



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

ANA CAROLINA ALVES DA COSTA

ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni-In
OBTIDOS A PARTIR DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADOS PARA
ELETROCATÁLISE DE REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

CAXIAS-MA

2025

ANA CAROLINA ALVES DA COSTA

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni-In
OBTIDOS A PARTIR DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADOS PARA
ELETROCATÁLISE DE 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 Pereira

CAXIAS-MA

2025

C837e Costa, Ana Carolina Alves da

Eletr deposição e caracterização de revestimentos de Ni-In obtidos a partir de solvente eutético profundo aplicados para eletrocatalise de reações de evolução de hidrogênio / Ana Carolina Alves da Costa. __Caxias: Campus Caxias, 2025.

49f.

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

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira.

1. Eletr deposição. 2. Níquel-Índio. 3. Solventes eutéticos. 4. Evolução de Hidrogênio. I. Título.

CDU 621.357.7

ANA CAROLINA ALVES DA COSTA

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni-In
OBTIDOS A PARTIR DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADOS PARA
ELETROCATÁLISE DE 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.

Aprovado em: 15/_07/_2025.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

JULIERMES CARVALHO PEREIRA

Data: 04/08/2025 16:04:31-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira (Orientador)
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais - UFC
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA



Documento assinado digitalmente

IURE DA SILVA CARVALHO

Data: 04/08/2025 22:12:25-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Iure da Silva Carvalho (Examinador Interno)
Doutor em Física (UFS)
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA



Documento assinado digitalmente

PEDRO HENRIQUE MACEDO BARROS

Data: 04/08/2025 15:00:17-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Me. Pedro Henrique Macedo Barros (Examinador Interno)
Mestre em Física (UFPI)
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA

Á Deus, toda honra e glória. À minha família, pelo amor e apoio incondicional. Ao meu namorado, pelo companheirismo e apoio. Aos meus amigos e colegas de curso, pela amizade e colaboração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os momentos em que fui guiada para seguir, mesmo quando não enxergava mais saída, encontrei o caminho para a superação dos obstáculos encontrados.

Aos meus pais, Maria Eliane da Silva Alves por todo amor, carinho, compreensão e por ter me ensinado o caminho do bem, e Alexandre Santos da Costa, por todo amor, e carinho mesmo estando longe. Tudo o que sou e serei dedico a vocês.

À minha família: minhas irmãs, Ruane Richele, Luane Ritchele, em especial, Thuane Ritchele por todo amor, carinho e apoio que demonstrou por mim durante toda a graduação, sem você eu não teria conseguido. Minhas avós Ana Alves e Rosalina Santos. E aos meus tios João Batista e Nelzita dos Santos por me receberem em sua casa, minha eterna gratidão.

Ao meu namorado, Julio Santos, por toda paciência, amor, sabedoria, e companheirismo que teve por mim durante todo esse processo, obrigada por sua contribuição.

Ao meu excelente orientador Juliermes Carvalho Pereira, pela paciência e ensinamentos não só durante a realização deste trabalho, mas também pela orientação durante todos os meus anos de iniciação científica. À você minha gratidão, admiração e respeito.

Aos meus companheiros de laboratório, Júlio César, Flavio Nunes, Pedro Henrique em especial aos meus amigos Quezzia Thayonara e Sandro Gaspar, por todo o companheirismo nessa jornada, especialmente pelas risadas e apoio nos dias em que os resultados desandavam. Aos meus amigos de graduação João Emanuel e João Pedro obrigada pelos conhecimentos compartilhados.

Ao meu antigo professor de Física, Sorlane Ferreira por todo apoio.

A todos os professores do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, em especial os professores (autoridades) João Alberto Porto, Iure Carvalho e Pedro Henrique pelos valiosos ensinamentos.

Ao diretor do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA, Prof. Ediomar Costa Serra pelos conselhos e oportunidades proporcionadas pelo curso. E ao antigo diretor do curso professor Paulo Afonso Amorim.

À UEMA, uma instituição pública e de qualidade, onde pude dispor de toda estrutura necessária e uma boa aprendizagem.

À FAPEMA pela bolsa e por fornecer todos os recursos para a obtenção dos aparatos experimentais para a realização desta pesquisa

Ao Laboratório de Física Aplicada a Energias Renováveis (LFER) do CESC/UEMA.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

Ao Laboratório de difração de raio X da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

"Tudo posso naquele que me fortalece"
(Filipenses 4:13).

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a eletrodeposição e caracterização de revestimentos de Níquel-Índio (Ni-In) obtidos a partir de Solventes Eutéticos Profundos (DES) para aplicação em eletrocatalise de reações de evolução de hidrogênio (HER). A pesquisa busca contribuir para o desenvolvimento de materiais alternativos e sustentáveis na produção de hidrogênio verde, uma fonte de energia limpa e renovável. A metodologia incluiu a preparação de eletrólitos à base de cloreto de colina e ureia (1ChCl:2U), eletrodeposição em substratos de cobre, caracterização morfológica, química e eletroquímica dos revestimentos, além de testes de eficiência eletrocatalítica em solução de KOH 1M. Os revestimentos de Ni-In apresentaram características morfológicas que foram sensíveis ao teor de In, variando de camadas mais lisas, granulares até mais compactas, favorecendo uma alta atividade eletrocatalítica. Os resultados demonstraram que as ligas de Ni-In reduziram significativamente o sobrepotencial necessário para a evolução do hidrogênio, mostrando-se mais eficientes em relação ao substrato de cobre puro. Portanto, que a metodologia proposta é promissora para a produção de catalisadores de baixo custo e alto desempenho, sendo uma alternativa viável ao uso de metais nobres como a platina. Este trabalho reforça a relevância dos DES na síntese de revestimentos metálicos e abre caminho para futuras pesquisas na área de transição energética sustentável.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Níquel-Índio; Solventes Eutéticos Profundos; Evolução de Hidrogênio.

ABSTRACT

The present work aimed to electrodeposit and characterize Nickel-Indium (Ni-In) coatings obtained from Deep Eutectic Solvents (DES) for application in electrocatalysis of hydrogen evolution reactions (HER). The research seeks to contribute to the development of alternative and sustainable materials for the production of green hydrogen, a clean and renewable energy source. The methodology included the preparation of electrolytes based on choline chloride and urea (1ChCl:2U), electrodeposition on copper substrates, morphological, chemical, and electrochemical characterization of the coatings, as well as tests of electrocatalytic efficiency in 1M KOH solution. The Ni-In coatings exhibited morphological characteristics that were sensitive to the In content, varying from smoother, granular to more compact layers, favoring high electrocatalytic activity. The results showed that the Ni-In alloys significantly reduced the overpotential required for hydrogen evolution, proving to be more efficient compared to pure copper substrates. Therefore, the proposed methodology is promising for the production of low-cost, high-performance catalysts, offering a viable alternative to the use of noble metals such as platinum. This work reinforces the relevance of DES in the synthesis of metallic coatings and paves the way for future research in the field of sustainable energy transition.

Keywords: Electrodeposition; Nickel-Indium; Deep Eutectic Solvents; Hydrogen Evolution.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Distribuição das fontes de energia na Matriz Energética Mundial.....	16
FIGURA 2 –Esquema de cores e processos de obtenção do hidrogênio combustível.....	18
FIGURA 3 – Esquema de uma célula eletrolítica simples para produção de hidrogênio.....	19
FIGURA 4 – Reações em meio alcalino de eletrólise da água para a HER.....	21
FIGURA 5 – Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.....	23
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).....	28
FIGURA 7 – Rampa de potencial para voltametria cíclica (a); resposta obtida para a leitura de corrente (b).....	29
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).....	30
FIGURA 9 – Resumo Gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos.....	32
FIGURA 10 – Eletrodos de cobre e eletrodo de cobre revestido com Ni-In eletrodepositado...	33
FIGURA 11 – Imagem do Solvente Eutético Profundo DES (a) e eletrólito usado para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni-In (b).....	33
FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos relativo ao substrato de Cobre em meio ao 1ChCl:2U a 60 °C (a), Eletrólito contendo 1ChCl:2U + 0,20 mol L ⁻¹ de NiCl ₂ e 0,04 InCl ₃ (b) e Eletrólito contendo 1ChCl:2U + 0,20 mol L ⁻¹ de NiCl ₂ + 0,01, 0,02 e 0,04 mol L ⁻¹ de InCl ₃ (c).....	36
FIGURA 13 – Imagens MEV com ampliação 10.000X (a) dos revestimentos de Ni eletrodepositados a partir do banho I Espectro de EDS (b) do revestimento em 60°C.....	38
FIGURA 14 – Imagens MEV dos revestimentos de Ni-In com aumento de 10.000X obtidos a partir do banho III (a), banho IV (b) e banho V(c) e Espectro de EDS (d) do revestimento Ni ₉₂ In ₈	39

FIGURA 15 – Curva de Polarização do substrato de Cu imersos em uma solução de KOH 1 mol L⁻¹. (a) Curva de Polarização do substrato de Cu, (b) Gráfico de Tafel do substrato de Cobre (Cu).40

Figura 16 - Curva de Polarização do substrato de Platina (Pt) e dos revestimentos de Ni₁₀₀, Ni₉₆In₄, Ni₉₂In₈, Ni₈₇In₁₃ imersos em uma solução de KOH 1 mol L⁻¹. (c) Curvas de polarização e (d) Gráfico de Tafel dos revestimentos de Ni₁₀₀, Ni₉₆In₄, Ni₉₂In₈, Ni₈₇In₁₃, (e) Curva de Polarização do substrato (Pt) e (f) Gráfico de Tafel da Platina (Pt).....41

LISTA DE TABELAS

TABELA 1– Nomenclatura dos banhos, composição química das soluções de eletrodeposição, e relação entre as espécies de $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$34

TABELA 2 – Parâmetros eletrocatalíticos extraídos das curvas de Polarização do substrato (Cu), revestimento de Ni_{100} , $\text{Ni}_{96}\text{In}_4$, $\text{Ni}_{92}\text{In}_8$, $\text{Ni}_{87}\text{In}_{13}$ e (Pt) todos imersos em KOH 1M.....42

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

CE – Eletrodo de Controle (Counter Electrode)

ChCl – Cloreto de colina

CPL – Curva de Polarização Linear

DES – Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents)

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy)

EG – Etilenoglicol

HCl – Ácido Clorídrico

HER – (HER)(Hydrogen Evolution Reaction).

KOH – Hidróxido de Potássio

In – Índio

In³⁺ – Íons de Índio

InCl₃ – Cloreto de índio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH – Hidróxido de Sódio

Ni – Níquel

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

OPD – Sobrepotencial

O₂ – Oxigênio.

OH⁻ – Íon Hidróxido

Pt – Platina

RE – Eletrodo de Referência (Reference Electrode).

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

U – Ureia

UPD – Subpotencial

VC – Voltametria Cíclica (Cyclic Voltammetry).

WE – Eletrodo de Trabalho (Working Electrode).

LISTA DE SÍMBOLOS

a – área do eletrodo

c – concentração

cm – centímetro

e_i – potencial inicial

e_{inv} – potencial de inversão

h_2 – gás hidrogênio

i – corrente

k – Kelvin

mA – miliampere

mV – milivolts

mol/L – mol por litro

nm – nanômetro

s – segundo

t – temperatura

$^{\circ}\text{C}$ – celsius

η – viscosidade dinâmica

® – marca registrada

ΔG° – Variação da Energia Livre de Gibbs padrão

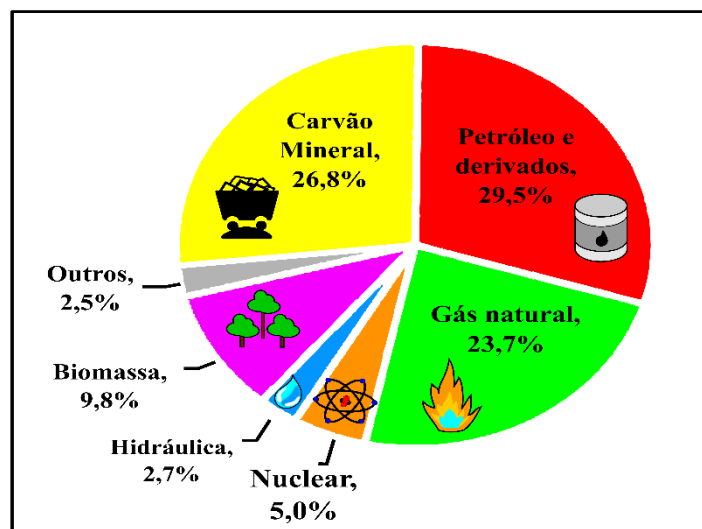
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1 Hidrogênio Combustível.	18
2.1.1 Eletrolise da Água	19
2.1.2 Reação de Desprendimento de Hidrogênio	20
2.1.3 Materiais Eletrocatalíticos	22
2.2 Eletrodeposição de revestimentos metálicos	23
2.2.1 Eletrodeposição a partir de Solventes Aquosos.....	24
2.2.2 Eletrodeposição a partir de Solventes Eutéticos	24
2.3 Estado da Arte	25
2.3.1 Revestimentos de Níquel.	25
2.3.2 Eletrodeposição de Índio	26
2.3.3 Revestimento de Ni-In.....	27
2.4 Técnicas de Caracterização Eletroquímica	27
2.4.1 Voltametria Cíclica.....	27
2.4.2 Polarização Linear	29
3 OBJETIVOS	31
3.1 Objetivos gerais.....	31
3.2 Objetivos específicos.....	31
4 METODOLOGIA.....	32
4.1 Preparação dos Eletrodos	32
4.2 Preparação das Soluções eletrolíticas	33
4.3 Caracterização Eletroquímica	33
4.4 Eletrodeposição e Caracterização Morfológica e Química dos revestimentos.	34
4.5 Testes de Eletrocatalise	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Caracterização Eletroquímica	36
5.2 Caracterização Morfológica e Química	37
5.3 Testes de Eletrocatalise	39
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico leva o homem a um consumo cada vez maior de energia em todas as formas disponíveis, com evidente crescimento do consumo de combustíveis fósseis, definindo assim a matriz energética mundial que está baseada principalmente no petróleo, o que contribui consideravelmente para o aumento de emissões de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, que, por sua vez, é identificado como o principal responsável pelo efeito estufa (Frank et al, 2024). Na Fig. 1, é possível analisar a participação dos recursos da matriz energética mundial no ano de 2019, o gráfico reflete a predominância de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), que somam quase 90% da matriz energética global, revelando desafios ambientais, como emissões de gases de efeito estufa e mudanças climáticas. Fontes renováveis (biomassa, hidráulica e outras) compõem uma fração menor, indicando a necessidade de uma transição energética para um sistema mais sustentável.

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



Fonte: Adaptado de: Poudyal, 2019.

Diversos estudos têm evidenciado que o hidrogênio verde é apontado como uma fonte rica em energia renovável que pode se tornar uma alternativa aos combustíveis tradicionais (Borges, 2022). Sendo, o hidrogênio o elemento mais abundante no universo representando cerca de 89% de todos os átomos e o quarto elemento mais comum no nosso planeta (Santos, Ohara, 2020).

A busca por métodos e fontes de energia capazes de transformar o hidrogênio em sua forma molecular (H_2) sem liberar CO_2 tem gerado muitas sugestões, geralmente marcadas com núcleos diferentes para facilidade ou debate (Barroso, 2022).

A eletrólise da água é um método importante para a produção de hidrogênio em alta pureza e grandes quantidades (Lameiras, 2019). No entanto, o alto consumo de energia elétrica durante o processo de separação da água, ainda é uma limitação para produção em escala industrial (Gomes; Paiva, 2022). Desta forma, materiais eletrocatalisadores de alta eficiência deve ser investigado para reduzir o custo energético do processo de eletrólise da água (Yolcular, 2019).

Nos últimos tempos, o foco na pesquisa de materiais eletrocatalíticos cresceu bastante, o Níquel (Ni), junto com cobre e molibdênio, tem sido amplamente estudado, conforme diversos artigos (Santos et al., 2020; Yu et al., 2019; Crisóstomo, 2023). Entretanto, a investigação sobre o Níquel dopado com Índio como catalisador eletroquímico ainda é escassa, mesmo com resultados positivos em estudos anteriores em diferentes contextos (Mondal et al., 2023). Esses achados indicam de forma contundente a urgência de ampliar a investigação científica e tecnológica sobre o elemento Índio, visando não apenas à aquisição de conhecimento, mas também à conversão desse conhecimento em benefícios econômicos relacionados à sua extração e uso (Monteiro et al., 2019).

O Índio (In) e suas ligas constituem alguns materiais semicondutores que são muito importantes para a fabricação de diversos dispositivos ópticos e eletrônicos (Kato et al., 2019). No âmbito desse campo, destaca-se a importância do revestimento metálico In, sendo altamente aplicável a esses tipos de dispositivos e sendo encontrado principalmente na fabricação de painéis solares (Crisóstomo, 2023; Kato et al., 2019).

Nesse cenário, diversas iniciativas institucionais, financeiras e de pesquisa tecnológica estão sendo desenvolvidas para viabilizar a economia do hidrogênio, na qual as tecnologias das células a combustível desempenham um papel fundamental (Junior et al., 2022). As células de combustível são dispositivos que convertem energia eletroquímica diretamente em energia elétrica e térmica por meio da ocorrência entre o hidrogênio, que atua como ânodo, e o oxigênio, que funciona como cátodo (Junior et al., 2022). Considerando a atual relevância do hidrogênio verde, essa pesquisa tem como objetivo investigar materiais eletródicos de Níquel dopado com Índio para serem usados em reatores de hidrogênio verde, visando transição energética e sustentabilidade para o futuro.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Hidrogênio Combustível.

O aumento no uso de combustíveis fósseis tem gerado crescentes inquietações em nível global, não apenas por se tratar de uma fonte de energia não renovável, mas também por sua contribuição na liberação de gases poluentes que intensificam o efeito estufa, resultando em repercussões econômicas e ambientais (Yolcular, 2019). Diante disso, o hidrogênio é frequentemente considerado o combustível do futuro, visto que, sua combustão não emite gás carbônico e oferece uma flexibilidade energética significativa (Lameiras, 2019).

Para facilitar a identificação é utilizado uma classificação de cores para identificar o produto, obtido nas diferentes rotas de produção do hidrogênio, de acordo com suas matérias primas e impacto ambiental associado. O Hidrogênio cinza, que tem como matéria prima os combustíveis fósseis, sendo a reforma de gás natural a principal rota de produção, no entanto esse processo libera grandes quantidades de CO₂ (Springer, 2019). O Hidrogênio Azul é obtido quando o processo de produção é o mesmo do Hidrogênio cinza, mas está associado à sua rota de produção com as tecnologias de captura de carbono (Ferreira, 2022). Já o Hidrogênio Turquesa, é o Hidrogênio gerado com emissões baixas de carbono, a partir da gaseificação da biomassa, ou da reforma ou da pirólise de biogás. Se esses processos são acoplados com tecnologias de captura de CO₂, podendo resultar em emissões neutras de carbono (Oliveira, 2020). Por fim, a Fig. 2 mostra um resumo das cores, com suas respectivas fontes e processo de produção.

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



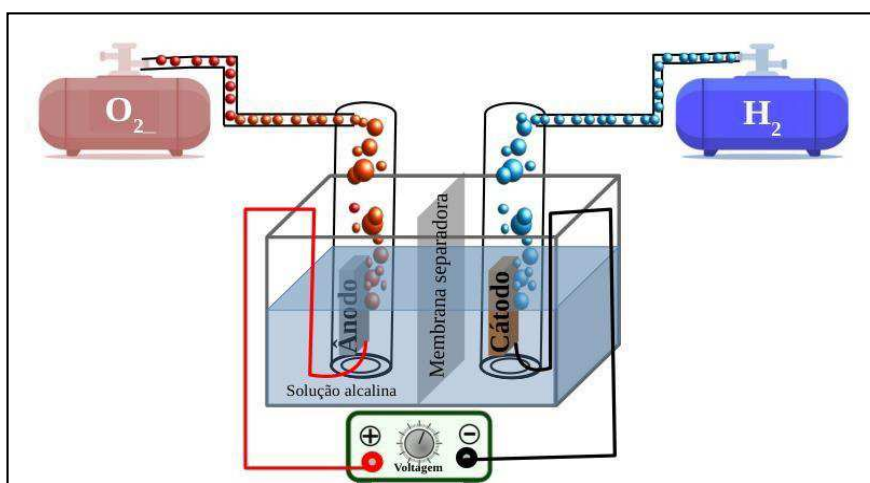
Fonte: Adaptado de Santos; Ohara (2021)

Com grande destaque para produção de Hidrogênio combustível por meio de processos eletroquímicos como, eletrólise da água, utilizando fontes de energias limpas e renováveis. Neste caso, como todo o processo de produção do combustível é totalmente limpo, ou seja, com zero emissão de gases poluentes, sendo assim o Hidrogênio produzido por esse processo foi chamado de Hidrogênio verde (Borges, 2022).

2.1.1 Eletrolise da Água

A eletrólise da água é um procedimento eletroquímico que resulta na decomposição da molécula da água em hidrogênio e oxigênio gasoso, quando uma corrente elétrica é aplicada a um eletrólito (Barroso, 2022; Torquato, 2016). A reação se dá em uma célula eletrolítica, formada por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e um eletrólito (Gomes; Paiva, 2022). A aplicação de eletricidade nos eletrodos provoca a oxidação da água no ânodo e a redução da água no cátodo, levando à geração de hidrogênio e oxigênio gasoso. O processo de eletrólise da água é ilustrado na Fig. 3, que mostra uma célula eletrolítica simples que permanece em um recipiente parcialmente preenchido com uma solução alcalina na qual estão imersos dois eletrodos conectados. Dois eletrodos, sendo um deles com carga positiva (ânodo) e o outro com carga negativa (cátodo), são colocados em um recipiente com água.

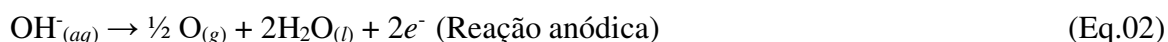
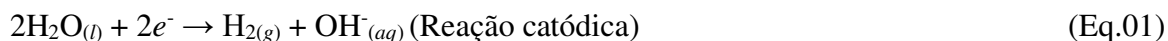
FIGURA 3 – Esquema de uma célula eletrolítica simples para produção de hidrogênio.



Fonte: Gomes, 2022

Ao conectar esse sistema a uma fonte de eletricidade, ocorrem duas reações: uma de oxidação e outra de redução. A água no recipiente é composta pelos íons H^+ (cátion) e OH^-

(ânion). Os íons positivos se dirigem para o cátodo, resultando na produção de hidrogênio (H_2), enquanto os íons negativos se movem em direção ao ânodo, gerando oxigênio (O_2) e água (H_2O) (Gomes, 2022). As etapas do processo podem ser vistas através das equações 1 e 2 e resumido pela equação 3 (Holladay et al., 2009).



Os métodos de eletrólise da água requerem a utilização de uma tensão mínima calculada, que teoricamente é de $-1,23V$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Esse valor é estabelecido termodinamicamente com base na variação de energia livre padrão ΔG° , que corresponde a $234,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a uma temperatura ambiente de $25^\circ C$ e pressão de 1 atm (Tahir et al., 2017; Huang; Zhang, 2018; Holladay et al., 2009).

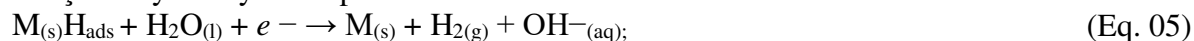
2.1.2 Reação de Desprendimento de Hidrogênio

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, 2019). A depender do valor do pH da solução eletrolítica, o processo de produção da molécula de gás hidrogênio H_2 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 (H_2O) para se extrair prótons de H^+ (Holladay et al., 2009). Os referidos processos podem ocorrer em ambos os eletrólitos obedecendo três etapas. Em soluções alcalinas, essas etapas são descritas abaixo (Yu, 2019).

Reação inicial de Volmer, ou etapa de descarga



Reação Heyrovsky ou etapa átomo + íon



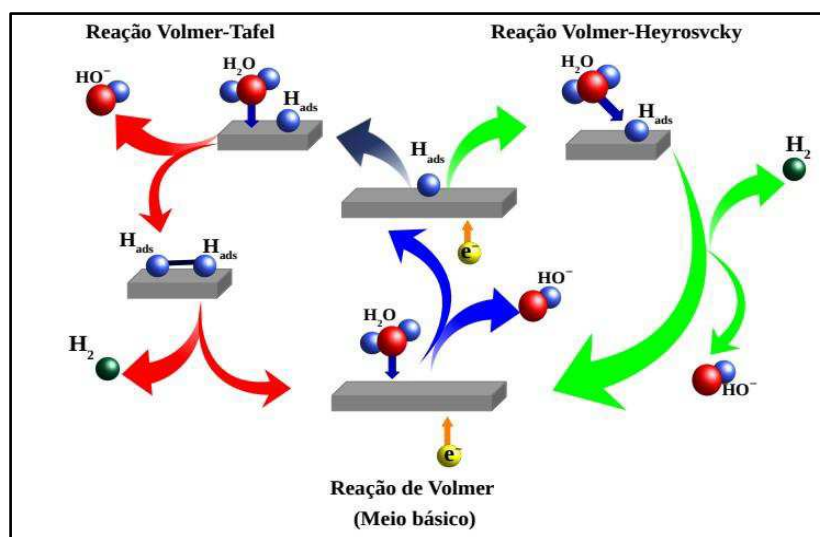
Reação de Tafel ou etapa átomo + átomo



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: VolmerHeyrovsky ou Volmer-Tafel (Ge, 2020). A Fig. 4 mostra um esquema gráfico de todas as reações em soluções alcalinas (Yu, 2019).

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



Fonte: Yu, 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.

$$\eta = a + b \log j \quad (\text{Eq. 07})$$

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 (Wang et al., 2017).

2.1.3 Materiais Eletrocatalíticos

A eletrólise da água é uma técnica fundamental para a geração de hidrogênio de alta pureza e em grandes volumes (Lameiras, 2019). Entretanto, a eficiência eletroquímica desse processo é limitada pela Reação de Evolução de Oxigênio (REO), que apresenta uma cinética lenta e demanda um considerável sobrepotencial para superar a energia de ativação, resultando em um aumento no consumo de energia elétrica (Huynh; Meyer, 2007). Assim, é fundamental explorar materiais eletrocatalisadores de alta eficiência para minimizar o custo energético da eletrólise da água.

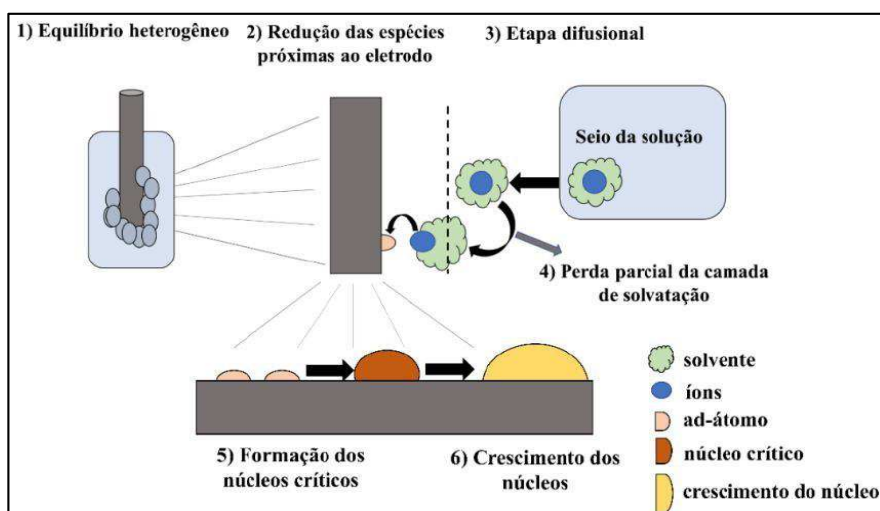
Atualmente, os metais do grupo da platina são amplamente reconhecidos como catalisadores eficazes para a reação de separação da água (Pavel et al., 2014). Entretanto, esses metais são escassos na crosta terrestre e apresentam altos custos econômicos. Assim, são imprescindíveis materiais de baixo custo e alto desempenho eletrocatalítico para a produção de hidrogênio, a fim de substituir os eletrodos confeccionados com metais de platina. (Barroso, 2022). Nesse cenário, as investigações voltadas ao desenvolvimento e à melhoria de materiais de alto desempenho em soluções alcalinas têm se concentrado na escolha de eletrodos que apresentem elevada densidade de corrente de troca e uma ampliação da área eletroquimicamente ativa (ECSA). Diversos estudos indicam que revestimentos à base de Níquel (Ni), que possuem alta porosidade ou imperfeições em sua estrutura cristalina, são os catodos mais adequados para as reações de evolução de hidrogênio (REH) e oxigênio (REO) em meio alcalino, devido à sua significativa atividade eletrocatalítica e ao custo acessível (Pavel et al., 2014).

2. 2 Eletrodeposição de revestimentos metálicos

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; 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; Wang; Zhou, 2020). De acordo com Milan e Schlesinger (Milan; Schlesinger, 2010), 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. As variáveis do processo de eletrodeposição são; a composição química do eletrólito, pH, agitação, temperatura de eletrodeposição e potencial aplicado (Srivastava; Mukerjee, 1976). A mudança de um destes parâmetros pode alterar a eficiência de deposição, morfologia das camadas e a própria estrutura cristalina (Lowenheim, 1964). O processo de eletrodeposição é dividido em várias etapas, conforme mostrado na Fig. 5.

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



Fonte: 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 (Oliveira, 2020). 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 (Bertotti; Pletcher, 1998).

2.2.1 Eletrodeposição a partir de Solventes Aquosos

A aplicação de solventes à base de água para a eletrodeposição ainda é amplamente estudada atualmente, principalmente devido à facilidade de dissolver sais metálicos e outros possíveis compostos que podem ser adicionados ao banho de deposição. Além disso, a baixa pressão de vapor e a viscosidade são vantagens extras do uso da água em sistemas eletroquímicos. Apesar de tais benefícios e da alta disponibilidade deste solvente o tornarem um dos mais adequados para uso, ela apresenta algumas desvantagens, como a impossibilidade de depositar certos metais devido a suas reações de redução/oxidação e à instabilidade química de alguns íons metálicos, o que, nestes casos, impede a deposição em meio aquoso (Sakita, 2018). A eletrodeposição em soluções aquosas possui certas restrições, como a liberação de hidrogênio em tensões mais baixas, o que impacta diretamente a qualidade do filme depositado por eletrodeposição. Esse fenômeno pode dificultar a chegada de cátions à superfície do substrato, prejudicando assim a qualidade do filme metálico (Ojo, 2018).

2.2.2 Eletrodeposição a partir de Solventes Eutéticos

Nas últimas décadas, os Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents - DES) têm se mostrado uma alternativa altamente eficaz às soluções aquosas. Eles são fáceis de preparar, apresentam elevada estabilidade térmica, amplas janelas eletroquímicas, além de

serem biodegradáveis, não tóxicos e possuem excelente solubilidade para metais. As misturas eutéticas mais investigadas são formadas por uma combinação de sais orgânicos, como o Cloreto de colina (ChCl), e compostos que doam ligações de hidrogênio, como o Etilenoglicol (EG), Ureia (U) ou Glicerol (GL) (Smith; Abbott; Ryder, 2014). Um estudo comparativo entre relina e etalina para a deposição de níquel foi realizado por Urcezino, (Urcezino, 2017) evidenciaram um mecanismo de nucleação gradual para a relina e um processo instantâneo para a etalina. Os autores notaram que os depósitos obtidos com relina eram compactos e bem aderentes, enquanto os filmes gerados com etalina apresentavam fissuras, o que sugere a presença de tensão acumulada na estrutura devido à nucleação mais rápida (Sakita, 2018).

2.3 Estado da Arte

2.3.1 Revestimentos de Níquel

Eletrodos de níquel e ligas à base de níquel continuam a ser uma força motriz significativa para a (HER), devido à sua acessibilidade, custo relativamente baixo e atividade catalítica superior à de outros materiais de eletrodos não preciosos que se destacam (Dong et al., 2011). No entanto, é importante mencionar que as propriedades catalíticas do níquel para o HER ainda necessitam de otimização (Grubač et al., 2010). Um ponto de partida é aprimorar fatores geométricos; por exemplo, aumentar a área de superfície ativa do eletrodo através da criação de uma estrutura nanoporosa pode incrementar a atividade eletrocatalítica do níquel para o HER, sendo este um dos métodos mais eficazes. É amplamente reconhecido que a eletrodeposição de níquel é uma técnica comumente utilizada em sistemas de revestimento aquosos (Meng et al., 2010). A exemplo disto, Cao Y e colaboradores (Cao et al., 2015) estudaram os procedimentos para a fabricação de um eletrodo de filme de níquel altamente poroso, utilizando um método simples de eletrodeposição composta, que é assistido por moldes verticais feitos a partir de microesferas de poliestireno (PS). Os resultados indicam que essa abordagem potencializa a área de superfície eletroquímica, contribuindo para uma melhor atividade eletrocatalítica em relação à (HER).

É amplamente reconhecido que a eletrodeposição de Níquel tem sido realizada predominantemente em sistemas de revestimento aquosos (Grubač et al., 2010; Meng et al., 2010). Nos últimos anos, os líquidos iônicos (ILs) emergiram como um eletrólito ideal para a eletrodeposição de Níquel, oferecendo diversas vantagens, incluindo amplas janelas

eletroquímicas, elevada condutividade iônica, pressão de vapor extremamente baixa, assim como estabilidade térmica e alta solubilidade para sais metálicos (Hartley et al., 2014). Os Solventes Eutéticos Profundos (DES), que foram inicialmente sintetizados e caracterizados por Abbott e colaboradores (Abbott, 2003), são considerados uma alternativa promissora para a produção de metais, pois apresentam custos relativamente baixos, estabilidade em contato com o ar e água, não são tóxicos e são ambientalmente amigáveis, especialmente quando comparados à maioria dos LIs. 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, 2014). Para estes solventes, Wang e colaboradores, (Wang et al., 2017) investigaram a eletrodeposição de níquel nanoestruturado em Solventes Eutéticos Profundos (DES), utilizando combinações de (1ChCl:2U) e (1ChCl:2EG) como meios de deposição. O estudo revelou que os filmes de níquel apresentaram diferentes morfologias, controladas pelos potenciais catódicos e pela natureza dos solventes utilizados. Filmes preparados no sistema (1ChCl:2EG) exibiram maior espessura e melhor eficiência catalítica devido à menor viscosidade do meio, favorecendo uma difusão mais eficiente das espécies eletroativas. Os eletrodos demonstraram elevada atividade para a (HER) em solução alcalina, destacando o potencial dessa abordagem para o desenvolvimento de eletrocatalisadores de baixo custo e alta eficiência em aplicações de energia sustentável.

2.3.2 Eletrodeposição de Índio

Os pesquisadores Chung e Leeta (Chung, et al 2013) também realizaram estudos da eletrodeposição de Índio sobre substrato de cobre, a partir de banhos aquosos a base de ácidos contendo sulfato. O processo de eletrodeposição foi investigado por meio de voltametria cíclica em diferentes potenciais de inversão ($-0,60 \text{ V} \leq E_{\text{inv}} \leq -1,2 \text{ V}$) e vários ciclos voltamétricos, e por saltos potencioestáticos de $-0,6$ a $-1,0 \text{ V}$ durante 20 segundos. Os resultados voltamétricos indicaram que as reações de redução e oxidação das espécies de In^{3+} podem incluir várias etapas (químicas e eletroquímicas). Por cronoamperometria também foi possível analisar o mecanismo de nucleação, com os resultados indicando processo de nucleação progressiva.

Alcanfor (Alcanfor, 2017) estudaram a eletrodeposição de Índio sobre substrato de cobre nas concentrações de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de InCl_3 dissolvido em DES (1ChCl:2EG). O processo de redução de Índio apresentou um único pico catódico com transferência de três elétrons, em

todas as temperaturas avaliadas. O processo de eletrodeposição foi controlado por difusão e seguiu mecanismo de nucleação progressiva. As camadas eletrodepositadas na faixa de temperatura entre 298 K e 338 K consistiram de grãos e bastões de tamanho micrométrico, distribuídos aleatoriamente na superfície, enquanto a camada eletrodepositada a 353 K apresentou bastonetes uniformemente distribuídos e com diâmetro variando de 75 nm a 250 nm.

2.3.3 Revestimento de Ni-In

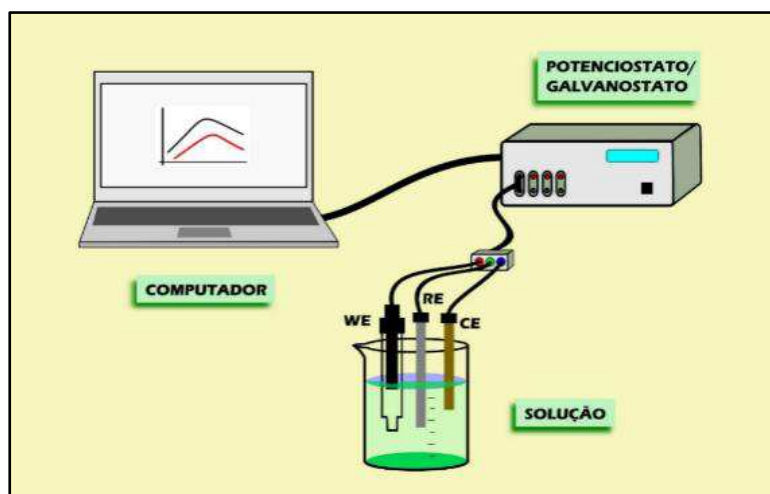
A eletrodeposição de ligas de Níquel-Índio é um campo de pesquisa ainda pouco explorado, devido à imiscibilidade dos metais e aos desafios no controle da composição e estrutura durante o processo. Uma destas pesquisas foi relatado por S. Mondal e colaboradores (Mondal et al., 2023) ao eletrodepositarem ligas heterogêneas de Níquel-Índio guiada por incompatibilidade de rede de Eletrocatalisadores para promover a evolução do hidrogênio. A liga Ni-In foi projetada considerando a incompatibilidade de rede entre o In tetragonal e o Ni nas fases cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal compacta (HCP). Para isso, foi utilizada uma técnica de síntese coloidal não aquosa para preparar ligas em diferentes concentrações de Índio (0, 5, 10, 15 e 20). Os resultados mostraram que, devido à menor incompatibilidade de rede com a fase FCC de Ni (14,9%) em comparação com a fase HCP (49,8%), o In foi incorporado seletivamente na fase FCC. Tendo o melhor desempenho em In5 com 5% de átomo, a liga apresentou um sobrepotencial reduzido de 67 mV a 10 mA/cm², com estabilidade de 200 horas em 0,18 V (vs. RHE). Além do mais, os cálculos de teoria funcional da densidade (DFT) confirmaram que In5 apresenta a energia de adsorção ideal para intermediários (*H e *OH), maximizando a eficiência do HER. Esses resultados mostraram que o controle da incompatibilidade de rede cristalina em ligas multimetálicas pode ser uma abordagem eficaz para otimizar catalisadores. A liga Ni-In representa uma alternativa promissora e econômica para substituir a platina em processos de eletrólise de água, contribuindo para a viabilidade do hidrogênio como fonte de energia limpa.

2.4 Técnicas de Caracterização Eletroquímica

2.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica acessível e versátil que mede a corrente que flui por um eletrodo em função do potencial aplicado a ele. As curvas obtidas através da voltametria são empregadas para realizar análises quantitativas e qualitativas, além de ajudarem na avaliação das propriedades físico-químicas de sistemas eletroquímicos. Durante os experimentos de voltametria, é essencial o uso de um dispositivo conhecido como potenciostato, que é responsável por medir o potencial com base na voltagem aplicada ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Essa medição resulta na ocorrência de reações de oxidação e redução de espécies reativas presentes na solução, permitindo a adsorção de materiais conforme a reestruturação da camada dupla elétrica. A corrente registrada, portanto, difere daquela em um estado de equilíbrio (Brett, 1993). Uma célula padrão de três eletrodos usada para investigar voltametria inclui um eletrodo de referência (RE), um eletrodo contra (CE) e um eletrodo de trabalho (WE), conforme ilustrado na Fig. 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).

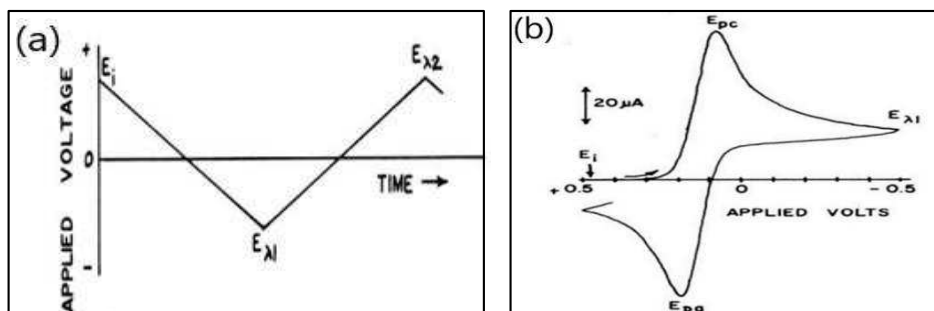


Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

A técnica conhecida como Voltametria Cíclica (CV, do inglês Cyclic Voltametry) é obtida usando um potenciostato que conecta três eletrodos, o qual regula o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. O funcionamento do potenciostato e o padrão dos voltamogramas permitem a manipulação dos fenômenos que ocorrem no eletrodo de trabalho durante o experimento. A tensão aplicada ao eletrodo de trabalho é ajustada linearmente, começando de um potencial inicial (E_i) e alcançando um limite definido como $E\lambda_1$, onde ocorre uma inversão na direção da varredura. O potenciostato pode ser programado para parar a varredura em um determinado potencial ou permitir que o equipamento oscile entre $E\lambda_1$

e um segundo valor previamente selecionado ($E_{\lambda 2}$). Este segundo potencial pode ser idêntico ou diferente do primeiro. A corrente gerada é representada em função do potencial aplicado, e é conhecido como voltamograma. Esses elementos são essenciais para compreender os detalhes dos processos 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 Fig. 7. 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 (Mabbott, 1983).

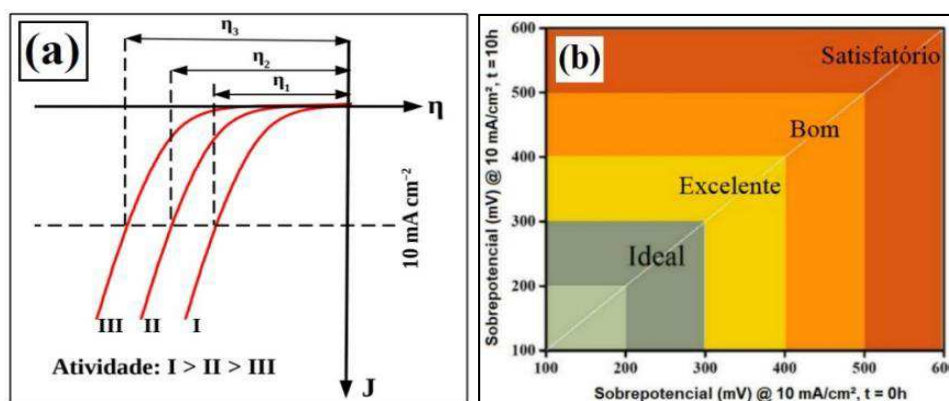
2.4.2 Polarização Linear

A curva de polarização refere-se a um método no qual se aplica uma tensão para modificar o potencial de equilíbrio (E_{eq}), que é o ponto em que a corrente anódica se equipara à corrente catódica. Isso possibilita que as reações eletroquímicas tenham lugar (Shi, 2016; Zhang, 2012), já que as reações para a produção de hidrogênio não acontecem de forma espontânea sob o potencial de equilíbrio. A diferença entre a tensão aplicada (E) e o potencial de equilíbrio (E_{eq}) é conhecida como sobrepotencial (η) (Holladay et al., 2009), conforme ilustrado na equação (8).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{Eq. 08})$$

O excesso de potencial necessário para alcançar uma corrente de 10 mA cm^{-2} durante, pelo menos, 10 horas de funcionamento é o padrão mais comumente utilizado para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores (Zhu et al., 2020). Tahir e seus colegas (Tahir et al., 2017) categorizam os materiais eletrocatalisadores de acordo com o valor do excesso de potencial para a corrente estabelecida em 10 mA cm^{-2} na seguinte classificação: ideais (200 a 300 mV), excelentes (300 a 400 mV), bons (400 a 500 mV) e satisfatórios (acima de 500 mV), conforme demonstrado na Fig. 8b. Assim, um valor de excesso de potencial (η) menor sugere uma maior eficiência 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: Zhu et al., 2020 e Tahir et al., 2017

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Caracterizar e avaliar a eletrodeposição dos revestimentos de Ni-In a partir de Solventes eutéticos e aplicados para Eletrocatalise de reações de desprendimento de hidrogênio.

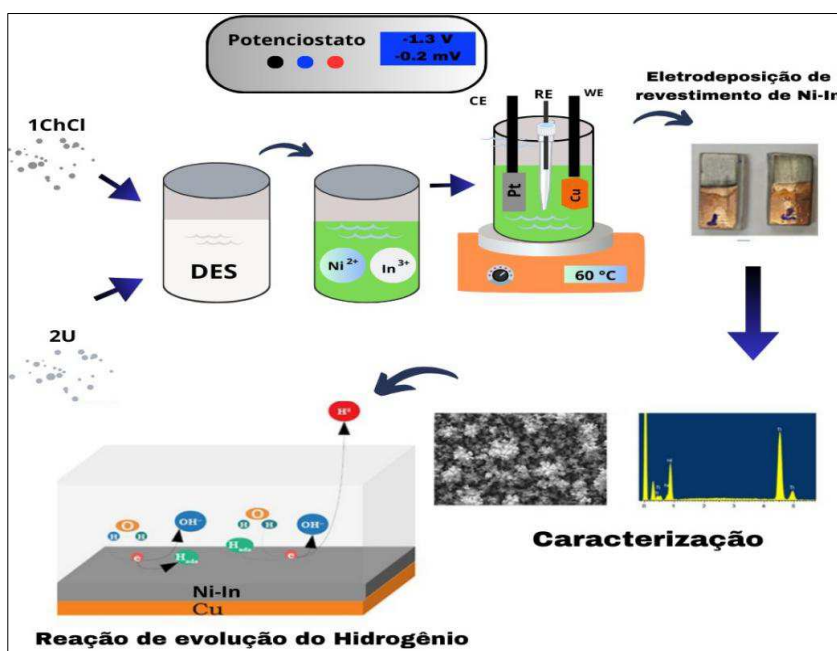
3.2 Objetivos específicos

- Investigar o comportamento eletroquímico das espécies de Ni^{2+} e In^{3+} em eletrodos de Cobre imersos em Solventes Eutéticos a base de cloreto de colina e ureia a 60 °C;
- Sintetizar por eletrodeposição revestimentos de Ni-In sobre eletrodo de Cobre a partir de cloreto de colina e ureia a 60 °C;
- Realizar a caracterização morfológica, e química dos revestimentos de Ni-In;
- Avaliar o comportamento eletrocatalítico dos revestimentos em solução de KOH 1M;

4 METODOLOGIA

A Fig. 9 mostra as principais etapas que foram desenvolvidas durante a pesquisa, mostrando desde a preparação dos eletrólitos, processo de eletrodeposição, caracterização morfológica (MEV), e Química (EDS) e os testes de evolução do hidrogênio.

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



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

4.1 Preparação dos Eletrodos

Inicialmente foram fabricados eletrodos de trabalho cilíndricos de Cobre, que foi isolado com resina acrílica e apresentavam uma área exposta de 0,1777 cm². Após isso, cada eletrodo recebeu tratamento com lixas de 200, 300, 400 e 600 mesh. A Fig. 10 mostra dois eletrodos de trabalho: à esquerda, o eletrodo com sua superfície de cobre sem revestimento e à direita, o mesmo eletrodo com a superfície revestida em Ni dopado com In. Antes de cada experimento eletroquímico, todos os eletrodos passaram por um tratamento químico que envolveu um processo de desgorduramento e limpeza em uma solução de NaOH 1M durante 10 segundos. Em seguida, foram ativados em uma solução de HCl 0,1M por 10 segundos, e por fim, lavados em água destilada e secos usando um jato de ar.

FIGURA 10 – Eletrodos de cobre e eletrodo de cobre revestido com Ni-In eletrodepositado.

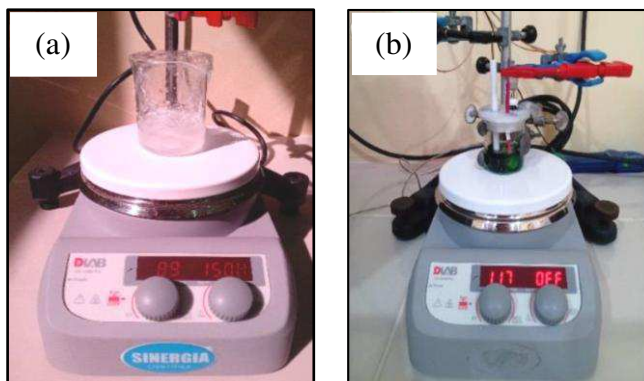


Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

4.2 Preparação das Soluções eletrolíticas

Os reagentes químicos de Cloreto de Colina (ChCl) e Ureia (U) foram utilizados na síntese Profunda de Solvente Eutético (DES), conforme descrito por Abbott e colaboradores (Smith; Abbott; Ryder, 2014). Para isso, uma combinação dos dois reagentes na proporção molar de 1:2 (1ChCl:2U) foi adicionada em um frasco de 10 ml e aquecida a 60°C em placa quente, com agitação magnética, até que a mistura se tornasse uniforme, claro e transparente como ilustra na Fig. 11a. O eletrólito para eletrodeposição foi preparado adicionado 0,2 mol L⁻¹ de NiCl₂ e diferentes concentrações de InCl₃ (0,01, 0,02 e 0,04 mol L⁻¹) ao solvente DES e posteriormente dissolvendo com ultrassom para garantir que a solução fique com uma cor verde escura como mostra a Fig. 11b.

FIGURA 11– Imagem do Solvente Eutético Profundo DES (a) e eletrólito usado para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni- In (b).



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

4.3 Caracterização Eletroquímica

Um estudo prévio do comportamento eletroquímico das espécies de Ni^{2+} foi realizado com banho contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NiCl_2 (banho I), já para o comportamento eletroquímico das espécies de In e In^{3+} foi utilizado uma solução contendo $0,04$ de InCl_3 (banho II) em solução (DES), na temperatura de 60°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 ($0,02 \text{ cm}^2$), 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 cela eletroquímica de 10 ml . A aquisição de dados foi feita pelo software NOVA versão 2.1.3 que controlou o potenciostato. A Tabela 1 mostra a nomenclatura das soluções de eletrodeposição conforme sua concentração específica, e relação entre as espécies envolvidas no eletrólito.

Tabela 1. Nomenclatura dos banhos, composição química das soluções de eletrodeposição, e relação entre as espécies de $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$.

Banhos	$[\text{Ni}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{In}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$
I	0,2	-	-
II	-	0,04	-
III	0,2	0,01	20
IV	0,2	0,02	10
V	0,2	0,04	5

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

4.4 Eletrodeposição e Caracterização Morfológica e Química dos revestimentos.

Os revestimentos foram eletrodepositados sobre eletrodos de cobre ($0,1777 \text{ cm}^2$) aplicando um potencial que foi obtido a partir da voltametria em cada concentração. Além do mais, uma carga de $-1,26 \text{ C}$ determinada pela lei de Faraday (equação 9) foi aplicada em todos os experimentos para obtenção de camadas com espessura teórica de $1 \mu\text{m}$.

$$Q_{(d)} = \int i . dt = F\rho Ae/E \quad (\text{Eq. 09})$$

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 (cm^2), e representa a espessura do depósito (μm) e E é o equivalente (g Mol^{-1}) dos íons de Ni^{2+} e In^{3+} . As morfologias das camadas obtidas foram caracterizadas com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo TESCAR MIRA-FEG, a composição química foi determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada ao MEV.

4.5 Testes de Eletrocatalise

Após a aplicação dos revestimentos de Ni-In, os eletrodos foram submetidos aos testes de eletrocatalise em uma célula eletroquímica de vidro convencional com três eletrodos, à temperatura ambiente de 23 °C. A solução eletrolítica utilizada foi uma solução alcalina de K(OH) a 1M. Para o eletrodo de referência, foi empregado Hg/HgO/OH^- (1 mol L^{-1}), enquanto uma placa de Pt (1 cm^2) serviu como contra eletrodo. Os dados cinéticos relacionados às (HER) foram obtidos através da técnica de voltametria linear, com uma taxa de varredura de 1 mV/s. Baseando-se nas curvas obtidas, os gráficos de Tafel foram elaborados para a análise dos parâmetros cinéticos. Para permitir uma comparação com a literatura, todos os valores de potencial foram apresentados em relação ao Eletrodo Reversível de Hidrogênio, e a conversão do potencial. Para fins de comparação com a literatura, todos os valores de potenciais são apresentados em função do Eletrodo Reversível de Hidrogênio (Padrão) e a conversão do potencial foi feita de acordo com a equação 10.

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

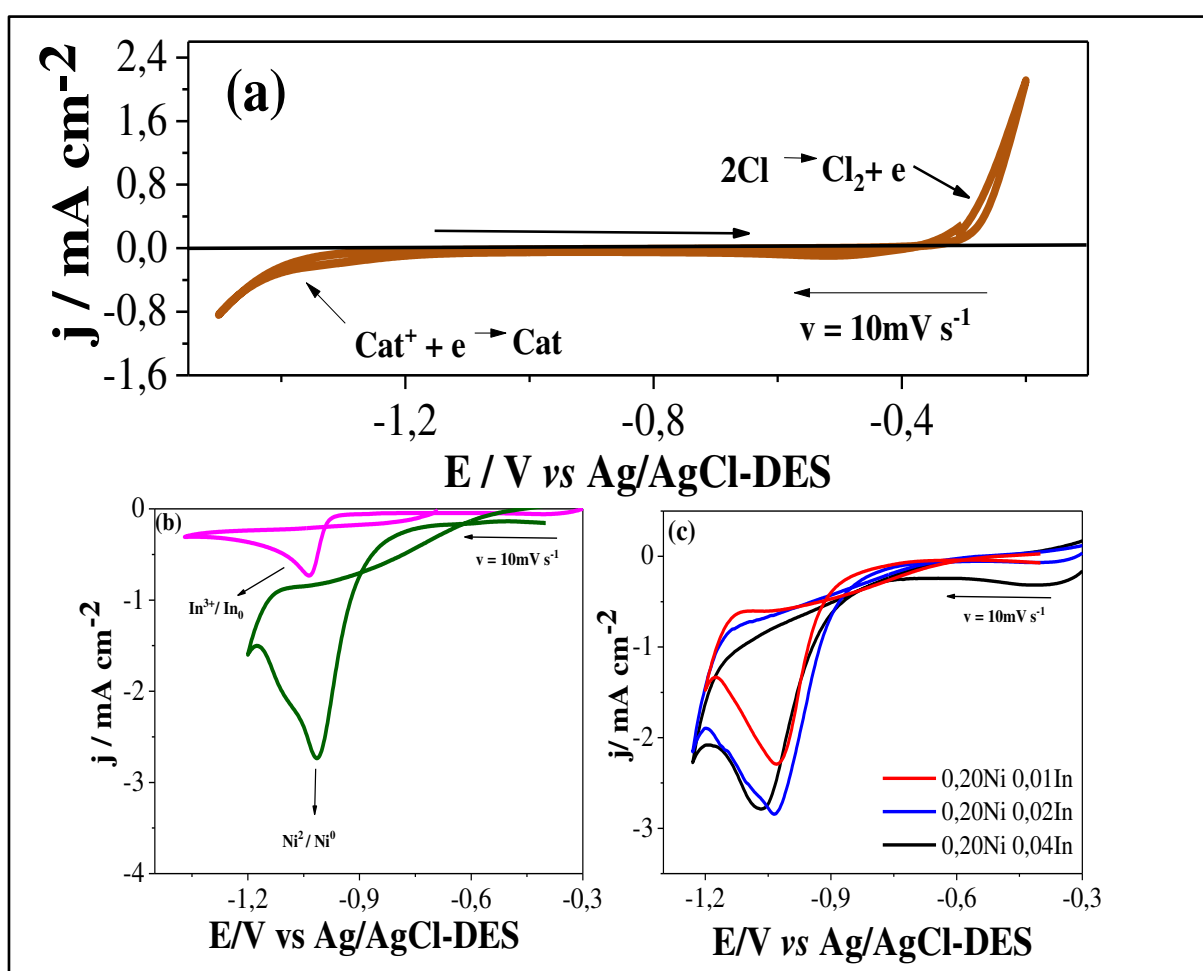
Onde $E (\text{vs Hg/HgO})$ é o potencial medido para evolução de hidrogênio nas condições de teste; $E (\text{vs RHE})$ é o potencial obtido em relação ao eletrodo Hg/HgO (1 M KOH) e pH é o potencial de hidrogênio do eletrólito do experimento, que foi medido como 13,8.

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.

FIGURA 12 – Voltamogramas cíclicos relativo ao substrato de Cobre em meio ao 1ChCl:2U a 60 °C (a), Eletrólito contendo 1ChCl:2U + 0,20 mol L⁻¹ de NiCl₂ e 0,04 mol L⁻¹ de InCl₃ (b) e Eletrólito contendo 1ChCl:2U + 0,20 mol L⁻¹ de NiCl₂ + 0,01, 0,02 e 0,04 mol L⁻¹ de InCl₃ (c).



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Desta forma, foi aplicada a técnica de voltametria cíclica no intervalo de -0,2 a -1,5 V a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ no sistema contendo eletrodos de Cu imersos no solvente contendo 1ChCl:2U (DES) a temperatura de 60 °C como ilustra a (Fig. 12a). Os resultados mostram uma faixa de potencial entre -0,3 V a aproximadamente -1,2 V onde não há sinal de corrente, o que revela que neste intervalo de potencial não há reações eletroquímicas

acontecendo. Este intervalo é conhecido como faixa de trabalho. Além do mais, seguindo na direção de potenciais mais negativos, é mostrado um aumento de sinal da corrente catódica, que é característico pela redução dos íons colina (Ch^+) do solvente, também é visto um outro aumento de corrente após $-0,4\text{V}$ que está relacionado a oxidação dos íons cloreto (Cl^-) para formação do gás cloro (Cl_2) (Abbott et al., 2015).

Em seguida, para avaliação do potencial de redução dos íons Ni^{2+} e In^{3+} (Fig. 12b), foram realizados experimentos voltamétricos com íons de Ni^{2+} (plotado em verde) e íons In^{3+} (plotado em lilás) dissolvidos em 1ChCl:2U, ambos os experimentos realizados separadamente. Para o voltamograma verde, os dados mostram que quando a varredura de potencial é realizada em direção a potenciais mais negativos, é possível perceber um pico de redução em $-1,0\text{ V}$ para as espécies de Ni^{2+} com transferência de dois elétrons e para o voltamograma lilás, o potencial de redução das espécies de In^{3+} aparece no pico localizado em torno de $-1,1\text{ V}$ com transferência simultânea de três elétrons.

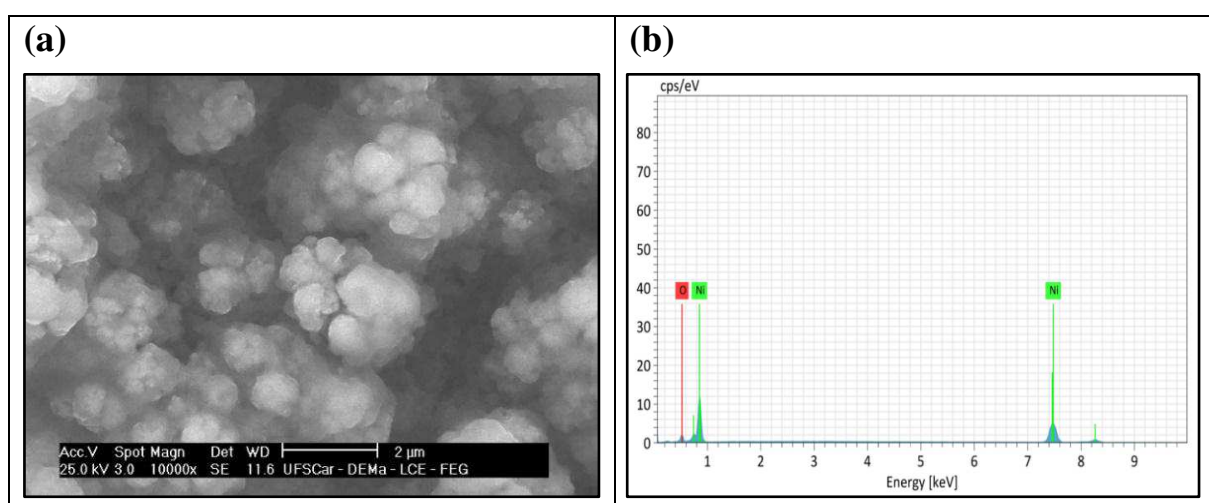
Por fim, a (Fig. 12c) mostra o perfil voltamétrico dos eletrólitos III, IV e V contendo sais de NiCl_2 e InCl_3 dissolvidos em DES. É possível notar que mesmo em diferentes concentrações de InCl_3 , todos os voltamogramas mostram a varredura catódica apenas um pico de redução em torno de $-1,01$, $-1,02$ e $-1,07\text{ V}$ para os eletrólitos III, IV e V respectivamente. Os voltamogramas mostram que a intensidade da corrente no pico de redução aumenta para os eletrólitos IV e V, evidenciando que a cinética de deposição é maior em concentrações mais altas de NiCl_3 .

5.2 Caracterização Morfológica, e Química dos revestimentos

A Fig. 13a apresenta a micrografia superficial com ampliação de 10.000X referente a camada de Ni obtida através do banho I (1ChCl:2U com $0,2\text{ mol L}^{-1}$ de NiCl_2) a temperatura de 353 K . A análise microscópica revelou uma morfologia rugosa, com estruturas características em formato de couve-flor, e acompanhado pela presença de trincas, pode ser explicada com base em uma abordagem epitaxial. Esse fenômeno ocorre quando os átomos eletrodepositados se organizam seguindo a estrutura da camada subjacente. Esse tipo de estrutura é comumente observado em algumas eletrodeposições em DES, (1ChCl:2EG e 1ChCl:2U) e está relacionado à dinâmica de nucleação localizada e crescimento tridimensional do metal sobre o substrato (Ping Huang, 2018); o que pode ser benéfico para aumentar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Já a análise química elementar obtida via EDS do

revestimento Ni é mostrada na Fig. 12b. O espectro EDS mostra picos intensos localizados em 0,9 e 7,5 keV, sendo caracterizado pelo elemento químico Ni o que confirma a camada eletrodepositada. Além do mais, observa-se a presença de um sinal associado ao Oxigênio (O), próximo de 0,5 keV, o que pode estar possivelmente relacionado à formação de óxidos (NiO ou Ni_2O_3) na camada devido à interação com o meio ambiente após o processo de eletrodeposição. Para fins de comparação, esta amostra será nomeada como Ni₁₀₀.

FIGURA 13 – Imagens MEV com ampliação 10.000X (a) revestimentos de Ni eletrodepositados a partir do banho I Espectro de EDS e (b) do revestimento em 60°C.



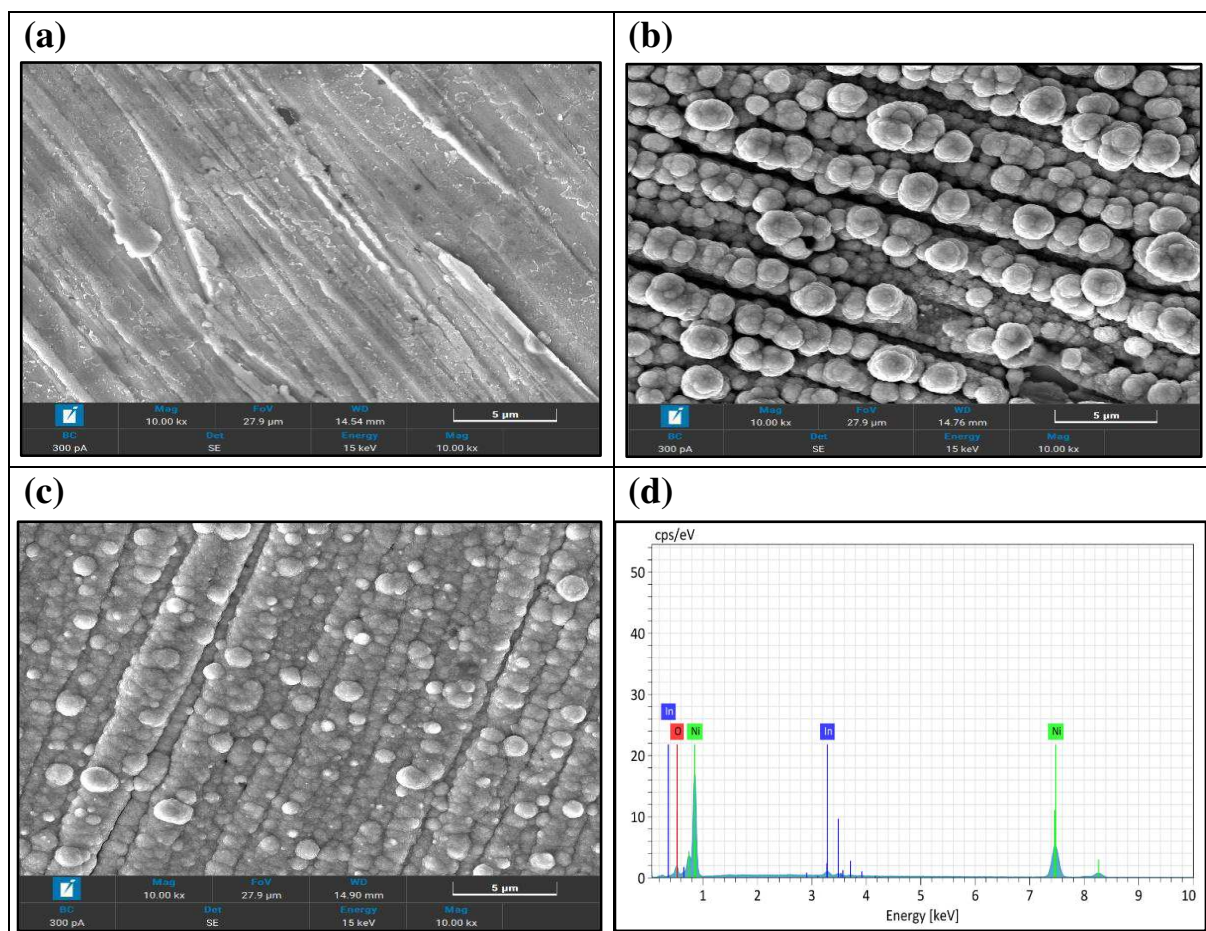
Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

A Fig. 14a mostra a micrografia da superfície, ampliada em 10.000 vezes, do revestimento de Ni-In obtida a partir do banho III a 60° C, onde a relação ($[\text{Ni}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]=20$). A micrografia mostra uma camada lisa, compacta e com a presença de pequenos defeitos em uma direção preferencial. Já a Fig. 14b mostra a micrografia da superfície, ampliada em 10.000 vezes, do revestimento de Ni-In obtida a partir do banho IV a 60° C, onde a relação é ($[\text{Ni}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]=10$). A imagem mostra uma morfologia granular, caracterizada por partículas esféricas de dimensões variadas, organizadas em uma direção preferencial. Desta forma, nota-se que o aumento da concentração de In^{3+} leva a formação de uma camada com uma maior área ativa, sendo mais indicada para reações de evolução de hidrogênio. Por outro lado, a Fig. 14c mostra que o aumento da concentração de íons de In^{3+} ($[\text{Ni}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]=5$), induz uma coalescência dos grãos e com isso uma camada menos granular e mais compacta é formada.

Um exemplar de EDS relativo ao revestimento obtido a partir do banho IV é mostrado na Fig. 14d. O espectro mostra que além dos picos anteriormente caracterizados pelo elemento Ni, outros dois próximos de 0,38 e 3,3 keV são característicos do elemento In, o que

demonstram que o revestimento de Ni-In foi obtido com sucesso. De acordo com as análises EDS, as camadas obtidas com os banhos III, IV e V mostraram conteúdos de Índio de 3,9%, 7,7% e 12,6% respectivamente, mostrando assim, que o aumento da concentração de íons de In^{3+} nos banhos aumentaram o teor de In nas camadas. Desta forma, estas amostras foram nomeadas como $\text{Ni}_{96}\text{In}_4$, $\text{Ni}_{92}\text{In}_8$ e $\text{Ni}_{87}\text{In}_{13}$.

FIGURA 14 – Imagens MEV dos revestimentos de Ni-In com aumento de 10.000X obtidos a partir do banho III (a), banho IV (b) e banho V (c) e Espectro de EDS do revestimento $\text{Ni}_{92}\text{In}_8$ (c).



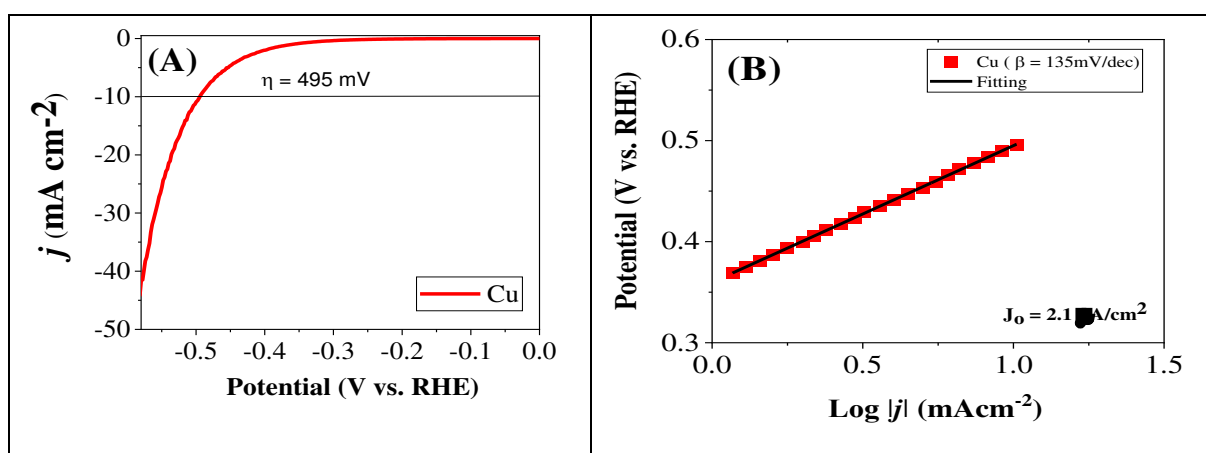
Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

5.3 Testes de Eletrocatalise

O eletrodo de cobre bem como os revestimentos de Ni e Ni-In foram submetidos aos ensaios de Polarização Linear em uma solução aquosa de $\text{K}(\text{OH})$ 1M a 23 °C. A avaliação da eficiência eletrocatalítica foi realizada através do valor do sobrepotencial necessário para atingir uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , essa é a densidade de corrente mais comumente

utilizada como comparativo pela literatura (Zhu et al., 2020). Ao analisar os dados obtidos presentes nos gráficos das Fig. 15a , 16c e 16e, é notório que, os perfis de todas as curvas de polarização têm o mesmo perfil, onde o aumento do potencial de varredura induz também, um aumento exponencial no sinal da densidade corrente elétrica, que é característico das Reações de Evolução do Hidrogênio (Pavel et al., 2014).

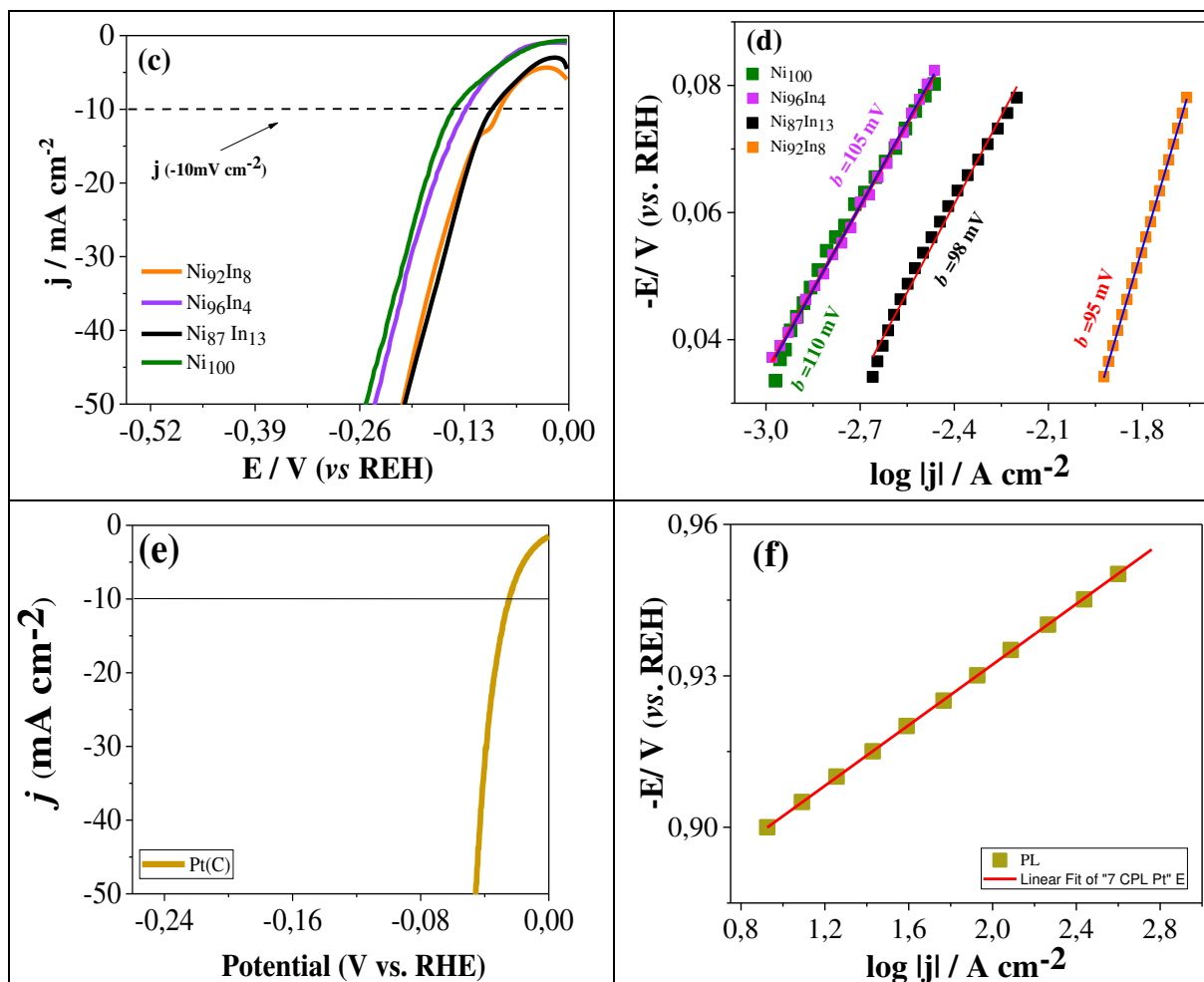
FIGURA 15 – Curva de Polarização do substrato de Cu imersos em uma solução de KOH 1 mol L⁻¹. (a) Curva de Polarização do substrato de Cu, (b) Gráfico de Tafel do substrato de Cobre (Cu).



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

O resultado do gráfico da Fig. 15a, mostra que, para a amostra de Cobre (Cu), o sobrepotencial foi de $(495 \pm 1 \text{ mV})$, este resultado está relacionado ao fato de que o Cu não é um elemento nobre, que também se mostrou bem próximo ao valor $(465,5 \pm 1 \text{ mV})$ reportado por (Gomes, 2022). Já a Fig. 15b mostra o gráfico de Tafel (E vs $\log j$) para o substrato de cobre (Cu) e os dados mostram que para todos os experimentos avaliados, as inclinações de Tafel (b) se mostram acima de 120 mV, indicando que a etapa determinante do mecanismo de formação do hidrogênio é regida pela etapa de Volmer.

Figura 16 - Curva de Polarização de Platina (Pt) e dos revestimentos de Ni₁₀₀, Ni₉₆In₄, Ni₉₂In₈, Ni₈₇In₁₃ imersos em uma solução de KOH 1 mol L⁻¹. (c) Curvas de polarização e (d) Gráfico de Tafel dos revestimentos de Ni₁₀₀, Ni₉₆In₄, Ni₉₂In₈, Ni₈₇In₁₃, (e) Curva de Polarização de (Pt) e (f) Gráfico de Tafel da Platina (Pt).



Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

A Tabela 2 mostra os valores das médias dos sobrepotenciais para uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² (η_{10}) e dos valores dos coeficientes de Tafel extraídos das respectivas curvas de polarização (Figuras 15, 16 e 17) para o substrato de cobre (Cu) e de Platina (Pt), bem como para os revestimentos de Ni₁₀₀, Ni₉₆In₄, Ni₉₂In₈, Ni₈₇In₁₃, em solução aquosa de KOH 1 M.

Tabela 2 – Parâmetros eletrocatalíticos extraídos das curvas de Polarização do substrato (Cu), revestimento de Ni₁₀₀, Ni₉₆In₄, Ni₉₂In₈, Ni₈₇In₁₃ e (Pt) todos imersos em KOH 1M.

Amostra	η (10) mV	$b/mV \text{ dec}^{-1}$	Classificação	Referências
Cu	495 ± 1	135 ± 1	Bom	Esta pesquisa
Ni ₁₀₀	$175 \pm 5,5$	110 ± 10	Mais que ideal	Esta pesquisa
Ni ₁₀₀	229	111	Ideal	(Gomes, 2022)
Ni ₉₆ In ₄	133 ± 7	103 ± 10	Mais que ideal	Esta pesquisa
Ni ₉₂ In ₈	84 ± 2	95 ± 10	Mais que ideal	Esta pesquisa
Ni ₈₇ In ₁₃	98 ± 1	98 ± 10	Mais que ideal	Esta pesquisa
Pt/C	24	30	Mais que ideal	Esta pesquisa

Fonte: Dados da pesquisa, 2025.

Desta forma, os dados da Tabela 2 revelam que, para a amostra de Ni₁₀₀, o valor do sobrepotencial (η_{10}) foi de ($175 \pm 5,5$ mV), sendo quase três vezes, mas catalítico que o substrato de cobre (Cu). Além do mais, o revestimento Ni₁₀₀ mostrou um melhor resultado se comparado com outro revestimento de Ni obtido por etalina relatado por (Gomes, 2022), que obteve o valor de η (229 ± 1 mV). Este melhor desempenho de Ni está associado a uma morfologia mais rugosa e com características de couve-flor conforme o MEV da Fig. 12a o que favorece uma maior atividade eletroquímica para as reações de evolução de hidrogênio.

Os dados da Tabela 2 mostram ainda que um aumento de teor de In em até 8 % nas camadas de Ni, reduziram os valores do sobrepotencial, chegando até 84 mV para a amostra Ni₉₂In₈, apresentando um desempenho eletrocatalítico superior as demais concentrações, evidenciado pelo menor sobrepotencial, o qual é 4 vezes, mas catalítico que o Cu e 2 vezes, mas catalítico que o Ni₁₀₀. Por outro lado, acima deste do teor de 8 % de In, os valores de sobrepotencial aumentaram para 98 mV, o que mostra haver uma relação sinérgica entre morfologia e teor de In adequados para uma maior eficiência frente as reações de evolução de hidrogênio.

Um parâmetro muito utilizado para avaliar o desempenho eletrocatalítico de cátodos é a inclinação de Tafel, representada por ' b '. Esse parâmetro é fundamental na eletroquímica porque descreve a relação entre o sobrepotencial (η) e o logarítmico da densidade de corrente (j) em uma reação eletroquímica, o que pode indicar a etapa determinante da velocidade do processo, onde está relacionada com a linearidade da curva de polarização (Varela et al., 2000). Nesse sentido, a partir dos dados da Tabela 2 é possível notar que os valores dos declives de

Tafel possuem valores compreendidos entre 95 a 135 mV dec⁻¹ para todos os revestimentos, indicando assim que a formação do hidrogênio é controlada pela etapa de Volmer, uma vez que esses valores se encontram próximos ao relatado na literatura (120 mV dec⁻¹) para esse tipo de mecanismo (Wang et al., 2017).

Assim, a Fig. 17e do cátodo de platina mostram um valor de η_{10} próximos de 24 mV e com inclinação de Tafel '*b*' Fig. 17f em torno de 30 mV dec⁻¹. Dessa forma, o revestimento (Ni₉₃In₈) otimizado desta pesquisa apresentou um desempenho inferior em 3,5 vezes se comparado com eletrodos a base de platina, o que é considerado bastante satisfatório para a reação de evolução do hidrogênio.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho investigou a eletrodeposição e caracterização de revestimentos de Níquel-Índio (Ni-In) utilizando solventes eutéticos profundos, visando sua aplicação em eletrocatalise para reações de evolução de hidrogênio. Os resultados obtidos demonstraram que a metodologia proposta é eficiente para a síntese de revestimentos com propriedades eletrocatalíticas aprimoradas, destacando o potencial do uso de ligas de Ni-In como alternativa viável e sustentável aos materiais convencionais, como a platina.

A caracterização morfológica e química revelou que os revestimentos obtidos apresentam uma superfície uniforme variando de camadas mais lisas, granulares até mais compactas, características fundamentais para o aumento da atividade eletrocatalítica. Além disso, os testes de polarização linear evidenciaram que os revestimentos de Ni-In apresentaram menores sobrepotenciais e maior eficiência em relação ao substrato de cobre puro, reforçando a hipótese inicial de que a incorporação de Índio melhora significativamente a performance eletroquímica.

Esses resultados reforçam a relevância do uso de solventes eutéticos profundos como meio alternativo e sustentável para a obtenção de revestimentos metálicos inovadores. Contribuem, também, para o avanço da ciência em direção ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e menos dependentes de materiais escassos e de alto custo, como parte do esforço global para a transição energética sustentável.

No entanto, ainda há desafios a serem superados, como a otimização da composição dos revestimentos e a ampliação das aplicações em condições reais. Estudos futuros poderão explorar novas combinações de materiais e parâmetros de deposição, buscando soluções que aliem alto desempenho eletrocatalítico à viabilidade econômica e ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. et al. **A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions**. *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 718–726, set. 2015.
- ABBOTT, A. P. et al. **Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures**. *Chemical Communications*, p. 70–71, 2003.
- ADACHI, S. **Properties of semiconductor alloys**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.
- ALCANFOR, A. A. C. **Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol**. *Electrochimica Acta*, Oxford, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. v. 2, 2001.
- BARROSO, A. M. R. **Obtenção de hidrogênio verde a partir de energias renováveis**. 2022.
- BERTOTTI, M.; PLETCHER, D. **Catálise eletroquímica da redução do bromato em superfícies modificadas por filmes de molibdênio**. *Química Nova*, v. 21, n. 2, p. 167–171, abr. 1998.
- BORGES, Ana Caroline Fernandes. **Hidrogênio verde: alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribuir com a transição energética**. 2022.
- BRETT, C. M. A.; BRET, A. M. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- CAO, Y. et al. **Highly active porous nickel-film electrode via polystyrene microsphere template-assisted composite electrodeposition for hydrogen-evolution reaction in alkaline medium**. *Science China Chemistry*, v. 58, p. 501–507, 2015.
- CHUNG, Y.; LEE, C. W. **Nucleation process of indium on a copper electrode**. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, v. 4, p. 93–101, 2013.
- COTTRELL, F. G. **Der Reststrom bei galvanischer Polarisierung, betrachtet als ein Diffusionsproblem**. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 42U, n. 1, p. 385–431, 1 out. 1903.
- CRISÓSTOMO, José Wanderson Araújo. **Revestimentos de Cu-In com aplicação eletrocatalítica na reação de desprendimento de hidrogênio**. 41 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 2023.
- DANTAS, Valdessandro Farias. **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.

DONG, H. et al. **Electrochemical performance of porous Ni₃Al electrodes for hydrogen evolution reaction**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 19, p. 12112–12120, set. 2011.

FERREIRA, M. A. **Utilização de fontes de energia renováveis para a produção de hidrogênio**. p. 118, 2022.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Structure and microstructure of electrodeposited metals and alloys**. In: Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 317–333.

GE, Z. et al. **A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides**. Journal of Materials Science, v. 55, n. 29, p. 14081–14104, 2020.

GOMES, Kauan Lemos. **Revestimentos de Ni-Mo obtidos em meio de solvente eutético como eletrocatalisador na reação de desprendimento de hidrogênio**. 2022.

GRUBAČ, Z. et al. **The electrochemical behaviour of nanocrystalline nickel: a comparison with polycrystalline nickel under the same experimental condition**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 645, n. 2, p. 87–93, jul. 2010.

HARTLEY, J. M. et al. **EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents**. Inorganic Chemistry, v. 53, n. 12, p. 6280–6288, 16 jun. 2014.

HOLLADAY, J. D. et al. **An overview of hydrogen production technologies**. Catalysis Today, v. 139, n. 4, p. 244–260, jan. 2009.

HUANG, P.; ZHANG, Y. **Electrodeposition of nickel coating in choline chloride-urea deep eutectic solvent**. International Journal of Electrochemical Science, v. 13, n. 11, p. 10798–10808, nov. 2018.

HUYNH, M. H. V.; MEYER, T. J. **Proton-coupled electron transfer**. Chemical Reviews, v. 107, n. 11, p. 5004–5064, 1 nov. 2007.

JUNIOR, S. G. J. et al. **Células a combustível: possibilidades e limitações**. Research, Society and Development, v. 11, n. 5, p. e40111528522, 10 abr. 2022.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. **Hydrogen production technologies: current state and future developments**. Conference Papers in Energy, v. 2013, p. 1–9, 6 jun. 2013.

KATO, Takuya et al. **Record efficiency for thin-film polycrystalline solar cells up to 22.9% achieved by Cs-treated Cu (In, Ga)(Se, S)₂**. IEEE Journal of Photovoltaics, v. 9, n. 1, p. 325–330, 2018.

LAMEIRAS, F. L. **O hidrogênio como vetor de energia**. 2019.

LEE, M. et al. **Porous Ni–Fe–Cr electrocatalyst for the oxygen and hydrogen evolution reaction via facile one-step electrodeposition**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 54, p. 536-544, jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.112>.

LI, J. et al. **Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications**. ACS Catalysis, v. 7, n. 1, p. 675–694, 2017.

LOWENHEIM, F. A.; SAFRANEK, W. H. **Modern electroplating**. Journal of Electrochemical Society, 1964.

MABBOTT, G. A. **An introduction to cyclic voltammetry**. [S.l.: s.n.], [s.d.].

MALAGUIAS, J. C. **Electrodeposition of Cu-In alloys from a choline chloride based deep eutectic solvent for photovoltaic applications**. Electrochimica Acta, Oxford, v. 103, p. 15–22, 2013.

MATENDA, F. R. et al. **The influence of economic growth, fossil and renewable energy, technological innovation, and globalisation on carbon dioxide emissions in South Africa**. Carbon Research, v. 3, art. 69, p. 1–?, 11 out. 2024. DOI: 10.1007/s44246-024-00155-8.

MENG, G. et al. **Effect of phytic acid on the microstructure and corrosion resistance of Ni coating**. Electrochimica Acta, v. 55, n. 20, p. 5990–5995, ago. 2010.

MILAN, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. Materials in Electronics, 2010.

MOJABI, S.; SANJABI, S. **Facile electrodeposition of feather-like Cu–Ni foam as an affordable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction**. Bulletin of Materials Science, v. 46, n. 1, p. 9, 2023.

MONDAL, S. et al. **Lattice mismatch guided nickel-indium heterogeneous alloy electrocatalysts for promoting the alkaline hydrogen evolution**. Angewandte Chemie International Edition, v. 62, n. 18, 24 abr. 2023.

MONTEIRO, A. et al. **Índio: uma visão científica e tecnológica de um metal estratégico**. Química Nova, 2019.

OJO, A. A.; MOHAMED, D. I. **Electroplating of semiconductor materials for applications in large area electronics**. Coatings, v. 8, p. 0–262, 2018.

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.

PAIVA, S. da S. M. **Produção de hidrogênio verde ambientalmente sustentável**. p. 112, 2022.

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, 27 jan. 2014.

POUDYAL, R. et al. **Mitigating the current energy crisis in Nepal with renewable energy sources**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 116, p. 109388, dez. 2019.

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, jan. 2015.

SAKITA, A. M. P. **Estudos de eletrodeposição dos metais do grupo do ferro em meio aquoso e solventes eutéticos profundos**. 2018.

SANTOS, H. L. S. et al. **NiMo–NiCu inexpensive composite with high activity for hydrogen evolution reaction**. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 12, n. 15, p. 17492-17501, 2020.

SANTOS, V. **Desafios e oportunidades para o Brasil com o hidrogênio verde**. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry, 2011.

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

SHI, Y.; BAI, Z. **The effect of bath temperature on the crystallite size and microstructure of Ni–CeO₂ nanocomposite coating**. Materials Characterization, 2016.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. **Deep eutectic solvents (DESs) and their applications**. Chemical Reviews, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 12 nov. 2014.

SPRINGER. **Seizing today's opportunities: International Energy Agency - IEA**. Journal of Materials Science, v. 55, 2019.

SRIVASTAVA, R. D.; MUKERJEE, R. C. **Electrodeposition of binary alloys: an account of recent developments**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 6, n. 4, p. 321–331, jul. 1976.

TAHIR, M. et al. **Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review**. Nano Energy, v. 37, p. 136–157, jul. 2017.

TORQUATO, L. D. DE M. **Produção biológica de hidrogênio a partir de lodos de diferentes sistemas de tratamento de esgotos**. Congresso Brasileiro de Microbiologia Agropecuária, Agrícola e Ambiental (CBMAAA), 2016.

URCEZINO, A.; DOS S. L., C. P.; C. A.; DE L.-N. P. **Eletrodeposição de níquel e ligas níquel-ferro em solventes eutéticos baseados em cloreto de colina**. 2017.

VARELA, H.; CÂMARA JÚNIOR, G. A.; SCATENA JÚNIOR, H.; GONZALEZ, E. R. **Reação de geração de oxigênio em eletrodos de Mn₂O₃ suportados em aço inoxidável**. Química Nova, Campinas, v. 23, n. 6, p. 721–726, dez. 2000. DOI: 10.1590/S0100-40422000000600002.

WALSH, F. C.; WANG, S.; ZHOU, N. **The electrodeposition of composite coatings: diversity, applications and challenges**. Current Opinion in Electrochemistry, v. 20, p. 8–19, abr. 2020.

WANG, J. et al. **Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications**. *Advanced Materials*, v. 29, n. 14, 24 abr. 2017.

WANG, S.; LU, A.; ZHONG, C.-J. **Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts**. *Nano Convergence*, v. 8, n. 1, p. 4, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188>.

YAMASAKI, T. **High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth**. *Scripta Materialia*, v. 44, n. 8–9, p. 1497–1502, maio 2001.

YOLCULAR, S. **Mitigating the current energy crisis in Nepal with renewable energy sources**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 116, p. 109–388, 2019.

YU, P. et al. **Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: a focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction**. *Nano Energy*, v. 58, p. 244–276, abr. 2019.

YU, SHUANG et al. **Electrodeposition of nickel coating in choline chloride-urea deep eutectic solvent**. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 18, 2018.

YUE, D. et al. **Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea**. *Electrochimica Acta*, v. 65, p. 30–36, mar. 2012.

ZHANG, QINGHUA et al. **Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications**. *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 7108–7146, 2012.

ZHU, J. et al. **Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles**. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 2, p. 851–918, 22 jan. 2020.