properties such as viscosity and diffusion coefficient were also studied. Increasing the temperature reduced the viscosity of the medium and increased the diffusion coefficient of Cu^{2+} and In^{3+} species. The electrocatalytic activity of the coatings was evaluated by linearizing the polarization curves obtained by linear sweep voltammetry performed in alkaline KOH 1 mol L^{-1} solution medium. The copper-indium multilayer coatings showed promise as electrocatalysts in the H_2 release reaction in alkaline medium with Tafel slope values in the range of 199.17 and 65.83 mV dec^{-1} .

Keywords: Electrodeposition; Deep eutectic solvent; Copper-Indium, Electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Redução cumulativa de emissões de CO ₂ por medida de mitigação entre 2021 e 2050	15
Figura 2 - Voltamogramas cíclicos em meio de 1ChCl: 2U – CuCl ₂ –25×10 ⁻³ mol L ⁻¹ 1ChCl: 2U - InCl ₃ 25×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em um eletrodo de aço carbono 1020, a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e a 23,5 °C	26
Figura 3 - Voltamogramas cíclicos em meio de 1ChCl: 2U – CuCl ₂ –25×10 ⁻³ mol L ⁻¹ 1ChCl: 2U - InCl ₃ 25×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em um eletrodo de aço carbono 1020, a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e a 70 °C	27
Figura 4 - Voltamogramas lineares em meio de KOH 1 mol L ⁻¹ em um eletrodo de aço carbono 1020, a uma velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	28
Figura 5 - Inclinações de de Tafel para Cobre-Índio em multicamadas sobre aço carbono 1020 em meio KOH 1 mol L ⁻¹	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Produção de gás hidrogênio	16
Tabela 2	- Reagentes utilizados	23
Tabela 3	- Valores de viscosidade dinâmica obtidos para soluções de 1ChCl:2U contendo os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em diferentes temperaturas.....	29
Tabela 4	- Valores de viscosidade cinemática obtidos para soluções de 1ChCl:2U contendo os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em diferentes temperaturas.....	29
Tabela 5	- Valores de massa específica obtidas para soluções de 1ChCl:2U contendo os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em diferentes temperaturas.....	30
Tabela 6	- Coeficientes de difusão para os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em meio 1ChCl:2U para diferentes valores de temperatura.....	31
Tabela 7	- Comparação entre o coeficiente de difusão para as espécies Cu^{2+} e In^{3+} determinados neste trabalho com outros disponíveis na literatura.....	32
Tabela 8	- Raio de solvatação para os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em meio 1ChCl:2U para diferentes valores de temperatura.....	33
Tabela 9	- Imagens de MEV para revestimentos de Cu-In em multicamada sobre aço carbono 1020	34
Tabela 10	- Inclinações de Tafel para diferentes sistemas.....	36

LISTA DE SÍMBOLOS

Cu	Cobre
In	Índio
Se	Selênio
Ga	Gálio
P	Fósforo
CuIn	Cobre Índio
%	Porcentagem
®	Marca Registrada
H ₂	Gás Hidrogênio
K	Kelvin
°C	Celsius
ChCl	Cloreto de colina
U	Ureia
Pt	Platina
EG	Etileno Glicol
1ChCl:2U	Cloreto de colina e ureia em proporção molar 1:2
1ChCl:2EG	Cloreto de colina e etileno glicol em proporção molar 1:2
InCl ₃	Cloreto de índio (III)
CuCl ₂	Cloreto de cobre (II)
mol	mol
L	Litro
g	Gramma
V	Volt
m	Mili
s	Segundo
A	Ampére
cm	Centímetro
nm	Nanômetro
Cu ²⁺	Íons de cobre (II)
In ³⁺	Íons de Índio (III)
η	Viscosidade dinâmica

μ	Micro
ρ	Massa específica
Edep	Potencial de eletrodeposição
Einv	Potencial de inversão
E	Potencial elétrico
D	Coefficiente de difusão
t	Tempo
I	Corrente elétrica
T	Temperatura
kJ	Quilojoule
R	Constante universal dos gases
H ⁺	Íon Hidrogênio
e ⁻	Elétron
n	Número de elétrons transferidos durante a reação eletroquímica
K _b	Constante de Boltzmann
r	Raio de solvatação
C	Coulomb
Mo	Molibdênio
W	Tungstênio
Ag	Prata

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Demanda energética	14
1.2	Hidrogênio: um vetor energético	15
1.2.1	<i>Reação de desprendimento do gás hidrogênio</i>	18
1.3	Revestimentos metálicos de Cu-In e o meio eutético	19
1.3.1	<i>Eletrodeposição</i>	19
1.3.2	<i>Estado da arte: Eletrodeposição do cobre-índio</i>	20
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo geral	22
2.2	Objetivos específicos	22
3	MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1	Reagentes e soluções	23
3.2	Instrumentação	23
3.3	Caracterização	24
3.3.1	<i>Morfologia</i>	24
3.3.2	<i>Análises de viscosidade e massa específica</i>	24
3.4	Medidas eletroquímicas	24
3.4.1	<i>Voltametria cíclica</i>	24
3.4.2	<i>Voltametria linear</i>	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Voltamogramas cíclicos	26
4.2	Voltamogramas lineares	27
4.3	Viscosidade e massa específica	28
4.3.1	<i>Coefficiente de difusão</i>	30
4.3.2	<i>Raio de Solvatação</i>	32
4.4	Microscopia eletrônica de varredura	33
4.5	Coeficiente de Tafel	34
5	CONCLUSÕES	37
	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

1.1 Demanda energética

A necessidade de utilizar energia, em suas diversas formas, é uma realidade intrínseca às sociedades desde seus primórdios. Essa demanda energética aumentou com a chegada da Revolução Industrial, impulsionada pelo intenso uso de combustíveis fósseis, como carvão mineral e petróleo. Nos séculos subsequentes, marcados pelo auge da Revolução Industrial, testemunhou-se o aumento desenfreado da utilização de petróleo e seus derivados, tanto para fins industriais quanto como combustível para veículos, o que elevou a importância da energia fóssil. Esse cenário se intensificou significativamente após a Segunda Guerra Mundial, quando a energia fóssil passou a ser amplamente adotada como a fonte de energia predominante no mundo contemporâneo (OLIVEIRA; JUNGER,2020).

A partir do crescimento do consumo de energia, é possível constatar em escala global que mais de 85% dela é proveniente de combustíveis fósseis, enquanto apenas 10% da energia primária é originada de fontes renováveis. Esse aumento na demanda por energia, principalmente derivado do petróleo, é resultado do desenvolvimento econômico e tecnológico mundial (BERTOLO *et al.*,2022).

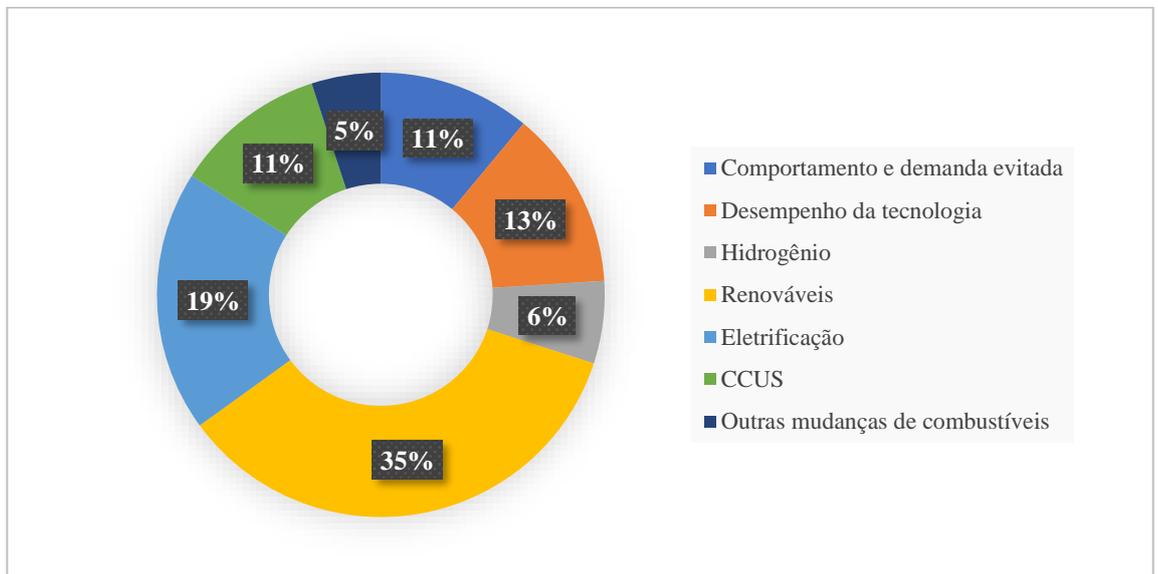
A exploração do petróleo como fonte de energia acarreta uma série de impactos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Esses impactos incluem a poluição do ar, dos mares e o aumento do efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global. Isso ocorre devido à liberação de gases, como dióxido de carbono, metano e dióxido de enxofre, resultantes da queima desse combustível. Tais impactos representam preocupações significativas que demandam atenção em relação aos efeitos negativos da exploração e uso do petróleo. (OLIVEIRA *et al.*,2021).

Para limitar o aquecimento global a menos de 2 graus Celsius (°C), é necessário reduzir as emissões de CO₂ em aproximadamente 25% até 2030, em relação aos níveis de 2010, e atingir a neutralidade de carbono em torno de 2070. Com o propósito de ter uma probabilidade razoável de manter o aquecimento abaixo de 1,5 °C, as emissões globais líquidas de CO₂ de origem antropogênica devem diminuir cerca de 45% até 2030, em relação aos níveis de 2010, alcançando a neutralidade de carbono por volta de 2050. No entanto, apesar dessas metas, as emissões têm aumentado recentemente. As emissões de CO₂ relacionadas à energia são responsáveis por dois terços das emissões globais de gases de efeito estufa. Portanto, deve-se realizar uma transição energética agora, a fim de desvincular o crescimento econômico do

aumento das emissões de CO₂ (IRENA,2019). Dessa forma, o processo de descarbonização mundial é necessário, para que os impactos ambientais causados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis sejam evitados.

Os principais fundamentos da descarbonização do sistema energético global incluem eficiência energética, mudança de comportamento, eletrificação, energias renováveis, hidrogênio, combustíveis à base de hidrogênio e CCUS (Captura e Armazenamento de Carbono). O hidrogênio desempenha um papel crucial no cenário de emissões líquidas zero, à medida que sua importância é refletida no aumento de sua participação nas reduções acumuladas de emissões. O crescimento significativo na demanda por hidrogênio, juntamente com a adoção de tecnologias mais limpas para sua produção, permite que o hidrogênio e os combustíveis derivados dele evitem até 60 Gt de emissões de CO₂ entre 2021 e 2050, no contexto das metas de emissões líquidas zero. Observando a Figura 1 percebe-se que essa redução representa aproximadamente 6% do total acumulado de reduções de emissões(IEA,2021).

Figura 1 – Redução cumulativa de emissões de CO₂ por medida de mitigação entre 2021 e 2050.



Fonte: Adaptado de IEA,2021.

1.2 Hidrogênio: um vetor energético

O hidrogênio é o elemento mais simples e mais abundante na Terra. Ele apresenta facilidade em se combinar com outros elementos químicos e é frequentemente encontrado como

parte de outras substâncias, tais como água, hidrocarbonetos ou álcoois (KALAMARAS, EFSTATHIOU,2013). Algumas características importantes que ele apresenta são sua leveza, versatilidade, elevado poder calorífico e alta reatividade. (SANTOS, OHARA,2020). Uma vez que o gás hidrogênio (H_2) não é encontrado isoladamente na natureza e requer o uso de outra forma de energia para sua produção, ele é considerado um vetor energético, em vez de uma fonte de energia em si. Diferentemente de fontes de energia como solar ou eólica, que são consideradas fontes diretas de energia. (SOUTO, NOGUEIRA, 2021).

Existem várias metodologias para extrair o H_2 de fontes naturais que contêm hidrogênio, tanto de hidrocarbonetos quanto de não hidrocarbonetos. Esses métodos podem ser fotônicos, elétricos, químicos, bioenergéticos, baseados em calor ou uma combinação deles. A Tabela 1 apresenta diversas rotas de produção de hidrogênio, indicando as diferentes fontes de energia utilizadas e a eficiência energética correspondente. Atualmente, a maior parte da produção de hidrogênio é proveniente de combustíveis fósseis, como gás natural, carvão e petróleo. Frequentemente, o hidrogênio é utilizado em refinarias para processar petróleo bruto por meio de processos de oxidação parcial de combustíveis fósseis. Além disso, ele também é empregado em processos metalúrgicos e na indústria química para a produção de diversos compostos químicos, como metanol e amônia.

Tabela 1 - Produção de gás hidrogênio

Matéria-prima	Método de Produção	Eficiência
Água	Eletrólise alcalina	61-82%
Biomassa	Termólise via pirólise	35-50%
Biomassa	Termólise via gaseificação	35-50%
Carvão	Termólise via gaseificação	74-85%
Hidrocarbonetos	Processo de Oxidação parcial de combustíveis fósseis	60-75%
Gás Natural	Reforma do metano a vapor	74-85%

Fonte: Adaptado de LARA, RICHTER, 2023.

A eletrólise alcalina da água é um dos métodos mais sofisticados e eficientes de produção de H_2 . No entanto, o principal problema do hidrogênio eletrolítico é a baixa eficiência catalítica do eletrodo e o alto consumo de energia. Surge então como desafio a necessidade de

desenvolver novos eletrocatalisadores altamente ativos e eficientes para a produção de hidrogênio eletrolítico. Em geral, o desempenho dos materiais eletródicos pode ser melhorado pelo aumento da área eletroativa ou pelo aumento da atividade catalítica intrínseca por meio da combinação sinérgica de vários componentes. Sabe-se que algumas ligas metálicas podem ser formadas e possuem a capacidade doar elétrons e adsorver átomos de hidrogênio. (XIA *et al.*,2014).

Apesar de todos esses benefícios, o processo de transição energética para o hidrogênio possui alguns desafios. O Plano Nacional de Energia (PNE) é um documento oficial de planejamento setorial de caráter estratégico, publicado em dezembro de 2020, que dedica uma seção específica ao hidrogênio no capítulo sobre "Tecnologias disruptivas". O PNE 2050 identifica como principais desafios a ampliação da escala de produção e consumo de hidrogênio, bem como a necessidade de desenvolver normas para seu uso, transporte e armazenamento. É importante ressaltar que o hidrogênio é altamente inflamável, reagindo de forma violenta (explosiva) com o oxigênio e formando água. Portanto, a implementação de normas adequadas é essencial para garantir a segurança e a saúde pública. Nesse contexto, o PNE 2050 recomenda a elaboração de regulamentos aprimorados relacionados à qualidade, segurança, infraestrutura de transporte, armazenamento e abastecimento de hidrogênio. Além disso, o plano enfatiza a importância da articulação com instituições internacionais que possuam iniciativas na área de hidrogênio, visando estabelecer parcerias para transferência de tecnologia (DELGADO, COSTA, 2021).

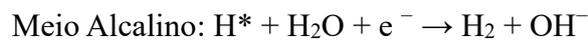
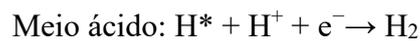
Entretanto, mesmo havendo desses desafios, o gás hidrogênio ainda é interessante para a transição energética, isso se deve precisamente a ideia de que ele pode ser a cola que permitirá que o corte revolucionário de custos da produção de energia renovável também ultrapasse os limites dos combustíveis fósseis nos transportes, na indústria e nas aplicações domésticas. Sempre que possível, é mais eficiente e barato eletrificar diretamente aplicações de energia, como veículos elétricos, bombas de calor e frio ou fornos elétricos na indústria. No entanto, quando essa eletrificação direta não é possível, como em alguns processos industriais e de transporte, o hidrogênio oferece uma oportunidade de eletrificação indireta. O que torna o hidrogênio tão atraente para a transição energética é que ele pode ser o elo perdido, de modo que o impulso revolucionário para reduzir o custo da geração de energia renovável também afetará setores difíceis de eletrificar. (SANTOS, OHARA 2020).

1.2.1 Reação de desprendimento do gás hidrogênio

A reação de desprendimento do gás hidrogênio apresenta um mecanismo que possui duas etapas distintas, sendo estas a Volmer- Heyrovsky e a Volmer-Tafel. A maneira como as reações serão classificadas, irá depender do meio no qual a reação está ocorrendo, alcalino ou ácido. (SHAROUDI *et al.*, 2022). A etapa Volmer (reação de descarga) consiste na reação de adsorção do íon hidrogênio, durante essa etapa há a reação de um próton ou molécula de água com um elétron presente no meio (ácido ou alcalino), haverá então a geração um de átomo de hidrogênio adsorvido (H^*) na superfície do eletrodo. As reações em ambos são: (SHAROUDI *et al.*, 2022)



A próxima etapa que ocorrerá será a formação do hidrogênio molecular. Essa etapa pode acontecer de duas maneiras: por meio da reação de Tafel, processo reativo de dessorção química ou por meio de uma dessorção eletroquímica, reação de Heyrovsky. Em uma reação de Heyrovsky, o hidrogênio em sua forma iônica (H^+) ou a molécula de água presente no eletrólito se combinam com o hidrogênio que foi adsorvido na superfície do eletrodo na etapa anterior (H^*). A partir desse processo, há então a formação da molécula de gás hidrogênio. Para cada meio, as reações ocorrem da seguinte forma: (SHAROUDI *et al.*, 2022)



Ademais, a combinação de dois hidrogênios que foram adsorvidos na superfície do eletrodo também pode se combinar e então haverá novamente a geração do H_2 , esta é a etapa Tafel.



O mecanismo de reação de desprendimento de gás hidrogênio pode ser descrito matematicamente pela equação de Tafel, equação linear que correlaciona o sobrepotencial (η) com a densidade de corrente (j_0).

$$\text{Equação de Tafel: } \eta = a + b \log j$$

Os valores da constante a e da inclinação b são obtidos usualmente a partir da

linearização de voltamogramas lineares. Se os valores de sobrepotencial forem plotados contra o logaritmo dos valores de densidade de corrente, obtém-se então uma curva com componente linear que pode ser interpolada com a reta da equação, e do ponto de interseção ou inclinação desta reta obtém-se os valores de a e b. As unidades da inclinação de Tafel são mV dec^{-1} , o que indica quanto sobrepotencial deve ser aplicado para aumentar a densidade de corrente por um fator de 10. Dessa forma, quanto menor for o valor da inclinação de Tafel do material, melhor será sua eficiência eletrocatalítica. (WANG *et al*, 2014).

1.3 Revestimentos metálicos de Cu-In e o meio eutético

1.3.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição tem sido um método atraente para o desenvolvimento de eletrocatalisadores devido a sua elevada viabilidade (já que é vantajosa economicamente), além de apresentar excelente eficiência, tudo isso atrelado a fácil execução (LONDHE *et al.*, 2014).

A eletrodeposição é um processo no qual metais elementares, compostos ou semicondutores são depositados em um substrato condutor através da passagem de corrente elétrica por um eletrólito iônico que contém íons de metais ou semicondutores. Essa técnica tem sido amplamente explorada ao longo dos anos, principalmente para fins de purificação, extração, proteção e revestimento de semicondutores, metais e metaloides na indústria, com o objetivo de obter diversas propriedades características (OJO; DHARMADASA, 2018).

Entretanto, deve-se haver cautela ao selecionar o meio em que o processo será realizado. A eletrodeposição realizada em meio aquoso apresenta algumas limitações como a descarga de hidrogênio em potenciais mais negativos, afetando diretamente a qualidade do filme eletrodepositado, já que este processo pode impedir a chegada de cátions na superfície do substrato, afetando negativamente a qualidade do filme metálico (OJO; DHARMADASA, 2018)). Surge então como alternativa a esse meio o uso dos solventes eutéticos profundos, do inglês *deep eutectic solvents* (DES).

DES são compostos que possuem relativo baixo custo juntamente a uma fácil produção, sendo preparados a partir da complexação de um sal de amônio quartenário com fornecedores de ligações de hidrogênio. Esses solventes se tornam vantajosos por possuir características como: baixo ponto de fusão, elevada estabilidade, amplo intervalo eletroquímico, biodegradabilidade, baixo custo e uma boa condutividade iônica (ABBOTT *et al*, 2003,2004,2014).

1.3.2 Estado da arte: Eletrodeposição do cobre-índio

Nos últimos anos, tem havido um aumento significativo na pesquisa relacionada à produção de materiais eletrocatalisadores. Nesse contexto, o cobre tem sido um elemento frequentemente estudado, juntamente com o níquel e o molibdênio, como demonstrado por várias publicações (XIA et al., 2014; SANTOS et al., 2020; AMROUCHE et al., 2019; LI et al., 2020; GAO et al., 2016). No entanto, até o momento, não foram encontrados estudos que abordem a combinação de cobre com índio como agente eletrocatalisador, apesar de já existirem pesquisas bem-sucedidas sobre a formação desse material em outras aplicações.

O índio é um elemento químico que vem se destacando recentemente devido a sua presença em aplicações de materiais semicondutores. Quando unido a elementos como cobre, fósforo, antimônio, gálio e selênio, há a formação de ligas metálicas, ligas estas que são empregadas na indústria no ramo de fabricação de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, dispositivos fotovoltaicos e magnéticos (ADACHI, 2009; ISHII; AMAGASU; NOMURA, 2019; REGULACIO; HAN, 2016). Nesse setor, o revestimento metálico de Cu-In possui grande destaque por ser altamente aplicável nestes tipos de dispositivos, estando presente principalmente na composição de painéis solares (MALAQUIAS *et al.*, 2013; ALCANFOR et al., 2017; KATO *et al.*, 2019; UNVEROGLU e ZANGARI, 2015; SEBASTIÁN *et al.*, 2014).

O estudo realizado por Alcanfor *et al.* investigou a eletrodeposição de índio em um substrato de cobre utilizando uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 dissolvido em DES (1ChCl:2EG). O processo de redução do índio exibiu um único pico catódico com transferência de três elétrons em todas as temperaturas avaliadas. O mecanismo de eletrodeposição foi controlado pela difusão e seguiu um processo de nucleação progressiva. As camadas eletrodepositadas na faixa de temperatura entre 298 K e 338 K consistiram em grãos e bastões de tamanho micrométrico distribuídos aleatoriamente na superfície. Já a camada eletrodepositada a 353 K apresentou bastonetes uniformemente distribuídos com diâmetro variando de 75 nm a 250 nm. As análises de difração de raios-X (DRX) revelaram a presença da fase de Cu-In em todas as temperaturas e uma fase de índio a 353 K. (ALCANFOR *et al.*, 2017).

A pesquisa conduzida por Barrado *et al.* investigou a eletrodeposição de índio em diferentes tipos de substrato. A estabilidade do InCl anidro e do InCl_3 dissolvido em DES (1ChCl:2EG) foi analisada por meio de voltametria cíclica (VC), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Experimentos realizados sob atmosfera controlada

de N_2 demonstraram que o $InCl_3$, dissolvido em DES com excesso de cloreto e com alta concentração de $InCl_3$ -p, é reduzido em um eletrodo de tungstênio, resultando na formação de índio metálico por meio de um único processo eletroquímico. Os resultados obtidos por cronoamperometria foram consistentes com um mecanismo de nucleação instantânea, no qual o crescimento é controlado pela difusão. Voltamogramas cíclicos realizados em um eletrodo de cobre indicaram a formação de compostos intermetálicos Cu-In. As amostras obtidas, caracterizadas por meio de DRX e MEV, revelaram a presença da fase metaestável Cu-In, que pode ser transformada em $Cu_{11}In_9$ por meio de tratamento térmico (BARRADO *et al.*, 2018).

O estudo conduzido por Londhe, Rohom e Chaure analisou o processo de eletrodeposição de $CuCl_2 + InCl_3$ em etilenoglicol a uma temperatura de 403 K, utilizando um substrato de FTO (*fluorine doped tin oxide*) e um fio de Ag como eletrodo de pseudoreferência. Após a deposição, foi realizado o processo de selenização para a síntese e desenvolvimento de células solares de película fina de CIS. A eletrodeposição de Cu-In foi investigada por meio de voltametria cíclica, com o objetivo de obter uma fase estável de Cu-In. Um amplo intervalo de potenciais de deposição foi otimizado, e foram selecionados três potenciais diferentes (-0,7 V, -1,0 V e -1,3 V) para a deposição dos filmes finos da liga intermetálica Cu-In, os quais foram selenizados em uma atmosfera controlada de selênio a 673 K. Foram obtidos filmes finos intermetálicos de cobre-índio, com estrutura cristalina monoclinica. Observou-se que a forma e o tamanho das partículas depositadas dependem do potencial aplicado durante a deposição e crescimento dos filmes (LONDHE, ROHOM E CHAURE, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar e avaliar a eletrodeposição das espécies Cu^{2+} e In^{3+} em uma concentração de $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio eutético à base de cloreto de colina e ureia. Ademais, avaliar o potencial eletrocatalítico do revestimento de Cu-In na reação de desprendimento do gás hidrogênio em meio alcalino utilizando aço carbono 1020 como substrato.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar e avaliar o comportamento eletroquímico das espécies Cu^{2+} e In^{3+} em meio eutético por meio de voltametria cíclica nas temperaturas de 23,5 e 70°C
- Caracterizar morfologicamente e quimicamente os revestimentos de Cu-In;
- Analisar as propriedades de densidade e viscosidade do eletrólito utilizado, assim como determinar seus respectivos coeficientes de difusão;
- Investigar a eletrodeposição das espécies Cu^{2+} e In^{3+} em multicamadas sobre a superfície de aço carbono 1020;
- Investigar a influência da temperatura e na ordenação das camadas na obtenção dos eletrodepósitos de Cu-In;
- Avaliar a propriedade eletrocatalítica do eletrodepósito à base de Cu-In na reação de evolução do gás hidrogênio em meio alcalino sobre o substrato de aço carbono 1020.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados para o preparo do solvente eutético e para as soluções eletrolíticas estão representados na Tabela 2, assim como as informações referentes a pureza e origem dos materiais.

Tabela 2 – Descrição dos reagentes químicos utilizados neste trabalho e suas respectivas procedências e purezas

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza %
Cloreto de colina	C ₅ H ₁₄ NOCl	Sigma-Aldrich®	98
Ureia	CH ₄ N ₂ O	Sigma-Aldrich®	99-100,5
Cloreto de cobre	CuCl ₂	VE TEC®	99
Cloreto de índio	InCl ₃	Sigma-Aldrich®	98
Hidróxido de potássio	KOH	VE TEC®	85

Fonte: elaborado pelo autor.

Cloreto de colina (ChCl) e ureia (U) (ambos da Sigma-Aldrich®) foram utilizados para a elaboração de DES, em que estes reagentes eram adicionados em uma razão molar de 1:2 entre 70 °C e 80 °C, até a formação de um líquido homogêneo e incolor.

Para a obtenção das espécies In³⁺ e Cu²⁺ optou-se pelo uso dos sais cloreto de índio (InCl₃) e cloreto de cobre (CuCl₂). Os dois sais eram solubilizados separadamente no solvente a 70 °C e sob agitação; logo após eram misturados e homogeneizados. A concentração das espécies na solução eletrolítica era de 25 × 10⁻³ mol L⁻¹.

3.2 Instrumentação

A pesagem dos reagentes foi realizada utilizando uma balança analítica modelo TB-215D da Denver Instrument, com uma precisão de ±0,01 mg. Para o preparo das soluções, utilizou-se como equipamento de apoio a chapa aquecedora e agitador magnético BIOMIXER® do modelo AM-10, além de também, o banho ultrassônico modelo 03350 (QUIMIS®) como suporte para solubilização.

Para os experimentos eletroquímicos, foram empregados potenciostatos/galvonostatos dos modelos PGSTAT30, 101 e 128N da Metrohm-Eco Chemie, os quais foram conectados a computadores e operados por meio do software NOVA®. Um banho ultratermostático (CIENLAB®) foi utilizado para controlar a temperatura das medidas

eletroquímicas. Os registros de microscopia eletrônica de varredura foram obtidos usando microscópio FEI™- Inspect S 50.

Utilizou-se o viscosímetro Anton Paar's Stabinger, modelo SVM 3000, para realizar as medições de viscosidade dinâmica e massa específica.

3.3 Caracterização

3.3.1 Morfologia

A morfologia dos revestimentos metálicos foi caracterizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estes experimentos conduzidos no preparo das amostras aplicando a técnica de cronoamperometria, utilizando um eletrodo de aço carbono 1020 como substrato, um fio de Ag/AgCl/DES como eletrodo pseudoreferência e uma rede de platina como contra eletrodo. Os revestimentos possuíam 4 camadas onde cada uma foi obtida com um tempo de deposição de 3600 s, o seja 14.400 s por amostra. As multicamadas obtidas e as duas diferentes ordenações aplicadas foram: Cu Cu-In Cu Cu-In e Cu-In Cu Cu-In Cu. Os potenciais aplicados na eletrodeposição de cada camada foram:

- 23,5 °C → Cobre $E_{\text{dep}} = -0,86 \text{ V}$; Cobre-Índio $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V}$
- 70 °C → Cobre $E_{\text{dep}} = -0,82 \text{ V}$; Cobre-Índio $E_{\text{dep}} = -1,08 \text{ V}$

3.3.2 Análises de viscosidade e massa específica

As propriedades avaliadas foram a massa específica e as viscosidades dinâmica e cinemática. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 23,5; 45; 65 e 80 °C, para as soluções: apenas solvente 1ChCl:2U; com a espécie In^{3+} a uma concentração de 25 mmol L^{-1} ; com a espécie Cu^{2+} também a 25 mmol L^{-1} ; com a solução Cu-In na proporção 1:1 (25 mmol L^{-1} : 25 mmol L^{-1}).

3.4 Medidas eletroquímicas

3.4.1 Voltametria cíclica

O sistema eletroquímico montado para as medidas de voltametria era composto por uma rede de platina como contra eletrodo, como pseudorreferência utilizou-se um fio de Ag/AgCl/DES e como eletrodo de trabalho de aço carbono 1020 com uma área circular exposta de $0,14 \text{ cm}^2$. A concentração dos sais nos eletrólitos era de $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas foram obtidos aplicando um valor de 10 mV s^{-1} como velocidade de varredura, em um intervalo de potencial de $-0,5 \text{ V}$ a $-1,3 \text{ V}$, além de serem realizados nas temperaturas de $23,5$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.2 Voltametria linear

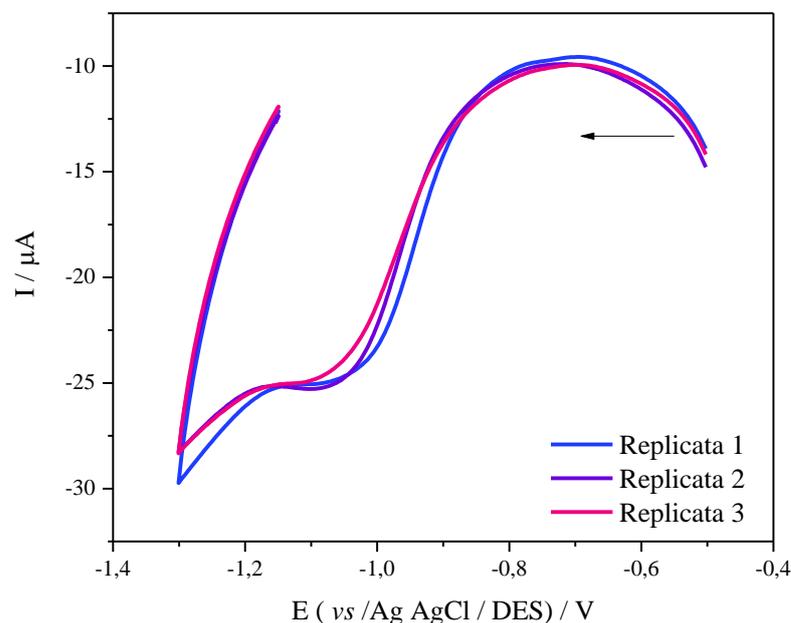
Os voltamogramas lineares foram obtidos em meio alcalino, com uma solução de KOH 1 mol L^{-1} como eletrólito de suporte. O sistema era composto por uma rede de platina como contra eletrodo, um eletrodo de aço carbono 1020 como eletrodo de trabalho e um eletrodo Hg/HgO/KOH (1 mol L^{-1}) como eletrodo de referência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltamogramas cíclicos

Os estudos sobre a capacidade electrocatalítica do revestimento cobre-índio foram realizados utilizando aço carbono 1020 como substrato. Portanto, inicialmente houve um estudo por meio da técnica de voltametria cíclica para avaliar os potenciais de deposição das espécies sobre este substrato. Os experimentos foram realizados em duas temperaturas de trabalho, sendo em 23,5 °C e 70 °C e a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A Figura 2 a seguir apresenta os resultados obtidos para o primeiro valor de temperatura, em que é possível observar um pico de redução entre as regiões de -1,0 e -1,2 V.

Figura 2 - Voltamogramas cíclicos em meio de 1ChCl: 2U – CuCl₂–25 × 10⁻³ mol L⁻¹ 1ChCl: 2U - InCl₃ 25× 10⁻³ mol L⁻¹ em um eletrodo de aço carbono 1020, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e a 23,5 °C

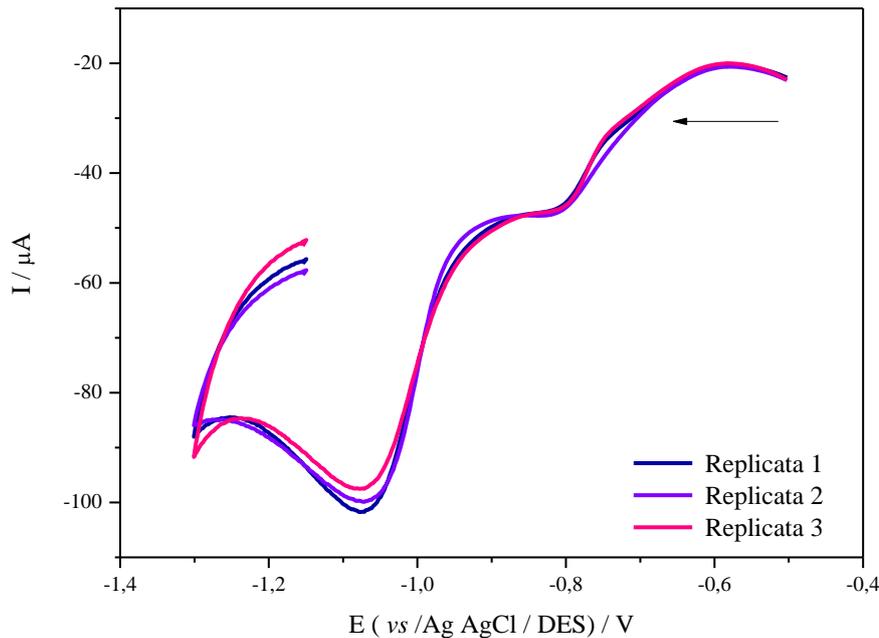


Fonte: elaborado pelo próprio autor

Posteriormente, os experimentos de voltametria foram realizados então para a temperatura de 70 °C. Com a alteração desse parâmetro experimental nota-se uma significativa alteração nos perfis quando comparado com a figura anterior, especificamente em relação a definição dos picos e os valores de correntes de pico atingidas. Não houve influência

significativa em relação a deslocamento de potencial. A Figura 3 mostra dois picos de redução bem definidos nas regiões de $-0,8$ V e entre $-1,0$ e $-1,1$ V.

Figura 3 - Voltamogramas cíclicos em meio de 1ChCl: 2U – CuCl_2 – 25×10^{-3} mol L^{-1} 1ChCl: 2U - InCl_3 25×10^{-3} mol L^{-1} em um eletrodo de aço carbono 1020, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e a 70°C .



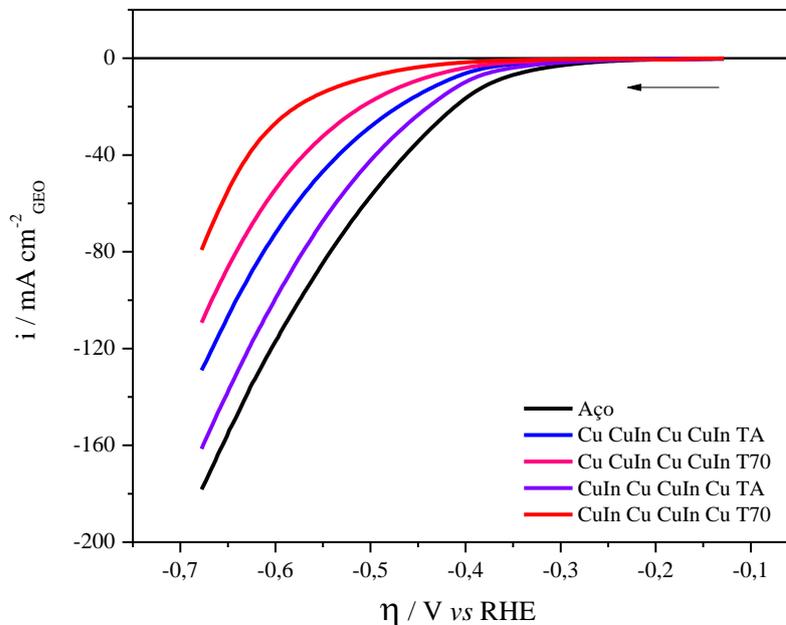
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Malaquias *et al.* (2013) realizaram pesquisas no sistema Cu-In em meio cloreto de colina e ureia utilizando um eletrodo de Mo como substrato, onde observaram um pico anódico evidenciando o processo de redução do índio a um potencial de $-0,6$ V, e para o cobre $-0,4$ V. Ou seja, valores mais positivos em relação aos representados na Figura 3. Por sua vez, Alcanfor *et al.* (2017) obtiveram resultados similares com um pico de redução para o índio entre as regiões de $-0,9$ V e $-0,7$ V, em um meio eutético (1ChCl:2EG) utilizando um eletrodo de cobre como substrato. Barrado *et al.* estudaram a eletrodeposição de In^{3+} em meio DES (cloreto de colina e etileno glicol na proporção 1:2) sobre W e Cu, onde encontraram um pico de redução próximo a $-0,8$ V. Portanto, os valores obtidos nesse trabalho corroboram com os reportados na literatura.

4.2 Voltamogramas lineares

Após a obtenção dos filmes metálicos em multicamadas, as amostras foram então seguidamente submetidas aos estudos de voltametria linear. Aplicando uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} os experimentos foram realizados para ambas ordenações das camadas nas diferentes temperaturas e para o substrato sem revestimento.

Figura 4 - Voltamogramas lineares em meio de KOH 1 mol L^{-1} em um eletrodo de aço carbono 1020, a uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} .



Fonte: elaborado pelo próprio autor

A atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de hidrogênio dos revestimentos eletrodepositados foi investigada em uma solução de KOH $1,0 \text{ M}$. A Figura 4 apresenta curvas de polarização para reação de evolução de H_2 . À medida que os potenciais se tornam mais negativos, a reação eletródica é iniciada com uma maior velocidade, resultando em um aumento na densidade de corrente. Posteriormente, a partir da linearização dessas curvas será possível então calcular os valores para inclinação de Tafel.

4.3 Viscosidade e massa específica

As propriedades de massa específica e viscosidades dinâmica e cinemática foram analisadas utilizando um viscosímetro como ferramenta. As medidas foram realizadas para os diferentes valores de temperatura, sendo realizado 4 medidas para cada temperatura e cada solução. As Tabelas 3, 4 e 5 a seguir mostram os valores médios obtidos para cada eletrólito analisado.

Tabela 3 – Valores de viscosidade dinâmica obtidos para soluções de 1ChCl:2U contendo os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em diferentes temperaturas

Viscosidade Dinâmica (mPa s^{-1})				
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Solvente	Cu^{2+}	In^{3+}	Cu:In
23,5	585,35	791,86	681,03	765,36
45	105,52	130,25	121,16	129,93
60	34,791	42,307	37,970	40,693
80	18,519	21,017	20,013	20,988

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Valores de viscosidade cinemática obtidos para soluções de 1ChCl:2U contendo os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em diferentes temperaturas

Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)				
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Solvente	Cu^{2+}	In^{3+}	Cu:In
23,5	490,23	661,62	569,18	638,11
45	89,300	110,94	102,33	109,45
60	29,730	36,101	32,373	34,605
80	15,945	18,047	17,190	17,983

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Valores de massa específica obtidas para soluções de 1ChCl:2U contendo os íons metálicos Cu²⁺ e In³⁺ em diferentes temperaturas

Massa específica (g cm⁻³)				
Temperatura (°C)	Solvente	Cu²⁺	In³⁺	Cu:In
23,5	1,1940	1,1969	1,1965	1,5969
45	1,1816	1,1847	1,1840	1,1871
60	1,1702	1,1735	1,1729	1,1759
80	1,1615	1,1646	1,1642	1,1671

Fonte: elaborado pelo autor.

Com estes resultados, pode-se afirmar que o aumento da temperatura diminui significativamente os valores de viscosidade. Enquanto os valores de densidade, sofrem apenas uma leve alteração.

4.3.1 Coeficiente de difusão

Os valores referentes aos coeficientes de difusão foram obtidos fazendo uso da técnica de cronoamperometria, em que se foi realizado um “salto” de potenciais, aplicando um potencial antes e após o pico de redução observado na voltametria cíclica das espécies. Estes experimentos foram realizados utilizando um eletrodo de platina como substrato. Dessa forma, possuindo já os valores de viscosidade dinâmica, foi possível então determinar o coeficiente de difusão utilizando a equação de Cottrell, representada a seguir (PEREIRA *et al*, 2021; BARD, FAULKNER, 2001):

$$I(t) = \frac{nFAD_0^{\frac{1}{2}}C}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}}$$

sendo que: I é a corrente (A);

n é o número de elétrons envolvidos durante o processo;

F é a constante de Faraday (C mol⁻¹);

A é a área geométrica do eletrodo (cm²);

D₀ é o coeficiente de difusão (cm² s⁻¹);

C é a concentração da espécie (mol L⁻¹);

t é o tempo (s).

Os resultados obtidos estão representados na Tabela 6. Observando-a, percebe-se um comportamento já esperado: o valor do coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura. Os valores obtidos para a espécie Cu^{2+} se mostraram bastante elevados em comparação aos disponíveis na literatura, tanto para em meio de ureia (SEBÁSTIAN *et al*, 2015), quanto para os avaliados em meio 1ChCl:2EG (LLOYD *et al*, 2015; BARRADO *et al*, 2018; ABBOTT *et al*, 2009). Já o índio, mostrou um valor próximo a uma temperatura próxima estudada por Malaquias *et al* e próximos também aos tidos em meio com etileno glicol (LLOYD *et al*, 2015; BARRADO *et al*, 2018; ABBOTT *et al*, 2009)

Tabela 6 - Coeficientes de difusão para os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em meio 1ChCl:2U para diferentes valores de temperatura

Coeficiente de difusão ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)		
Temperatura (°C)	$D_{\text{Cu}^{2+}}$	$D_{\text{In}^{3+}}$
23,5	0,68	0,23
45	1,17	0,75
60	1,48	1,23
80	4,04	1,38

Fonte: elaborado pelo autor.

Por fim, a Tabela 7 a seguir mostra coeficientes difusão encontrados na literatura, não apenas para o meio em cloreto de colina e ureia, mas também para DES a base de cloreto de colina com etileno glicol. Comparando os dados, percebe-se que os valores de D_0 para o meio com EG são maiores em relação aos meios com U, para valores próximos de temperatura, e isso se dá pelo fato desse meio ser menos viscoso em relação ao DES formado por ureia. Observando os resultados de Sebastián *et al* e Malaquias *et al* para as espécies Cu^{2+} e In^{3+} , respectivamente, em meio 1ChCl:2U os coeficientes de difusão se mostraram elevados, para valores próximos de temperatura.

Tabela 7 – Comparação entre o coeficiente de difusão para as espécies Cu^{2+} e In^{3+} determinados neste trabalho com outros disponíveis na literatura

	Referência	Solução	$D_0 \times 10^7/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Temperatura / K
Cu^{2+}		Água	32,9	298
	ABBOTT <i>et al.</i> ,2009	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	1ChCl:2U	0,68	296,5
		1ChCl:2U	1,17	318
		1ChCl:2U	1,48	338
		1ChCl:2U	4,03	353
	MALAGUINAS <i>et al.</i> , 2013	1ChCl:2U	1,12	333
In^{3+}		1ChCl:2EG	2,47	313
		1ChCl:2EG	3,25	323
	BARRADO <i>et al.</i> ,2018	1ChCl:2EG	4,79	333
		1ChCl:2EG	6,56	343
		1ChCl:2EG	9,52	353
		1ChCl:2EG	11,43	363
		1ChCl:2EG	1,28	298
	ALCANFOR <i>et al.</i> ,2017	1ChCl:2EG	3,34	318
		1ChCl:2EG	7,30	338
		1ChCl:2EG	9,20	353
		1ChCl:2U	0,23	296,5
Este trabalho	1ChCl:2U	0,75	318	
	1ChCl:2U	1,23	338	
	1ChCl:2U	1,34	353	

Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.2 Raio de solvatação

Tendo já então o coeficiente de difusão, foi possível determinar o raio de solvatação para as espécies utilizando a equação de Stokes-Einsten (PEREIRA *et al* 2021; BOCKRIS; REDDY, 1998).

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Sendo: k a constante de Boltzmann $\rightarrow k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$

T é a temperatura absoluta (K);

η é a viscosidade dinâmica ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$);

r é o raio de solvatação (m).

A Tabela 7 mostra os raios calculados para cada espécie em diferentes de temperaturas, onde é possível observar que com o aumento da temperatura, há também um aumento do raio. Apenas a espécie Cu^{2+} apresentou um comportamento atípico a temperatura de 80 °C, havendo uma diminuição de 0,09 nm em relação ao raio calculado para 60 °C.

Na literatura, as pesquisas conduzidas por Malaquias e colaboradores (2013) mostraram que o raio de solvatação para o índio também em meio DES (1ChCl:2U) a 60 °C foi próximo ao calculado nesse trabalho, com um valor de de 0,64 nm. Os autores sugerem que esse valor está associado ao elevado número de coordenação do íon In^{3+} , o que resulta em uma interação mais intensa com o meio. Estes também calcularam o raio de solvatação para o Cu^{2+} , entretanto, o valor calculado pelos pesquisadores foi de 0,19 nm, valor relativamente menor em comparação ao representado na Tabela 8.

Tabela 8 – Raio de solvatação para os íons metálicos Cu^{2+} e In^{3+} em meio 1ChCl:2U para diferentes valores de temperatura

Raio de Solvatação (nm)		
Temperatura (°C)	$r_{\text{Cu}^{2+}}$	$r_{\text{In}^{3+}}$
23,5	0,041	0,140
45	0,153	0,257
60	0,395	0,532
80	0,305	0,939

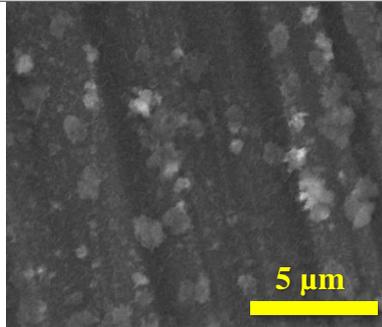
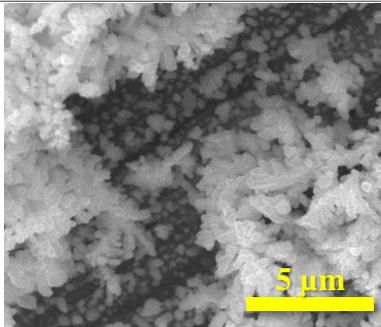
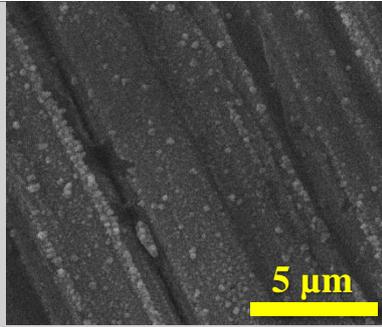
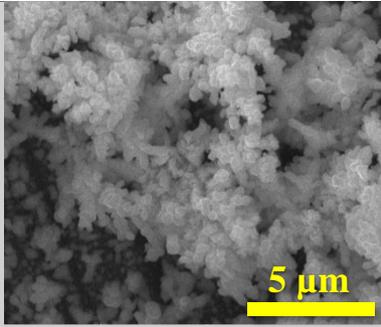
Fonte: elaborado pelo autor.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras destinadas a análise de microscopia eletrônica de varredura foram preparadas de acordo com as condições experimentais aqui já citadas no tópico 4.3. Os registros obtidos, estão representados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Imagens de MEV para revestimentos de Cu-In em multicamada sobre aço carbono

1020

Eletrodepósito	Temperatura (°C)	
	23,5 °C	70 °C
Cu Cu-In Cu Cu-In		
Cu-In Cu Cu-In Cu		

Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando então os resultados mostrados acima, percebe-se que a morfologia desses filmes metálicos sofreu influência não só dos valores de temperatura, mas também da ordenação das camadas estabelecidas. Sendo que é possível observar uma maior concentração dos metais na temperatura mais elevada, além de também, perceber que há uma maior dispersão dos aglomerados no revestimento iniciado com a camada de cobre.

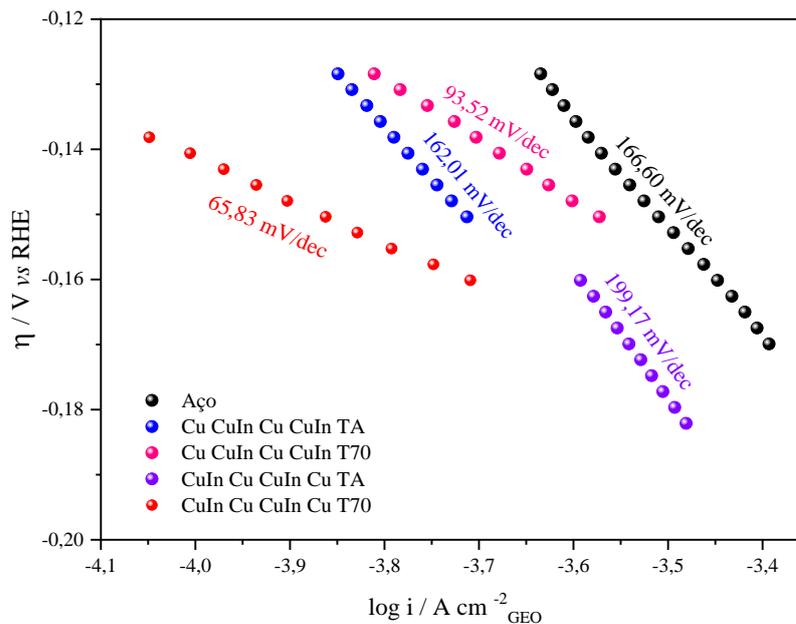
Ademais, percebe-se que a morfologia dos eletrodepósitos é caracterizada por nódulos e bastões. Essa morfologia se mostrou diferente em relação a outros registros disponíveis na literatura. O trabalho de Deferm *et al.* (2019) apresentou imagens de microscopia eletrônica de varredura do índio eletrodepositado sobre molibdênio utilizando o líquido iônico

trihexil(tetradecil)fosfônio, onde estes filmes apresentaram uma morfologia de gotículas esféricas. Já Rahman *et al* (2015) estudaram a eletrodeposição de índio também sobre Mo mas agora em meio 1ChCl:2U, e os registros morfológicos apresentados por eles é caracterizado por grãos poligonais.

4.5 Coeficiente de Tafel

Após as medidas de voltametria linear foi-se realizado um ajuste linear utilizando a equação de Tafel. A partir dos ajustes, foi possível então calcular os valores de inclinação de Tafel para todas as amostras. Os resultados estão representados na Figura 5.

Figura 5 – Inclinações de de Tafel para Cobre-Índio em multicamadas sobre aço carbono 1020 em meio KOH 1 mol L⁻¹



Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 5 percebe-se que os revestimentos se mostraram promissores. Os valores de inclinação de Tafel para os revestimentos obtidos a temperatura de 70 °C se mostraram superiores em relação aos gerados em temperatura ambiente, visto que apresentaram um valor menor de inclinação. O destaque vai para o revestimento que se inicia com uma camada de Cu-In eletrodepositado a 70 °C, com um valor de 65,83 mV dec⁻¹.

A Tabela 10 apresenta os valores para inclinação de Tafel obtidos nesse trabalho assim como alguns outros disponíveis na literatura. Comparando-os, percebe-se que o revestimento de Cu-In em multicamadas é um forte concorrente frente a estes outros.

Tabela 10 - Inclinações de Tafel para diferentes sistemas

Revestimento	i_0 (mA cm ⁻²)	Inclinação de Tafel (mV dec ⁻¹)	Referência
Ni-Mo-Cu	12,6	200	XIA <i>et al.</i> , 2014
NI-Mo	1	170	
Co-Cu Óxidos	-	222	BARAUSKIENÈ <i>et al.</i> , 2022
Cu-ED, CuOx e Cu-ER	-	Cu-ED = 257 Cu-ER = 177	DMITRIEV <i>et al.</i> , 2021
NiMo-NiCu	-	Ni-Mo = 90 Ni-Mo-Cu _{0,06} = 42 Ni-Mo-Cu _{0,12} = 46 Ni-Mo-Cu _{0,20} = 47	SANTOS <i>et al.</i> , 2020
CuNi	-	97	MOJABI; SANJABI, 2023
CoMoCu	-	Co ₆₇ Mo ₃₃ = 83 Co ₆₁ Mo ₃₂ Cu ₇ = 88 Co ₅₆ Mo ₂₁ Cu ₂₃ = 82 Co ₄₆ Mo ₁₈ Cu ₃₇ = 95	SANTOS <i>et al.</i> , 2020
Cu	0,0122	143	AMROUCHE <i>et al.</i> , 2019
NiCuCF	-	42,7	LI <i>et al.</i> , 2020
NiCu	CuNi-1.5 = 0,062 CuNi-3 = 0,151 CuNi-5.4 = 0,098	CuNi-1.5 = 81,6 CuNi-3 = 57,2 CuNi-5.4 = 74,5	GAO <i>et al.</i> , 2016
Cu(0)-CoNi-bOH/NF	-	48	BAI <i>et al.</i> , 2018
Cu/Cu ₂ O foam/Ni	-	50	FARAHBAKHS; SANJABI, 2018
NiCu	-	180	OZTOP <i>et al.</i> , 2018
Ni-Cu@NF GO@Ni-Cu@NF	-	Ni-Cu@NF = 88,5 GO@Ni-Cu@NF = 57	LOFTI <i>et al.</i> , 2019
NiCu	1.7	-	AHN <i>et al.</i> , 2013
Co9S8/Cu2S/CF	-	80,2	ZANG <i>et al.</i> , 2021
NiCu	-	120	NEGEM; NADY, 2017
Cu2S NRs@CoS	-	121	ZHOU <i>et al.</i> , 2018
Cu-In	Cu CuIn Cu CuIn TA = 0,02287 Cu CuIn Cu CuIn T70 = 0,00662 CuIn Cu CuIn Cu TA = 0,04027 CuIn Cu CuIn Cu T70 = 0,00072	Cu CuIn Cu CuIn TA = 162,01 Cu CuIn Cu CuIn T70 = 93,52 CuIn Cu CuIn Cu TA = 119,17 CuIn Cu CuIn Cu T70 = 65,83	Este trabalho.

Fonte: elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

O processo de caracterização do sistema por meio de voltametria cíclica foi obtido com êxito. A partir das figuras, foi possível observar dois picos de redução bem definidos nas regiões de $-0,8$ V e entre $-1,0$ e $-1,1$ V, para a redução das espécies de cobre e índio, respectivamente. A variação de temperatura apresentou influência no sistema, onde o processo na região de $-0,8$ V não é visível a $23,5$ °C. Ademais, também se notou que os voltamogramas a 70 °C apresentaram maiores valores de correntes de pico.

Os registros morfológicos foram obtidos em multicamada tendo então aço carbono 1020 como substrato. Analisando os resultados, foi possível perceber que a morfologia dos revestimentos foi influenciada pela alteração de temperatura e pela ordem de eletrodeposição das camadas das espécies Cu e In. Para as amostras nas diferentes ordenações das multicamadas, observou-se que as obtidas em uma temperatura de 70 °C há uma maior concentração de revestimento. Ambas apresentaram nódulos e bastões em sua morfologia, sendo possível observar uma dispersão não uniforme dessas formas. Entretanto, o registro para a amostra que se inicia com uma camada Cu-In apresentou uma menor dispersão em relação ao filme metálico que se inicia com a camada de cobre.

Em relação as propriedades do eletrólito, nota-se que a temperatura tem um impacto significativo nos valores de viscosidade, fazendo com que conseqüentemente então, haja também alterações no coeficiente de difusão para ambas as soluções contendo as espécies Cu^{2+} e In^{3+} . A relação entre os valores de viscosidade e coeficiente de difusão é inversamente proporcional, de acordo com o aumento da temperatura houve uma diminuição significativa na viscosidade do meio, fazendo com que então houvesse um maior coeficiente de difusão para as espécies. Isso significa que com um maior coeficiente de difusão, mais facilitada será a locomoção dos cátions presentes na solução eletrolítica.

Por meio dos experimentos de voltametria de varredura linear, verificou-se que os revestimentos em multicamadas de cobre-índio se mostraram promissores na ação electrocatalítica na reação de desprendimento de H_2 em meio alcalino. Com valores de inclinação de Tafel na faixa de $199,17$ e $65,83$ mV dec^{-1} , os destaques tanto positivos quanto negativo vão para os revestimentos iniciados com uma camada de Cu-In. A amostra de Cu-In Cu Cu-In Cu, com as camadas eletrodepositadas a $23,5$ °C, apresentou uma inclinação de Tafel superior ao substrato sem revestimento. No entanto, quando a mesma sequência de camadas foi obtida a uma temperatura de 70 °C, a inclinação de Tafel obtida foi a menor, com um valor de $65,83$ mV dec^{-1} , se mostrando a mais eficiente.

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. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.
- 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.
- ABBOTT, A. P. et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, n. 1, p. 70–71, 2003.
- ADACHI, S. et al. **Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors**. 1. ed. Gunma: John Wiley & Sons, 2009.
- AHN, Sang Hyun et al. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 31, p. 13493-13501, 2013.
- 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.
- AMROUCHE, A. et al. Electrochemical performance of catalyst couples M/stainless steel 430 (M: Ni, Co, and Cu) for the hydrogen production in KOH electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, p. 2961-2968, 2019.
- BAI, Jingjing et al. Copper (0) doping makes cobalt-nickel hydroxide a high-efficiency catalyst for hydrogen evolution reaction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 13, p. H866, 2018.
- BARAUSKIENĖ, Ieva et al. Óxidos de Cobre-Cobalto em Substrato FTO para Aplicações Eletrocatalíticas e Pseudocapacitivas. *Eletrocatalise*, v. 13, n. 3, pág. 317-327, 2022. See More
- 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.

- BERTOLO, Ademar José et al. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS: PANORAMA DE PRODUÇÃO E CONSUMO NO BRASIL. **Gestão e Desenvolvimento em Revista**, v. 9, n. 1, p. 102-123.
- BEZERRA-NETO, João 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**, v. 20, n. 14, p. 9321-9327, 2018.
- BOCKRIS, John O.'M.; REDDY, Amulya KN. **Modern Electrochemistry**, 2nd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, New York, 1998.
- DA COSTA SOUTO, Hugo José; NOGUEIRA, Teresa Alexandra Ferreira Mourão Pinto. O Hidrogénio Como Vetor Energético do Futuro. **Neutro à Terra**, n. 28, p. 47-53, 2021.
- DE LARA, Daniela Mueller; RICHTER, Marc François. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. **Novos Cadernos NAEA**, v. 26, n. 1, 2023.
- DE OLIVEIRA, Rafael Cajano; JUNGER, Alex Paubel. Utilização de combustíveis fósseis no Brasil e suas consequências ambientais. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e466997537-e466997537, 2020.
- DEFERM, Clio et al. Electrodeposition of indium from the ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium chloride. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1517-1530, 2019.
- DELGADO, Fernanda; DA COSTA, Agnes M. Os caminhos do país na construção da economia global do hidrogênio. **Revista Conjuntura Econômica**, v. 75, n. 03, p. 38-42, 2021.
- DMITRIEV, D. S.; MARTINSON, K. D.; POPKOV, V. I. Electrochemical template synthesis of copper hollow microtubes with dendritic surface and advanced HER performance. **Materials Letters**, v. 305, p. 130808, 2021.
- FARAHBAKHS, Nastaran; SANJABI, Sohrab. Activated Cu/Cu₂O foam with Ni nanoparticles for electrocatalytic activity enhancement of hydrogen evolution reaction (HER) in acidic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 211-225, 2019.
- GAO, M. Y. et al. Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 609-616, 2016.
- HUANG, Qiang et al. Electrodeposition of indium on copper for CIS and CIGS solar cell applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 2, p. D57, 2010.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). 2021. Disponível em <<https://www.iea.org/>>.
- IRENA (2019). **Hydrogen: a renewable energy perspective**. Report prepared for the 2nd Hydrogen Energy Ministerial Meeting in Tokyo, Japan.

- ISHII, Kenta; AMAGASU, Ryosuke; NOMURA, Ichirou. Investigation of the n-side structures of II-VI compound semiconductor optical devices on InP substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 512, p. 96-99, 2019.
- KALAMARAS, Christos M.; EFSTATHIOU, Angelos M. Hydrogen production technologies: current state and future developments. In: **Conference papers in science**. Hindawi, 2013.
- KATO, Takuya et al. Record efficiency for thin-film polycrystalline solar cells up to 22.9% achieved by Cs-treated Cu (In, Ga)(Se, S) 2. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 1, p. 325-330, 2018.
- LI, Shifeng; LI, Mingxia; NI, Yonghong. Grass-like Ni/Cu nanosheet arrays grown on copper foam as efficient and non-precious catalyst for hydrogen evolution reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118392, 2020.
- LIU, Yuming et al. Ion emission properties of indium nanowires grown on anodic aluminum oxide template. **Vacuum**, v. 131, p. 209-212, 2016.
- 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.
- LOTFI, N. et al. Electrodeposition of cedar leaf-like graphene Oxide@ Ni–Cu@ Ni foam electrode as a highly efficient and ultra-stable catalyst for hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 326, p. 134949, 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) Se 2 Thin Film Solar Cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 151, p. 150–156, Nov. 2015.
- MIROV, Sergey et al. Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors. **Journal of Luminescence**, v. 133, p. 268-275, 2013.
- MOJABI, S.; SANJABI, S. Facile electrodeposition of feather-like Cu–Ni foam as an affordable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Bulletin of Materials Science**, v. 46, n. 1, p. 9, 2023.

- NEGEM, Mosaad; NADY, H. Electroplated Ni-Cu nanocrystalline alloys and their electrocatalytic activity for hydrogen generation using alkaline solutions. **international journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 47, p. 28386-28396, 2017.
- OJO, A. A.; DHARMADASA, I. M. Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics: A Review. *Coatings*, Basel, v. 8, p. 262, 2018.
- OLIVEIRA, Marcos Gabriel Nunes de; CRUZ, Maria Angelica Leite; FERREIRA, Thalissa. Impactos causados pelo uso dos combustíveis fósseis e o uso do biocombustível como solução viável. 2021.
- ÖZTOP, Ömercan; AĞAOĞLU, Gökçe Hapçı; ORHAN, Gökhan. Electrochemical deposition and characterization of Ni and NiCu coatings for hydrogen evolution reaction. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 55, p. 410-417, 2019.
- PAIVA, Alexandre et al. Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063-1071, 2014.
- PEREIRA, Juliermes C. et al. Effects of electrodeposition parameters on corrosion resistance of ZnSn coatings on carbon steel obtained from eutectic mixture based on choline chloride and ethylene glycol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, p. 161159, 2021.
- RAHMAN, M. F. et al. Electrodeposition of indium phosphide from an ionic liquid for photovoltaics. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 17, n. 5-6, p. 568-572, 2015.
- REGULACIO, Michelle D.; HAN, Ming-Yong. Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ semiconductor nanostructures for photocatalytic applications. **Accounts of chemical research**, v. 49, n. 3, p. 511-519, 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**, v. 56, n. 19, p. 6628-6637, 2011.
- SANTOS, Hugo Leandro Sousa et al. Effect of copper addition on cobalt-molybdenum electrodeposited coatings for the hydrogen evolution reaction in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 33586-33597, 2020.
- SANTOS, Hugo LS et al. NiMo–NiCu inexpensive composite with high activity for hydrogen evolution reaction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 12, n. 15, p. 17492-17501, 2020.
- SANTOS, V.; OHARA, A. Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde: Heinrich Böll Stiftung. Rio de Janeiro, RJ – Brasil, 2020.

- 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.
- SHAHROUDI, Ali; ESFANDIARI, Mahsa; HABIBZADEH, Sajjad. Nickel sulfide and phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: challenges and future perspectives. *RSC advances*, v. 12, n. 45, p. 29440-29468, 2022.
- SHIVAGAN, D. D. et al. Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 15, p. 5899-5903, 2007.
- SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications. **Chemical reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.
- UNVEROGLU, Begum; ZANGARI, Giovanni. Formation of p-type CuInS₂ absorber layers via sulfurization of co-electrodeposited Cu–In precursors. **RSC advances**, v. 5, n. 99, p. 81642-81649, 2015.
- VALDERRAMA, R. C. et al. Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu (In, Ga) Se₂ thin films. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 10, p. 3714-3721, 2008.
- WAGLE, Durgesh V.; ZHAO, Hua; BAKER, Gary A. Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials. **Accounts of chemical research**, v. 47, n. 8, p. 2299-2308, 2014.
- WANG, M; WANG, Z.; GONG, X.; GUO, Z. The intensification Technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 29, p. 573-588, 2014, ISSN 1364-0321.
- XIA, Ming et al. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni–Mo–Cu alloy coating electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4794-4802, 2014.
- YUAN, Jiongliang et al. Fabrication of CuInS₂ thin film by electrodeposition of Cu–In alloy. **Vacuum**, v. 99, p. 196-203, 2014.
- ZANG, Zehao et al. Co₉S₈ nanosheet coupled Cu₂S nanorod heterostructure as efficient catalyst for overall water splitting. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 8, p. 9865-9874, 2021.
- ZHANG, Qinghua et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108-7146, 2012.