



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA
CENTRO DE ESTUDOS SUPERIORES DE CAXIAS - CESC
DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA E FÍSICA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**



FLÁVIO HENRIQUE DE OLIVEIRA NUNES

**ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL E AVALIAÇÃO NO
DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO PARA REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

CAXIAS-MA

2023

FLÁVIO HENRIQUE DE OLIVEIRA NUNES

**ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL E AVALIAÇÃO NO
DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO PARA REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Matemática e Física da Universidade Estadual do Maranhão - UEMA Campus Caxias, como requisito para obtenção de grau em Licenciatura Plena em Física.

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho.

CAXIAS-MA

2023

N972e Nunes, Flávio Henrique de Oliveira

Eletrodeposição de revestimentos de níquel e avaliação no desempenho eletrocatalítico para reações de evolução de hidrogênio / Flávio Henrique de Oliveira Nunes. __Caxias: Campus Caxias, 2023.

36f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho.

1. Eletrodeposição. 2. Eletrocatalise. 3. Níquel. 4. Solvente eutético.

I. Título.

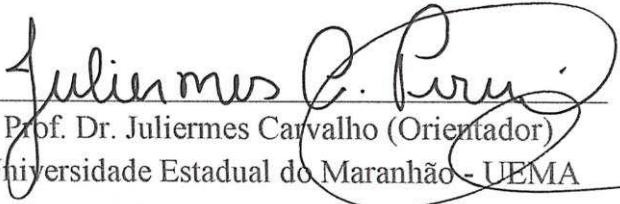
CDU 544.654.2

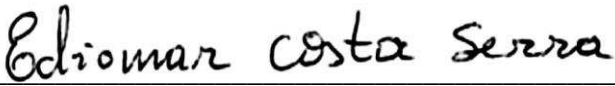
FLÁVIO HENRIQUE DE OLIVEIRA NUNES


**ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL E AVALIAÇÃO NO
DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO PARA REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

Aprovado em: 04 de julho de 2023.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Juliermes Carvalho (Orientador)
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA


Prof. Dr. Ediomar Costa Serra (Membro 1)
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA


Prof. Dr. Antônio de Macedo Filho (Membro 2)
Universidade Estadual do Piauí - UESPI

A Deus,

À minha Família,

Aos Verdadeiros Amigos,

À minha Namorada,

Aos meus Colegas de curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder o privilégio de estar vivo;

Ao meu pai, Francisco das Chagas Brito Nunes, por me conceder todo amor e carinho;

À minha mãe, Irismar de Oliveira, por todo amor que me deu mesmo estando longe;

Ao meu orientador Prof. Dr. Juliermes Carvalho, por toda sua atenção nas orientações e pelos conselhos mais que valiosos;

À minha namorada, Jordana de Sousa Silva, por me conceder todo apoio e amor nos momentos difíceis;

Aos meus companheiros de laboratório Ana Carolina, Cleane Guimarães, Júlio César, Marcos Vinicius, Pedro Henrique e Quezzia Thayonara;

À FAPEMA por fornecer todos os recursos para a obtenção dos aparatos experimentais para a realização da pesquisa;

Ao meu grupo de amigos Júnior, João Pedro e Wesley, intitulado Sacolinha de Pincel por vivenciarmos parcialmente juntos toda essa trajetória acadêmica;

Ao meu grupo de amigos Fabrício, Guilherme, Vinícius e Marcos, intitulados Exatos por todo o aprendizado adquirido ao longo desses anos;

Ao diretor do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA, Prof.: Paulo Afonso Amorim pelos conselhos e pelas oportunidades proporcionadas pelo curso;

A todos os professores do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, pelos valiosos ensinamentos;

A todos os meus colegas de curso que fizeram parte desta trajetória acadêmica.

RESUMO

Em meio à evolução da crise energética mundial e considerando que sua matriz energética é constituída em grande maioria por combustíveis fósseis, que por sua vez são contribuintes para a emissão de CO₂ na atmosfera, viu-se uma necessidade de buscar novas fontes de energias que pudessem substituí-los sem perder sua eficiência. Nesse cenário verificou-se que o hidrogênio tem se apresentado como a melhor alternativa, visto que o hidrogênio combustível é considerado uma fonte de energia limpa e possui uma alta eficiência energética devido a sua eletrólise da água. No entanto, a obtenção limpa do hidrogênio requer um processo eficientemente limitado por conta da Reação de Evolução de Oxigênio (REO), visto que a eletrólise da água é um processo cineticamente lento que possui um grande consumo de energia e necessita de eletrocatalisadores que possam reduzir este consumo. Assim, o presente trabalho tem como objetivo buscar o desenvolvimento destes eletrocatalisadores que sejam eficientes e que possuam um alto custo-benefício. Nesse contexto, serão investigados os estudos da eletrodeposição de Ni sobre Cu através de solvente eutético profundo (DES) baseado em cloreto de colina (ChCl, do inglês *choline chloride*), composto por ChCl e etilenoglicol (EG), na proporção molar 1ChCl:2EG. Desta forma, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), as estruturas cristalográficas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) e polarização linear. Os resultados de VC mostraram que o DES evidenciou uma faixa de trabalho compreendida entre -0,3 V a aproximadamente -0,9V. O aumento da temperatura ocasionou no aumento do sinal de corrente, característico da redução dos íons Ch⁺. Os voltamogramas obtidos para o níquel mostraram que o aumento da temperatura resultou no crescimento da corrente de redução, o que ocasionou em uma cinética de deposição maior para a temperatura de 80 °C. O potencial necessário para a redução do níquel foi diminuído devido ao fornecimento de energia térmica ocasionado pelo aumento da temperatura. Os resultados de MEV mostraram que houve a redução de filmes de Ni com morfologia nodular que crescem à medida que se aumenta a temperatura, os EDS mostraram a presença do elemento químico Ni e os DRX mostraram que a característica física formada pela deposição do Ni em Cu apresenta estrutura cristalina cubica de face centrada. As curvas de polarização mostraram que todos os parâmetros adquiriram o mesmo perfil, porém os revestimentos mais catalíticos foram os Ni80 e Ni60, nesta ordem, classificados como ideais.

Palavras-chave: eletrodeposição; eletrocatalise; Níquel; solvente eutético.

ABSTRACT

In the midst of the evolution of the global energy crisis and considering that its energy matrix is largely composed of fossil fuels, which in turn are contributors to the emission of CO₂ in the atmosphere, the need arose to seek new energy sources that could replace it without lose its efficiency. In this scenario, it was found that hydrogen has been presented as the best alternative, as hydrogen fuel is considered a clean energy source and has high energy efficiency due to water electrolysis. However, obtaining hydrogen in a clean way requires an efficiently limited process due to the Oxygen Evolution Reaction (OER), since the electrolysis of water is a kinetically slow process that consumes a lot of energy and requires electrocatalysts that can reduce this consumption. Thus, the present work aims to seek the development of these electrocatalysts that are efficient and have a high cost-benefit ratio. In this context, studies of electrodeposition of Ni on Cu will be investigated using a deep eutectic solvent (DES) based on choline chloride (ChCl), composed of ChCl and ethylene glycol (EG), in the molar ratio 1ChCl:2EG. Thus, the techniques of cyclic voltammetry (VC), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) were used, the crystallographic structures were analyzed by the X-ray diffraction technique (DRX) and linear polarization. The VC results showed that the DES showed a working range between -0.3V and approximately -0.9V . The increase in temperature caused an increase in the current signal, characteristic of the reduction of Ch⁺ ions. The voltammograms obtained for nickel showed that the increase in temperature resulted in an increase in the reduction current, which led to a higher deposition kinetics for the temperature of 80 °C. The potential required for the reduction of nickel was reduced due to the supply of thermal energy caused by the increase in temperature. The SEM results showed that there was a reduction of Ni films with nodular morphology that grow as the temperature increases, the EDS showed the presence of the chemical element Ni and the XRD showed that the physical characteristic formed by the deposition of Ni in Cu It has a face-centered cubic crystalline structure. The polarization curves showed that all parameters acquired the same profile, but the most catalytic coatings were Ni80 and Ni60, in that order, classified as ideal.

Keywords: electrodeposition; electrocatalysis; Nickel; eutectic solvent.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – Distribuição das fontes de energia na Matriz Energética Mundial..... | 11 |
| FIGURA 2 – Esquema de cores e processos de obtenção do hidrogênio combustível..... | 12 |
| FIGURA 3 – Esquema de uma célula eletrolítica simples para produção de hidrogênio..... | 14 |
| FIGURA 4 – Reações em meio alcalino de eletrólise da água para a HER..... | 16 |
| FIGURA 5 – Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição..... | 18 |
| FIGURA 6 – Esquema de uma célula com três eletrodos seguida de um filme revestido no eletrodo de trabalho (a) e a curva de potencial em função do tempo (b)..... | 20 |
| FIGURA 7 – Rampa de potencial para voltametria cíclica (a); resposta obtida para a leitura de corrente (b)..... | 21 |
| FIGURA 8 – Curvas ilustrativas de polarização para HER em electrocatalisadores diferentes e seus respectivos valores de sobrepotenciais (a) e Classificação dos catalisadores de HER com base no seu valor de sobrepotencial (b)..... | 22 |
| FIGURA 9 – Resumo Gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos..... | 23 |
| FIGURA 10 – Eletrodo de cobre e eletrodo de cobre revestido com Ni eletrodepositado..... | 24 |
| FIGURA 11 – Preparação do DES (a) e eletrólito usado para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni (b)..... | 24 |
| FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos relativo ao substrato de Cobre em meio de 1ChCl:2EG em diferentes temperaturas (a) e do eletrólito contendo íon Ni^{2+} em diferentes temperaturas (b)..... | 27 |
| FIGURA 13 – Transientes de corrente <i>versus</i> tempo da eletrodeposição de revestimentos obtidos nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C e eletrodepositados no potencial de pico E_{pico} observado pelas voltametrias..... | 28 |
| FIGURA 14 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies dos revestimentos Ni40 (a), Ni60 (b) e Ni80 (c); Espectro EDS do revestimento Ni80 (d)..... | 29 |
| FIGURA 15 – Histograma obtido a partir das micrografias eletrônicas: a) 40 °C, b) 60 °C e c) 80 °C..... | 30 |
| FIGURA 16 – Difratoogramas de Raios X típicos obtidos para o substrato de Cobre e para os revestimentos Ni40, Ni60 e Ni80..... | 31 |
| FIGURA 17 – Curvas de Polarização do substrato de Cu (linha preta), revestimentos Ni40 (linha verde), Ni60 (linha azul) e Ni80 (linha vermelha) em solução aquosa de KOH 1 M..... | 32 |

SUMÁRIO

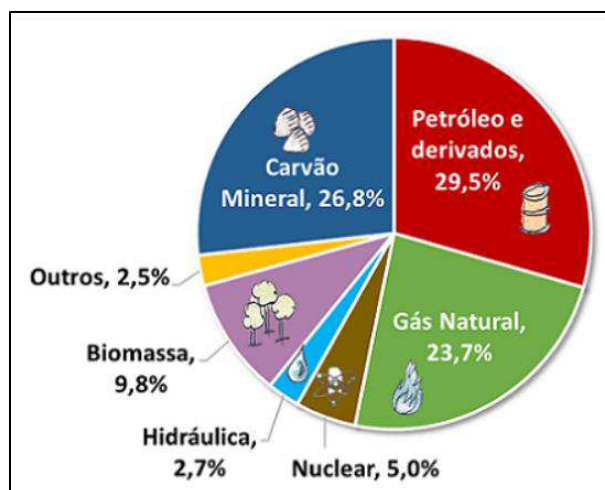
| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 Objetivo Geral | 13 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 13 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 14 |
| 3.1 Eletrólise da água e Reação de desprendimento de hidrogênio | 14 |
| 3.1.1 Eletrolise da Água | 14 |
| 3.1.2 Reação de Desprendimento de Hidrogênio | 15 |
| 3.2 Materiais eletródicos para redução do hidrogênio | 17 |
| 3.3 Obtenção de revestimentos por eletrodeposição | 18 |
| 3.3.1 Eletrodeposição de revestimentos de Níquel..... | 19 |
| 3.4 Técnicas de Caracterização Eletroquímica | 20 |
| 3.4.1 Voltametria Cíclica | 20 |
| 3.4.2 Polarização Linear | 21 |
| 4. METODOLOGIA | 23 |
| 4.1 Preparação dos eletrodos | 23 |
| 4.2 Preparação das Soluções | 24 |
| 4.3 Caracterização Eletroquímica | 25 |
| 4.4 Síntese e Caracterização Morfológica, Química e Física dos revestimentos | 25 |
| 4.5 Testes de Eletrocatalise | 25 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 5.1 Caracterização Eletroquímica | 27 |
| 5.2 Eletrodeposição dos Revestimentos | 28 |
| 5.3 Caracterização Morfológica, Química e Física | 29 |
| 5.4 Testes de Eletrocatalise | 31 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 34 |
| REFERÊNCIAS | 35 |

1. INTRODUÇÃO

A crise energética vem evoluindo rapidamente nas últimas décadas, principalmente devido ao esgotamento da energia tradicional e à poluição atmosférica. Além disso, a matriz energética mundial é constituída, em sua maioria (90%), por combustíveis fósseis como mostra a Figura 1, o que contribui bastante para emissões crescentes de monóxido de carbono (CO) na atmosfera, que por sua vez, é apontado como o principal causador do efeito estufa (Poudyal *et al.*, 2019).

Sendo assim, tem crescido a demanda pela substituição dos combustíveis fósseis por novas fontes de energia mais sustentáveis e renováveis, uma vez que as mudanças climáticas já podem ser percebidas em todo Planeta, principalmente pela elevação da temperatura global e da poluição do ar, o que tem ocasionado vários problemas ambientais como, elevação dos níveis dos mares, secas prolongadas, entre outros.

FIGURA 1 – Distribuição das fontes de energia na Matriz Energética Mundial.



Fonte: POUDYAL, 2019.

Recentemente, várias pesquisas, ações e tecnologias tem mostrado que o hidrogênio verde combustível é considerado uma fonte abundante de energia limpa que pode ser uma alternativa aos combustíveis fósseis (Kalamaras e Efstathiou, 2013). O Hidrogênio (H) é o elemento mais abundante de todo o universo (cerca de 89% de todos os átomos) e o quarto elemento mais abundante no planeta Terra. Já o gás Hidrogênio (H₂), composto pela combinação de dois átomos de H, é considerado o combustível do futuro, ideal para substituir os derivados de petróleo, uma vez que, sua combustão é totalmente limpa, liberando apenas água como subproduto. Além do mais, a razão energia/massa do H₂ é consideravelmente

superior aos combustíveis fósseis, sendo que a combustão de 1 kg do gás Hidrogênio libera cerca de 120 MJ de calor. Já a mesma massa de gasolina libera apenas cerca de 44,5 MJ que é aproximadamente 2,7 vezes menor (Kalamaras e Efstathiou, 2013). Tais características fazem com que o H₂ seja considerado o melhor vetor de energia limpa e renovável disponível atualmente.

A busca por processos e fontes energéticas que possam produzir hidrogênio na sua fórmula molecular (H₂) sem a emissão de CO₂ na atmosfera tem gerado várias propostas que, geralmente são referenciadas através de uma série de cores para facilitar a discussão (Santos e Ohara, 2020.). De acordo com as fontes energéticas e os processos escolhidos, o hidrogênio é caracterizado por uma cor específica. Tais cores são exemplificadas na Figura 2.

FIGURA 2 – Esquema de cores e processos de obtenção do hidrogênio combustível.

| Cor | Hidrogênio CINZA | Hidrogênio AZUL | Hidrogênio TURQUESA | Hidrogênio VERDE |
|----------|--|---|------------------------|------------------------|
| Processo | Reforma de gás natural ou gaseificação | Reforma de gás natural ou gaseificação com captura de carbono | Pirólise | Eletrólise |
| Fonte | Carvão ou metano | Carvão ou metano | Metano | Eletricidade renovável |

Fonte: Santos e Ohara, 2020.

Entre todos os processos de produção do hidrogênio, a classificação verde, obtida via através da eletrólise da água alimentada por fontes de energias renováveis e sem emissão de CO₂ tem se destacado entre as demais, uma vez que sua produção se torna mais eficiente e dominante a longo prazo, visto que o processo de eletrólise da água permite que a energia elétrica proveniente de fontes renováveis proporcione a quebra da molécula de água gerando assim hidrogênio e oxigênio com alta pureza (Santos e Ohara, 2020.).

Diante do exposto, considerando a atual relevância do hidrogênio verde, esta pesquisa pretende contribuir com a Ciência através da investigação de materiais eletródicos a base de Níquel que possam ser utilizados em reatores de baixo custo e alta eficiência eletroquímica. Além disso, esta pesquisa contribui para a cultura da transição energética e a descarbonização ambiental para as gerações futuras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Investigar o comportamento eletrocatalítico de revestimentos de Níquel sintetizados por eletrodeposição, usando solveste eutéctico profundo à base de cloreto de colina e etilenoglicol em diferentes temperaturas.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico das espécies de Ni^{2+} em eletrodos de Cobre imersos em solvente eutéctico profundo nas temperaturas de 40, 60 e 80°C;
- ✓ Sintetizar revestimentos eletrocatalíticos de Ni sobre eletrodo de Cobre através da eletrodeposição a partir de solvente eutéctico profundo;
- ✓ Realizar a caracterização morfológica, química e física dos revestimentos de Ni;
- ✓ Avaliar o comportamento eletrocatalítico dos revestimentos em solução de KOH 1M;
- ✓ Otimizar os parâmetros de eletrodeposição para obtenção de revestimentos com maior atividade eletrocatalítica para reações de evolução do hidrogênio em soluções alcalinas;

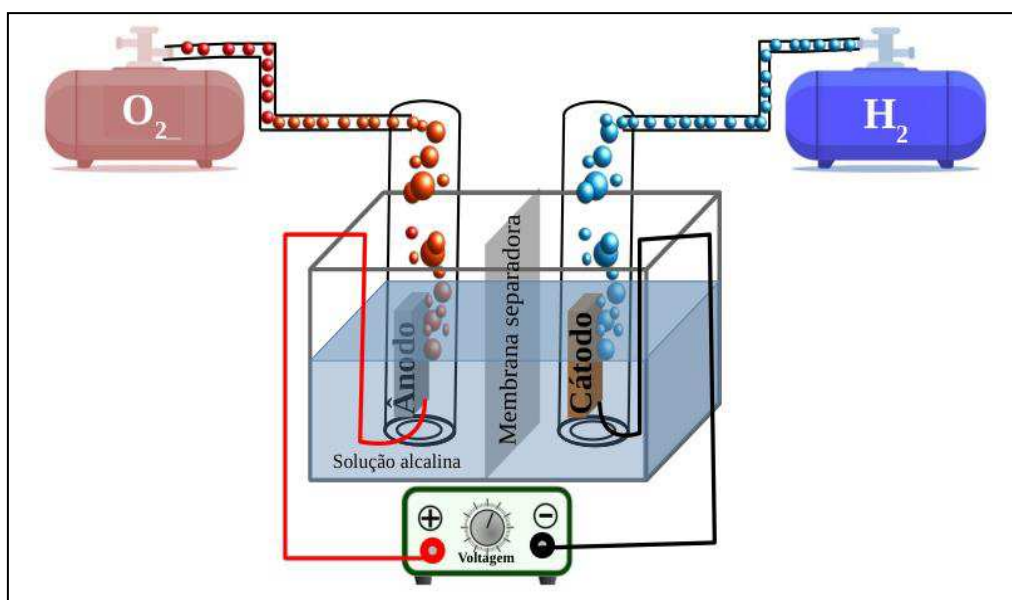
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Eletrólise da Água e Reação de Desprendimento de Hidrogênio

3.1.1 Eletrolise da Água

A divisão eletroquímica da água se tornou uma das abordagens sustentáveis mais promissoras e livres de poluição para a produção de hidrogênio e oxigênio, visto que é capaz de produzir o combustível de forma simples e com alta pureza (Tahir *et al.*, 2017). O processo de eletrólise da água é exemplificado na Figura 3 em que mostra uma célula eletrolítica simples que consiste em um recipiente parcialmente cheio com uma solução alcalina na qual estão submersos dois eletrodos conectados em uma fonte de tensão.

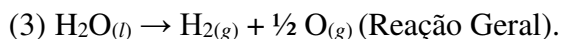
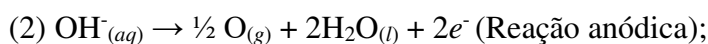
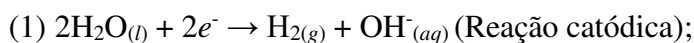
FIGURA 3 – Esquema de uma célula eletrolítica simples para produção de hidrogênio.



Fonte: Oliveira, 2021.

Ao aplicar um potencial elétrico, será gerada uma passagem de corrente elétrica entre os eletrodos que provocará uma dissociação nas moléculas de água em gás hidrogênio no lado do cátodo e em gás oxigênio no lado do ânodo (Holladay *et al.*, 2009). Portanto, a eletrólise da água ocorre por meio de duas semi-reações, a Reação de Desprendimento de Hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction – HER*) no cátodo a partir da redução dos prótons que ganham elétrons formando as moléculas de H_2 e a Reação de Desprendimento de Oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction – OER*) no ânodo onde são migradas as moléculas de OH^- ocorrendo a

oxidação e formando assim das moléculas de O₂. As etapas do processo podem ser vistas através das equações 1 e 2 e resumido pela equação 3 (M. Wang *et al.*, 2014).

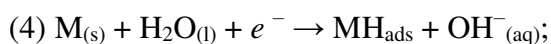


Os processos de eletrólise da água envolvem a aplicação de uma tensão mínima calculada, que na teoria é de $-1,23\text{V}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, no qual esse valor é determinado termodinamicamente a partir da variação de energia livre padrão ΔG° , equivalente a $234,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ à temperatura ambiente de 25°C e a 1 atm (Tahir *et al.*, 2017). Tal valor é o mínimo necessário para que ocorra a quebra das moléculas bem como a transferência de elétrons, todavia na prática é necessária a aplicação de potenciais maiores que o termodinâmico (Zhu *et al.*, 2020). Desta forma, para haver a eletrólise da água na sua forma pura é necessária uma quantidade excessiva de energia na forma de sobrepotencial (η), que corresponde ao valor adicional de tensão aplicada na célula eletroquímica para se obter a energia elétrica suficiente para a produção da taxa de H₂ que se deseja produzir (Theerthagiri *et al.*, 2020).

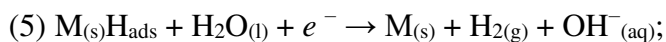
3.1.2 Reação de Desprendimento de Hidrogênio

A Reação de Desprendimento de Hidrogênio é a reação que ocorre no cátodo da solução que é responsável pela produção do gás hidrogênio através da eletrólise da água, sendo uma das reações eletroquímicas mais estudadas da atualidade, devido ao grande potencial de aplicação do gás hidrogênio no setor energético (Yu *et al.*, 2019). A depender do valor do pH da solução eletrolítica, o processo de produção da molécula de gás hidrogênio H₂ ocorre por meio da redução de prótons H⁺, que é o caso dos eletrólitos ácidos. Já em meios alcalinos (básicos) ocorre a redução das moléculas de água (H₂O) para se extrair prótons de H⁺ (Zhao *et al.*, 2018). Os referidos processos podem ocorrer em ambos os eletrólitos obedecendo três etapas. Em soluções alcalinas, essas etapas são descritas abaixo (Yu *et al.*, 2019).

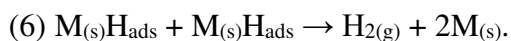
Reação inicial de Volmer, ou etapa de descarga



Reação Heyrovsky ou etapa átomo + íon



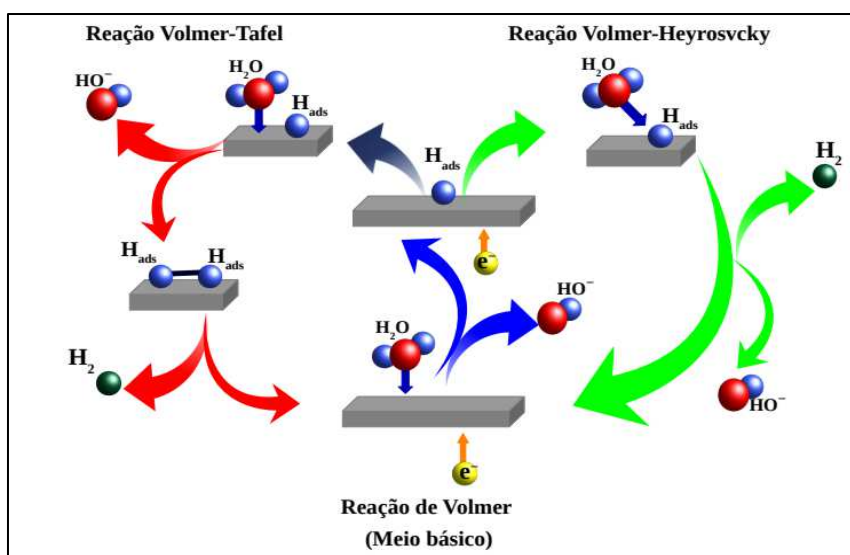
Reação de Tafel ou etapa átomo + átomo



Em que $M_{(s)}$ é o metal sólido, H_{ads} é o Hidrogênio adsorvido durante a primeira etapa, que é nomeada de reação de Volmer (4). O circuito externo fornece elétrons para a molécula de água e conseqüentemente ocorre a adsorção do átomo de Hidrogênio sobre a superfície metálica do eletrocatalisador. A reação de Volmer é então seguida pela combinação de dois átomos de Hidrogênio para a formação da molécula de H_2 (Zhu *et al.*, 2020).

Para que tal combinação ocorra, é necessário compreender de que forma os átomos de Hidrogênio são adsorvidos na superfície dos eletrocatalisadores, que pode ser a partir da dissociação eletroquímica que é conhecida como reação de Heyrovsky (5) ou uma dissociação química que é conhecida por reação de Tafel (6). Portanto, o mecanismo de formação das moléculas de H_2 em soluções alcalinas é descrito pela combinação de duas reações: Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel (Ge *et al.*, 2020). A Figura 4 mostra um esquema gráfico de todas as reações em soluções alcalinas (Yu *et al.*, 2019).

FIGURA 4 – Reações em meio alcalino de eletrólise da água para a HER.



Fonte: Yu *et al.*, 2019.

A Equação de Tafel (equação 7) fornece uma relação linear entre o sobrepotencial aplicado η com a densidade de corrente j medida durante um ensaio de eletrocatalise. Através

desta equação é possível determinar o mecanismo da Reação de Desprendimento de Hidrogênio classificando as etapas em Heyrovsky, Tafel ou Volmer.

$$(7) \eta = a + b \log j.$$

O valor b dado pelo coeficiente angular da reta na equação 7 representa o valor da inclinação de Tafel, na qual fornece o tipo de etapa predominante na REH através dos valores de 30 mV dec^{-1} para a etapa de Heyrovsky, 40 e 120 mV dec^{-1} para as etapas de Tafel e Volmer, respectivamente. O valor a diz respeito ao sobrepotencial necessário para atingir a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (M. Wang *et al.*, 2014).

3.2 Materiais Eletródicos para Redução do Hidrogênio.

A eletrólise da água é um método importante para a produção de hidrogênio em alta pureza e grandes quantidades (Kalamaras e Efstathiou, 2013). No entanto, a eficiência eletroquímica desse método é limitada pela Reação de Evolução de Oxigênio (OER), que é cineticamente lenta e requer um grande sobrepotencial para superar a barreira da energia de ativação, ocasionando assim um maior consumo de energia elétrica (Huynh e Meyer, 2007). Desta forma, materiais eletrocatalisadores de alta eficiência deve ser investigados para reduzir o custo energético do processo de eletrólise da água.

Atualmente, os metais do grupo da platina estão bem estabelecidos como eletrodo catalítico para a reação de separação da água (Pavel *et al.*, 2014). No entanto, estes metais são raros na crosta terrestre e têm altos custos financeiros. Conseqüentemente, materiais que possuam baixo custo aliado a alto desempenho eletrocatalítico para evolução do hidrogênio, são necessários para substituir eletrodos à base de metais do grupo da platina.

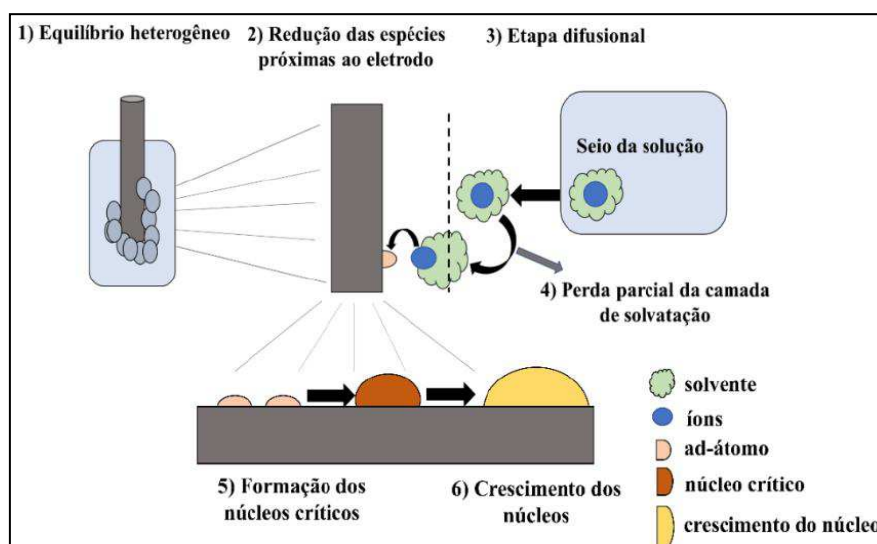
Neste contexto, pesquisas voltadas para o desenvolvimento e aprimoramento de materiais de alto desempenho na presença de soluções alcalinas têm focado principalmente na seleção de eletrodos com alta densidade de corrente de troca e um aumento da área eletroquimicamente ativa. Várias pesquisas mostram que revestimentos à base de Níquel (Ni) que apresentem alta porosidade ou defeitos na estrutura cristalina são materiais catódicos mais adequados para a reação de evolução de hidrogênio (REH) e oxigênio (REO) em solução alcalina, isso devido à sua atividade eletrocatalítica relativamente alta e baixo custo de aquisição.

3.3 Obtenção de revestimentos por eletrodeposição

A eletrodeposição é o ramo da Eletroquímica que se destina à obtenção de revestimentos metálicos sobre um substrato condutor. Esta técnica é usada para a redução eletrolítica de um dado elemento, inicialmente na forma iônica, na superfície de um substrato metálico, como resultado da migração de íons do metal de interesse (sob a ação de uma corrente elétrica), em solução aquosa, com a finalidade de alterar as propriedades superficiais do substrato (Gamburg e Zangari, 2011).

No processo de eletrodeposição, é utilizada uma célula eletrolítica contendo os eletrodos metálicos imersos em um eletrólito, constituído de sais iônicos do metal a ser depositado e este sistema é alimentado por uma fonte externa. A eletrodeposição vem se mostrando um método viável para a produção de materiais eletrocatalíticos devido ao seu fácil manuseio e baixo custo (Walsh *et al.*, 2020). De acordo com Paunovic e Schlesinger, a eletrodeposição de metais e ligas fornece várias propriedades, tais como resistência à corrosão, brilho, dureza, condutividade, propriedades magnéticas e propriedades eletrocatalíticas, agregando assim, um maior valor científico e tecnológico ao substrato (Paunovic e Schlesinger, 2010). As variáveis do processo de eletrodeposição são; a composição química do eletrólito, pH, agitação, temperatura de eletrodeposição e potencial aplicado. A mudança de um destes parâmetros pode alterar a eficiência de deposição, morfologia das camadas e a própria estrutura cristalina (Lowenheim e Senderoff, 1964). O processo de eletrodeposição é dividido em várias etapas, conforme mostrado na Figura 5.

FIGURA 5 – Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.



Fonte: Pires Oliveira, 2020.

A primeira etapa consiste em criar um equilíbrio diferente entre o eletrodo e a solução. Na segunda etapa ocorrerá a redução das espécies colocadas próximos à superfície do eletrodo. A terceira etapa diz respeito à transferência de massa por difusão devido a um gradiente de concentração, que leva à difusão de espécies eletroativas de dentro da solução para a superfície do eletrodo. O transporte de massa também pode ocorrer por convecção e/ou migração. A quarta etapa envolve a perda parcial ou completa de íons perto do eletrodo pela camada de solvatação que ocorre em paralelo com a transferência de carga e formação de átomos adsorvidos, que se chamam ad-átomos. Na quinta etapa, os ad-átomos se difundem pela superfície do eletrodo para locais energeticamente favoráveis, onde se acumulam e formam núcleos críticos. Esses núcleos eventualmente se tornam paralelos ou verticais à superfície e vão formado assim multicamadas.

3.3.1 Eletrodeposição de revestimentos de Níquel.

Geralmente, a eletrodeposição de Ni é realizada em soluções aquosas, entretanto, a estreita faixa de potencial e a baixa estabilidade eletroquímica do meio aquoso podem afetar a qualidade e a aderência destes revestimentos, uma vez que durante a eletrodeposição, a redução do Ni ocorre simultaneamente com a eletrólise da água. Além disso, muitos íons metálicos são instáveis em meio aquoso, o que requer o uso de aditivos orgânicos e inorgânicos, como o cianeto, o que leva à produção de efluentes não ecologicamente corretos (Abbott *et al.*, 2015).

Ao longo das últimas décadas, os Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents - DES) provaram ser uma excelente alternativa às soluções aquosas, pois são de *fácil preparo*, possuem *alta estabilidade térmica*, *grandes janelas eletroquímicas*, são *biodegradáveis*, *não tóxicos* e possuem *alta solubilidade* dos metais (Smith *et al.*, 2014). As misturas eutéticas mais estudadas são baseadas em uma combinação de sais orgânicos, como Cloreto de colina (ChCl) com compostos doadores de ligações de hidrogênio, como Etilenoglicol (EG), Ureia (U) ou Glicerol (GL) (Smith *et al.*, 2014).

Um estudo recente (S. Wang *et al.*, 2018), relatou a eletrodeposição de eletrocatalisadores de Ni nanocristalino obtidos a partir de eletrólitos contendo NiCl₂ dissolvido em Solventes Eutéticos Profundos. Uma alta atividade eletrocatalítica para a HER foi atribuída principalmente à formação da morfologia de agulhas, o que causou o aumento da área de superfície eletroquímica. Os resultados revelaram que a eletrodeposição a partir de sistemas baseados em DES pode ser uma estratégia promissora para a produção de eletrocatalisadores a base de Ni nanoestruturados aplicados a reação de evolução de hidrogênio, embora os autores tenham notado que as propriedades das camadas de Ni obtidas ainda precisam ser aprimoradas.

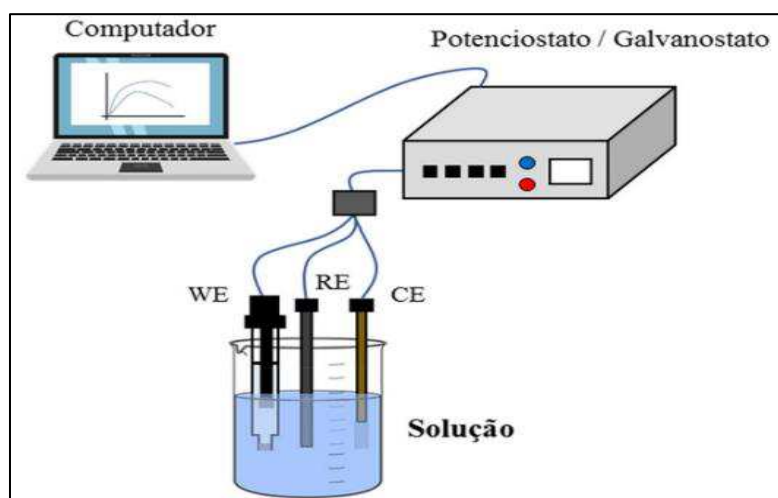
3.4 Técnicas de Caracterização Eletroquímica

3.4.1 Voltametria Cíclica

A Voltametria é um método eletroquímico simples e dinâmico que permite a medida da corrente que percorre um eletrodo como sendo uma função do potencial aplicado sobre o eletrodo. As curvas voltamétricas geradas são utilizadas para obter uma análise quantitativa e qualitativa bem como para determinações das propriedades físico-químicas sobre os sistemas eletroquímicos. Nos experimentos voltamétricos, é fundamental a presença de um instrumento chamado potenciostato, no qual é responsável pela mensuração do potencial através da voltagem aplicada sobre o eletrodo de trabalho (*versus* o potencial do eletrodo de referência). Isso resulta na ocorrência de reações de oxidação e redução de espécies eletroativas da solução, possibilitando a adsorção de espécies de acordo com a reestruturação da dupla camada elétrica. A corrente, observada se torna, portanto, diferente daquela em estado estacionário (Brett & Brett, 1993).

Uma célula típica de três eletrodos adequada para o estudo das voltametrias inclui um eletrodo de referência (RE), um contra eletrodo (CE) e um eletrodo de trabalho (WE) como mostra a Figura 6.

FIGURA 6 – Esquema de uma célula com três eletrodos seguida de um filme revestido no eletrodo de trabalho (a) e a curva de potencial em função do tempo (b).



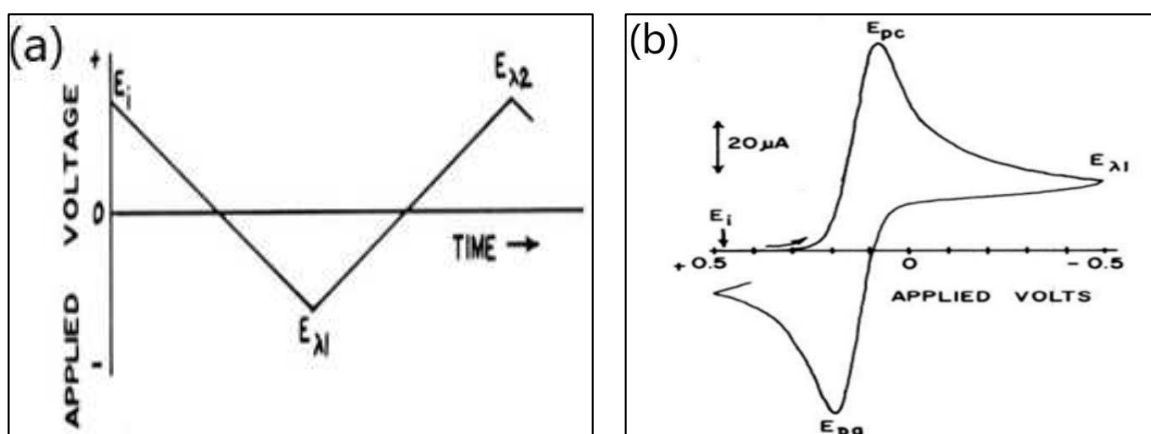
Fonte: Adaptado de Rusling & Suib, 1994.

A técnica da Voltametria Cíclica (CV do inglês *Cyclic Voltametry*) baseia-se no potenciostato ligado aos três eletrodos que controla o potencial do eletrodo de trabalho *vs* o

eletrodo de referência. O potenciostato e o formato dos voltamogramas permitem manusear os eventos no eletrodo de trabalho durante a experiência.

A tensão aplicada ao eletrodo de trabalho é “varrida” linearmente a partir de um valor de potencial inicial E_i até um limite pré-determinado $E_{\lambda 1}$ onde a direção da varredura é invertida (Figura 7a). O potenciostato pode ser programado para interromper a varredura em um potencial específico ou deixar o instrumento circular entre $E_{\lambda 1}$ e outro valor pré-selecionado $E_{\lambda 2}$. Este segundo valor para o potencial pode ou não ser igual ao primeiro. A resposta da corrente é traçada em função do potencial aplicado. Esses aspectos são peças fundamentais para a compreensão de informações sobre os mecanismos de oxidação e redução (Mabbott, 1983).

FIGURA 7 – Rampa de potencial para voltametria cíclica (a); resposta obtida para a leitura de corrente (b).



Fonte: Mabbott, 1983.

A resposta obtida gera um gráfico de corrente em função do potencial aplicado semelhante ao da Figura 7b. Ao analisar o gráfico é possível observar duas regiões inversas: uma em que a corrente obtida é negativa, refere-se aos processos de redução (varredura catódica). E a outra região obtida em que a corrente é positiva, refere-se aos processos de oxidação (varredura anódica) da espécie eletroativa.

3.4.2 Polarização Linear

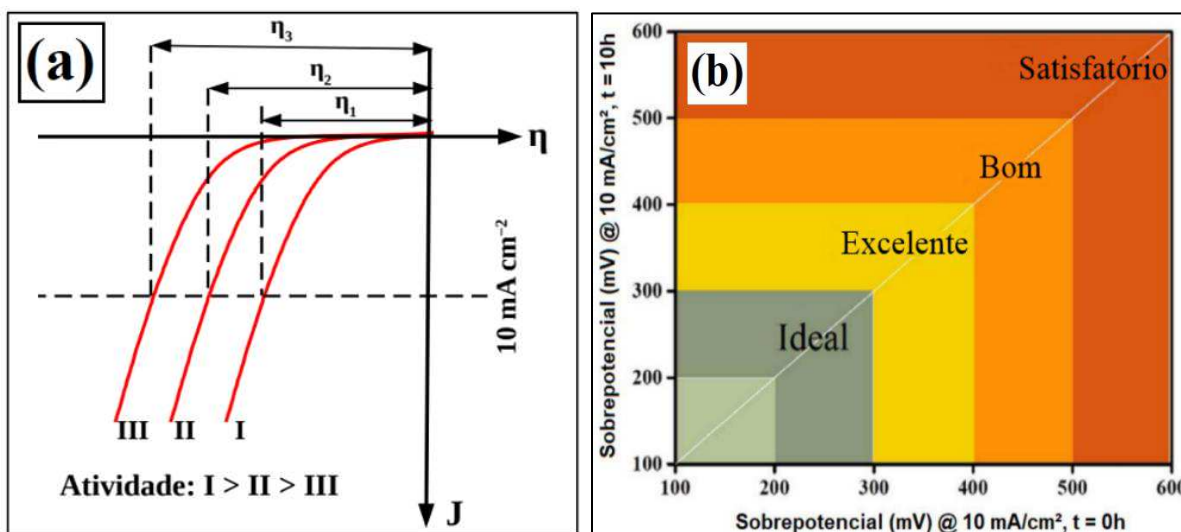
A curva de polarização é uma técnica em que um potencial é aplicado no sentido de deslocar o potencial de equilíbrio (E_{eq}), ou seja, o potencial em que a corrente anódica é igual a corrente catódica. Desta forma, as reações eletroquímicas ocorrerão (Shi e Zhang, 2016), pois as reações de evolução de hidrogênio não ocorrem espontaneamente sobre o potencial de

equilíbrio. A diferença entre o potencial aplicado (E) e o potencial de equilíbrio (E_{eq}) é definido como sobrepotencial (η) (J. Wang *et al.*, 2017), como é mostrado na equação (8),

$$(8) \eta = E - E_{eq}.$$

O sobrepotencial necessário para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} durante no mínimo 10h de operação, é o critério mais amplamente usado para classificar os desempenhos dos eletrocatalisadores (Zhu *et al.*, 2020). Tahir e colaboradores (Tahir *et al.*, 2017) classificam os materiais eletrocatalisadores com base no valor do sobrepotencial para a corrente fixada em 10 mA cm^{-2} na seguinte escala: **ideais** (200 a 300 mV), **excelentes** (300 a 400 mV), **bons** (400 a 500 mV) e **satisfatórios** (além de 500mV), como mostra a Figura 8b. Desta forma, um menor valor de sobrepotencial (η), indica uma maior atividade eletrocatalítica do material.

FIGURA 8 – Curvas ilustrativas de polarização para HER em eletrocatalisadores diferentes e seus respectivos valores de sobrepotenciais (a) e Classificação dos catalisadores de HER com base no seu valor de sobrepotencial (b).

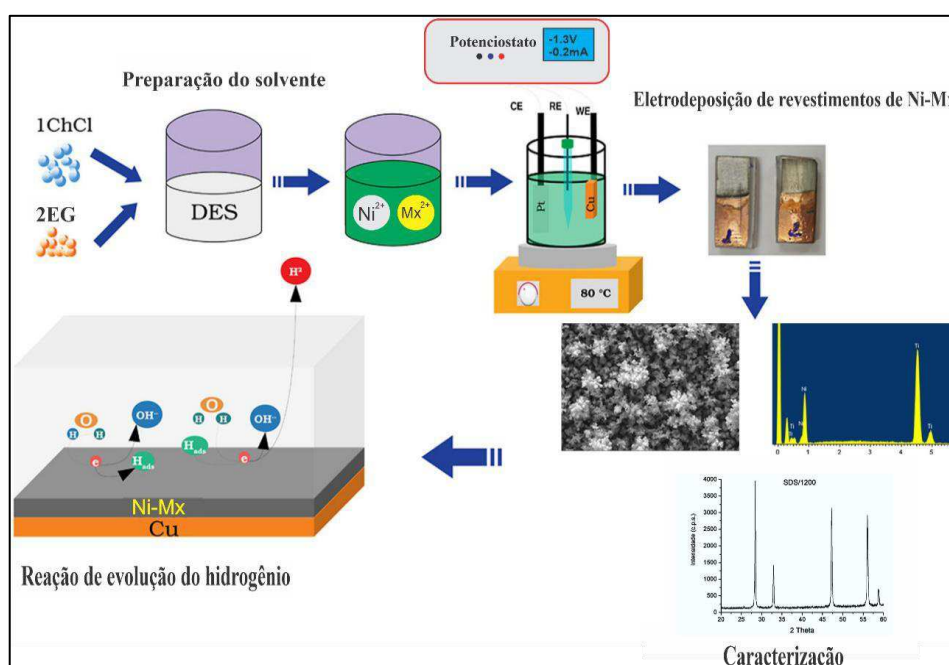


Fontes: Jing Zhu *et al.*, 2020 e Tahir *et al.*, 2017.

4. METODOLOGIA

A Figura 9 mostra as principais etapas de desenvolvimento da pesquisa, mostrando desde a preparação do eletrólito, processo de eletrodeposição, caracterização morfológica (MEV), química (EDS), física (DRX) e os testes de evolução do hidrogênio.

FIGURA 9 – Resumo Gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos.



Fonte: O Próprio Autor, 2023.

4.1 Preparação dos Eletrodos

Inicialmente foram preparados eletrodos de trabalho de cobre cilíndricos isolados com resina acrílica e com área exposta de $0,071 \text{ cm}^2$. Em seguida, cada eletrodo foi tratado com lixas de 200, 300, 400 e 600 mesh. A Figura 10 ilustra dois eletrodos de trabalho: O eletrodo de trabalho da esquerda mostra a superfície de cobre puro antes do processo de eletrodeposição e o eletrodo de trabalho da direita mostra o mesmo com a superfície de cobre revestida com o Níquel após o processo de eletrodeposição. Antes de cada experimento eletroquímico, todos os eletrodos passaram por um tratamento químico composto por um processo de desgorduramento e limpeza em solução de $\text{Na}(\text{OH})$ 1M por 10s e em seguida ativados em solução de HCl 0.1M por 10s e finalmente sendo lavados em água destilada e secos com um jato de ar.

FIGURA 10 – Eletrodo de cobre e eletrodo de cobre revestido com Ni eletrodepositado.

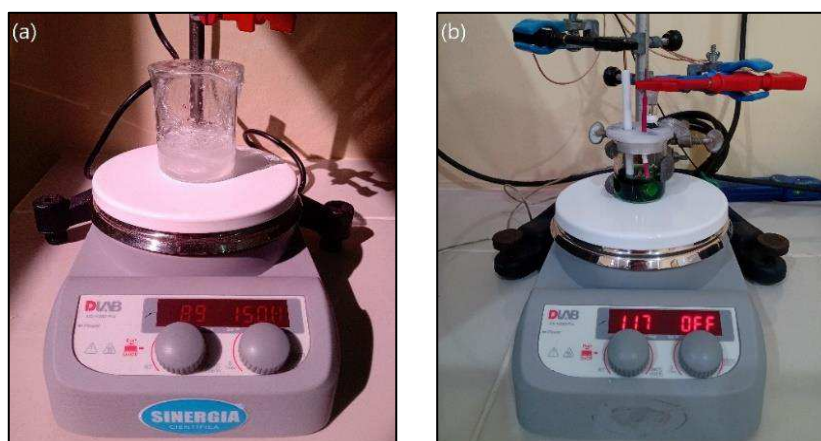


Fonte: O Próprio Autor

4.2 Preparação das Soluções

Os reagentes Cloreto de Colina (ChCl PA) e Etileno Glicol (EG) foram utilizados para preparação do Solvente Eutético Profundo (DES) e o mesmo foi sintetizado conforme metodologia proposta por Abbott e colaboradores (Smith et al., 2014). Desta forma, foi adicionado em um béquer de 20 ml uma mistura dos dois componentes na razão molar de 1 para 2 (1ChCl:2EG), logo em seguida a mistura foi posta em uma chapa aquecedora a 60 °C com agitação magnética até a mistura adquirir uma característica líquida e incolor. Este solvente DES também é muito conhecido por ethaline e seu preparo é ilustrado pela Figura 11a. O eletrólito de eletrodeposição foi preparado adicionando 0,1 mol L⁻¹ de NiCl₂ a solução de ethaline, sendo então levados a cuba ultrassônica para dispersão e solubilização dos sais metálicos até se obter uma mistura com a coloração verde como mostra a Figura 11b.

FIGURA 11 – Preparação do DES (a) e eletrólito usado para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni (b).



Fonte: O Próprio Autor, 2023.

4.3 Caracterização Eletroquímica

Um estudo prévio do comportamento eletroquímico das espécies de (Ni^{2+}) em solução (DES), foram investigadas nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C e foram aplicada a técnica de Voltametria Cíclica obtida com o auxílio de um potenciostato PGSTAT (Metrohm Chemie®). O sistema eletroquímico foi composto por um eletrodo de trabalho de cobre (0,071 cm²), um contra eletrodo de platina (99.5 %) com área de 1cm² e um eletrodo de referência de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ imerso em 1ChCl:2EG, todos montados em uma cela eletroquímica de 20ml. A aquisição de dados foi feita pelo software NOVA versão 2.1 que controlou o potenciostato.

4.4 Síntese e Caracterização Morfológica, Química e Física dos revestimentos.

Os revestimentos foram eletrodepositados sobre eletrodos de cobre (0,72 cm²) aplicando um potencial que foi obtido a partir da voltametria em cada temperatura. Além do mais, uma carga de -2,1 C determinada pela lei de Faraday (equação 9) foi aplicada em todos os experimentos para obtenção de camadas com espessura teórica de 1 µm,

$$(9) Q_{(d)} = \int i dt = \frac{F\rho Ae}{E}.$$

Na Equação 9, $Q_{(d)}$ é a carga aplicada (C) para a eletrodeposição do revestimento, i é a corrente elétrica (A), t é o tempo, ρ é a densidade média da liga, A é a área do eletrodo (cm²), e representa a espessura do depósito e E é o equivalente químico do íon de Ni^{2+} .

As morfologias das camadas obtidas foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo FEI-Quanta 450, a composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV e as estruturas cristalográficas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro modelo PANalytical® com radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=0,1789$ nm). Os dados cristalográficos foram tratados com o software HighScore Plus® versão 3.0.

4.5 Testes de Eletrocatalise

Após a obtenção dos revestimentos de Ni, os eletrodos foram conduzidos aos testes de eletrocatalise utilizando uma célula eletroquímica convencional de vidro de três eletrodos, a temperatura ambiente de 25 °C, o eletrólito utilizado foi uma solução alcalina de $\text{K}(\text{OH})$ 1M. O eletrodo de referência utilizado foi $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$ (1 mol L⁻¹) e como contra eletrodo foi usado

uma placa de Pt (1 cm^2). Os dados cinéticos das reações de evolução de Hidrogênio (HER) foram obtidos através da aplicação da técnica de voltametria linear a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} , a partir das curvas obtidas, foram montados os gráficos de Tafel para análises dos parâmetros cinéticos. Para fins de comparação com a literatura, todos os valores de potenciais são apresentados versus Eletrodo Reversível de Hidrogênio e a conversão do potencial foi feita de acordo com a equação 10.

$$(10) \quad E_{(\text{vs RHE})} = E_{(\text{vs Hg/HgO})} + 0,095 + 0,0591\text{pH},$$

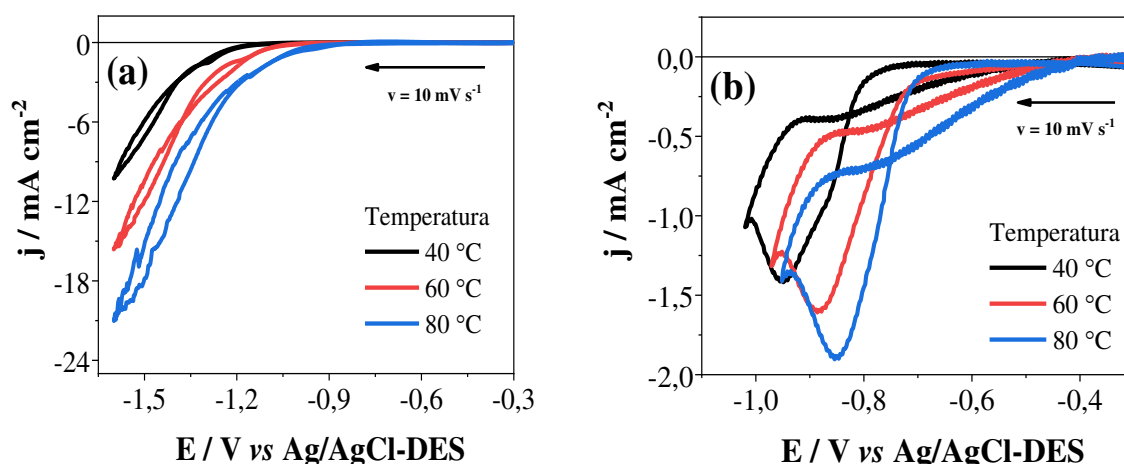
onde $E_{(\text{vs Hg/HgO})}$ é o potencial medido para evolução de hidrogênio nas condições de teste; $E_{(\text{vs RHE})}$ é o potencial obtido em relação ao eletrodo Hg/HgO (1 M KOH).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Eletroquímica

A caracterização inicial, consistiu em investigar quais eram as possíveis reações eletroquímicas entre o Solvente Eutético e a superfície do eletrodo de cobre. Desta forma, foi aplicado a técnica de voltametria cíclica no intervalo de $-0,3$ V a $-1,6$ V a uma velocidade de varredura de 10mV s^{-1} no sistema contendo eletrodos de Cu imersos no solvente contendo 1ChCl:2EG (DES) nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C como ilustra a Figura 12a.

FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos relativo ao substrato de Cobre em meio de 1ChCl:2EG em diferentes temperaturas (a) e do eletrólito contendo íon Ni^{2+} em diferentes temperaturas (b).



Fonte: O Próprio Autor, 2023.

Os resultados mostram uma faixa de potencial entre $-0,3$ V a aproximadamente $-0,9\text{V}$ em que não há sinal de corrente, o que revela que neste intervalo de potencial não há reações eletroquímicas acontecendo. Este intervalo é também chamado de janela eletroquímica ou faixa de trabalho e percebe-se que esta faixa é diminuída com o aumento de temperatura. Além do mais, em todos os voltamogramas, seguindo na direção de potenciais mais negativos, é notado um aumento do sinal de corrente com o aumento da temperatura, que é característico pela redução dos íons colina (Ch^+) do solvente (Abbott, Ballantyne, Harris, Juma, Ryder, et al., 2015).

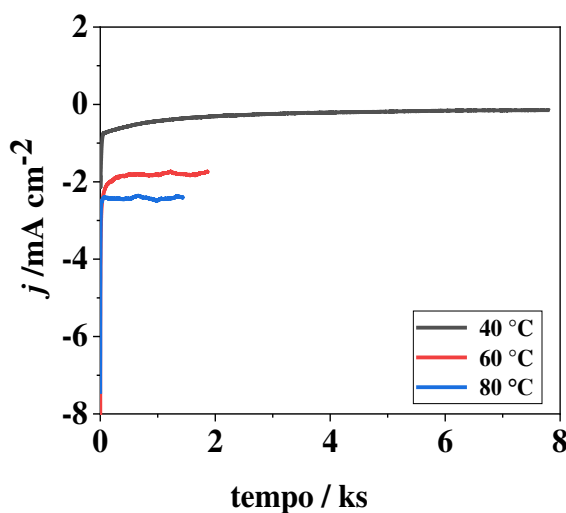
Em seguida, para avaliação do potencial de redução do Ni, foram realizados experimentos voltamétricos com a mistura de 1ChCl:2EG com íons de Ni^{2+} em diferentes temperaturas (40, 60 e 80 °C). Os voltamogramas Figura 12b, mostram na varredura catódica de pico de corrente referente a redução das espécies de Ni^{2+} para Ni com a transferência de dois

elétrons em uma única etapa em cada temperatura, sendo, portanto, de aproximadamente $-0,95$, $-0,88$ e $-0,85$ V para as temperaturas de 40, 60 e 80 °C respectivamente. Este perfil voltamétrico é semelhante ao relatado por Ucerzino (A. Ucerzino, 2017). Os voltamogramas da Figura 12b ainda mostram que a corrente de redução aumenta com o aumento de temperatura, evidenciando que a cinética de deposição é maior em 80 °C. Além do mais, o aumento da temperatura, diminui o potencial necessário para que o processo de redução do níquel comece a se formar no voltamograma, o que confirma que o fornecimento de energia térmica diminui o potencial necessário para que a nucleação e crescimento de Ni ocorra (Huang, 2018).

5.2 Eletrodeposição dos Revestimentos

A Figura 13 representa as curvas Cronoamperométricas dos revestimentos durante todo o processo de eletrodeposição para as três temperaturas. Os dados mostram que o sinal de corrente elétrica aumenta para temperaturas mais altas, o que confirma o aumento da condutividade do banho induzido pela queda da viscosidade e em decorrência disto, o tempo para o recobrimento do eletrodo em temperaturas mais baixas se prolongou se comparado ao tempo de recobrimento em 60 e 80 °C. No entanto, para cada experimento, o controle de carga foi mantido constante em $-2,1$ C conforme determinado pela Lei de Faraday (equação 8).

FIGURA 13 – Transientes de corrente *versus* tempo da eletrodeposição de revestimentos obtidos nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C e eletrodepositados no potencial de pico E_{pico} observado pelas voltametrias.



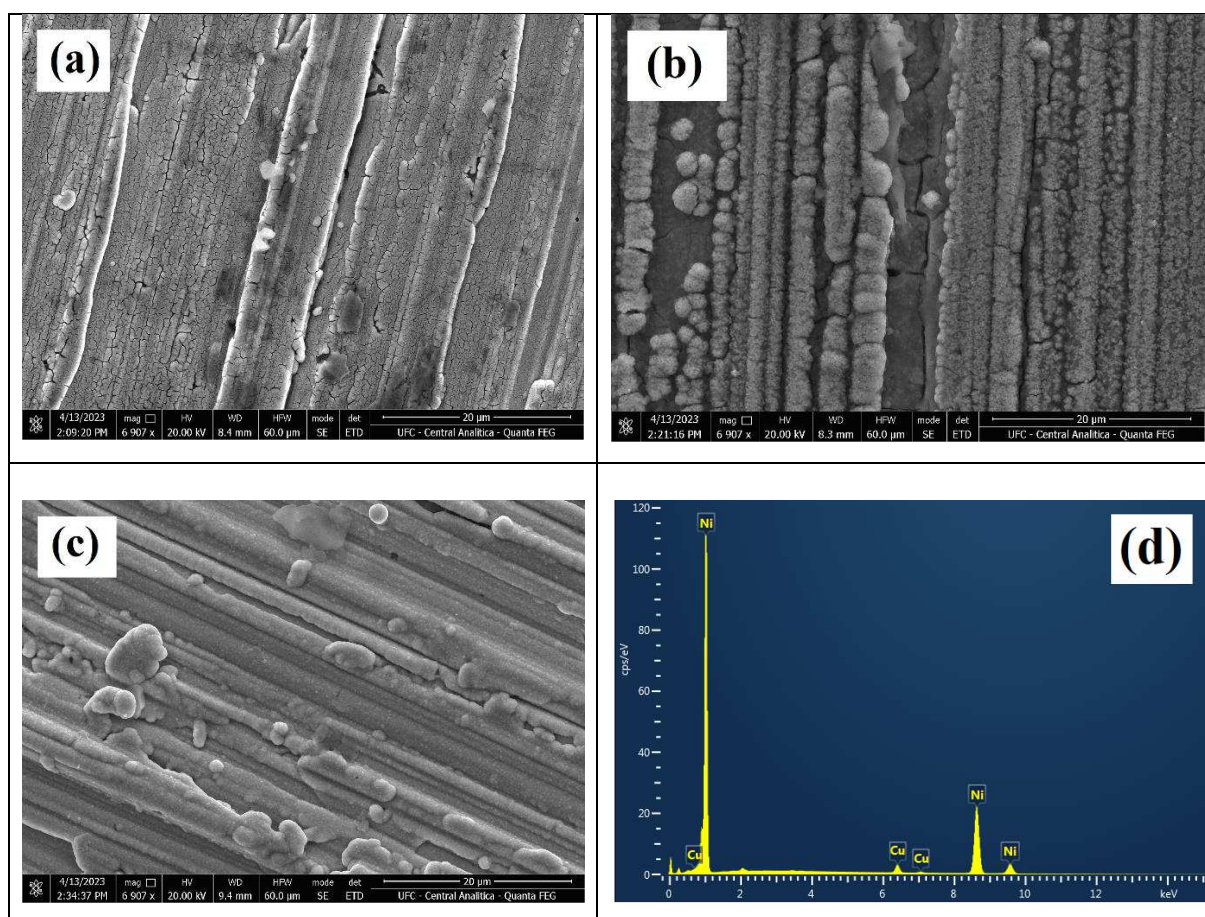
Fonte: O Próprio Autor, 2023.

5.3 Caracterização Morfológica, Química e Física

A Figura 14abc apresenta as micrografias dos depósitos de Ni obtidos no modo potenciostático com uma carga de $-2,1\text{ C}$ a partir do eletrólito $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ com $0,2\text{M}$ de NiCl nas temperaturas de $40, 60$ e $80\text{ }^\circ\text{C}$. As imagens MEV mostram que em todas as temperaturas de eletrodeposição, as camadas exibiram uma morfologia nodular, bem característico dos revestimentos de Níquel caracterizado por outras pesquisas (A. Urcezino *et al.*, 2016).

A análise química elementar obtida via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do revestimento Ni80 é mostrada na Figura 14d, onde é possível observar a presença de picos de alta intensidade relativo ao elemento químico Ni, o que confirma a existência de uma camada de níquel eletrodepositada. Além do mais, outros picos de baixa intensidade relativo ao elemento químico Cu também foram registrados, sendo, portanto, relativo ao metal que é composto o substrato.

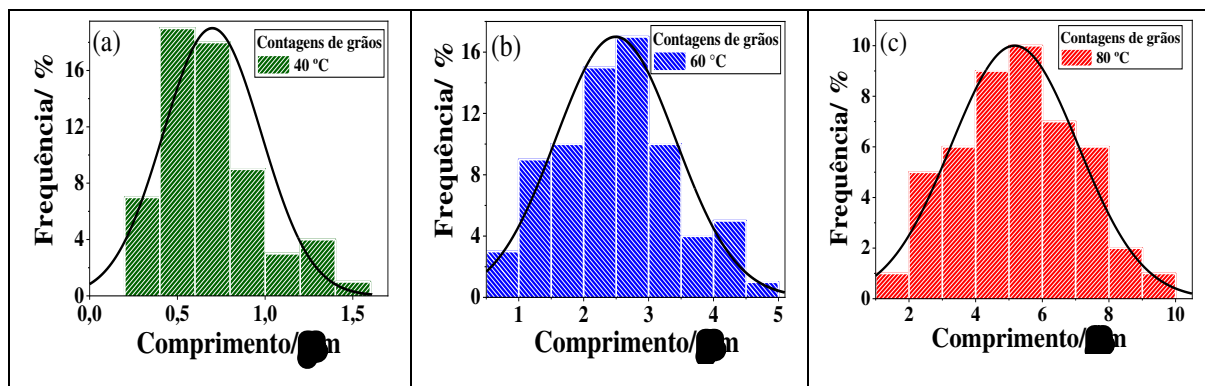
FIGURA 14 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies dos revestimentos Ni40 (a), Ni60 (b) e Ni80 (c); Espectro EDS do revestimento Ni80 (d).



Fonte: O Próprio Autor, 2023.

A Figura 15abc mostra os histogramas obtidos a partir das micrografias das superfícies de Ni eletrodepositadas em Cu. Os valores médios das medidas dos grãos nodulares foram de $(0,69 \pm 0,28) \mu\text{m}$, $(2,49 \pm 0,92) \mu\text{m}$ e $(5,17 \pm 1,91) \mu\text{m}$ para as temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

FIGURA 15 – Histograma obtido a partir das micrografias eletrônicas: a) 40 °C, b) 60 °C e c) 80 °C.



Fonte: O Próprio Autor

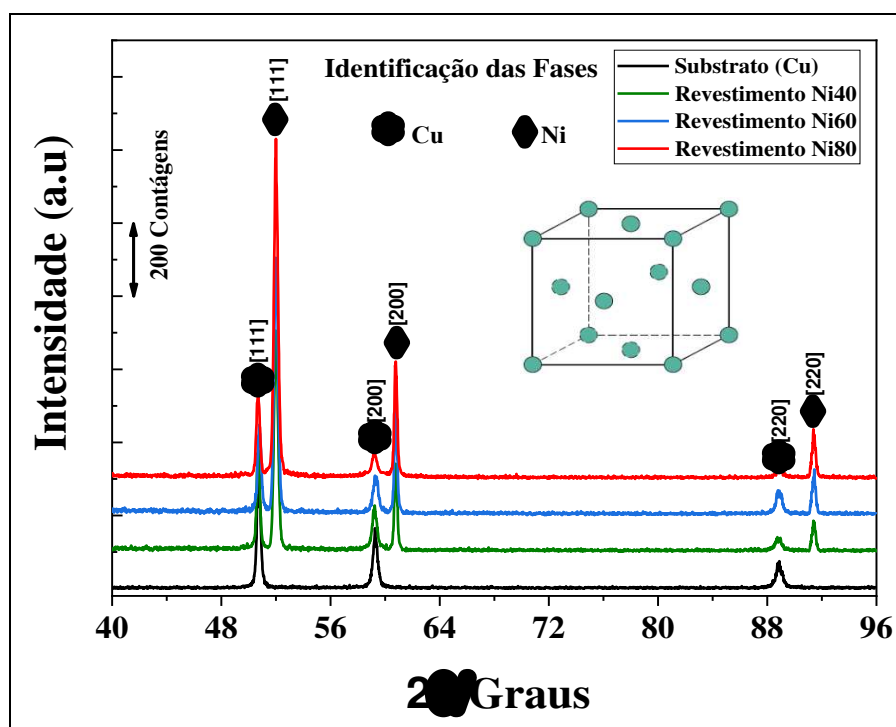
Desta forma, é observado um aumento gradual no tamanho dos nódulos com o aumento da temperatura, se destacando o revestimento Ni80. Esta tendência do aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura foi prevista por Ranjam Sen e Colaboradores (Sen *et al.*, 2011) através de modelos teóricos e computacionais e a relação obtida é mostrada através da equação 11, dada por

$$(11) \quad d = 6,753 \times 10^5 \times e^{-3060/T}.$$

Esse comportamento foi relatado experimentalmente por Natter e Hempelmann (Natter e Hempelmann, 2008) em suas pesquisas sobre a visão geral da eletrodeposição de metais nanocristalinos em meio aquoso e líquidos iônicos. Os autores observaram que o aumento do tamanho de grão em função do aumento da temperatura de eletrodeposição está associado a diminuição da força eletromotriz do processo de cristalização, resultando em densidades de núcleos mais baixos, favorecendo assim, a formação de grão mais grosseiros.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X a fim de investigar o efeito da temperatura na estrutura cristalina dos revestimentos de Ni sobre superfície de Cu. A Figura 16 representa os difratogramas de Raios X obtidos para o substrato de Cobre e para as espécies de Níquel eletrodepositadas nas temperaturas de 40, 60 e 90 °C.

FIGURA 16 – Difratomogramas de Raios X típicos obtidos para o substrato de Cobre e para os revestimentos Ni40, Ni60 e Ni80.



Fonte: O Próprio Autor, 2023.

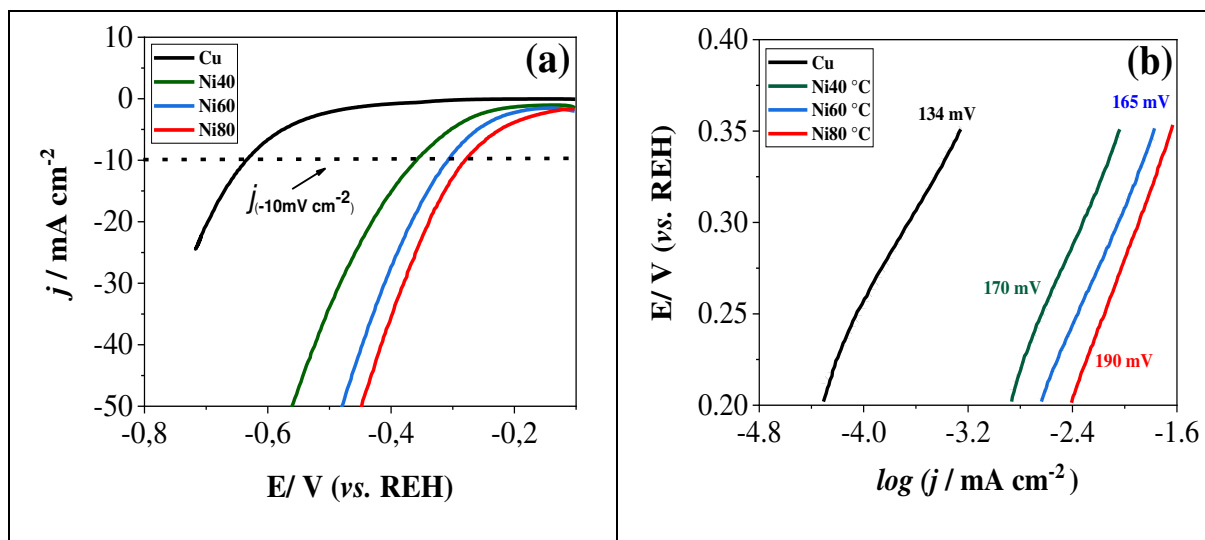
Em geral, os perfis dos difratogramas mostram um baixo valor da largura a meia altura (FWHM) dos picos de maior intensidade, o que sugere que todas as estruturas possuem um alto grau de cristalinidade (Pandey *et al.*, 2021). O difratograma mostrado na cor preta, apresenta picos localizados em $2\theta = 50,7$; $59,3$ e $88,8^\circ$ que são referentes ao cobre e que apresenta estrutura cristalina cubica de face centrada (grupo espacial Fm-3m com ICSD 64699). Os difratogramas dos revestimentos Ni40 (cor verde), Ni60 (cor azul) e Ni80 (cor vermelha) mostram além dos picos de difração associados a estrutura cristalina do Cu, picos de difração a $2\theta = 51,9$; $60,8$ e $91,4^\circ$ referentes ao à fase de Ni (grupo espacial Fm-3m com COD 9012971). Além do mais, é possível notar que o aumento da temperatura de eletrodeposição, mostrou um aumento progressivo nas contagens dos picos da fase de Ni, sendo mais notado no pico localizado em $2\theta = 91,4^\circ$, o que sugere que o aumento da temperatura, leva a revestimentos mais ricos em Níquel.

5.4 Testes de Eletrocatalise

Os revestimentos de Ni eletrodepositados nas três temperaturas, assim como o eletrodo de cobre foram submetidos a ensaios de polarização em uma solução aquosa de K(OH) 1M a

25°C. A avaliação da eficiência eletrocatalítica foi realizada através do valor do sobrepotencial necessário para atingir uma densidade de corrente de 10mA cm^{-2} .

FIGURA 17 – Curvas de Polarização do substrato de Cu (linha preta), revestimentos Ni40 (linha verde), Ni60 (linha azul) e Ni80 (linha vermelha) em solução aquosa de KOH 1 M.



Fonte: O Próprio Autor, 2023.

Ao analisar os dados obtidos presentes no gráfico da Figura 17a, é notório que os perfis de todas as curvas de polarização são idênticos, onde o aumento do potencial induz um aumento no sinal da corrente, o que é característico da reação de redução do hidrogênio no eletrodo. A Figura 17b mostra os gráficos de Tafel (E vs $\log j$) obtido através da equação 7 para o substrato Cu bem como dos revestimentos Ni40, Ni60 e Ni80. Os dados mostram que para todos os experimentos avaliados, as inclinações de Tafel (b) são mais próximas de 120 mV, do que 30 mV (etapa Heyrovsky) e 40mV (etapa Tafel), indicando que a etapa determinante do mecanismo de formação do hidrogênio é regida pela etapa de Volmer.

A Tabela 1 representa a média dos valores dos sobrepotenciais e dos coeficientes de Tafel extraídos do gráfico presente na Figura 18a para o substrato de cobre (Cu) bem como para os revestimentos de Níquel nas três temperaturas (40, 60 e 80 °C).

TABELA 1 – Média dos Parâmetros eletrocatalíticos do substrato de Cu, revestimentos Ni40, Ni60 e Ni80 em solução aquosa de KOH 1 M.

| Amostra | Cu | Ni40 | Ni60 | Ni80 |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| η (mV) em 10 mA cm^{-2} | 630 ± 15 | 356 ± 6 | 305 ± 13 | 275 ± 21 |
| b (mV) | 134 ± 8 | 170 ± 10 | 165 ± 12 | 190 ± 5 |
| Classificação | Satisfatório | Excelente | Excelente | Ideais |

Fonte: O Próprio Autor, 2023.

Em geral, os resultados da Tabela 1 mostram que todos os revestimentos possuem um sobrepotencial inferior ao sobrepotencial do cobre (630 ± 15 mV) do qual é classificado como um eletrodo ainda satisfatório para reações de evolução de hidrogênio. Além do mais, os resultados mostram que para os revestimentos eletrodepositados, as amostras Ni80 e Ni60 possuem a mesma atividade eletrocatalítica se considerado os seus respectivos desvios padrões das suas medidas, assumindo os sobrepotenciais de 275 ± 21 mV e 305 ± 13 respectivamente, sendo classificados como ideais. No entanto o revestimento Ni40 apresentou um sobrepotencial superior (356 ± 6 mV) dentre os revestimentos avaliados, se mostrando menos eletrocatalítico se comparado aos demais revestimentos.

Wang (S. Wang *et al.*, 2018a), estudou o comportamento eletrocatalítico de camadas de Níquel nanoestruturados sobre eletrodo cobre, a síntese foi realizada em solventes eutéticos a base de Cloreto de Colina e Ureia a temperatura de 55 °C e eletrodepositada em diferentes potenciais ($-0,6$ a $-0,9$ V). Os resultados mostram para o revestimento mais catalítico (eletrodepositado em $-0,6$ V), o sobrepotencial obtido foi de 199 mV para uma densidade de corrente de 10mA cm^{-2} , este valor foi justificado por conta da obtenção de uma camada nanoporosa com alta superfície eletroquimicamente ativa. Se comparado o valor da eficiência eletrocatalítica deste trabalho, ambos estão praticamente na mesma faixa de classificação (200 a 300 mV).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, os resultados experimentais obtidos na pesquisa foram satisfatórios dentro dos objetivos apresentados no trabalho. Os perfis voltamétricos do sistema contendo a mistura 1ChCl:2Eg + 0,2M de NiCl₂, mostrou picos referentes aos potenciais de redução do Níquel em Cobre para cada temperatura e que o aumento deste parâmetro provocou um crescimento na corrente de redução, o que resultou em uma cinética de deposição maior em 80 °C. Além do mais, foi observado que o aumento da temperatura também diminuiu o potencial necessário para a redução do Ni, no qual é justificado pelo fornecimento de energia térmica para o sistema.

As imagens das camadas eletrodepositadas e caracterizadas via MEV mostraram que todos os revestimentos apresentaram uma morfologia nodular. Além do mais, os histogramas apresentados concluíram um aumento gradual no tamanho dos nódulos de acordo com o aumento da temperatura, sendo mais enfatizado no revestimento Ni80. A análise química realizada por EDS na amostra de Ni80 revela picos de alta intensidade (elemento eletrodepositado) e alguns pequenos picos relativos ao Cobre (substrato). Os difratogramas mostraram picos referente a fase de Ni com estrutura cúbica de face centrada apresentado um baixo valor da FWHM e alta intensidade, o que é característico de revestimentos com alto grau de cristalinidade.

Com os testes de eletrocatalise, concluiu-se que todas as curvas de polarização para todos os parâmetros adquiriram o mesmo perfil, onde o aumento do potencial ocasionou no aumento do sinal de corrente, o que é característico da redução do hidrogênio no eletrodo. As curvas também mostraram que todas as amostras apresentaram uma atividade eletrocatalítica superior ao cobre não revestido e que os revestimentos Ni60 e Ni80 obtiveram a mesma atividade eletrocatalítica se sobressaindo em relação a atividade da amostra Ni40. O comportamento eletrocatalítico das amostras otimizadas deste trabalho apresentam resultados bem próximos aos resultados encontrados por diferentes autores na Literatura.

Com isso, foi possível obter um estudo mais aprofundado do comportamento de camadas de Níquel eletrodepositadas em Cobre aplicado como metais eletrocatalíticos para as reações de evolução de hidrogênio, na tentativa de encontrar os melhores parâmetros para a produção de Hidrogênio de uma forma mais customizada, limpa e benéfica.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P., BALLANTYNE, A., HARRIS, R. C., JUMA, J. A., RYDER, K. S., FORREST, G. (2015). A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, 176, 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.051>.
- BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. (1993). *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford University Press.
- GAMBURG, Y. D., ZANGARI, G. (2011). Structure and Microstructure of Electrodeposited Metals and Alloys. In *Theory and Practice of Metal Electrodeposition* (p. 317–333). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9669-5_14.
- GE, Z., FU, B., ZHAO, J., LI, X., MA, B., CHEN, Y. (2020). A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. In *Journal of Materials Science* (Vol. 55, Issue 29, pp. 14081–14104). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05010-w>.
- HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., WANG, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. 139, 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- HUANG, P. (2018). Electrodeposition of Nickel Coating in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *International Journal of Electrochemical Science*, 10798–10808. <https://doi.org/10.20964/2018.11.65>.
- HUYNH, M. H. V., MEYER, T. J. (2007). Proton-Coupled Electron Transfer. *Chemical Reviews*, 107(11), 5004–5064. <https://doi.org/10.1021/cr0500030>.
- KALAMARAS, C. M., EFSTATHIOU, A. M. (2013). Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy*, 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>.
- LOWENHEIM, F. A., & SENDEROFF, S. (1964). Modern electroplating. *Journal of Electrochemical Society*, 111, 262C.
- MABBOTT, G. A. (1983). *An Introduction to Cyclic Voltammetry*.
- NATTER, H., HEMPELMANN, R. (2008). Nanocrystalline Metals Prepared by Electrodeposition. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 222(2–3), 319–354. <https://doi.org/10.1524/zpch.2008.222.2-3.319>.

OLIVEIRA, F. G. S. (2021). Eletrodeposição Dos Revestimentos Fe x -Co $100-x$ e Fe x -Ni $100-x$ Em Solvente Eutético Cloreto De Colina E Ureia: Caracterização E Aplicação Na Reação De Desprendimento De Hidrogênio.

PANDEY, A., DALAL, S., DUTTA, S., DIXIT, A. (2021). Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(2), 1341–1368. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04998-w>.

PAUNOVIC, Milan; SCHLESINGER, Mordechai. *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & Sons, 2010.

PAVEL, C. C., CECCONI, F., EMILIANI, C., SANTICCIOLI, S., SCAFFIDI, A., CATANORCHI, S., COMOTTI, M. (2014). Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(5), 1378–1381. <https://doi.org/10.1002/anie.201308099>.

OLIVEIRA, J. J. P. (2020). Estudo da eletrodeposição de zinco e índio em meio de cloreto de colina e etileno glicol sobre superfície de aço carbono 1020. Fortaleza, CE – Brasil.

POUDYAL, R., LOSKOT, P., NEPAL, R., PARAJULI, R., KHADKA, S. K. (2019). Mitigating the current energy crisis in Nepal with renewable energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116, 109388. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109388>.

RUSLING, J. F., & SUIB, S. L. (1994). *Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry*.

SANTOS, V.; OHARA, A. *Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde*: Heinrich Böll Stiftung. Rio de Janeiro, RJ – Brasil, 2020.

SEN, R., DAS, S., DAS, K. (2011). The effect of bath temperature on the crystallite size and microstructure of Ni–CeO₂ nanocomposite coating. *Materials Characterization*, 62(3), 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.01.013>.

SHI, Y., ZHANG, B. (2016). Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 6, pp. 1529–1541). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cs00434a>.

SMITH, E. L., ABBOTT, A. P., RYDER, K. S. (2014). *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.

TAHIR, M., PAN, L., IDREES, F., ZHANG, X., WANG, L., ZOU, J., LIN, Z. (2017). Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy*, 37(May), 136–157. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>.

THEERTHAGIRI, J., LEE, S. J., MURTHY, A. P., MADHAVAN, J., & CHOI, M. Y. (2020). Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 24(1), 100805. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100805>.

URCEZINO, A. dá S. C. (2017). *Eletrodeposição De Níquel E Ligas Níquel-Ferro Em Solventes Eutéticos Baseados Em Cloreto De Colina*. Fortaleza, CR – Brasil.

URCEZINO, A., dos Santos, L., CASCIANO, P., CORREIA, A., de LIMA-NETO, P. (2016). Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160278>

WALSH, F. C., WANG, S., ZHOU, N. (2020). ScienceDirect *Electrochemistry* The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Current Opinion in Electrochemistry*, 20(February), 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.011>

WANG, J., XU, F., JIN, H., CHEN, Y., WANG, Y. (2017). Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. In *Advanced Materials* (Vol. 29, Issue 14). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201605838>

WANG, M., WANG, Z., GONG, X., & GUO, Z. (2014). The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573–588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>

WANG, S., ZOU, X., LU, Y., RAO, S., XIE, X., PANG, Z., LU, X., XU, Q., ZHOU, Z. (2018). Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15673–15686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188>

YU, P., WANG, F., SHIFA, T. A., ZHAN, X., LOU, X., XIA, F., HE, J. (2019). Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 58(December 2018), 244–276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>

ZHAO, G., RUI, K., DOU, S. X., SUN, W. (2018). Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. In *Advanced Functional Materials* (Vol. 28, Issue 43). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803291>

ZHU, J., HU, L., ZHAO, P., LEE, L. Y. S., WONG, K. Y. (2020). Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles [Review-article]. *Chemical Reviews*, 120(2), 851–918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>