



## Influência dos Ligantes nos Complexos de Cu(II) na Eletrodeposição Oscilatória de Cu/Cu<sub>2</sub>O

### Influence of the Ligands in Cu(II) Complexes on the Oscillatory Electrodeposition of Cu/Cu<sub>2</sub>O

<sup>a</sup>Maria R. Pinto, <sup>a</sup>Guilherme B. Pereira, <sup>a,b</sup>Adriana C. Queiroz, <sup>a,b</sup>Raphael Nagao.

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

<sup>b</sup>Centro de Inovação em Novas Energias, Universidade Estadual de Campinas

Trabalho publicado na *Journal of Physical Chemistry C*; doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02959

A auto-organização em condições distantes do equilíbrio pode ser empregada como um método promissor para a síntese de materiais com estruturas mais complexas.<sup>1-5</sup> Dentre os possíveis fenômenos de auto-organização observados em sistemas eletroquímicos, temos as oscilações, que podem levar a formação de padrões espaço-temporais, permitindo assim a criação de estruturas a partir de processos do tipo *bottom-up*.<sup>6</sup> A eletrodeposição de cobre em meio alcalino sob controle de corrente constante pode levar a emergências de oscilações de potencial ao longo do tempo, que conduz à formação de camadas alternadas compostas de Cu e de um composto de Cu/Cu<sub>2</sub>O. Esse fenômeno foi constatado pela primeira vez por Switzer e colaboradores,<sup>7</sup> onde foi verificado que a espessura e a composição das camadas podem ser moduladas controlando-se o período e a amplitude das oscilações de potencial, respectivamente.

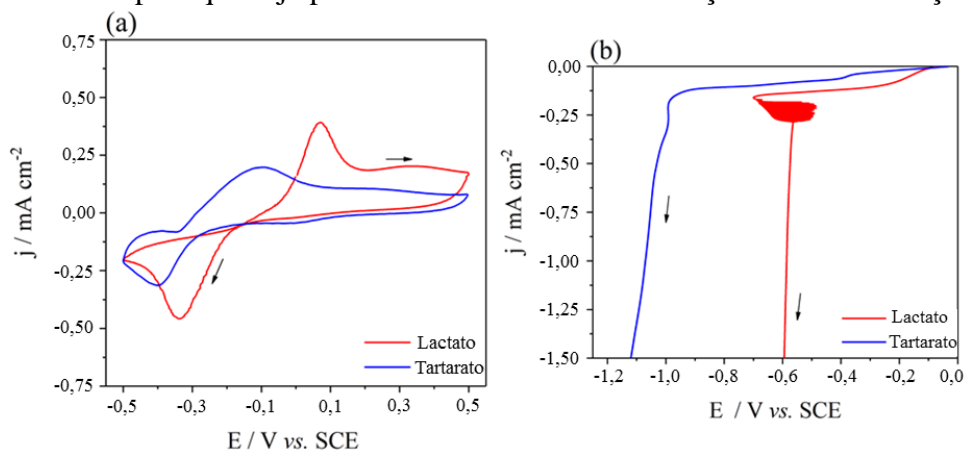
Inicialmente as oscilações de potencial no sistema Cu/Cu<sub>2</sub>O foram observadas em meio alcalino utilizando-se o ligante orgânico lactato,<sup>7,8</sup> um  $\alpha$ -hidroxicarboxilato, para prevenir a precipitação dos íons de cobre como hidróxidos. Posteriormente, oscilações neste sistema também foram reportadas utilizando-se o ligante tartarato<sup>9,10</sup> e até mesmo citrato,<sup>11</sup> ambos ligantes da mesma classe do lactato e utilizados para o mesmo propósito. Também consta recentemente na literatura sistemas de Cu/Cu<sub>2</sub>O utilizando-se outras classes de ligantes que oscilam em condições ácidas.<sup>12</sup>

Em nosso trabalho, constatamos que a natureza química dos ligantes  $\alpha$ -hidroxicarboxilato tem papel fundamental no mecanismo da reação oscilatória, tema ainda pouco discutido dentre os estudos que abordam a síntese eletroquímica das nanocamadas de Cu/Cu<sub>2</sub>O com diferentes ligantes.<sup>9,10</sup> Dessa forma, apresentamos neste estudo os resultados referentes ao efeito destes ligantes orgânicos na eletrodeposição de Cu/Cu<sub>2</sub>O sob controle galvanostático, mapeando as diferenças no período e na amplitude das oscilações em diferentes condições experimentais.

A Figura 1(a) apresenta as voltametrias cíclicas na velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup> e na faixa de potencial de -0,50 a 0,50 V (*vs.* SCE) dos sistemas contendo cobre e lactato (linha vermelha) e cobre e tartarato (linha azul) com concentração de CuSO<sub>4</sub> de 0,5 mol L<sup>-1</sup> e concentração do ligante (lactato ou tartarato) de 2,5 mol L<sup>-1</sup> e pH 10,5. Em torno de -0,20 V observamos o início do intervalo de potenciais em que ocorrem os processos atribuídos à redução do Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> para o sistema Cu(II)-Lactato, e por volta de -0,30 V para o Cu(II)-Tartarato. Nos voltamogramas observamos que a corrente de pico catódica para o caso do Cu(II)-Lactato é mais negativa do que para o Cu(II)-Tartarato. Por sua vez, em torno de -0,10 V observamos os processos anódicos do Cu(II)-Lactato e em -0,35 V para o Cu(II)-Tartarato. No que diz respeito aos picos anódicos, vemos que no caso do sistema Cu(II)-Lactato a corrente é mais positiva que no caso do Cu(II)-Tartarato. A formação de hidróxidos e óxidos de cobre, como Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub> e CuO podem representar a corrente oxidativa nesse sistema.<sup>13</sup>

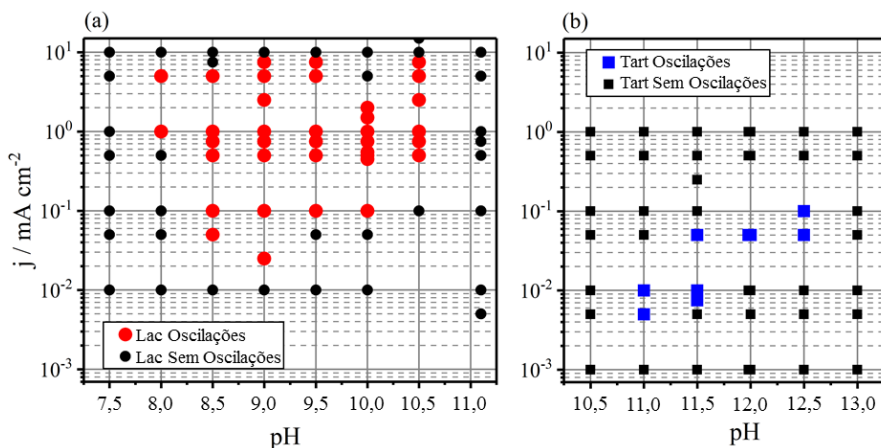
As medidas galvanodinâmicas a 1,91  $\mu$ A s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> para ambos os sistemas, lactato e tartarato, utilizando-se as mesmas soluções eletrolíticas da Figura (a) estão exibidas na Figura 1(b). Observamos que, conforme aplicamos correntes mais negativas, o potencial segue uma queda acentuada na direção de potenciais mais negativos do que -0,70 V e -1,0 V para o sistema contendo lactato e tartarato, respectivamente. Nessas condições, são observadas oscilações de potencial no

intervalo de correntes de  $-0,15$  e  $-0,30 \text{ mA cm}^{-2}$  para o sistema contendo lactato, mas não para o sistema contendo tartarato. Isto pode ser explicado em termos do elevado período e tempo de indução das oscilações no sistema Cu(II)-Tartarato em relação ao sistema contendo lactato, onde a velocidade de varredura empregada na obtenção das curvas galvanodinâmicas não é suficientemente baixa para que seja possível observarmos as oscilações nessas condições.



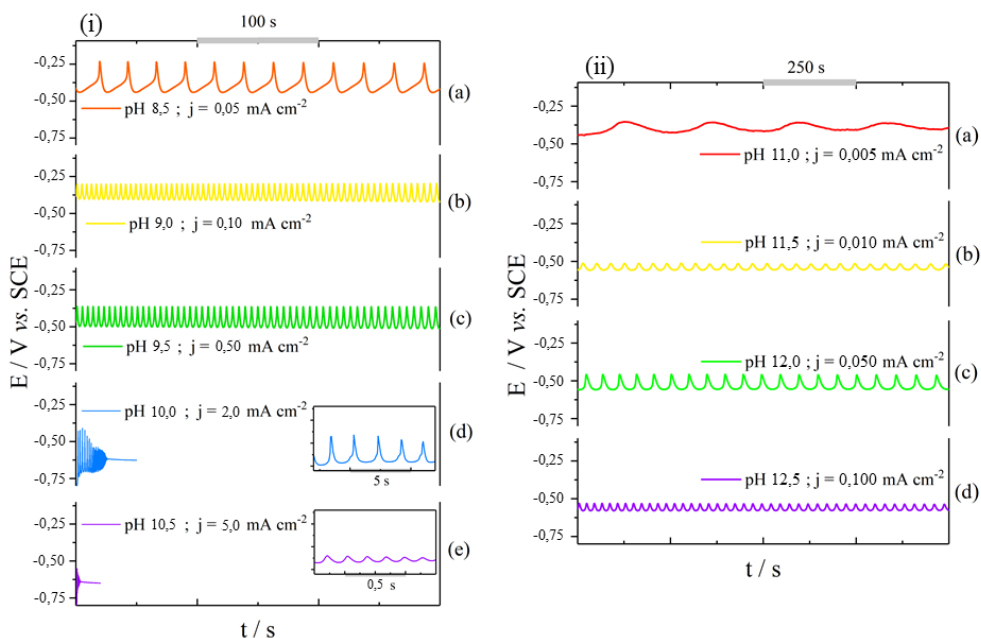
**Figura 1** - (a) Voltametrias cíclicas a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  na janela de potencial de  $-0,50$  a  $0,50 \text{ V}$  (vs. SCE) e (b) Curvas galvanodinâmicas a  $1,91 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  de zero a  $-1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  para os sistemas Cu(II)-Lactato (linha vermelha) e Cu(II)-Tartarato (linha azul).  $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{ligante}] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 10,5$ .

Na Figura 2 apresentamos os resultados obtidos na avaliação do domínio de oscilação para o sistema contendo lactato (Figura 2a) e tartarato (Figura 2b). Os pontos em vermelho (Cu(II)-Lactato) e azul (Cu(II)-Tartarato) representam as condições experimentais em que oscilações são observadas. Os pontos em preto representam os domínios onde não são observadas oscilações em um intervalo estabelecido de 2000s. Como é possível observar, os dois sistemas apresentam grandes diferenças no que se diz respeito ao domínio em que as oscilações de potencial são identificadas: o sistema Cu(II)-Lactato oscila em baixos valores de pH e em altas densidades de corrente ( $8,0$  a  $10,5$  e  $0,05$  a  $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente), enquanto que o sistema Cu(II)-Tartarato oscila em valores de pH mais alcalinos e baixas densidades de corrente ( $11,0$  a  $12,5$  e  $0,005$  a  $0,100 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente). Essas diferenças podem ser explicadas através da supressão do domínio de Hopf, em que ocorre o encolhimento do intervalo de correntes em que as oscilações são observadas. Nascimento e colaboradores<sup>14</sup> discutem em seu trabalho que a supressão do domínio está relacionada com o envenenamento do eletrodo devido à adsorção de espécies em solução. Esta inibição da área superficial ativa seria mais pronunciada para o sistema Cu(II)-Tartarato, diminuindo o número de condições experimentais em que podemos constatar as oscilações.



**Figura 2** - Diagrama de densidade de corrente/pH apresentando os domínios de oscilação no sistema (a) Cu(II)-Lactato e (b) Cu(II)-Tartarato.  $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{ligante}] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$  para ambas soluções.

A Figura 3 apresenta fragmentos das séries temporais das oscilações de potencial observadas em diversas condições experimentais com diferentes valores de pH e densidade de corrente para o sistema contendo lactato (i) e tartarato (ii). As oscilações podem ser de longa duração (horas), ou de apenas alguns segundos (Fragmentos (i)-d e (i)-(e)), podem possuir alta amplitude, da ordem de 0,20 V ((i)-(a) e (ii)-(a)), ou baixa amplitude, de cerca de 0,05 V ((ii)-(e)). Observa-se também variações expressivas no período das oscilações, variando de algumas centenas de segundos ((ii)-(a)) a milissegundos ((i)-(e)).



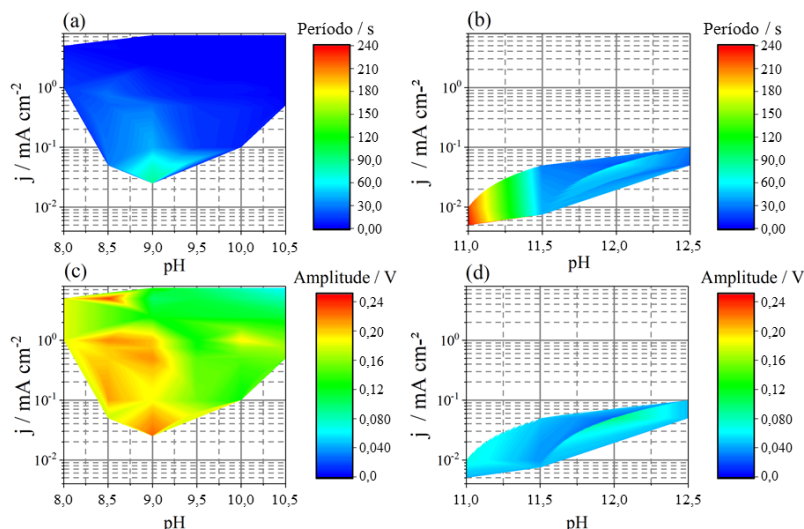
**Figura 3** - Fragmentos das oscilações de potencial extraídos das curvas temporais galvanostáticas para o sistema contendo Cu(II)-Lactato (i) e Cu(II)-Tartarato (ii), os valores de pH e densidade de corrente utilizados em cada experimento destacados em cada legenda.  $[CuSO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[ligante] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Nos fragmentos (i)-(c) e (ii)-(c) da Figura 3 é possível se constatar a existência de uma dependência não-linear, no qual o aumento do pH e da densidade de corrente aplicada nem sempre promove a diminuição do período de oscilação de uma maneira proporcional. Isto pode ser atribuído a efeitos sinérgicos entre os parâmetros, que podem levar a respostas de frequência/amplitude diferente das esperadas, ao se avaliar a tendência em uma faixa mais ampla de condições experimentais. Conforme demonstrado recentemente em um trabalho publicado pelo grupo, onde a frequência da eletrodeposição oscilatória de Cu/Cu<sub>2</sub>O em solução contendo lactato foi estudada a partir de análise estatística multivariada, constatou-se uma dependência quadrática entre os parâmetros de pH e densidade de corrente.<sup>15</sup>

A Figura 4 exibe uma compilação dos valores de período (Figuras 4a, b) e amplitude (Figuras 4c, d) das oscilações, calculados a partir das séries temporais para o sistema contendo lactato (Figuras 4a, c) e tartarato (Figuras 4b, d). De maneira geral, o sistema Cu(II)-Lactato possui períodos de oscilação menores, variando de 0 a 60 s (Figura 4a), em comparação ao sistema Cu(II)-Tartarato, com períodos que variam de 30 a 200 s (Figura 4b). Ambos os sistemas apresentam tendência de diminuição do período de oscilação a medida que soluções mais alcalinas e maiores densidades de corrente são empregadas, onde uma variação mais expressiva ocorre para o sistema contendo tartarato.

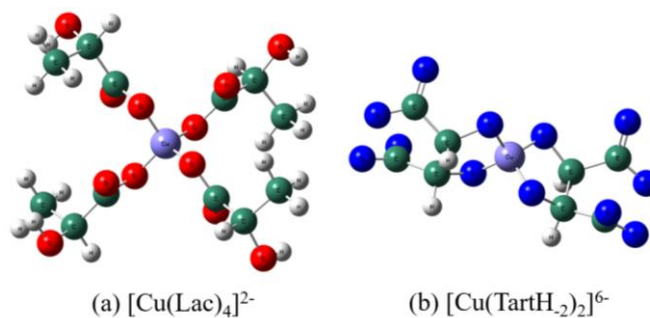
Em relação à amplitude da oscilação, o sistema Cu(II)-Lactato tem seus maiores valores (de 0,12 a 0,24 V, aproximadamente) em um intervalo de pH de aproximadamente 8,3 a 9,3, enquanto que pequenas amplitudes (entre 0,05 e 0,10 V) são observadas em condições extremas de pH e densidade de corrente, na extremidade direita do diagrama (Figura 4c). Já no caso do sistema contendo tartarato, as amplitudes de oscilação são substancialmente inferiores, variando de 0,04 a

0,10 V (Figura 4d). Em ambos os sistemas, as variações no período e na amplitude para um mesmo sistema se devem aos efeitos sinérgicos entre os parâmetros experimentais, levando tanto o período quanto a amplitude a terem uma dependência quadrática do pH e da densidade de corrente, como já citado anteriormente.<sup>15</sup> Conforme estes dois parâmetros experimentais aumentam, ocorre uma diminuição da amplitude e do período até que uma condição de não-oscilação ou de estado estacionário seja alcançada.<sup>16</sup>



**Figura 4** - Diagrama do período (a, b) e amplitude (c, d), para valores distintos de pH e densidade de corrente para o sistema Cu(II)-Lactato (a, c) e Cu(II)-Tartarato (b, d).  $[\text{CuSO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{ligante}] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$  para ambos os sistemas.

As diferenças notáveis relacionadas ao domínio de condições experimentais em que as oscilações são observadas e ao período e amplitude das oscilações entre os sistemas Cu(II)-Lactato e Cu(II)-Tartarato são devido aos diferentes ânions complexantes, lactato ou tartarato, e às espécies formadas através da complexação com íons de Cu(II). Conhecer a estrutura destes dois complexos citados (Figura 5) é de grande relevância para se entender as diferenças no efeito de tamponamento que estes apresentam. Embora suas estruturas cristalinas possam ser obtidas facilmente no estado sólido, em soluções alcalinas com alta força iônica e excesso de ligante, a elucidação da estrutura torna-se complicada. No caso do Cu(II)-Lactato, Achilli e colaboradores<sup>17</sup> mostraram que uma estrutura tetraédrica distorcida com quatro ligantes de lactato monodentados ( $\text{Lac}^-$ ) ligados ao íon central  $\text{Cu}^{2+}$ , como mostrado na Figura 5(a), é a mais favorável em soluções de pH alcalino. Já para o sistema Cu(II)-Tartarato, Hörner e Klüfers<sup>18</sup> observaram que em condições básicas o centro metálico de Cu(II) está em um ambiente de coordenação que assume uma configuração quadrado-planar distorcido, dois quais estão dispostos os grupos alcóxido desprotonados do tartarato ( $\text{TartH}_2^{4-}$ ), formando então o quelato  $[\text{Cu}(\text{TartH}_2)_2]^{6-}$  mostrado na Figura 5(b).



**Figura 5** - Estruturas orgânicas 3D dos complexos (a) Cu(II)-Lactato e (b) Cu(II)-Tartarato. Os átomos de carbono são mostrados em verde, hidrogênio em branco, cobre em roxo e o oxigênio em vermelho para o  $[\text{Cu}(\text{Lac})_4]^{2-}$  e em azul para o  $[\text{Cu}(\text{TartH}_2)_2]^{6-}$ .

Com base nos trabalhos publicados anteriormente, o efeito de tamponamento do complexo metálico presente na solução pode ter um papel importante no mecanismo das oscilações no sistema, onde a capacidade tamponante do complexo contendo tartarato<sup>18</sup> ( $[\text{Cu}(\text{TartH}_2)_2]^{6-}$ ) deve ser muito mais eficaz comparado ao complexo contendo lactato<sup>17</sup> ( $[\text{Cu}(\text{Lac})_4]^{2-}$ ). Esse fato pode estar associado às estruturas dos ligantes: o tartarato, que possui dois grupos carbonila e hidroxila disponíveis para protonação/desprotonação, pode levar a um aumento na capacidade de tamponamento, em comparação ao lactato que possui apenas um grupo carbonila e um grupo hidroxila. Nesse contexto, como o período de oscilação é reduzido quando o pH da solução é aumentado,<sup>9</sup> o maior período de oscilações para o sistema Cu(II)-Tartarato pode estar relacionado à maior capacidade tamponante quando comparado ao sistema Cu(II)-Lactato. No entanto, os mecanismos de oscilação previamente publicados não levam em consideração a possível adsorção dos ligantes e/ou dos respectivos complexos dissolvidos no eletrólito.<sup>9,19</sup>

Embora de fato as oscilações tenham uma dependência substancial dos efeitos de tamponamento, como mostra Leopold *et al.*<sup>19</sup> através de medidas de pH nas imediações do eletrodo, constatamos experimentalmente que a adsorção no eletrodo das espécies em solução não pode ser negligenciada, o que corrobora com as observações de Nascimento *et al.*,<sup>14</sup> do qual o envenenamento do eletrodo causa um efeito de inibição na superfície, alterando consideravelmente o período de osciladores eletroquímicos. Essa consideração é observada em diversos outros sistemas eletroquímicos oscilatórios como, por exemplo, no modelo para a eletrodeposição oscilatória de cobre em meio ácido.<sup>12</sup>

Desse modo, ambos os mecanismos, tamponamento e inibição da superfície ativa, controlam simultaneamente as propriedades dinâmicas das oscilações de potencial. O tipo de ligante e as condições experimentais como pH, densidade de corrente, entre outros, podem ser alteradas para induzir um crescimento autônomo de um material de interesse, dando origem a uma abordagem de síntese do tipo *bottom-up*.<sup>6</sup>

## Referências

- [1] W. L. Noorduin, A. Grinthal, L. Mahadevan and J. Aizenberg, *Science*, 2013, 340, 832–837.
- [2] I. R. Epstein and B. Xu, *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11, 312–319.
- [3] B. A. Grzybowski and W. T. S. Huck, *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11, 585–592.
- [4] L. Cera and C. A. Schalley, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1707029.
- [5] Z. Tan, S. Chen, X. Peng, L. Zhang and C. Gao, *Science*, 2018, 360, 518–521.
- [6] M. R. Pinto, G. B. Pereira, A. C. Queiroz and R. Nagao, *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124, 12559–12568.
- [7] J. A. Switzer, C. Hung, E. W. Bohannon, M. G. Shumsky, T. D. Golden and D. C. Van Aken, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 334–338.
- [8] E. W. Bohannon, L. Huang, F. S. Miller, M. G. Shumsky and J. A. Switzer, *Langmuir*, 1999, 15, 813–818.
- [9] S. Leopold, M. Herranen and J.-O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148, C513–C517.
- [10] S. Leopold, J. C. Arrayet, J. L. Bruneel, M. Herranen, J.-O. Carlsson, F. Argoul and L. Servant, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150, C472–C477.
- [11] J. Eskhult, M. Herranen and L. Nyholm, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 594, 35–49.
- [12] K. Haubner, T. Fischer, H. Brunner, L. Pohlmann and C. Donner, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166, D3110–D3119.
- [13] S. D. Giri and A. Sarkar, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, H252–H259.
- [14] M. A. Nascimento, R. Nagao, M. Eiswirth and H. Varela, *J. Chem. Phys.*, 2014, 141, 234701.
- [15] B. T. Kitagaki, M. R. Pinto, A. C. Queiroz, M. C. Breikreitz, F. Rossi and R. Nagao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 16423–16434.
- [16] J. A. Switzer, C.-J. Hung, L.-Y. Huang, F. S. Miller, Y. Zhou, E. R. Raub, M. G. Shumsky and E. W. Bohannon, *J. Mater. Res.*, 1998, 13, 909–916.
- [17] E. Achilli, A. Vertova, A. Visibile, C. Locatelli, A. Minguzzi, S. Rondinini and P. Ghigna, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 6982–6989.
- [18] T. G. Hörner and P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 2016, 1798–1807.
- [19] S. Leopold, M. Herranen, J.-O. Carlsson and L. Nyholm, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 547, 45–52.