



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA
CAMPUS CAXIAS
DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA E FÍSICA

PEDRO HENRIQUE FERREIRA BRITTO

**Produção de hidrogênio catalisada por revestimentos de Ni-Fe
eletrodepositados a partir de uma mistura eutética de cloreto de colina e
ureia**

Caxias – MA

2025

PEDRO HENRIQUE FERREIRA BRITTO

**Produção de hidrogênio catalisada por revestimentos de Ni-Fe
eletrodepositados a partir de uma mistura eutética de cloreto de colina e
ureia**

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 em Física.

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho
Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra

Caxias – MA

2025

B862p Britto, Pedro Henrique Ferreira

Produção de hidrogênio catalisada por revestimento de Ni-Fe eletrodepositados a partir de uma mistura eutética de cloreto de colina e ureia / Pedro Henrique Ferreira Britto. __Caxias: Campus Caxias, 2025.

47f.

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

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira.

Coorientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas Ni-Fe. 3. Solvente eutético profundo. 4. Hidrogênio verde. I. Título.

CDU 621.357

PEDRO HENRIQUE FERREIRA BRITTO

**Produção de hidrogênio catalisada por revestimentos de Ni-Fe
eletrodepositados a partir de uma mistura eutética de cloreto de colina e
ureia**

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
JULIERMES CARVALHO PEREIRA
Data: 04/08/2025 16:07:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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



Documento assinado digitalmente
IURE DA SILVA CARVALHO
Data: 04/08/2025 22:16:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Iure da Silva Carvalho (Avaliador interno 1)
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA



Documento assinado digitalmente
PEDRO HENRIQUE MACEDO BARROS
Data: 04/08/2025 14:55:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Me. Pedro Henrique Macedo Barros (Avaliador interno 2)
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente a Deus, por tudo que tem realizado em minha vida.

Aos meus pais, José Walkmar Britto Filho e Gedeane Ferreira de Lima Cruz, por todo amor e apoio incondicional

À minha namorada, Emyline, por sempre estar comigo, sempre apoiando e me auxiliando a tomar as melhores decisões;

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

Aos meus amigos de laboratório: Ana Carolina, Cleane Guimarães, Flávio Henrique, Júlio César e Quezzia Thayonara;

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

Aos diretores do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA, Prof.: Paulo Afonso Amorim (passado) e Ediomar Costa Serra (presente) pelos conselhos e pelas oportunidades proporcionadas pelo curso;

Aos meus amigos: Leonardo e Nádia, por vivenciarmos momentos de altos e baixos durante toda essa trajetória acadêmica;

Aos professores do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, em especial o professor Juliermes e o professor Ediomar pelos valiosos ensinamentos, em sala;

Ao professor Porto, que apesar de não ter sido meu docente durante minha graduação, contribuiu significativamente para minha formação acadêmica, por meio de suas orientações.

RESUMO

A busca por fontes de energia renováveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias limpas, como a criação de hidrogênio verde via eletrólise da água. Este estudo dedicou-se à produção e análise de coberturas metálicas de níquel (Ni) e Ligas de níquel-ferro (Ni-Fe) por meio de eletrodeposição num solvente eutético profundo (DES) composto por cloreto de colina e ureia (1ChCl:2U), visando uso na HER. Inicialmente, a caracterização eletroquímica dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} em solução DES a 60 °C foi analisada por voltametria cíclica, seguido pela deposição dos revestimentos em elétrodos de cobre, com variação na presença de ferro nos banhos eletrolíticos. As camadas eletrodepositadas foram caracterizadas por análise morfológica através do microscópio eletrônico de varredura, química através da espectroscopia de energia dispersiva e eletroquímica por meio da curva de polarização linear e curvas de Tafel. Os resultados mostraram que a adição de ferro promoveu um comportamento de deposição normal, alterando a morfologia superficial e favorecendo o aumento da área ativa. Elétrodos revestidos com diferentes concentrações de Ni-Fe demonstraram um desempenho eletrocatalítico superior ao níquel puro e ao cobre, com ênfase para a amostra $\text{Ni}_{84}\text{-Fe}_{16}$, que apresentou o menor sobrepotencial ($81,91 \pm 9,60$ mV), e a $\text{Ni}_{92}\text{-Fe}_{08}$, que exibiu a menor inclinação de Tafel ($93,50 \pm 3,98$ mV $\cdot\text{dec}^{-1}$), revelando uma cinética mais propícia para o HER. Os dados reunidos confirmam o potencial do uso de DES como um meio alternativo e sustentável para a criação de eletrocatalisadores, auxiliando na produção de hidrogênio de maneira limpa, eficiente e econômica, além de fortalecer a aplicabilidade das combinações Ni-Fe em sistemas eletroquímicos focados na transição energética.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Ligas Ni-Fe; Solvente Eutético Profundo; HER; El; Hidrogênio Verde.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources has driven the development of clean technologies, such as the creation of green hydrogen via water electrolysis. This study focused on the production and analysis of metallic coatings of nickel (Ni) and nickel-iron alloys (Ni-Fe) by electrodeposition in a deep eutectic solvent (DES) composed of choline chloride and urea (1ChCl:2U), aiming at their use in the hydrogen production reaction (HER). Initially, the electrochemical action of Ni^{2+} and Fe^{3+} ions in DES solution at 60 °C was analyzed by cyclic voltammetry, followed by the deposition of the coatings on copper electrodes, with variation in the presence of iron in the electrolytic baths. The electrodeposited layers were characterized by morphological analysis using a scanning electron microscope, chemical analysis using energy dispersive spectroscopy, and electrochemistry analysis using linear polarization curves and Tafel curves. The results showed that the addition of iron promoted a normal deposition behavior, altering the surface morphology and favoring the increase of the active area. Electrodes coated with Ni-Fe combinations demonstrated superior electrocatalytic performance compared to pure nickel and copper, with emphasis on the $\text{Ni}_{84}\text{-Fe}_{16}$ sample, which presented the lowest overpotential (81.91 ± 9.60 mV), and $\text{Ni}_{92}\text{-Fe}_{08}$, which exhibited the lowest Tafel slope (93.50 ± 3.98 mV dec^{-1}), revealing more favorable kinetics for HER. The data gathered confirm the potential of using DES as an alternative and sustainable means for the creation of electrocatalysts, aiding in the production of hydrogen in a clean, efficient and economical manner, in addition to strengthening the applicability of Ni-Fe combinations in electrochemical systems focused on the energy transition.

Keywords: Electrodeposition; Ni-Fe Alloys; Deep Eutectic Solvent; HER; Green Hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 – Distribuição das fontes de energia na Matriz Energética Mundial..... | 13 |
| FIGURA 2 – Esquema de cores e processos de obtenção do hidrogênio combustível..... | 15 |
| FIGURA 3 – Esquema de uma célula eletrolítica simples para produção de hidrogênio..... | 16 |
| FIGURA 4 – Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição..... | 18 |
| FIGURA 5 – (a) Potenciostato e (b) Célula típica de três eletrodos (RE), (CE), (WE)..... | 19 |
| FIGURA 6 – Típico voltamograma cíclico para espécies com reação de oxirredução reversível..... | 20 |
| FIGURA 7 – 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)..... | 21 |
| FIGURA 8 – Resumo Gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos..... | 25 |
| FIGURA 9 – (a) Eletrodo de cobre e eletrodo de cobre revestido com Ni-Fe e (b) Realização de eletrodeposição do elemento de Ni-Fe, feita em chapa térmica..... | 27 |
| FIGURA 10 – Voltametria Cíclica obtida para (a) DES Relina (b) Eletrólito I (Ni ₁₀₀) e I (Fe ₁₀₀), (c) Eletrólito V(Ni-Fe), todos realizados sobre eletrodos de cobre com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e com temperatura de trabalho de 60 °C..... | 30 |
| FIGURA 11 – Imagens obtidas por MEV dos revestimentos de Ni com aumento de a) 1.000X e b) 10.000X. Ambos eletrodepositados a partir do banho I a 60 °C..... | 31 |
| FIGURA 12 – Espectro de EDS do revestimento de Ni eletrodepositados no banho I a 60 °C..... | 32 |
| FIGURA 13 – Imagens obtidas por MEV dos revestimentos de Ni-Fe com aumento de 10.000X obtidos a partir do banho III (a), banho IV (b) e banho V(c)..... | 33 |
| FIGURA 14 – Espectro de EDS representativo para o revestimento de Ni-Fe eletrodepositado a partir do banho V a 60 °C..... | 34 |
| FIGURA 15 – Relação entre conteúdo de Fe ³⁺ no banho em função da composição química de Fe no revestimento..... | 35 |
| FIGURA 16 – Curvas de Polarização do substrato de Cu(a), revestimentos Ni e Ni-Fe(b) (em diferentes concentrações) | 36 |
| FIGURA 17 – Reação de Evolução de Hidrogênio (HER): Volmer–Heyrovsky e Volmer–Tafel..... | 37 |
| FIGURA 18 – Retas de Tafel do substrato de Cu(a), revestimentos Ni e Ni-Fe(b) (em diferentes concentrações)..... | 37 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 – Banhos utilizados para obtenção dos revestimentos de Ni e Ni-Fe em substratos de Cu..... | 26 |
| TABELA 2 – Média dos Parâmetros eletrocatalíticos do substrato de Cu, revestimentos Ni e Ni-Fe (em diferentes concentrações) | 38 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1ChCl:2EG – Cloreto de colina e etilenoglicol em proporção molar 1:2

1ChCl:2U – Cloreto de colina e ureia em proporção molar 1:2

CE – Eletrodo de Controle (Counter Electrode)

ChCl – Cloreto de colina

DES – Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents)

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)

EG – Etilenoglicol

Fe – Ferro

FeCl₃ – Cloreto de Ferro (III)

HER – Reação de Evolução de Hidrogênio (Hydrogen Evolution Reaction).

KOH – Hidróxido de Potássio

MJ – Megajoule

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH – Hidróxido de Sódio

Ni – Níquel

Ni-Fe – Níquel-ferro

OER – Reação de Evolução de Oxigênio (Oxygen Evolution Reaction).

OH⁻ – Íon Hidróxido

Pt – Platina

RE – Eletrodo de Referência (Reference Electrode).

Redox – Reações de Oxidação e Redução (Reduction-Oxidation Reactions).

U – Ureia

VC – Voltametria Cíclica (Cyclic Voltammetry).

WE – Eletrodo de Trabalho (Working Electrode).

LISTA DE SIMBOLOS

a – Área do eletrodo

c – Concentração

cm – Centímetro

h_2 – Gás hidrogênio

i – Morrente

k – Kelvin

mA – Miliampere

mV – Milivolts

mol/L – Mol por litro

nm – Nanômetro

s – Segundo

t – Temperatura

μm – Micrômetro

$^{\circ}\text{C}$ – Celsius

η – Sobrepotencial

® – Marca registrada

ΔG° – Variação da Energia Livre de Gibbs padrão

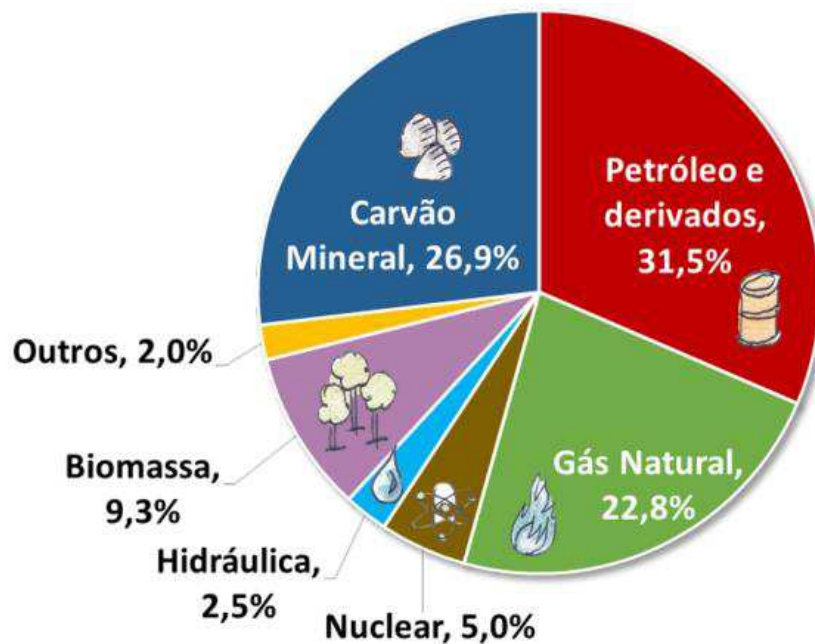
SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 15 |
| 2.1 | Eletrolise da água | 15 |
| 2.2 | Materiais Eletrocatalíticos | 17 |
| 2.3 | Obtenção de revestimentos por eletrodeposição | 17 |
| 2.4 | Principais técnicas de Caracterização Eletroquímica | 18 |
| 2.4.1 | Voltametria Cíclica | 18 |
| 2.4.2 | Polarização Linear | 20 |
| 2.5 | Estado da Arte | 21 |
| 3 | OBJETIVOS | 24 |
| 3.1 | Objetivo Geral | 24 |
| 3.2 | Objetivos Específicos | 24 |
| 4 | METODOLOGIA | 25 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 5.1 | Caracterização Eletroquímica | 29 |
| 5.2 | Caracterização Morfológica, Química e Física | 30 |
| 5.3 | Testes de eletrocatalise | 36 |
| 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 41 |
| | REFERENCIAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia tem aumentado significativamente nas últimas décadas, principalmente devido à maior disponibilidade de tecnologias em geral. No entanto, esse aumento tem provocado sérios impactos ambientais e sociais, como a emissão de gases poluentes, chuvas ácidas, aumento das temperaturas e danos aos ecossistemas. Isso ocorre porque a matriz energética global ainda é, em sua maior parte, baseada em combustíveis fósseis (como carvão, gás natural e petróleo), como mostrado na Fig. 1. A queima desses combustíveis libera grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa. (Oliveira, 2021)

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



Fonte: Poudyal, 2019.

A intensificação das mudanças climáticas manifestada por elevação das temperaturas globais, agravamento da poluição do ar, aumento do nível dos mares e períodos prolongados de seca impulsiona a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia mais sustentáveis e renováveis. A transição para uma matriz energética limpa pode reduzir significativamente essa dependência. Entre as soluções promissoras estão os sistemas alimentados por reações eletroquímicas, em especial as células a combustível e a eletrólise da água, que convertem energia em hidrogênio de forma eficiente e confiável (Hassan, 2024).

Nas últimas décadas, o hidrogênio verde emergiu como vetor energético fundamental na descarbonização industrial. Como fonte de energia limpa, o hidrogênio verde desponta como

alternativa promissora aos combustíveis fósseis. O HER tem recebido atenção pela sua importância: (a) o hidrogênio é candidato promissor como portador de energia para futuras células de combustível; (b) é um dos principais produtos na produção de cloro; (c) a HER é essencial para obter hidrogênio de alta pureza. No entanto, esses processos eletroquímicos de separação da água ainda consomem grandes quantidades de energia elétrica, o que torna a redução da sobretensão catódica um objetivo crítico para minimizar o uso de energia durante a eletrólise (Cai, 2023; Zhai, 2022).

Apesar de uma rota energética sustentável ser inspiradora, ainda enfrenta barreiras consideráveis: por exemplo, os eletrolisadores industriais convencionais de água consomem entre 4,5 e 5,0 kWh por m³ de H₂ produzido, o que impõe um elevado consumo de energia e reflete diretamente nos custos operacionais (Krauss et al., 2021). Portanto, é crucial aprimorar a eficiência da eletrólise da água e reduzir o consumo de energia para atender às demandas de produção sustentável de hidrogênio.

A busca de novos materiais com menor impacto ambiental levou ao desenvolvimento de revestimentos de níquel (Ni), um metal versátil por oferecer boa resistência à corrosão, excelente aderência a diversos substratos, alta resistência à abrasão, boa condutividade elétrica e estabilidade em ampla faixa de temperatura (Pavlica, 2023). Além disso, é possível sintetizar revestimentos de Ni dopados com outro material mais nobre por eletrodeposição. Por exemplo, revestimentos de Ni-Fe têm sido apontados como uma opção promissora para reduzir custos de produção, além de oferecerem propriedades magnéticas suaves, boa condutividade elétrica, resistência à corrosão adequada e potenciais propriedades ópticas especiais (Zhahed et al., 2022).

Uma problemática na formação de revestimentos de Ni-Fe se refere à eletrodeposição anômala do ferro, pois, embora o níquel possua um potencial de redução mais nobre, o ferro é frequentemente depositado em maior proporção do que o esperado (ZHANG et al., 2022). Considerado o combustível do futuro, o hidrogênio (H₂) é ideal para aplicações em energia limpa, pois sua combustão gera apenas vapor d'água como subproduto. Além disso, sua densidade energética é significativamente superior à de combustíveis fósseis: a combustão de 1 kg de hidrogênio libera aproximadamente 120 MJ, enquanto a mesma massa de gasolina libera apenas 44 MJ, cerca de 2,7 vezes menos (Gupta et al., 2021).

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 e ferro, que possam ser utilizados em reatores de baixo custo e alta eficiência eletroquímica. Além disso, esta pesquisa contribui para a cultura da transição energética.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A busca por processos e fontes energéticas que possam produzir hidrogênio na sua fórmula molecular (H_2) sem emissão de dióxido de carbono na atmosfera deu origem a diversas propostas: frequentemente referenciado por uma série de cores para facilitar a discussão. O hidrogênio verde é gerado por meio da eletrólise utilizando eletricidade proveniente de fontes de energia renováveis, como energia eólica, solar ou hidrelétrica. Este tipo de hidrogênio é também conhecido como "hidrogênio renovável" ou "hidrogênio limpo". As principais tecnologias de eletrólise incluem a alcalina, a membrana de eletrólito de polímero e a célula de eletrólise de óxido sólido. Na eletrólise alcalina, o hidrogênio é produzido utilizando eletrolisadores compostos por eletrodos e eletrólito (Figueiredo et al. 2023). Dependendo da 'fonte de energia e do processo escolhido, o hidrogênio é caracterizado por uma cor específica. A Fig. 2 mostra a classificação com tais cores.

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



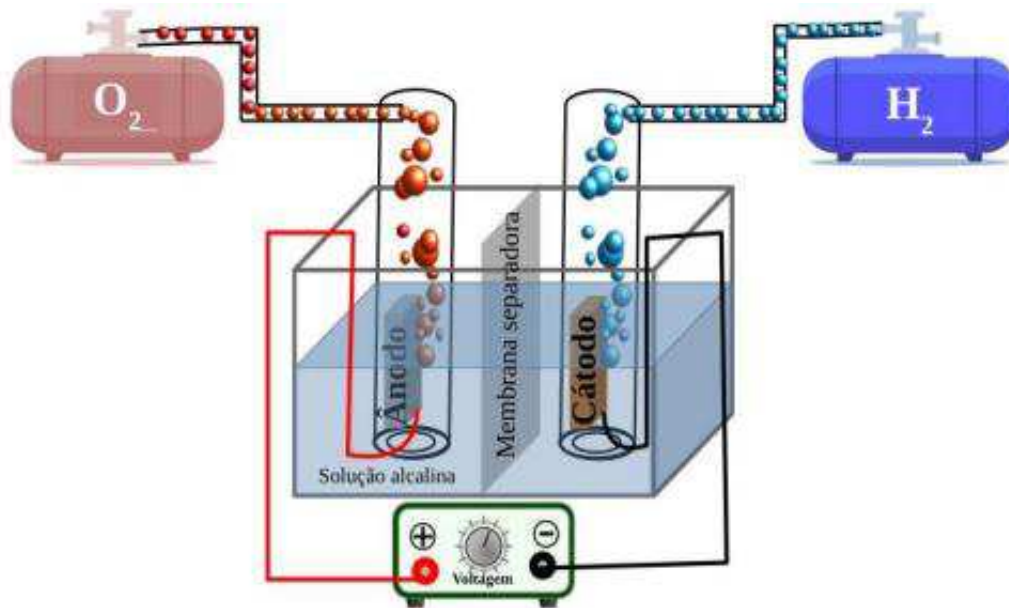
Fonte: Santos e Ohara, 2020.

2.1 Eletrolise da água

A necessidade de energia para uma vida sustentável está aumentando dia a dia. O hidrogênio (H_2), um portador de energia ambientalmente benigno, devido à sua produção de água como produto de oxidação. A eletrólise para gerar hidrogênio pode reduzir a dependência de combustíveis fósseis e as emissões de CO_2 . A divisão da água, comumente realizada através de duas meias reações: oxidação e redução da água (Tahir et al., 2017). O processo de eletrólise

da água é demonstrado na Fig. 3, que ilustra uma célula eletrolítica simples contendo uma solução alcalina e dois eletrodos conectados a uma fonte de tensão.

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



Fonte: Oliveira, 2021.

Ao aplicar um potencial elétrico, uma corrente é gerada fazendo com que a água se divida entre os eletrodos, decompondo as moléculas em gás hidrogênio no cátodo e gás oxigênio no ânodo (Vedranam et al., 2025). A eletrólise da água ocorre por meio de duas semi-reações: a reação de desprendimento de Hidrogênio (HER) no cátodo, onde os prótons são reduzidos para formar moléculas de H_2 , e a reação de desprendimento de oxigênio (OER) no ânodo, onde ocorre a oxidação das moléculas de (OH) para formar moléculas de O_2 . Estas etapas podem ser resumidas pela Eq. 01 (Wang et al., 2014).



A eletrólise da água envolve a aplicação de uma tensão mínima calculada, que teoricamente é de $-1,23V$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Esse valor é obtido termodinamicamente a partir da variação da energia livre padrão (ΔG°), que é equivalente a $234,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, considerando condições de temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e pressão atmosférica de 1 atm (Tahir et al., 2017). Esse valor é suficiente para a quebra das moléculas de água e a transferência de elétrons. Contudo, na prática, é necessária a aplicação de uma tensão superior ao valor termodinâmico (Zhu et al., 2020). Portanto, para realizar a eletrólise da água em sua forma pura, é preciso fornecer uma quantidade adicional de energia, conhecida como

sobrepotencial (η), que corresponde ao aumento da tensão aplicada na célula eletroquímica, permitindo atingir a taxa desejada de produção de H_2 (Theerthagiri et al., 2020).

2.2 Materiais eletrocatalíticos

A eletrólise da água é um método importante para a produção de hidrogênio em alta pureza (Kalamaras et al., 2013). No entanto, a eficiência desse processo é limitada principalmente pela reação de evolução de oxigênio (OER), que apresenta cinética lenta e requer elevado sobrepotencial para superar sua barreira energética, resultando em consumo excessivo de energia elétrica (Zhang, 2024). Portanto, é fundamental explorar materiais eletrocatalisadores eficientes para minimizar o custo energético associado ao processo de eletrólise da água.

Pavel e colaboradores (Pavel et al., 2014) concluiu que, atualmente, os metais do grupo da platina são amplamente reconhecidos como eletrodos eficientes para a reação de divisão da água. No entanto, esses metais são escassos na crosta terrestre e apresentam elevados custos econômicos. Por isso, há uma necessidade crescente de materiais de baixo custo e alto desempenho eletrocatalítico para a produção de hidrogênio, que possam substituir os eletrodos baseados em metais do grupo da platina.

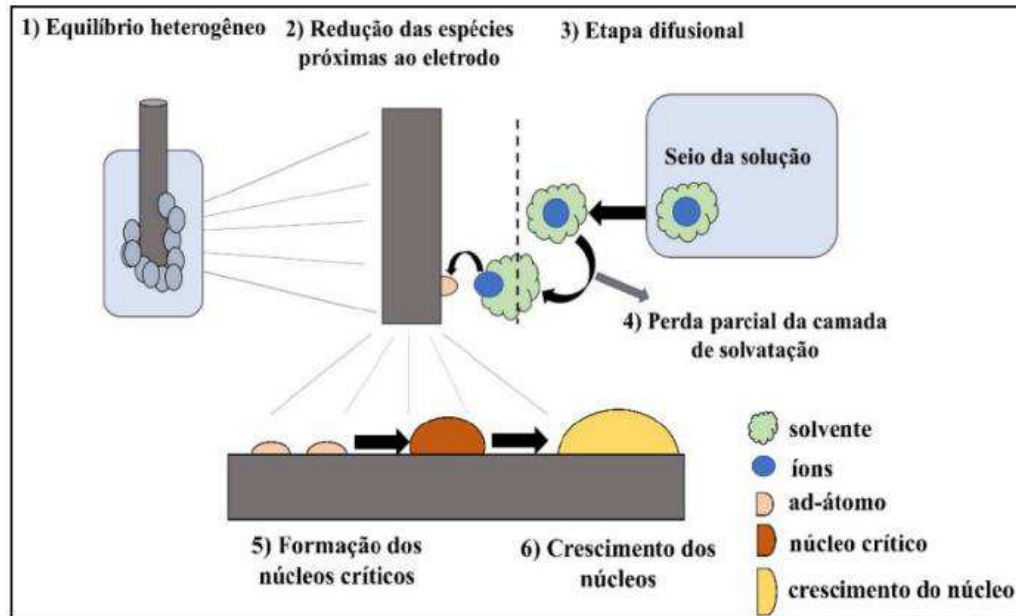
Vários grupos de pesquisa têm se concentrado no desenvolvimento e aprimoramento de materiais de alto desempenho, especialmente na presença de soluções alcalinas. Eletrodos com alta densidade de corrente de troca e uma área eletroquimicamente ativa expandida têm sido priorizados. Estudos demonstram que revestimentos à base de níquel (Ni) e ferro (Fe), com alta porosidade ou defeitos na estrutura cristalina, são mais adequados como catalisadores catódicos para a HER e oxigênio (OER) em solução alcalina. Isso se deve à sua atividade eletrocatalítica relativamente alta e custo de aquisição mais baixo.

2.3 Obtenção de revestimentos por eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica aplicada para síntese de revestimentos metálicos em um substrato condutor. Na eletrodeposição, uma célula eletrolítica contendo eletrodos metálicos imersos em um eletrólito composto por sais iônicos do metal a ser depositado é alimentada por uma fonte externa. Devido à simplicidade operacional e baixo custo, a deposição eletroquímica tornou-se um método de escolha atraente para a preparação de materiais eletrocatalíticos (Zhu et al., 2024). Segundo Paunovic e Schlesinger (2010), a eletrodeposição de metais e ligas confere várias propriedades, como resistência à corrosão, brilho, dureza, condutividade,

propriedades magnéticas e electrocatalíticas, aumentando significativamente o valor científico e tecnológico do substrato. As variáveis do processo incluem a composição química do eletrólito, pH, agitação, temperatura e potencial aplicado, cuja alteração pode afetar a eficiência de deposição, a morfologia das camadas e a estrutura cristalina (Lowenheim et al., 1964). O processo de eletrodeposição é dividido em etapas, conforme mostrado na Fig. 4.

FIGURA 4 – Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.



Fonte: Oliveira, 2020.

O processo pode ser resumido em seis etapas: inicialmente, cria-se um equilíbrio entre o eletrodo e a solução. Em seguida, ocorre a redução das espécies próximas à superfície. Na terceira etapa, as espécies eletroativas são transferidas para o eletrodo por difusão, movendo-se de áreas de maior para menor concentração, podendo também ocorrer por convecção ou migração. A quarta etapa envolve a perda de íons na camada de solvatação, paralelamente à transferência de carga e formação de ad-átomos. A quinta etapa, os ad-átomos se difundem para locais favoráveis, formando núcleos críticos que se organizam em multicamadas na superfície do eletrodo. Por último, o crescimento dos núcleos (Luo et al., 2022).

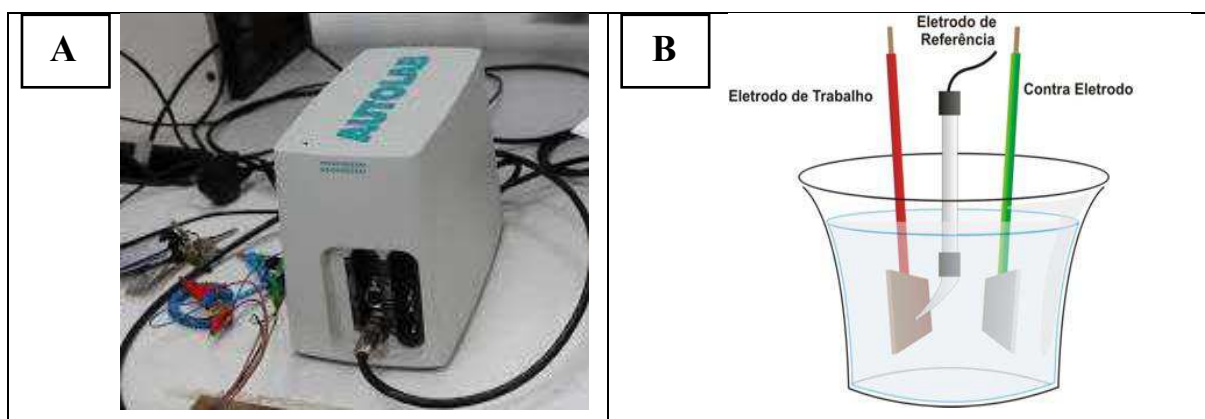
2.4 Principais técnicas de caracterização eletroquímica

2.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica simples e em tempo real aplica uma varredura de potencial e realiza a medida da corrente que passa por um eletrodo. As curvas obtidas a partir

desse método são utilizadas para análises tanto quantitativas quanto qualitativas, além de ajudarem na identificação das propriedades físico-químicas dos sistemas eletroquímicos. Nos experimentos voltamétricos, é imprescindível um dispositivo denominado potenciostato, como mostrado na Fig. 5a, que realiza a medição do potencial em comparação com a voltagem aplicada no eletrodo de trabalho, em relação ao eletrodo de referência. Isso resulta em reações de oxidação e redução de espécies eletroativas presentes na solução, facilitando a adsorção de moléculas durante a formação da dupla camada elétrica. Assim, a corrente medida difere daquela em um estado estacionário (Brett, 1993). Uma célula convencional de três eletrodos utilizada para análises voltamétricas é composta por um eletrodo de referência (RE), um contra eletrodo (CE) e um eletrodo de trabalho (WE), conforme ilustrado na Fig. 5b.

FIGURA 5: (a) Potenciostato e (b) Célula típica de três eletrodos (RE), (CE), (WE).



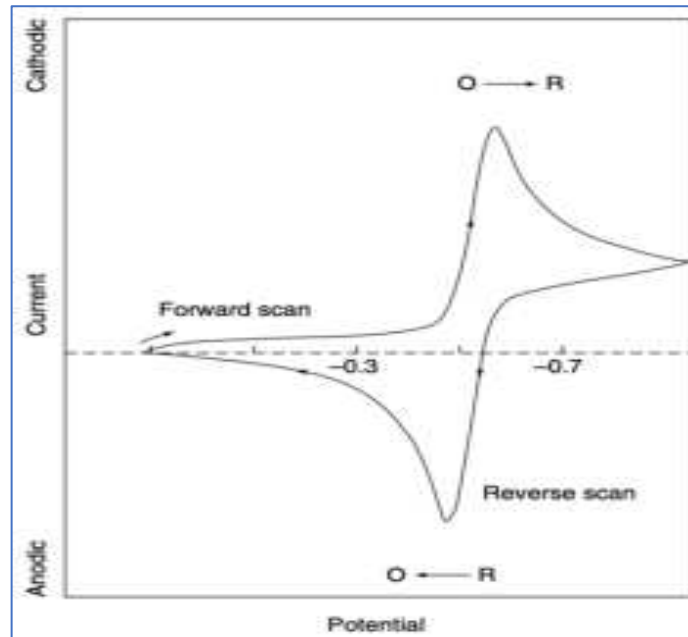
Fonte: Carvalho, 2019.

A técnica da voltametria cíclica 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 (Regnacq et al., 2022).

Em um experimento voltamétrico, o processo de aplicação de potencial começa a partir de valores onde não ocorre nenhuma reação de redução. O potencial é então ajustado de forma negativa até que não haja mais reações de redução presente na solução, resultando em um traço catódico que gera um pico de corrente que é proporcional à concentração, designado como intensidade de corrente de pico catódico (i_{pc}). Logo após, a direção da varredura é invertida, aumentando o potencial de volta ao seu valor inicial, configurando o traço anódico. Para substâncias que passam por reações de oxirredução (redox) reversíveis, os produtos gerados no sentido de redução serão posteriormente oxidados, resultando em um pico de corrente anódica

(i_{pa}) que é simétrico ao i_{pc} . Assim, a relação entre a intensidade de corrente do pico catódico (i_{pc}) e a do pico anódico (i_{pa}) é unitária, conforme a Fig. 6 (Brett, 1993; Vernasqui, 2017).

FIGURA 6: Típico voltamograma cíclico para espécies com reação de oxirredução reversível



Fonte: Wang (2006).

2.4.2 Polarização Linear

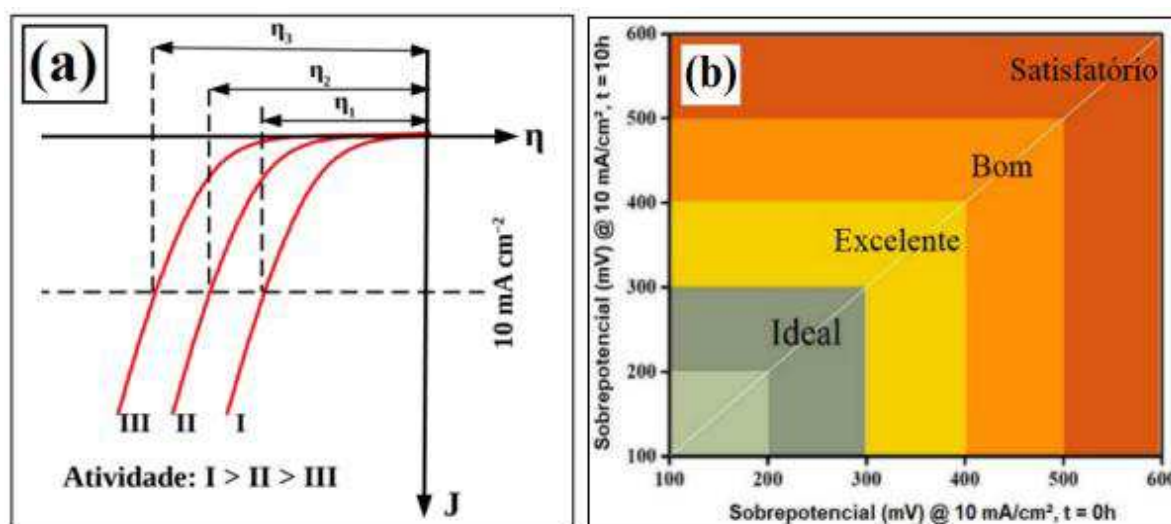
A curva de polarização é uma técnica em que um potencial é aplicado no sentido de deslocar o potencial de equilíbrio (E_{eq}), ou seja, o potencial em que a corrente anódica é igual a corrente catódica. Desta forma, as reações eletroquímicas ocorrerão (Shi e Zhang, 2016), pois as reações de evolução 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) (Wang et al., 2017) como mostra a Eq. 02.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{Eq. 02})$$

O sobrepotencial necessário para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} é usado para classificar o desempenho de eletrocatalisadores (Zhu et al., 2020). Tahir e colaboradores (Tahir et al., 2017) classificam os materiais eletrocatalisadores com base no valor do sobrepotencial para uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} nas seguintes escalas: **Ideal** (200 a 300 mV), **Excelente** (300 a 400 mV), **bom** (400 a 500 mV) e **satisfatório** (mais de 500

a 600mV), conforme mostrado na Fig. 7. Portanto, valores mais baixos de sobrepotencial (η) indicam maior atividade eletrocatalítica material.

FIGURA 7: 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).



Fonte: Jing Zhu et al., 2020 e Tahir et al., 2017.

Segundo Gentil (2011), o método de eletrólise envolve o uso de metais e meios interativos como eletrodos e eletrólitos. O ensaio pode ser feito com potenciais de eletrodo controlados ou com corrente de eletrólise controlada. Ao representar graficamente a relação entre o potencial e a corrente, obtém-se uma curva de polarização. No método potenciostático, aplica-se um potencial constante ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, e medindo-se a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Com os dados de polarização potenciostática, podem ser plotadas curvas de polarização que são diagramas de potencial versus densidade de corrente, com isso é possível extrair parâmetros eletroquímicos do metal analisado (Lombardi, 1993).

2.5 Estado da arte

Os estudos sobre a eletrodeposição dos revestimentos de níquel (Ni) e de níquel-ferro (Ni-Fe) têm sido realizados com o objetivo de melhorar a eficiência de diversos processos eletroquímicos, como a recuperação de níquel de águas residuais e a produção de hidrogênio por eletrólise da água. Diferentes abordagens e condições experimentais têm sido investigadas para otimizar esses processos.

Carvalho (2013), aborda a preparação e caracterização de elétrodos de óxido de níquel (NiOOH) para eletrolisadores alcalinos, com o objetivo de melhorar a eficiência na produção de hidrogênio através da eletrólise da água. Utilizando técnicas de deposição anódica e tratamentos térmicos, o estudo demonstra que os elétrodos modificados apresentam maior eficiência na produção de hidrogênio. Os resultados indicam que esses elétrodos são promissores para aplicações em sistemas de energia sustentáveis, contribuindo para a substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis.

Já Robotin et al. (2013), relatou a eletrodeposição de Ni-Fe sobre substratos de cobre a uma temperatura de 60 °C, utilizando uma solução aquosa contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O efeito do pH foi avaliado ajustando os valores para 2, 3 e 4, enquanto a densidade de corrente foi variada entre 2 e 10 A dm^{-2} . Os resultados mostraram que a presença de ferro afeta significativamente a morfologia da liga Ni-Fe, sugerindo que o controle dos parâmetros experimentais pode otimizar a eletrodeposição dessa liga.

Urcezino (2017) também investigou a eletrodeposição de Ni e Ni-Fe, contudo, utilizou solventes eutéticos profundos (DES), substituindo a água por DES à base de cloreto de colina (ChCl) misturado com etilenoglicol (EG) ou ureia (U). O estudo indicou que a presença de Fe e Ni em soluções de DES afeta a cinética dos processos eletroquímicos, e que os filmes de Ni e Ni-Fe formados em 1ChCl:2U apresentaram morfologia homogênea, enquanto os formados em 1ChCl:2EG apresentaram trincas. A pesquisa concluiu que os DES podem ser uma alternativa eficaz à água na eletrodeposição, com o 1ChCl:2U produzindo filmes mais homogêneos.

Por sua vez, Truong-Giang Vo e colaboradores (2020) investigaram a eletrodeposição da liga Fe-Ni utilizando um sistema eutético composto por ChCl e etilenoglicol na proporção molar de 1:2. Eles observaram que a concentração de Fe e Ni nos revestimentos mantinha proporções semelhantes aos sais precursores, sugerindo que não houve uma eletrodeposição preferencial de Ni, como ocorre em soluções aquosas. A morfologia dos revestimentos variou conforme a quantidade de Fe, com depósitos de Ni exibindo estruturas nodulares e depósitos ricos em Fe apresentando formas submicron. Quando testados como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (OER), os revestimentos mostraram bom desempenho, especialmente o $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, que teve um baixo sobrepotencial e alta estabilidade em operação contínua.

Dantas (2023), concentrou sua pesquisa na produção de eletrocatalisadores porosos de Fe, Ni e Fe-Ni para a produção de hidrogênio por eletrólise da água em meio alcalino. Ele utilizou eletrólitos contendo Fe e Ni em diferentes razões molares e obteve eletrodepósitos com

morfologia de superfície porosa. Os resultados indicaram que os eletrocatalisadores com maior teor de Fe apresentaram uma cinética de transferência de carga mais favorável à reação de liberação de hidrogênio (RDH) e boa estabilidade durante 40 horas de operação.

Esses estudos demonstram que a eletrodeposição de ligas Ni-Fe em diferentes sistemas, como soluções aquosas e DES, pode ser otimizada para melhorar o desempenho de eletrocatalisadores, com destaque para a produção de hidrogênio e a reação de desprendimento de oxigênio. Além disso, os resultados indicam que os parâmetros experimentais, como densidade de corrente, composição do eletrólito e temperatura, desempenham um papel crucial na formação da morfologia e nas propriedades eletroquímicas dos revestimentos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Investigar o comportamento eletrocatalítico de revestimentos de Ni-Fe sintetizados por eletrodeposição usando DES à base de cloreto de colina e ureia.

3.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento eletroquímico das espécies de Ni^{2+} e Fe^{3+} em eletrodos de cobre imersos em DES a 60 °C;
- Sintetizar revestimentos de Ni e Ni-Fe sobre eletrodos de cobre através da eletrodeposição a partir de DES;
- Realizar a caracterização morfológica, química e física dos revestimentos de Ni e Ni-Fe;
- Avaliar o comportamento eletrocatalítico dos revestimentos em solução de KOH 1M;

4 METODOLOGIA

Este trabalho trata-se de uma pesquisa científica de caráter experimental, com abordagem quali-quantitativa, desenvolvida no Laboratório de Física Aplicada à Energias Renováveis (LFAER), localizado na Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias. Inicialmente, foi realizado um estudo bibliográfico (em livros, dissertações, teses e artigos) acerca da síntese e caracterização de revestimentos de Ni e Ni-Fe, com o intuito de conhecer as principais características do material, entre outros aspectos relevantes. A Fig. 8 apresenta os principais estágios do estudo experimental em questão, começando pela preparação do eletrólito e indo até o processo de eletrodeposição, seguido pelas análises morfológica, química e eletroquímica. A análise morfológica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto a análise química foi feita através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ambas conduzidas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Já a caracterização eletroquímica foi feita por meio da curva de polarização linear e das curvas de Tafel.

FIGURA 8 – Resumo gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos.



Fonte: O Autor, 2024.

A realização de análise por MEV e EDS, é fundamental para compreender, de forma integrada, a morfologia superficial e a composição química elemental dos revestimentos de Ni

e Ni-Fe. Através do MEV, obtêm-se imagens de alta resolução da topografia e estrutura granular do depósito, enquanto o EDS permite identificar os elementos presentes e estimar suas proporções relativas com precisão semi-quantitativa. Dessa forma, MEV e EDS possibilitam, respectivamente, a visualização da microestrutura e a determinação da composição elementar (como a relação Ni/Fe) em regiões específicas do revestimento, contribuindo para a correlação entre morfologia, composição e propriedades eletroquímicas do material.

Os reagentes cloreto de colina (ChCl) e ureia (U) foram utilizados para preparação do DES e o mesmo serão sintetizados conforme metodologia proposta por Abbott e colaboradores (Smith et al., 2014). Desta forma, foram adicionados em um béquer de 20 ml uma mistura dos dois componentes na razão molar de 1 para 2 (1ChCl:2U), logo em seguida a mistura foi posta em uma chapa aquecedora na temperatura de 60 °C, com agitação magnética até a mistura adquirir uma característica líquida e incolor. Este solvente DES também é muito conhecido por relina. O eletrólito de eletrodeposição foi preparado adicionando 200 mMol·L⁻¹ de NiCl₂ e diferentes concentrações de FeCl₃ (Tabela 1), sendo então levados a cuba ultrassônica para dispersão e solubilização dos sais metálicos até se obter uma mistura com a coloração castanho escuro.

TABELA 1 – Banhos utilizados para obtenção dos revestimentos de Ni e Ni-Fe em substratos de Cu.

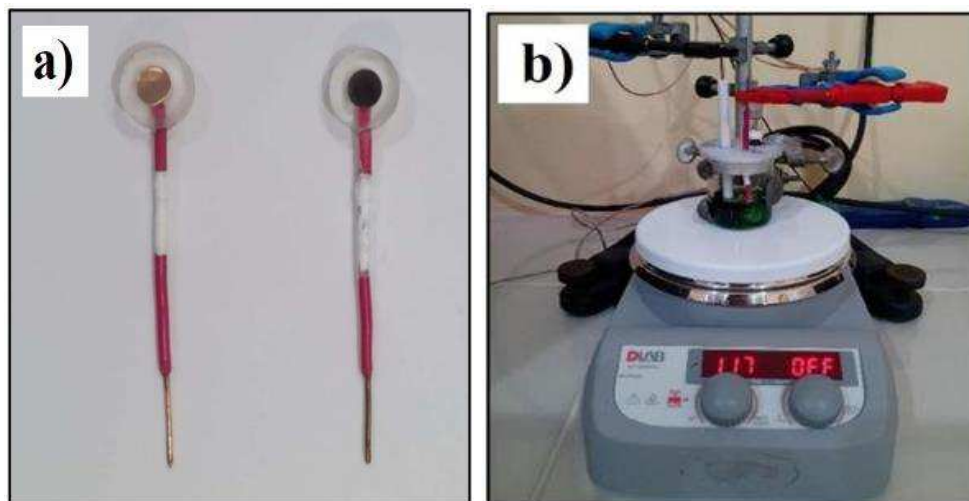
| Eletrólito | [Ni ²⁺] / mol·L ⁻¹ | [Fe ³⁺] / mol·L ⁻¹ | [Ni ²⁺]/[Fe ³⁺] |
|------------|---|---|---|
| I | 0,2 | - | - |
| II | - | 0,05 | - |
| III | 0,2 | 0,0125 | 16 |
| IV | 0,2 | 0,025 | 8 |
| V | 0,2 | 0,05 | 4 |

Fonte: O Próprio Autor

Inicialmente, foram preparados eletrodos de cobre cilíndricos isolados com resina acrílica, cada um com área exposta de 0,1777 cm². Em seguida, cada eletrodo passou por tratamento com lixas de 200, 300, 400, 600 e 1200 mesh, sendo finalmente sendo lavados em água destilada e secos com um jato de ar. A Fig. 9a, mostra dois tipos de eletrodos de trabalho: à esquerda está um eletrodo com superfície de cobre não revestido e à direita está o mesmo eletrodo com superfície de Ni-Fe eletrodepositada. A Fig. 9b, mostra o aparato experimental utilizados para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni e Ni-Fe utilizando o DES. Antes de cada experimento eletroquímico, todos os eletrodos foram tratados quimicamente, incluindo

desengorduramento e limpeza em solução de NaOH 1 M por 10 segundos, seguido de limpeza com água destilada.

FIGURA 9 – (a) Eletrodo de cobre e eletrodo de cobre revestido com Ni-Fe e (b) Realização de eletrodeposição do elemento de Ni-Fe, feita em chapa térmica.



Fonte: O Autor, 2024.

Um estudo prévio do comportamento eletroquímico das espécies de (Ni^{2+}) e (Fe^{3+}) em solução (DES) foi investigado à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e foi aplicada a técnica de voltametria cíclica para caracterização dos respectivos potenciais de redução eletroquímica. O sistema eletroquímico foi composto por um eletrodo de trabalho de cobre ($0,02\text{ cm}^2$), um contra-eletrodo de platina (99,5%) com área de 1 cm^2 e um eletrodo de referência de Ag(s)/AgCl(s) imerso em 1ChCl:2U , todos montados em uma célula eletroquímica de 20 ml . Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT204 (Autolab Metrohm-Eco Chemie) conectado a um computador e os dados experimentais foram coletados utilizando o software NOVA® versão 2.1.

Os revestimentos foram eletrodepositados sobre eletrodos de cobre ($0,1777\text{ cm}^2$), aplicando-se um potencial obtido a partir das respectivas voltametrias. Além disso, uma carga de $-1,26\text{ C}$, determinada pela lei de Faraday (Equação 3), foi aplicada em todos os experimentos para a obtenção de camadas com espessura teórica de $1\text{ }\mu\text{m}$.

$$Q_{(d)} = \int i \cdot dt = F\rho Ae/E \quad (\text{Eq. 03})$$

Na Equação 03, $Q_{(d)}$ 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 (cm^2), e representa a espessura do depósito, e E é o equivalente químico do íon de Ni^{2+} ou Fe^{3+} .

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, os dados cristalográficos foram tratados com o software HighScore Plus® versão 3.0.

Após o processo de eletrodeposição, os revestimentos de Ni e Ni-Fe foram submetidos aos testes de eletrocatalise, utilizando uma célula eletroquímica convencional de vidro com três eletrodos, à temperatura ambiente de 25 °C. O eletrólito utilizado foi uma solução alcalina de KOH 1M. O eletrodo de referência utilizado foi Hg/HgO/OH⁻ (1 mol·L⁻¹) e como contra eletrodo, foi usada uma placa de Pt (1 cm²). 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, a partir das curvas obtidas, foram montados os gráficos de Tafel para análise dos parâmetros cinéticos. Para fins de comparação com a literatura, todos os valores de potenciais foram apresentados em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio e a conversão do potencial foi feita (Eq. 04). Onde E (vs Hg/HgO) é o potencial medido para evolução de hidrogênio nas condições de teste; E (vs RHE) é o potencial obtido em relação ao eletrodo Hg/HgO (1 M KOH) e o pH é potencial de hidrogênio da solução alcalina de KOH 1 M.

$$E_{(vs\ RHE)} = E_{(vs\ Hg/HgO)} + 0,095 + 0,0591pH \quad \text{(Eq. 04)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo eletroquímico das camadas de Ni-Fe é essencial para medir sua eficácia como catalisador na HER. Neste trabalho, foram usadas várias técnicas eletroquímicas, com destaque na voltametria cíclica (CV) e na curva de polarização linear (LSV). Essas técnicas ajudaram a caracterizar a atividade eletrocatalítica dos materiais. Ademais, foram feitas análises da forma, composição química e propriedades físicas dos revestimentos para entender como a estrutura dos materiais está ligada ao seu desempenho eletrocatalítico.

5.1. Caracterização eletroquímica

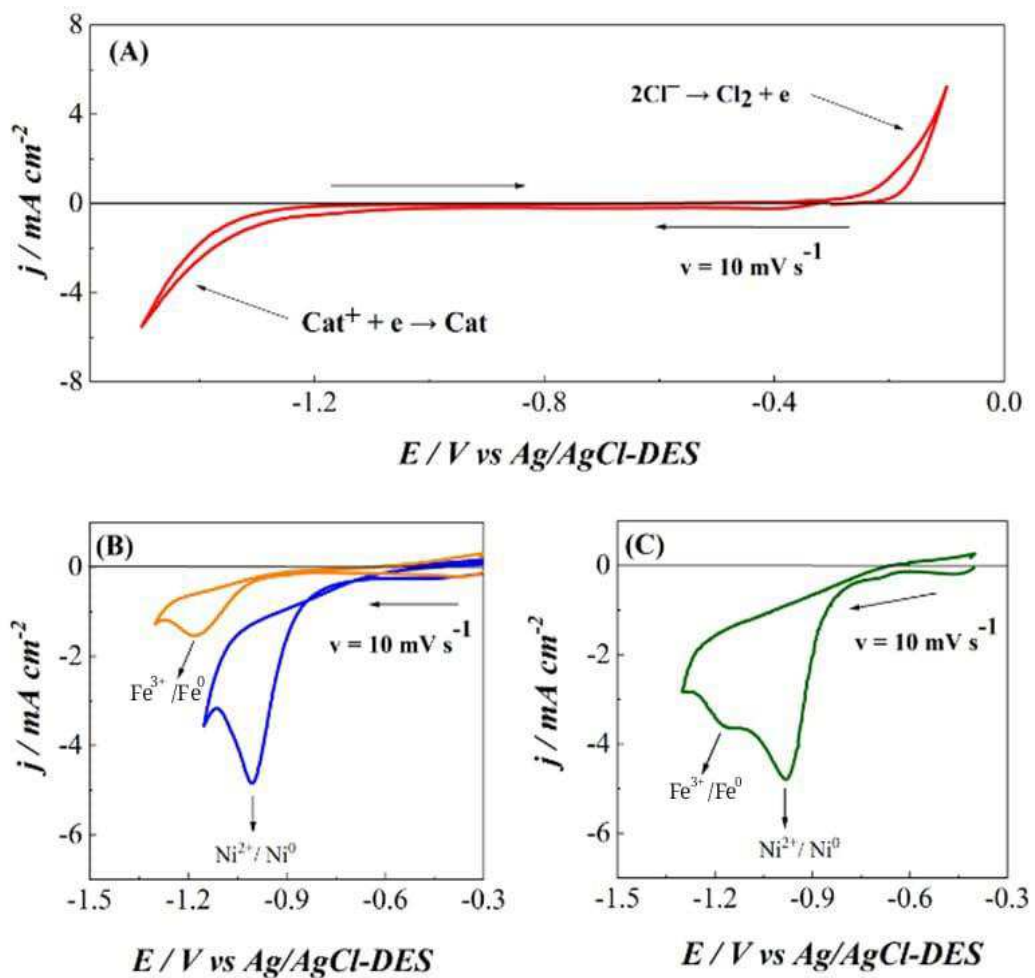
As informações obtidas com técnicas eletroquímicas ajudaram a relacionar a composição, a forma e a estrutura dos revestimentos de Ni-Fe com sua atividade eletrocatalítica. Isso ajudou a melhorar as condições de eletrodeposição usando o DES (Relina). A Fig. 10a mostra um voltamograma relativo ao substrato de Cu imerso em DES a 60 °C. Os resultados mostram que a janela de potencial aparece no intervalo de -0,38 V a -1,12 V, uma vez que nesta faixa não são registradas altas variações de corrente. Além disso, é registrado um aumento de corrente catódica antes de -1,13 V, o que é justificado pela redução dos cátions de colina (Yue et al., 2012). Por outro lado, o aumento de corrente anódica após -0,36 V é caracterizado pela oxidação de íons cloreto, acompanhado pela formação de cloro gasoso na superfície do eletrodo (Ali et al., 2014).

A Fig. 10b mostra um voltamograma dos eletrodos de cobre imersos em relina com íons de Ni²⁺ ou Fe³⁺ dissolvidos (Solução I e II, respectivamente). Observando a varredura na direção de potenciais mais negativos (catódico), é possível notar que cada voltamograma possui apenas um pico catódico. Para a solução I (plotagem azul), este pico está localizado em torno de -1,01 V, e na solução II (plotagem amarela), este pico está localizado em torno de -1,18 V, sendo atribuído à redução das espécies de Ni²⁺_(aq) para Ni_(s) e Fe³⁺_(aq) para Fe_(s) com transferência de dois e três elétrons respectivamente em cada elemento em etapa única.

A Fig. 10c exibe o voltamograma cíclico do eletrólito V (Tabela 1), que é composto por NiCl₂ e FeCl₃ dissolvidos em relina, a uma velocidade de varredura de 10 mV·s⁻¹. Durante a varredura catódica, é possível notar um pico mais acentuado em cerca de -0,98 V, que é associado à redução das espécies Ni²⁺_(aq) em Ni_(s). Outro pico, menos evidente, surge em torno de -1,18 V, relacionado ao processo de redução de Fe³⁺_(aq) para Fe_(s). Os valores encontrados estão alinhados com o que é descrito na literatura, que aponta potenciais de redução de Ni²⁺ variando entre -0,84 e -1,0 V em soluções aquosas, levando em conta os efeitos de

sobrepotencial e outras variáveis eletroquímicas (Zang et al., 2021). A observação de um pico de menor intensidade em $-1,18$ V também se relaciona à redução de Fe^{3+} , que geralmente ocorre em potenciais mais negativos, especialmente em sistemas que contêm ligantes complexantes ou na presença de íons metálicos como Ni^{2+} (Doe et al., 2021). Assim, dá pra dizer que ambos os picos são plausíveis e fazem sentido com os mecanismos eletroquímicos que a literatura discute.

FIGURA 10 – Voltametria Cíclica obtida para (a) DES Relina (b) Eletrólito I (Ni_{100}) e I (Fe_{100}), (c) Eletrólito V(Ni-Fe), todos realizados sobre eletrodos de cobre com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e com temperatura de trabalho de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.



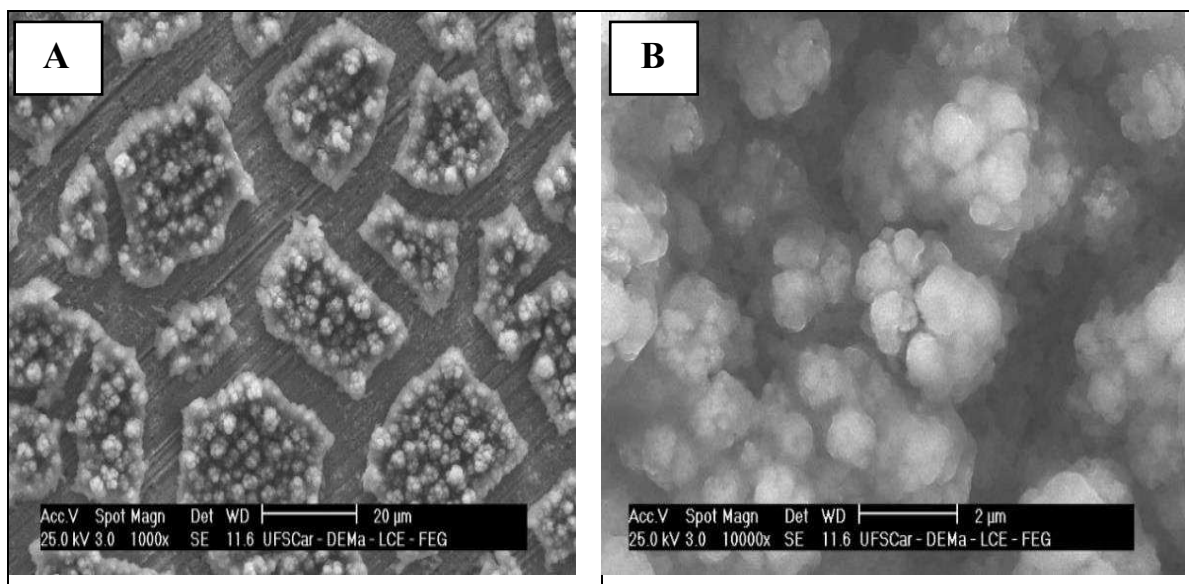
Fonte: O Autor, 2024.

5.2 Caracterização morfológica, química e física

A Fig. 11a mostra uma micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para um revestimento de níquel (Ni) que foi eletrodepositado usando o banho I (Tabela 1). A forma observada indica uma superfície fragmentada, assemelhando-se a um solo

seco, com fissuras acentuadas que dividem áreas em formas irregulares e com uma distribuição que parece aleatória. Essa configuração pode indicar a presença de tensões internas que se acumularam durante o processo de deposição, resultantes do crescimento desigual dos grãos metálicos e da união de núcleos que se encontram em diferentes fases de desenvolvimento.

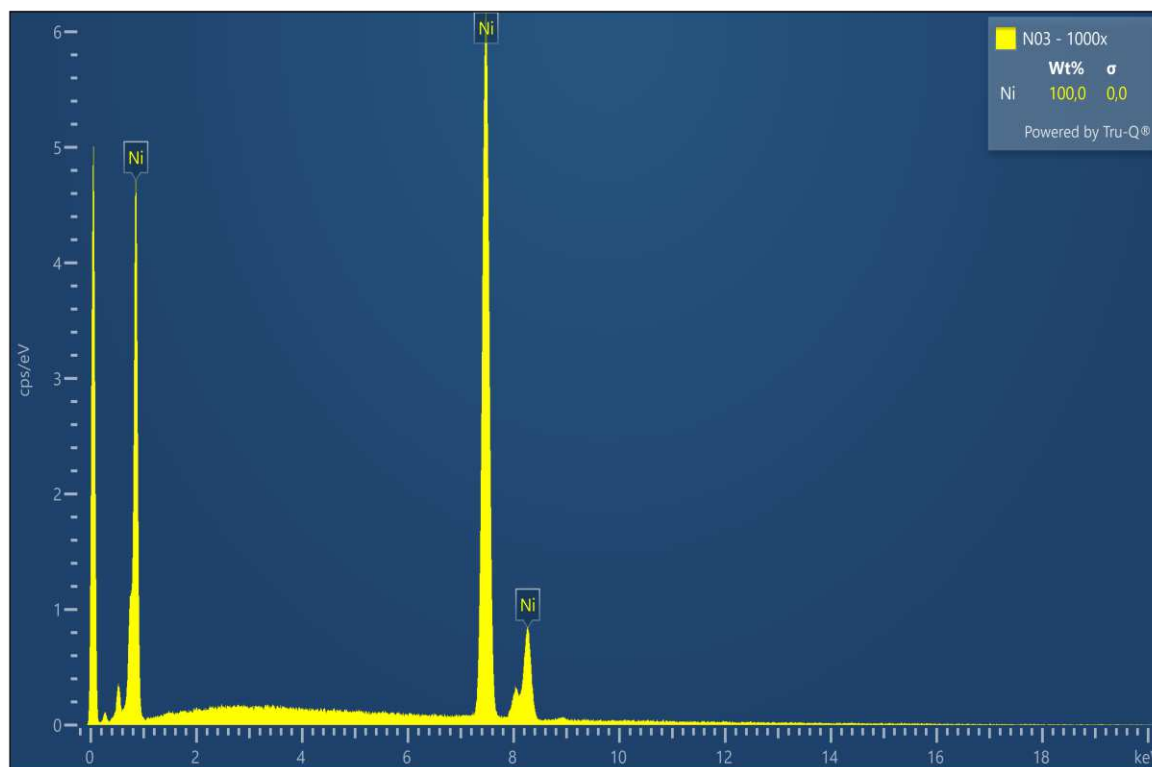
FIGURA 11 – Imagens obtidas por MEV dos revestimentos de Ni com aumento de a) 1.000X e b) 10.000X. Ambos eletrodepositados a partir do banho I a 60 °C.



Fonte: O Autor, 2024.

A Fig. 11b, ela mostra uma imagem do mesmo revestimento, com maior ampliação (10.000x), onde a morfologia granulada do depósito fica evidente. Percebe-se aglomerados arredondados, de tamanhos variados, o que sugere um crescimento nodular, bem típico. Essa estrutura é provavelmente resultado de nucleação intensa, seguida pela aglomeração de núcleos, formando domínios esféricos sobrepostos. Essa morfologia, contribui para a rugosidade aumentar, e também a área superficial específica, o que pode ser bom em aplicações eletrocatalíticas, tipo na HER, ajudando na adsorção e transferência de cargas na interface do revestimento.

Do ponto de vista eletrocatalítico, superfícies que possuem alta rugosidade e microfissuras podem oferecer benefícios, como um aumento na área disponível para reações e a presença de falhas estruturais que ajudam na adsorção de espécies reativas. Segundo Li et al. (2020), estruturas com desordens na superfície e alta concentração de bordas de grão tendem a ter um desempenho melhor na HER, devido à maior disponibilidade de locais ativos. Portanto, a morfologia do revestimento de Ni exibida nesta imagem pode ter um impacto positivo na sua eficiência como catalisador.

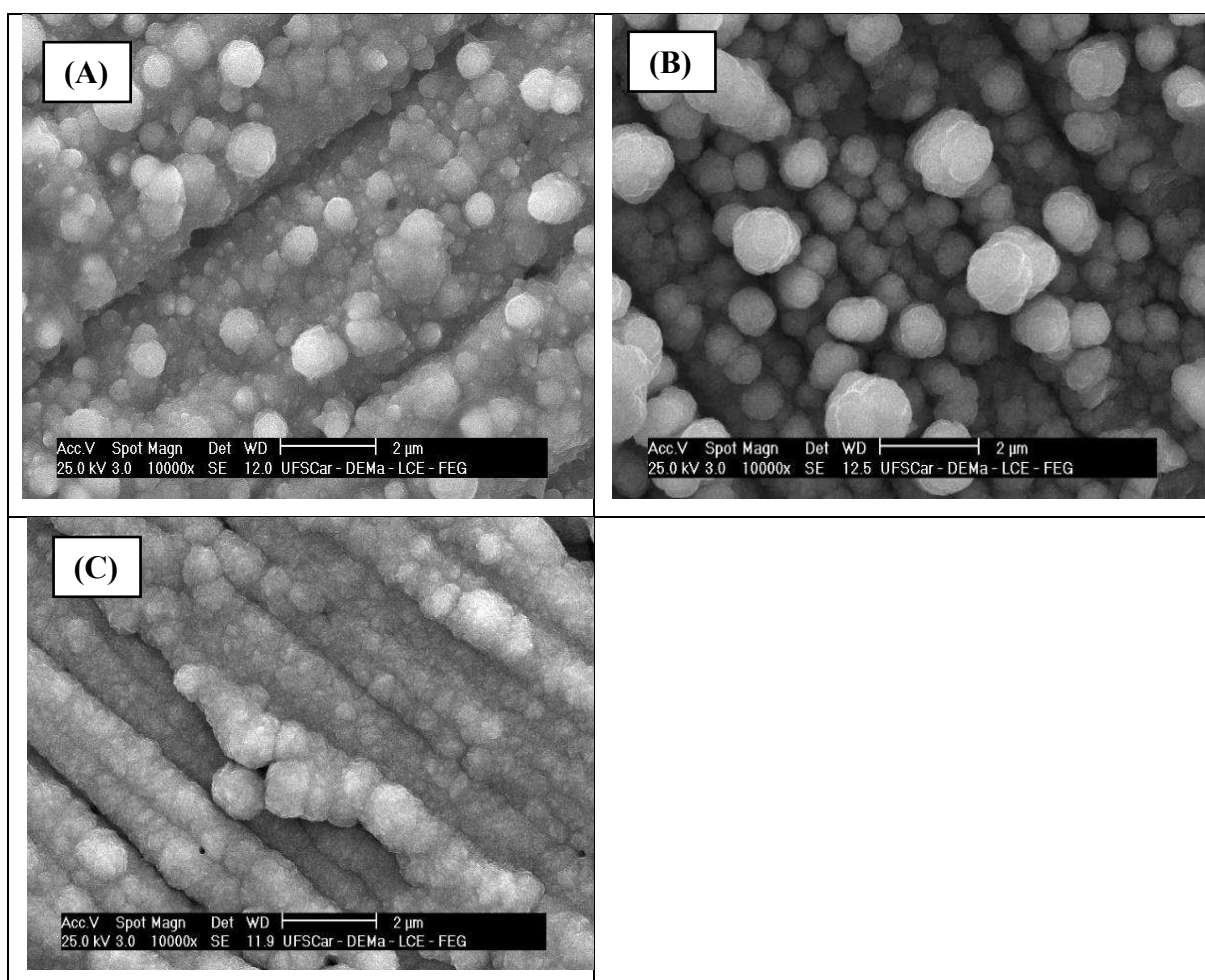
FIGURA 12 – Espectro de EDS do revestimento de Ni eletrodepositados no banho I a 60 °C.

Fonte: O Autor, 2024.

Na Fig. 12, vemos a composição química do recobrimento de níquel (Ni), avaliada por meio da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). O gráfico mostra sinais fortes para o elemento níquel e outros picos de baixa intensidade que deve ser relativo ao substrato. Este resultado mostra que o recobrimento é puro e que o processo de eletrodeposição realmente criou uma camada metálica feita só de níquel. Resultados parecidos foram mostrados por Urcezino e colaboradores (Urcezino et al, 2016), que também encontraram sinais fortes de Ni em recobrimentos feitos da mesma forma, o que indica alta pureza e boa deposição. Igualmente, Oliveira et al (2020) também descreveram gráficos EDS com a presença principal de níquel metálico, sem muitos elementos estranhos, mostrando que o banho eletrolítico é estável e específico. Além disso, uma pesquisa feita por Zhang et al (2019) provou que recobrimentos de Ni depositados em materiais metálicos tinham uma composição parecida com o que foi visto nesta análise, evidenciando que o método é confiável e pode ser repetido.

Na Fig. 13a-c as micrografias obtidas por MEV nos revestimentos de Ni-Fe eletrodepositados a partir dos banhos III, IV e V, com diferentes proporções molares entre Ni^{2+} e Fe^{3+} . A análise mostra que a superfície dos revestimentos é moldada pela composição do banho eletrolítico, e mais notadamente, pela concentração dos íons metálicos (Shibata, 2004; Zech et al., 1999).

FIGURA 13 – Imagens obtidas por MEV dos revestimentos de Ni-Fe com aumento de 10.000X obtidos a partir do banho III (a), banho IV (b) e banho V(c)



Fonte: O Autor, 2024.

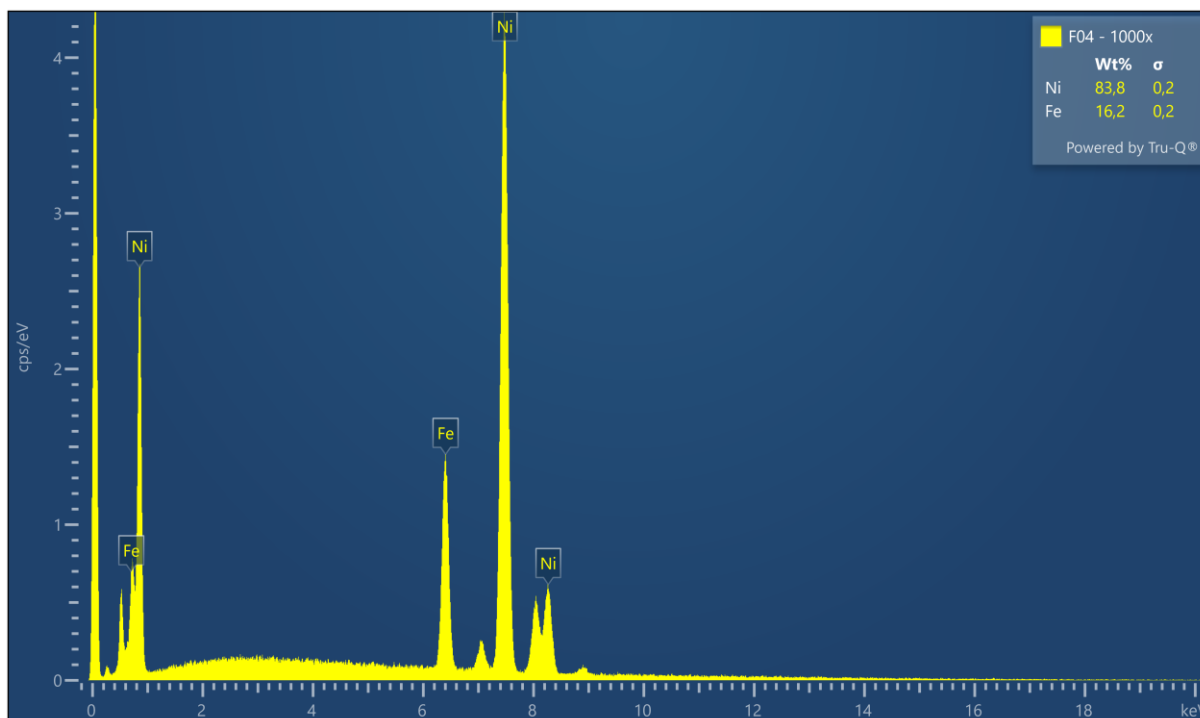
No caso do revestimento referente ao banho III (Fig.13a), observa-se uma morfologia com nódulos esféricos que contém grãos de diferentes dimensões, mas têm contornos lisos. Essa configuração aponta para uma deposição estável dos cristais metálicos, o que pode indicar uma boa relação na razão de deposição entre Ni e Fe (Mukherjee et al., 2008).

A micrografia do revestimento obtido a partir do banho IV (Fig.13b) mostrou uma camada mais granular, a qual contém grãos com tamanhos variados, e alguns com crescimento preferencial que formam aglomerados. Essa configuração morfológica também pode ser vantajosa para aumentar a área superficial ativa, outra propriedade desejável para o uso em electrocatálise (Zhang et al., 2018; Wang et al., 2013).

Por último, no revestimento obtido a partir do banho V (Fig.13c), apresenta-se uma superfície mais lisa e densa, com redução da rugosidade e com isso, um menor defeito superficial. Essa modificação morfológica indica uma mudança nos mecanismos de

crescimento do depósito metálico, podendo prejudicar a atividade electrocatalítica, principalmente se ocorrer uma perda significativa da área ativa (Peng et al., 2015).

FIGURA 14 – Espectro de EDS representativo para o revestimento de Ni-Fe eletrodepositado a partir do banho V a 60 °C.

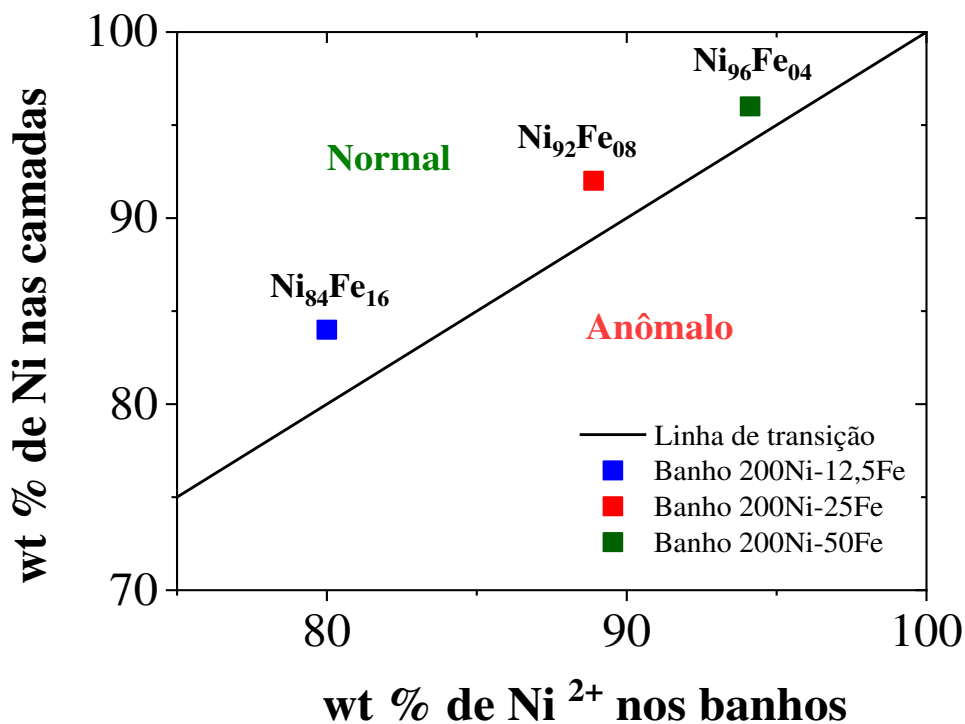


Fonte: O Autor, 2024.

A Fig. 14 apresenta um espectro de energia dispersiva (EDS) referente ao revestimento de Ni-Fe eletrodepositado do Banho V. Este espectro mostra os mesmos picos de alta intensidade do elemento níquel (Ni) e picos de baixa intensidade característicos do substrato (Cu) observados na Fig. 12. Além destes picos, outros dois picos bem deficientes são caracterizados pela presença do ferro (Fe), mostrando que houve a codeposição do revestimento binário de Ni-Fe. De acordo com os espectros, os revestimentos obtidos pelos banhos III, IV e V mostraram teores de Fe de 4,5%, 7,8% e 16,2 % respectivamente, mostrando que o aumento da concentração de íons de F^{3+} no banho, levou a um aumento no teor de Fe nos revestimentos. Desta forma, para fins de comparação, estes revestimentos serão chamados de $Ni_{96}Fe_{04}$, $Ni_{92}Fe_{08}$ e $Ni_{84}Fe_{16}$. Resultados semelhantes foram relatados por Pech-Canul et al. (2004), que obtiveram ligas Ni-Fe com teores ferroquímicos variando de 10% a 20%, dependendo das condições de Banho e dos parâmetros eletroquímicos. Resultados semelhantes também foram encontrados por Lashgari (Lashgari et al., 2011), que notaram que a composição da liga Ni-Fe é fortemente afetada pela densidade de corrente, bem como pela concentração dos íons

metálicos no eletrólito, mudando consideravelmente mesmo com pequenas alterações nos parâmetros de operação.

FIGURA 15 – Relação entre conteúdo de Fe^{3+} no banho em função da composição química de Fe no revestimento.



Fonte: O Autor, 2024.

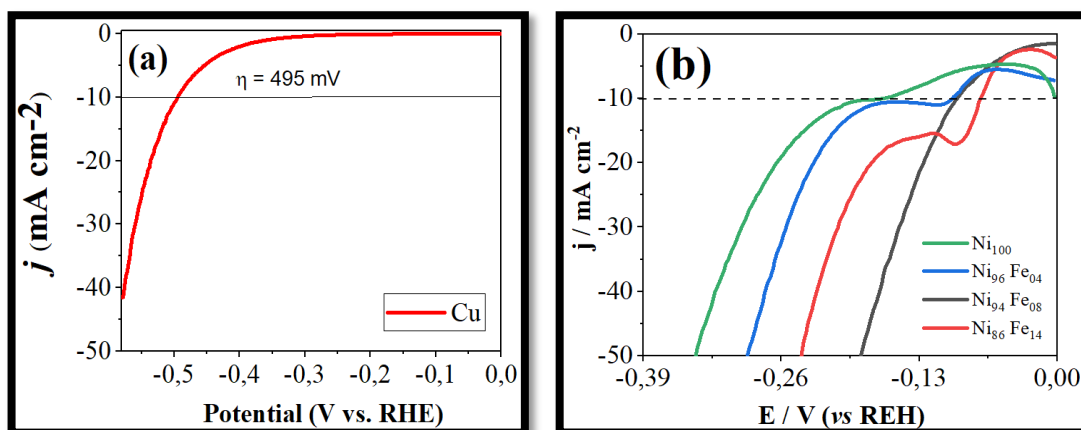
A Fig. 15 mostra a correlação entre o percentual de íons de Ni^{2+} nos banhos eletrolíticos e o teor de níquel presente nos revestimentos Ni-Fe e para fins de classificação, foi incluída uma linha diagonal mostrando a relação onde estes valores são iguais. Os dados mostram, que para todos os experimentos avaliados, o teor de Ni nos revestimentos, é sempre superior a porcentagem de íons de Ni^{2+} do DES, o que mostra e redução preferencial do Ni, sendo portando, caracterizado como uma eletrodeposição normal (Brenner, 1963). Este comportamento, talvez, se explique pelas características do DES, empregado na eletrodeposição. Conforme Danilov et al. (2021), a comparação entre a razão dos conteúdos dos elementos metálicos no depósito, evidenciou que o níquel e ferro se depositam em quantidades proporcionais às suas concentrações no eletrólito. Shibata (2004) explica que a intensidade da deposição normal ou anômalo também depende do pH da solução e da capacidade do banho eletrolítico de resistir a mudanças na acidez. O ferro, por formar complexos com menor dissociação, se adsorve mais fortemente na superfície, ajudando na sua própria deposição e bloqueando os locais onde o níquel poderia se depositar (Costa et al., 2016).

Portanto, ao analisar a Fig. 15, conclui-se que os revestimentos Ni-Fe obtidos neste estudo apresentam comportamento de deposição normal bem definido.

5.3 Testes de Eletrocatalise

O eletrodo de cobre, revestimentos de níquel puro (Ni) e ligas de níquel-ferro (Ni-Fe) em diferentes condições, foram testados através da técnica eletroquímica de polarização linear em uma solução aquosa de KOH a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 16ab). A performance eletrocatalítica dos materiais foi analisada conforme o sobrepotencial necessário para atingir uma densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

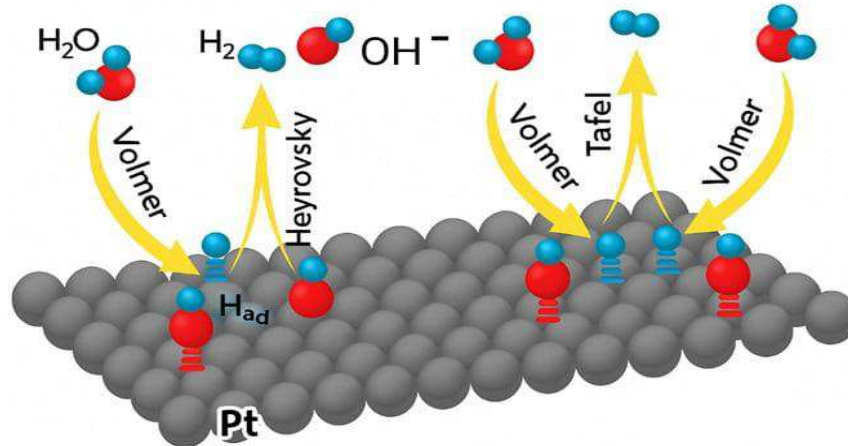
FIGURA 16 – Curvas de Polarização do substrato de Cu(a), revestimentos Ni e Ni-Fe(b) (em diferentes concentrações).



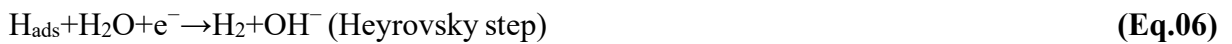
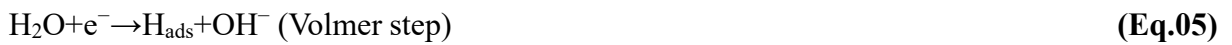
Fonte: O Autor, 2024.

Na Fig. 16ab, percebemos que, todos os eletrodos exibem perfis característicos da reação de evolução do hidrogênio (HER), onde um acréscimo no potencial de varrimento produz um aumento exponencial na densidade de corrente catódica. Além do mais, a Fig. 17 ilustra esquematicamente essas três etapas fundamentais da HER. Segundo Sharma et al. (2021), as reações tem início na etapa de Volmer (Eq. 05), ocorrendo a dissociação de uma molécula de água com a transferência de um elétron, resultando na formação de hidrogênio adsorvido (H_{ads}) sobre a superfície ativa do eletrodo e liberação de um íon hidroxila (OH^-). Com isso, o H_{ads} pode então seguir duas rotas distintas. A etapa de Heyrovsky (Eq. 06), onde o H_{ads} reage com outra molécula de água e um segundo elétron, liberando gás hidrogênio (H_2) e mais um íon OH^- . Além disso, outra alternativa seria dois átomos de hidrogênio adsorvidos H_{ads} se recombinarem diretamente na superfície do eletrodo, caracterizando a etapa de Tafel (Eq. 07), formando uma molécula de hidrogênio gasoso.

FIGURA 17 – Reação de Evolução de Hidrogênio (HER): Volmer–Heyrovsky e Volmer–Tafel.

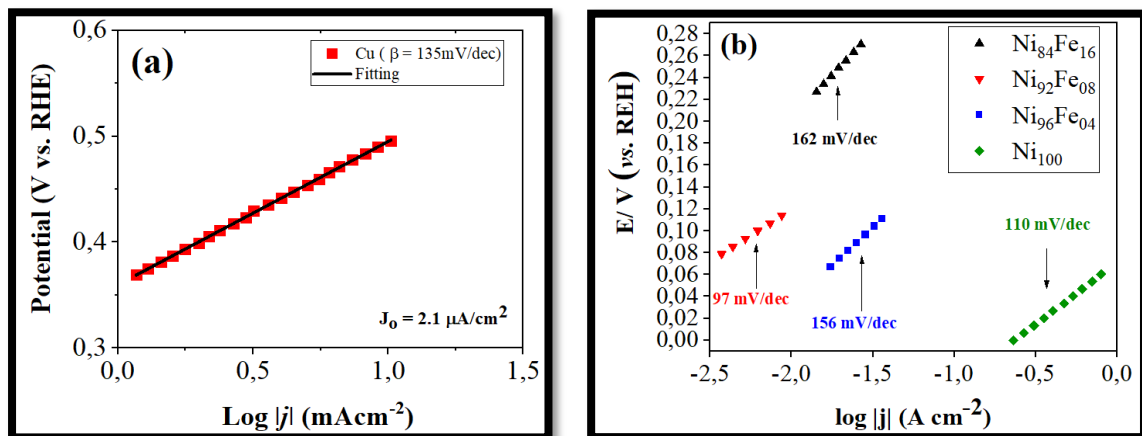


Fonte: Adaptado de CHEN et al. (2019)



Portanto, entender o comportamento dessas etapas é fundamental para analisar o desempenho eletrocatalítico dos revestimentos de Ni e Ni-Fe avaliados neste trabalho. Essa análise se torna ainda mais relevante quando se considera o uso de solventes eutéticos profundos.

FIGURA 18 – Retas de Tafel do substrato de Cu (a), revestimentos Ni e Ni-Fe(b) (em diferentes concentrações).



Fonte: O Autor, 2024.

A Tab. 2 mostra os valores dos parâmetros eletrocatalíticos do eletrodo de Cu, Ni₁₀₀ e revestimentos de Ni-Fe obtidos a partir das curvas de polarização linear (Fig. 16ab) e das retas

de Tafel (Fig. 18ab). Os dados da Tabela 2 revelam que o eletrodo de cobre (Cu) exibiu um sobrepotencial de 495 ± 1 mV, o que, no geral, é favorável para as reações HER. Contudo, esta performance, apesar de aceitável, fica aquém dos eletrodos revestidos.

TABELA 2 – Média dos Parâmetros eletrocatalíticos do substrato de Cu, revestimentos Ni e Ni-Fe (em diferentes concentrações).

| Amostra | Cu | Ni | Ni ₉₆ Fe ₀₄ | Ni ₉₂ Fe ₀₈ | Ni ₈₄ Fe ₁₆ |
|--|---------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| b (mV dec⁻¹) | 135 ± 1 | 110 ± 5,5 | 156 ± 10 | 97 ± 4 | 162 ± 8 |
| η (mV) em 10 mA cm⁻² | 495 ± 1 | 175 ± 5,5 | 105,46 ± 20,75 | 94,13 ± 0,11 | 81,91 ± 9,60 |
| Classificação | Bom | Ideal | Ideal | Ideal | Ideal |

Fonte: O Autor, 2024.

Já o revestimento de níquel puro (Ni) apresentou um sobrepotencial significativamente menor, de $175 \pm 5,5$ mV, o que o torna três vezes mais eficiente. Resultados similares foram observados por Zeng e Zhang (2010). Estes autores mostraram que os revestimentos de níquel se destacam como um catalisador muito eficiente e financeiramente acessível dentre os metais habituais para a reação HER em ambientes alcalinos. Além disso, quando comparado a outros eletrodos de níquel, como a espuma de níquel comercial (Ni), que apresentou sobrepotencial de 217 mV a 10 mA/cm², cerca de 42 mV mais alto (menos eficiente), em meio aquoso de 1 M KOH (Hu et al., 2019), o eletrodo desenvolvido neste trabalho mostrou desempenho superior, evidenciando sua maior eficiência eletrocatalítica e potencial aplicação prática.

Além do mais, Wang e colaboradores (2018), investigaram revestimentos de níquel com nanoestrutura, depositadas eletroquimicamente sobre superfícies de cobre. Para tal, usaram-se solventes eutéticos profundos feitos de cloreto de colina e ureia, mantidos a 55 °C. O revestimento que se mostrou mais eficaz, produzida a -0,6 V, exibiu um sobrepotencial de 199 mV quando submetida a 10 mA cm⁻², algo que atribuíram à criação de uma estrutura nanoporosa rica em área de superfície eletroquimicamente ativa. De forma semelhante, o presente trabalho também empregou o DES para a deposição eletrolítica de um revestimento de níquel puro, entretanto, o eletrodo que desenvolvemos mostrou um sobrepotencial notavelmente menor, de $175 \pm 5,5$ mV, aproximadamente 24 mV abaixo do valor encontrado pelos autores, o que sugere um melhor desempenho eletrocatalítico. Essa diferença evidencia que as condições e o método adotados neste estudo resultaram em um revestimento mais

eficiente para a HER, destacando-se como uma alternativa promissora para aplicações práticas e industriais, ao aliar eficiência e simplicidade no processo.

Para as ligas de Ni-Fe, a Tabela 2 mostra que adição de ferro aos revestimentos de níquel mostrou um efeito direto na eficiência de todos os catalisadores, especialmente a amostra Ni₈₄-Fe₁₆ que mostrou um menor sobrepotencial entre todas as amostras analisadas, com um valor de $81,91 \pm 9,60$ mV. Conforme aponta Popczun et al. (2013), os quais mostraram que ligas de Ni-Fe possuem atividade superior ao Ni isolado, devido a efeitos eletrônicos e estruturais promovidos pela presença de Fe, que modificam favoravelmente a adsorção intermediária de H* durante a reação. A melhora na atividade catalítica com mais concentração de Fe acontece porque se formam camadas granulares (Fig. 13b) que têm uma área ativa maior e também por ter centros ativos diferentes (Ni-Fe), como também mencionaram Li et al. (2015). Além disso, destacaram como a microestrutura e a composição são importantes para a eficiência de catalisadores bifuncionais na HER e na OER em soluções alcalinas.

A nível de comparação, Wang et al. (2018) investigaram ligas Ni-Fe depositadas em DES e encontraram sobrepotenciais em torno de 110 a 130 mV a 10 mA/cm² em 1 M KOH. Da mesma forma, Zhang et al. (2017) obtiveram sobrepotenciais próximos a 120 mV para ligas Ni₈₀Fe₂₀, aproximadamente 39 mV mais alto (menos eficiente), em meio aquoso. Dessa forma, o valor alcançado no presente trabalho evidencia a superioridade da composição Ni₈₄-Fe₁₆ e das condições de deposição empregadas, refletindo maior eficiência eletrocatalítica para a HER em meios alcalinos.

Conforme apresentado em uma pesquisa de Messaoudi e colaboradores (2022) com ligas de Ni-Fe em solução aquosa (1 M KOH), a proporção Ni-Fe de 3:1 mostrou um sobrepotencial de 133 mV para alcançar 10 mA·cm⁻². Contudo, as proporções de 1:1 e 1:3 necessitaram de sobrepotenciais ainda maiores, de 220 mV e 365 mV, respectivamente. Assim, o resultado deste estudo demonstra uma diminuição de até 280 mV em comparação com amostras parecidas em meio aquoso, ressaltando a maior eficácia dos revestimentos Ni-Fe feitos em DES, sobretudo para a reação HER.

Na Tabela 2, também apresentam os valores da inclinação de Tafel (b) para o substrato de cobre (Cu), revestimento de níquel (Ni) e ligas de Ni-Fe com diferentes proporções de ferro. A inclinação de Tafel é fundamental para avaliar a cinética da HER, pois está diretamente relacionada à taxa de transferência de elétrons durante a reação eletroquímica. Valores mais baixos de b apontam maior eficácia catalítica, indicando uma barreira energética reduzida para a adesão e dessorção do hidrogênio na área eletrocatalítica (Zhang et al., 2015).

Os resultados mostram que o revestimento de Ni puro apresentou uma inclinação de Tafel de $110 \pm 5,5 \text{ mV dec}^{-1}$, menor que a do substrato de Cu ($135 \pm 1 \text{ mV dec}^{-1}$), o que evidencia uma melhora na atividade catalítica com a deposição de Ni. Dentre os revestimentos de liga de Ni-Fe, a amostra $\text{Ni}_{92}\text{Fe}_{08}$ se sobressaiu com o menor valor de inclinação ($97 \pm 4 \text{ mV dec}^{-1}$), sendo considerada ótima e exibindo o melhor rendimento catalítico perante à HER. As outras amostras, $\text{Ni}_{96}\text{Fe}_{04}$ e $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$, mostraram valores de b mais elevados (156 ± 10 e $162 \pm 8 \text{ mV dec}^{-1}$, respectivamente), o que pode indicar uma queda na eficácia catalítica para tais composições, ainda que sejam tidas como adequadas dentro dos padrões neste estudo.

Esses dados reforçam a influência da variação da composição das combinações Ni-Fe no desempenho eletrocatalítico. A presença de Fe em concentrações ideais, como visto em $\text{Ni}_{92}\text{Fe}_{08}$, pode auxiliar a sinergia entre os elementos, gerando melhores atributos catalíticos. Tal conduta já foi notada por Zhang et al. (2015), ao demonstrarem que a incorporação de Fe ao Ni pode mudar positivamente a energia de adesão do hidrogênio, promovendo maior eficácia na HER. Desta forma, fica claro que os revestimentos de Ni e Ni-Fe obtidos a partir de solventes eutéticos mostram maiores desempenhos eletrocatalíticos se comparado com os mesmos revestimentos eletrodepositados em sistemas aquosos, o que torna os DES uma alternativa promissora para produção de hidrogênio em larga escala.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi investigado o comportamento eletrocatalítico de revestimentos de níquel (Ni) e ligas de níquel-ferro (Ni-Fe) sintetizados via eletrodeposição utilizando DES à base de cloreto de colina e ureia. A metodologia proposta demonstrou ser eficaz para a obtenção de revestimentos homogêneos, aderentes e com morfologias favoráveis à eletrocatalise.

Os resultados obtidos revelaram que todos os revestimentos apresentaram desempenho superior ao do cobre não tratado, sendo observada significativa redução no sobrepotencial necessário para a HER. Destaca-se o revestimento de Ni₈₄Fe₁₆, que alcançou o menor sobrepotencial ($81,91 \pm 9,60$ mV) entre todas as amostras testadas, além de uma boa inclinação de Tafel. As análises mostraram que a presença controlada de ferro nas ligas promove sinergias estruturais e eletrônicas, resultando em maior atividade catalítica. A utilização de solventes eutéticos profundos se mostrou vantajosa, tanto por suas propriedades verdes e sustentáveis, quanto pela capacidade de estabilizar os íons metálicos durante a deposição.

Dessa forma, os dados obtidos indicam que os revestimentos de Ni-Fe desenvolvidos neste estudo são promissores para aplicações em processos de eletrólise alcalina visando a produção de hidrogênio, contribuindo de forma relevante para tecnologias de energia limpa.

REFERÊNCIAS

- ALI, M. Z. R. M.; JAIN, P. K.; VARMA, R. S. **Electroless and electrolytic deposition of nickel from deep eutectic solvents based on choline chloride**. *Indian Journal of Chemistry - Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, v. 53, n. 1, p. 127–133, jan. 2014.
- BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press, 1963.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- CAI, Y.; XIANG, Q.; TANG, Y. et al. **Recent development of self supported alkaline hydrogen evolution reaction electrocatalysts for industrial electrolyzer**. *Advanced Energy and Sustainability Research*, v. 4, n. 3, e2200178, 2023. DOI: 10.1002/aesr.202200178.
- CARVALHO, E. J. B. **Desenvolvimento de célula eletrolítica para ensaios de corrosão em materiais metálicos**. 2019. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.
- CARVALHO, M. A. R. **Preparação e caracterização de eletrodos de óxido de níquel para eletrolisadores alcalinos de produção de hidrogênio**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Instituto Politécnico de Portalegre, Porto Alegre, 2013.
- COSTA, A. C. S.; FERNANDES, A. P. G.; MASUDA, C. A. Deposição eletroquímica de ligas Fe–Ni: efeito da concentração dos íons metálicos. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 1264–1273, 2016. <https://www.scielo.br/j/rmat/a/f4f76C8wYJC8rB9Wx6mbpFL/>.
- CHEN, Z.; JHA, H.; ZHANG, J.; CHEN, W.; WANG, X. **Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution**. *Journal of Materials Chemistry A*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 6, p. 24520–24550, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA05606C>.
- DANILOV, F. I.; SKNAR, I. V.; SKNAR, Y. E.; PAVLENKO, L. M. **Electrodeposition of Ni–Fe alloy from solutions based on deep eutectic solvent ethaline**. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, v. 11, n. 1, p. 85–93, 2021. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/358649439>.
- DANTAS, V. F. **Eletrodeposição de revestimentos de Fex-Nix-1 de alta área e avaliação de sua atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino**. 2023. 52 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/76262>.
- DOE, J.; SMITH, A. **Iron–iminopyridine complexes as charge carriers**. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2021.
- FIGUEIREDO, R. L.; SILVA, J. M. da; ORTIZ, C. E. A. **Importância do hidrogênio na indústria de mineração como fonte de energia renovável**. *Journal of Environmental Analysis and Progress*, v. 8, n. 4, p. 240–251, 2023. DOI: 10.24221/jeap.8.4.2023.5544.240-251.

GENTIL, V. **Técnicas eletroquímicas de estudo da corrosão**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GUPTA, H.; KAPOOR, R. **A review on hydrogen production technologies for fuel cell-based vehicles**. *Materials Today: Proceedings*, v. 46, p. 389–394, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.270. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785321003064>.

HASSAN, N. S.; ABDULAZIZ, M. H.; ALAMRI, H. R.; ALSAIF, N. A.; ALZAKI, A. A. **Recent review and evaluation of green hydrogen production via water electrolysis for a sustainable and clean energy society**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 52, p. 420–441, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.068>.

HU, X.; TIAN, X.; LIN, Y-W.; WANG, Z. **Nickel foam and stainless-steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media**. *RSC Advances*, v. 9, p. 35904–35913, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA07258F>.

HUYNH, M. H. V.; MEYER, T. J. **Proton-Coupled Electron Transfer**. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 11, p. 5004–5064, 2007. DOI: 10.1021/cr0500030.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. **Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments**. *Conference Papers in Energy*, 2013, p. 1–9. DOI: 10.1155/2013/690627.

KRAUSS, R.; KRAUSS, D.; KRAUSS, T. **Transformation of electrical energy into hydrogen and its storage**. *European Physical Journal Plus*, v. 136, n. 6, p. 1–15, 2021. DOI: 10.1140/epjp/s13360-021-01585-8.

LASHGARI, H. R.; RAZAVIZADEH, M.; YAVARI, A. **Investigations on the electrodeposition of Ni–Fe alloys: the effect of bath composition and operating parameters**. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 13, p. 5663–5668, 2011. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.01.017.

LI, J.; XU, B.; ZHANG, C.; et al. **Surface morphology driven enhancement of Ni based electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline media**. *Electrochimica Acta*, v. 354, p. 136744, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136744>.

LI, Y. et al. **An efficient Ni–Fe-layered double hydroxide electrocatalyst for the oxygen evolution reaction**. *Nature Communications*, v. 6, art. 8061, 2015. DOI: 10.1038/ncomms9061.

LOMBARDI, J. R. **Técnicas eletroquímicas aplicadas à corrosão**. São Paulo: IPT, 1993.

LOWENHEIM, F. A.; SENDEROFF, S. **Modern electroplating**. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 111, p. 262C, 1964.

LUO, G.; YUAN, Y.; LI, D. Y.; LI, N.; YUAN, G. H. **Current transition of nucleation and growth under diffusion controlled electrocrystallization: a brief review**. *Coatings*, v. 12, n.

8, art. 1195, ago. 2022. DOI: 10.3390/coatings12081195. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/8/1195>.

MUKHERJEE, P.; CHATTERJEE, S.; MAITI, H. S. **Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings**. Surface and Coatings Technology, 2008.

OLIVEIRA, F. G. S. **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**. 2021. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, 2021.

OLIVEIRA, J. J. P. **Estudo da eletrodeposição de zinco e índio em meio de cloreto de colina e etileno glicol sobre superfície de aço carbono 1020**. 2020. Fortaleza, CE: [local ou instituição, se aplicável].

PAVEL, C. C. et al. **Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis**. Angewandte Chemie International Edition, v. 53, n. 5, p. 1378–1381, 2014. DOI: 10.1002/anie.201308099.

PAVLICA, D. **The advantages and benefits of using nickel-based coatings**. Innovation News, 11 jan. 2023. Disponível em: <https://nickeffect.eu/2023/01/the-advantages-and-benefits-of-using-nickel-based-coatings/>.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.

PECH-CANUL, M. I.; PECH-CANUL, J. I.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G. **Electrodeposition and characterization of Ni-Fe alloys for magnetic applications**. Surface and Coatings Technology, v. 182, n. 2–3, p. 244–249, 2004. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00986-4.

PENG, L.; LIU, Y.; CHEN, D. **Controllable synthesis and electrocatalytic properties of Ni-Fe coatings prepared by electrodeposition**. Journal of Alloys and Compounds, 2015.

POPCZUN, E. J. et al. **Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction**. Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 25, p. 9267–9270, 2013. DOI: 10.1021/ja403440e.

POUDYAL, R.; LOSKOT, P.; NEPAL, R.; PARAJULI, R.; KHADKA, S. K. **Mitigating the current energy crisis in Nepal with renewable energy sources**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 116, art. 109388, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109388.

REGNACQ, L.; BORNAT, Y.; ROMAIN, O.; KÖLBL, F. **BIMMS: a versatile and portable system for biological tissue and electrode-tissue interface electrical characterization**. 2022. https://www.researchgate.net/figure/Three-electrodes-configuration-with-potentiostat-feedback-for-cyclic-voltammetry-CV_fig3_366266058

ROBOTIN, B.; ISPAS, A.; COMAN, V.; BUND, A.; ILEA, P. **Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni-Fe alloys from diluted sulfate solutions**.

Waste Management, v. 33, n. 11, p. 2381–2399, nov. 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.06.001.

SAFIZADEH, F.; GHALI, E.; HOULACHI, G. **Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – a review.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 1, p. 256–274, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.

SANTOS, V.; OHARA, A. **Desafios e oportunidades para o Brasil com o hidrogênio verde.** Rio de Janeiro: Heinrich Böll Stiftung, 2020.

SHARMA, S.; KHANDELWAL, M.; SHRIVASTAVA, M. **Electrochemical hydrogen evolution reaction (HER): fundamentals and recent progress.** Materials Today: Proceedings, v. 44, p. 3217–3223, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.733.

SHIBATA, M. **Anomalous codeposition behavior of Fe–Ni alloys and its relationship with pH buffer capacity of bath.** Journal of The Surface Finishing Society of Japan, v. 55, n. 6, p. 378–383, 2004. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/browse/sfj/55/6/_contents.

SHI, Y.; ZHANG, B. **Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction.** Chemical Society Reviews, v. 45, n. 6, p. 1529–1541, 2016. DOI: 10.1039/c5cs00434a.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. **Deep eutectic solvents (DESS) and their applications.** Chemical Reviews, 2014. DOI: 10.1021/cr300162p.

SOARES, H. J. M. **Estudo de propriedades químicas e físicas de revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P.** 2016. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

THEERTHAGIRI, J.; LEE, S. J.; MURTHY, A. P.; MADHAVAN, J.; CHOI, M. Y. **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, v. 24, n. 1, art. 100805, 2020. DOI: 10.1016/j.cossms.2020.100805.

URCEZINO, A. S. C. **Eletrodeposição de níquel e ligas níquel-ferro em solventes eutéticos baseados em cloreto de colina.** 2017. 115 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

URCEZINO, A.; SANTOS, L.; CASCIANO, P.; CORREIA, A.; LIMA-NETO, P. de. **Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents.** Journal of the Brazilian Chemical Society, 2016. DOI: 10.21577/0103-5053.20160278.

VEDRANAM, A.; KALAUNI, K.; PAHWA, R. **Water electrolysis technologies and their modeling approaches: a comprehensive review.** Eng. v. 6, n. 4, art. 81, 2025. DOI: 10.3390/eng6040081.

VERNASQUI, L. G. **Análise do fenol por voltametria cíclica: elétrodos compósitos de resina epoxídica, grafite e óxidos de metal.** 2017. 46 f. Dissertação (Instituto Politécnico de Bragança), 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10198/14423>.

VO, T.-G. et al. **Electrodeposition of Ni–Fe alloy films from a deep eutectic solvent and their electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction.** *Electrochimica Acta*, v. 354, art. 136712, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136712.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry.** 3. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006. E-book.

WANG, J.; XU, F.; JIN, H.; CHEN, Y.; WANG, Y. **Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications.** *Advanced Materials*, v. 29, n. 14, 2017. DOI: 10.1002/adma.201605838.

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. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.090.

WANG, S.; LI, X.; YANG, L.; SONG, H.; SUN, Y. **Electrochemical performance of Ni–Fe alloy catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline media.** *Journal of Power Sources*, v. 400, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.029.

WANG, S. et al. **Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 33, p. 15673–15686, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.188.

WANG, X.; ZHANG, H.; ZHENG, G. **Morphology-controlled Ni–Fe alloy electrodes for enhanced electrochemical hydrogen evolution reaction.** *Electrochimica Acta*, 2013.

XI, B.; ZHANG, T. **Recent advances and perspectives on coupled water electrolysis: focus on oxygen evolution reaction as main energy consumption source.** *Advanced Science*, v. 12, n. 4, 2024. DOI: 10.1002/advs.202411964.

YUE, D.; JIA, Y.; YAO, Y.; SUN, J.; JING, Y. **Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea.** *Electrochimica Acta*, v. 65, p. 30–36, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.003.

ZECH, D.; ZAVALIJ, P.; FRAY, D. J. **Anomalous codeposition behaviour of Ni-Fe alloys.** *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999.

ZENG, K.; ZHANG, D. **Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 307–326, 2010. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.002.

ZHAI, Y.; LIANG, Y.; ZHANG, X. et al. **Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts.** *InfoMat*, v. 4, n. 2, p. 123–157, 2022. DOI: 10.1002/inf2.12357.

ZHAHED, A.; RAMEZANIMANESH, A.; SAMANIAN, A. **The corrosion behavior of Ni–Fe and Ni–Fe–TiC nanoparticles deposited using pulse electrodeposition on low-carbon steel.** *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 58, p. 1283–1295, 29 abr. 2022.

ZHANG, S.; YU, J.; LIU, Z.; YIN, Y.; QIAO, C. **Numerical and experimental investigation of the effect of current density on the anomalous codeposition of ternary Fe–Co–Ni alloy coatings.** *Materials*, v. 15, n. 17, art. 6141, 2022.

ZHANG, X.; LI, H.; LI, D.; ZHAO, Y.; ZHAO, H. **NiFe alloy electrocatalysts with enhanced hydrogen evolution reaction activity in alkaline media.** *Electrochimica Acta*, v. 240, p. 235–243, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.135.

ZHANG, X.; LI, Y.; WANG, Z. **Electrochemical mechanism of recovery of nickel metal from waste materials.** *Materials*, v. 14, 2021.

ZHANG, Y.; LI, Y.; ZHOU, H.; WANG, L.; LI, J. **Microstructure and corrosion resistance of electrodeposited Ni coatings at different current densities.** *Surface and Coatings Technology*, v. 374, p. 1018–1026, 2019. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.016.

ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; ZHANG, B. **Efficient hydrogen evolution reaction catalysts based on nanostructured NiFe alloys.** *Journal of Materials Chemistry A*, 2018.

ZHANG, Y.; ZHANG, H.; MA, Y.; ZHANG, Y. **Electrodeposition and characterization of Ni–Fe alloy coatings for hydrogen evolution reaction.** *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 1271–1279, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.146.

ZHU, J.; HU, L.; ZHAO, P.; LEE, L. Y. S.; WONG, K. Y. **Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles [Review-article].** *Chemical Reviews*, v. 120, n. 2, p. 851–918, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.

ZHU, M.; LIU, M.; ZHANG, J. **Influence of deposition conditions on performance of Ni₃S₂ as the bifunctional electrocatalyst in alkaline solutions by galvanostatic deposition.** *RSC Advances*, v. 14, p. 29800–29811, 2024. DOI: 10.1039/D4RA04667F.