



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCUS VINÍCIUS FERNANDES RODRIGUES

**REVESTIMENTOS DE Fe-Sn COMO ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO
DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO**

FORTALEZA

2023

MARCUS VINÍCIUS FERNANDES RODRIGUES

REVESTIMENTOS DE Fe-Sn COMO ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R614r Rodrigues, Marcus Vinícius Fernandes.
Revestimentos de Fe-Sn como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de hidrogênio / Marcus Vinícius Fernandes Rodrigues. – 2023.
45 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.
1. Desprendimento de Hidrogênio. 2. Eletrodeposição. 3. Solvente Eutético. I. Título.

CDD 540

A Deus.

Aos meus pais, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu suporte nos momentos de maior dificuldade e meu maior guia nessa jornada da vida.

A Nossa Senhora, que sempre intercede a Deus por mim e por minha família.

A toda minha família pelo apoio e pelo incentivo.

A minha orientadora, Profa. Dra. Adriana Nunes Correia, por me aceitar como seu orientando, pela paciência comigo durante esses dois anos e pelos conhecimentos acadêmicos repassados.

Aos professores Dr. Pedro de Lima-Neto e Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano por todos os conhecimentos transmitidos e pela amizade.

Aos alunos do GELCORR pelas amizades, conhecimentos e sabedorias: João Francisco Salgueira, Wanderson Crisóstomo, Gisele Braga, Raíssa Costa, Ana Aline Alcanfor, Ronnie Semedo, Deomar Júnior, Janevane Castro, Valdessandro Dantas, Mesaque França, Alexandre Rodrigues, Andreza Moreira, Kauan Lemos e, em especial, a Natalia Gomes Sousa, por me introduzir ao laboratório e pela compreensão e paciência ao repassar seus conhecimentos.

A Universidade Federal do Ceará (UFC) por toda a estrutura cedida.

Ao GELCORR pelos equipamentos e materiais utilizados nesse trabalho.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial a Profa. Dra. Izaura Diógenes.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.

À Profa. Dra. Lucia Mascaro e ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) pelo auxílio nas medidas de difração de raios-X.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio de uma bolsa de estudos, bem como a CAPES, pois o trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho.

RESUMO

Eletrodepósitos de Fe-Sn foram obtidos em meio de cloreto de colina e etilenoglicol na razão molar 1:2 (ChCl:2EG) sobre uma superfície de cobre nas temperaturas de 30 °C e 70 °C produzidos por controle de carga e de tempo a um potencial de $-1,0$ V com a finalidade de investigar as melhores condições de deposição e sua aplicação como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino para a produção de hidrogênio verde. As análises de MEV indicaram morfologias compatíveis com as apresentadas pela literatura, assim como as análises de EDS confirmaram a presença de ambos os metais presentes no revestimento. Os padrões de DRX indicaram a formação de interfaces metálicas, evidenciando a formação de uma liga. Os testes catalíticos ilustraram que os eletrodepósitos de Fe-Sn provaram ser eficientes na produção de hidrogênio comparado ao material utilizado nos eletrocatalisadores alcalinos. Por fim, foi concluído que o eletrodepósito de Fe₉₇Sn₃ apresentou desempenho catalítico com maior destaque com sobrepotencial de 140 mV, coeficiente de Tafel de 143,1 mV dec⁻¹ e densidade de corrente de troca de $1,8 \times 10^{-6}$ A cm⁻², além de apresentar uma considerável estabilidade quando submetido a um teste contínuo por 120 h.

Palavras-chave: desprendimento de hidrogênio; eletrodeposição; solvente eutético.

ABSTRACT

Fe-Sn coatings were obtained in choline chloride and ethylene glycol medium in molar ratio 1:2 (ChCl:2EG) on a copper substrate at temperatures of 30 °C and 70 °C produced by control of charge and time on a potential of $-1,0$ V to investigate the best deposition conditions and their application as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in a alkaline medium for green hydrogen production. SEM analyses indicated compatible morphologies with those presented in the literature, even as the EDS analyses confirmed the presence of both metals in the surface. The XRD patterns show the metallic interphases formation, evidencing the alloy formation. The catalyst tests indicated that the Fe-Sn coatings prove to be efficient in hydrogen production compared to the material used in alkaline electrocatalysts. Finally, it was observed that the $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ electrodeposit revealed the higher catalytical performance with overpotential of 140 mV, Tafel coefficient of 143,1 mV dec^{-1} and exchange current density of 1.8×10^{-6} A cm^{-2} , beyond presenting a stability considerable when submitted in a continuous test for 120 h.

Keywords: hydrogen evolution; electrodeposition; deep eutectic solvents.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1 – | Esquema ilustrativo das principais formas de obtenção de $H_{2(g)}$ | 12 |
| 2Figura 2 – | Diagrama de fases de uma mistura eutética arbitrária..... | 14 |
| Figura 3 – | Perfis voltamétricos para a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG a 30 °C (linha vermelha) e 70 °C (linha preta) a uma velocidade de varredura de 25 mV s ⁻¹ | 24 |
| Figura 4 – | Perfis voltamétricos a 30 °C (linha vermelha) e a 70 °C (linha preta) das soluções de FeCl ₃ 0,05 mol L ⁻¹ (A), Fe-Sn na proporção 4:1 (B) e de SnCl ₂ 0,05 mol L ⁻¹ (C) em meio de 1ChCl:2EG em substrato de cobre a 25 mV s ⁻¹ | 25 |
| Figura 5 – | Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de FeCl ₃ a 0,2 mol L ⁻¹ obtidos em meio de 1 ChCl:2EG em uma superfície de cobre submetidos a um potencial de deposição de -1,0 V a uma carga de -2,366 C nas temperaturas de 30 °C (a); 70 °C (b), a um intervalo de 3600 s nas temperaturas de 30 °C (c); 70 °C (d) e do substrato de cobre (e)..... | 27 |
| Figura 6 – | Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de SnCl ₂ a 0,05 mol L ⁻¹ obtidos em meio de 1 ChCl:2EG em uma superfície de cobre submetidos a um potencial de deposição de -1,0 V a uma carga de -0,687 C nas temperaturas de 30 °C (a) e 70 °C (b) e a um intervalo de 3600 s nas temperaturas de 30 °C (c) e 70 °C (d)..... | 28 |
| Figura 7 – | Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de Fe-Sn na proporção molar 4:1 (0,2 mol L ⁻¹ : 0,05 mol L ⁻¹) obtidos em meio de 1 ChCl:2EG em uma superfície de cobre submetidos a um potencial de deposição de -1,0 V a uma carga de -1,62 C nas temperaturas de 30 °C (a) e 70 °C (b) e a um intervalo de 3600 s nas temperaturas de 30 °C (c) e 70 °C (d)..... | 29 |
| Figura 8 – | Padrões relativos para os eletrodepósitos de Fe (a), Fe ₉₂ Sn ₈ (Q) (b) e Sn (c) sobre substrato de Cu em meio de ChCl:2EG a 70 °C..... | 30 |

| | |
|--|----|
| Figura 9 – Gráfico de barras ilustrando a composição química de Fe (azul) e Sn (vermelho) dos eletrodepósitos obtidos por controle de carga (barras tracejadas) e por controle de tempo (barras lisas) submetidos a 30 °C e a 70 °C..... | 32 |
| Figura 10 – Voltamogramas de varredura linear para o cobre, aço e para os revestimentos de Fe, Sn e Fe-Sn em meio de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C..... | 33 |
| Figura 11 – Inclinação de Tafel dos eletrodepósitos de Fe-Sn em meio de KOH 1,0 mol L ⁻¹ a 25 °C..... | 34 |
| Figura 12 – Gráfico de estabilidade dos eletrodepósitos a 60 °C em meio de KOH 1,0 mol L ⁻¹ | 36 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste linear dos gráficos de Tafel e um comparativo com os eletrocatalisadores alcalinos produzidos em meio de DES..... | 35 |
|---|----|

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 | Estado da Arte da Eletrodeposição de Fe e Fe-Sn..... | 14 |
| <i>1.1.1</i> | <i>Eletrodeposição em meios aquosos.....</i> | <i>14</i> |
| <i>1.1.2</i> | <i>Eletrodeposição em meios eutéticos.....</i> | <i>16</i> |
| 2 | OBJETIVOS..... | 19 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 19 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 19 |
| 3 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 20 |
| 3.1 | Reagentes e soluções..... | 20 |
| 3.2 | Preparo dos eletrodos de trabalho..... | 20 |
| 3.3 | Instrumentação..... | 20 |
| 3.4 | Metodologia..... | 21 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 24 |
| 4.1 | Ensaio voltamétrico..... | 24 |
| 4.2 | Análise morfológica dos revestimentos..... | 26 |
| 4.3 | Análise da composição química e estrutural dos revestimentos..... | 30 |
| 4.4 | Análise do comportamento eletrocatalítico dos revestimentos..... | 33 |
| 5 | CONCLUSÕES | 38 |
| | REFERÊNCIAS..... | 39 |

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia menos agressivas ao meio ambiente e de caráter mais sustentável tem sido um dos grandes desafios do mundo na atualidade. Devido ao crescimento populacional, uma alta na demanda energética é observada, a qual é originária de fontes fósseis como carvão vegetal ou mineral e derivados do petróleo em sua maior parte (1). Com isso elevadas quantidades de produtos poluentes ao meio ambiente e resultando em desequilíbrios ecológicos, bem como problemas de saúde relacionados ao sistema respiratório (2,3).

Uma das principais áreas em que essa problemática é reparada são nos combustíveis de automóveis. Atualmente, há um exacerbado predomínio dos combustíveis provenientes do petróleo como gasolina, diesel, gás natural veicular, querosene de aviação, *bunker oil*, entre outros, mesmo desenvolvidos outros tipos de combustíveis derivados de fontes renováveis, como o biodiesel derivado do extrato de oleaginosas como a mamona (4-7). Tais combustíveis derivados do petróleo possuem componentes nitrogenados e sulfurados, que, após a combustão, resultam em óxidos e ao entrar em contato com a água da atmosfera, geram o efeito da chuva ácida, além da alta emissão de $\text{CO}_{2(g)}$; $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{C}_{(s)}$ gerando o aumento do efeito estufa e, por consequência, no aquecimento global (2,8-10).

Além disso, o setor de energia elétrica possui também uma boa parcela de contribuição. No Brasil, a principal matriz energética é a hidrelétrica (57%), tendo as termelétricas em segundo (25%), de acordo a Agência Nacional de Energia Elétrica (11). Embora as hidrelétricas façam uso de uma fonte renovável, esta é diretamente dependente dos recursos hídricos da região. Em 2021, após um longo período de estiagem e de crise hídrica, os reservatórios das principais geradoras do país apresentaram baixos níveis de armazenamento hídrico, resultando na substituição pelas termelétricas (12). Essas usinas utilizam a combustão de matérias-primas a base de carbono como o carvão e o gás natural o que acarreta uma alta emissão de $\text{CO}_{2(g)}$ na atmosfera citada anteriormente.

Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento e o estudo de novas fontes energéticas que sejam menos poluentes e sustentáveis. Para isso, uma das principais alternativas para substituir essas fontes é o gás hidrogênio.

O $\text{H}_{2(g)}$ possui propriedades interessantes: sua combustão resulta apenas em água, alta liberação de energia por massa em comparação aos combustíveis fósseis, aproximadamente três vezes mais em uma quantidade de 1 kg de combustível (13-15) sendo já considerado o

combustível do futuro. Além da aplicação energética, o $H_{2(g)}$ está presente e uma vasta gama de plantas industriais, tais como (70-72):

Indústria alimentícia: o $H_{2(g)}$ é utilizado no processo de hidrogenação das gorduras insaturadas, para gerar produtos com maior grau de saturação;

Indústria de fertilizantes: para a produção da amônia, por meio da síntese de Haber-Bosch, necessita-se de hidrogênio como reagente;

Indústria metalúrgica: utilizado como agente redutor em minérios metálicos

Indústria de refino petrolífero: como agente removedor de enxofre em combustíveis e no processo de hidrocrackeamento;

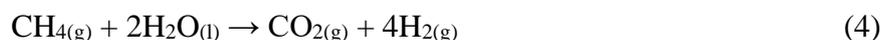
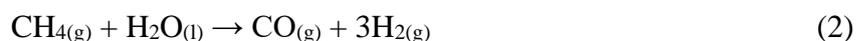
Indústria de eletrônicos: presente na fabricação de semicondutores.

A classificação da forma de obtenção de $H_{2(g)}$ é por meio de cores: preto, marrom, cinza, azul, turquesa, verde, musgo, rosa, amarelo e branco. (16-18,71,72). Os hidrogênios preto, marrom e cinza são obtidos a partir da oxidação de hidrocarbonetos sem tecnologias de captura de carbono, ilustrado pela Reação 1 sendo o preto antracito; o marrom hulha e o cinza gás natural, ilustrado pelas Reações 2 a 4. Tais métodos são grandes geradores de $CO_{2(g)}$ e são os principais métodos de obtenção industrial desse gás, causando elevado impacto ambiental. Já o azul e o turquesa são obtidos por meio da reforma do metano com tecnologias de captura de carbono e por meio da pirólise do metano, respectivamente. Quanto as formas menos usuais de obtenção de $H_{2(g)}$, o hidrogênio musgo se dá pela biodigestão anaeróbica e pela reforma catalítica de biomassa ou de biocombustíveis podendo haver, o rosa por meio de energia nuclear, o amarelo por meio de energia elétrica advinda de diversas matrizes e o branco por meio da extração geológica.

Oxidação parcial:



Reforma do metano (a seco):

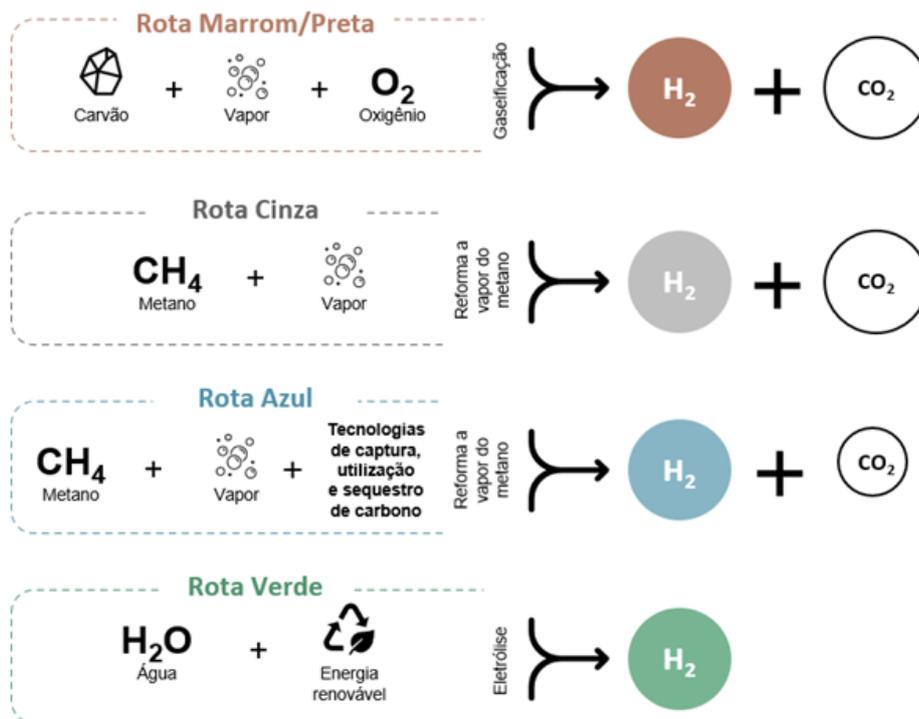


A reforma do metano se dá a partir de sua conversão endotérmica e, em seguida, o monóxido de carbono resultante é recombinao com água para produzir $H_{2(g)}$ e $CO_{2(g)}$. Já a oxidação parcial ocorre a partir da oxidação de hidrocarbonetos como o carvão a altas pressões e temperaturas, podendo gerar $CO_{2(g)}$ ou $CO_{(g)}$.

Tais formas de obtenção revelam que a produção de hidrogênio em larga escala por esses métodos pode liberar grandes quantidades de gás carbônico e monóxido de carbono, o que influenciou novos estudos para produzir tecnologias para a produção de H_2 sem o envolvimento de poluentes, denominado hidrogênio “limpo” ou verde. (19-21).

Frente a essa problemática, esse tipo de produção de $H_{2(g)}$ por meio da eletrólise da água em meio alcalino com energia elétrica gerada por energias renováveis vem tendo destaque em estudos contemporâneos. A eletrólise da água em meio alcalino consiste na quebra das moléculas de água por meio de reações eletroquímicas em soluções de elevado pH (22) para ampliar sua condutividade iônica, onde, no cátodo da célula eletrolítica, ocorre a redução para a formação de $H_{2(g)}$.

Figura 1 – Esquema ilustrativo das principais formas de obtenção de $H_{2(g)}$



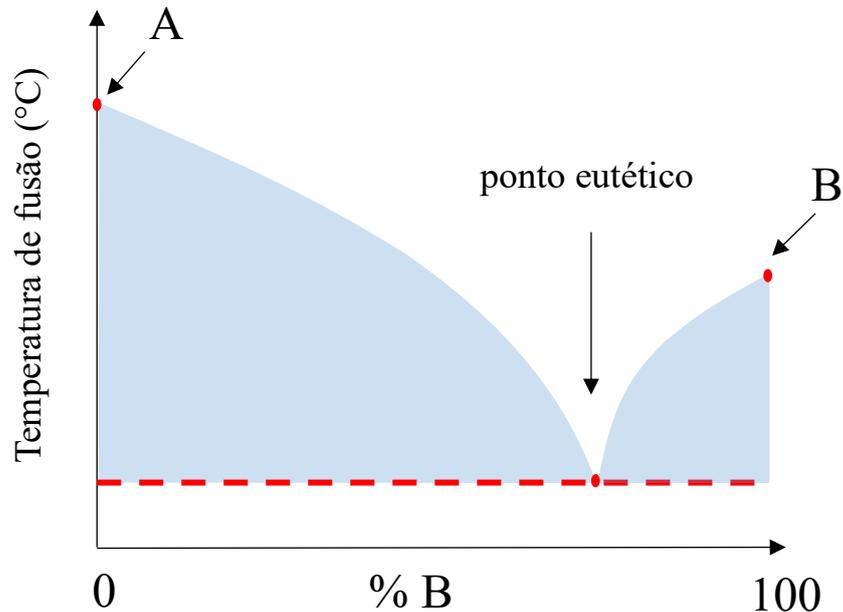
Fonte: BioEnergy (2022).

Para que haja a formação de $H_{2(g)}$ a partir desse dispositivo fotoeletroquímico, são necessários 10 mA cm^{-2} com rendimento de 12,3 % (23). Quando esse valor se localiza entre 100 e 200 mV em uma densidade de corrente constante, em 10 mA cm^{-2} , esse material é considerado favorável para eletrocatalise (24-26). Na atualidade, os metais que melhor desempenham essa atividade são platina, paládio e rutênio, para os eletrolisadores do tipo membrana, porém são metais de custo muito elevado, o que instiga o estudo e o desenvolvimento de novos materiais que sejam eletrocatalíticos com propriedades semelhantes a esses metais mais nobres (27-29).

Um dos metais que está sendo amplamente estudado na literatura é o ferro, por apresentar características eletrocatalíticas interessantes (30-32,45). No entanto, esse metal é eletrodepositado em soluções aquosas, porém tal método apresenta desvantagens como uso de complexantes a base de cianeto, altamente tóxicos aos operadores (33,34), bem como aditivos ácidos para impedir a formação de hidróxidos metálicos, que elevam ainda mais os riscos à segurança dos operadores. No caso dos metais estudados nesse trabalho, os aditivos ácidos são utilizados para evitar a precipitação de $Fe(OH)_3$ e, no caso do estanho, a formação de $Sn(OH)_4$ (35,36). Por consequência, tais precipitados interferem na redução dos íons Fe^{3+} e Sn^{2+} no substrato eletródico e, com isso, interfere na formação dos eletrodepósitos.

Com isso, uma alternativa viável para esses obstáculos é por meio dos solventes eutéticos ou DES, do inglês *Deep Eutectic Solvent*. Os DES são misturas em que ao atingir uma determinada temperatura em uma determinada proporção molar, atingem uma solução homogênea. Eles são compostos por sais de amônia quaternários, como o cloreto de colina ($ChCl$, do inglês *choline chloride*) e doadores de ligações de hidrogênio como o etilenoglicol, a ureia e o glicerol (37). Os DES são de fácil preparação, atóxicos, biodegradáveis, boa condutividade elétrica e iônica, boa solubilidade, amplo intervalo eletroquímico, elevada estabilidade térmica e dispensam a utilização de aditivos ácidos (38,39). Com isso, os revestimentos desenvolvidos nesse projeto de Fe-Sn foram a base dos DES a fim de aplicá-la para a produção de hidrogênio verde em soluções alcalinas.

Figura 2 – Diagrama de fases de uma mistura eutética arbitrária.



Fonte: Adaptado de Abbott e Colaboradores (2014)

1.1 Estado da Arte da Eletrodeposição de Fe, Sn e Fe-Sn

1.1.1 Eletrodeposição em meios aquosos

Os estudos de eletrodeposição envolvendo Fe e Sn em meio aquoso concentram principalmente em eletrocatalisadores do tipo membrana. Wu e Colaboradores estudaram a eletrodeposição de Ni-Fe-Sn em meio aquoso com citrato de sódio, cloreto de sódio e ácido bórico sobre espuma de níquel utilizando o método potenciostático por controle de tempo em potenciais distintos a uma temperatura de 40 °C. As caracterizações morfológicas foram determinadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Microscópio Eletrônico de Transmissão, as estruturas cristalinas por meio de Difração de Raios-X (DRX) e os estados químicos por meio de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). Os testes catalíticos foram realizados em meio de KOH 1,0 mol L⁻¹ por meio da Voltametria de Varredura Linear, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e cronopotenciometria. As imagens de MEV ilustraram a presença de morfologias do tipo nodular semelhante a couve-flor, o que providenciou um aumento de sítios ativos para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) e os testes catalíticos revelaram que o eletrocatalisador com melhor desempenho para a RDH foi o submetido ao potencial de -0,8 V vs ECS, com um sobrepotencial de 144 mV vs ERH em 50 mA cm⁻² e 180 mV em 100 mA

cm^{-2} com um coeficiente de Tafel de $150,8 \text{ mV dec}^{-1}$, indicando que o mecanismo reacional predominante da RDH é a Reação de Volmer. Os testes cronopotenciométricos e o perfil voltamétrico após 2000 ciclos explicitaram a boa durabilidade do eletrodepósito. (40)

Zhang e Colaboradores realizaram um estudo dos eletrodepósitos de Ni-Fe e Ni-Fe-Sn em espumas de níquel utilizando como aditivos cloreto de sódio, ácido bórico e citrato de sódio dihidratado. Os revestimentos foram produzidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por controle de tempo (15, 30 e 60 minutos). As caracterizações morfológicas foram obtidas por MEV, de composição química por Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS), os estados químicos dos metais por XPS e as estruturas cristalinas por DRX. Já os testes catalíticos foram realizados em um meio de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em um sistema de três eletrodos com um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e um eletrodo de Pt como contra-eletrodo. As morfologias exibiram uma morfologia nodular semelhante a couve-flor e as difratogramas mostraram a formação de fases intermetálicas. Nos testes catalíticos, o eletrodepósito com melhor comportamento electrocatalítico fora o produzido em 60 minutos (Ni-Fe-Sn60) com um sobrepotencial de 43 mV a 10 mA cm^{-2} e 120 mV dec^{-1} a 100 mA cm^{-2} , com um coeficiente de Tafel de $70,0 \text{ mV dec}^{-1}$ e com uma menor resistência a transferência de carga (R_{ct}) ($0,53 \text{ } \Omega$) sendo considerado assim um bom material para a RDH (41).

Zhu e Colaboradores estudaram a eletrodeposição de eletrodepósitos de Ni-Sn em meio aquoso utilizando ácido aminoacético e pirofosfato de potássio como aditivos. Os revestimentos foram obtidos em um sistema de três eletrodos com um eletrodo de Pt como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, sendo o método de deposição o potenciostático utilizando os seguintes potenciais: $-1,3 \text{ V}$; $-1,5 \text{ V}$; $-1,8 \text{ V}$ e $-2,0 \text{ V vs ECS}$. As caracterizações morfológicas foram obtidas por meio da técnica de MEV, as composições químicas por EDS, as estruturas cristalinas por DRX e os testes catalíticos foram realizados por voltametria cíclica, polarização potenciodinâmica e EIE a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em um meio de KOH 30 % (m/m). As imagens de MEV revelaram que os eletrodepósitos apresentaram morfologias nodulares e as análises de EDS mostraram um aumento da composição de Ni quando o potencial era direcionado a valores mais negativos. Os difratogramas revelaram a presença de fases intermetálicas em todos os revestimentos, o que indicou a formação da liga Ni-Sn. Já os testes catalíticos foi possível inferir que o eletrodepósito com melhor desempenho electrocatalítico foi o submetido a $-1,5 \text{ V}$ ($\text{Ni}_{73}\text{Sn}_{26}$), que apresentou 137 mV de sobrepotencial a 200 mA cm^{-2} , superando o Níquel de Raney, material comparativo utilizado pelos autores (299 mV). Além disso, o coeficiente de Tafel foi de 86 mV dec^{-1} , onde se inferiu que o mecanismo reacional majoritário é o Volmer-Heyrovsky (42).

Jović e Colaboradores realizaram um estudo com eletrodepósitos de Ni-Sn em espumas de níquel de 40 mesh utilizando como aditivos pirofosfato de potássio e ácido aminoacético. Os eletrodepósitos foram produzidos em uma célula de três componentes com dois eletrodos de Pt como contra-eletrodos e um ECS como eletrodo de referência em 4 diferentes densidades de corrente (10; 30; 60 e 100 mA cm⁻²). As caracterizações morfológicas foram realizadas por meio da técnica de MEV em corte transversal e a composição química determinada por EDS. Os testes catalíticos foram realizados em meio de KOH 6,0 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹ pelas técnicas de polarização potenciodinâmica e EIE a 25 °C. As imagens de MEV ilustraram a presença de trincas com o aumento de densidade de corrente por conta da RDH que ocorre paralelamente a eletrodeposição, bem como as análises de EDS indicaram um aumento da composição de Ni com o aumento da densidade de corrente. Os testes catalíticos mostraram que o revestimento com melhor potencial eletrocatalítico foi o produzido a 30 mA cm⁻² (Ni₆₀Sn₄₀), onde apresentou resultados em ambos os meios alcalinos, com um valor de R_{ct} real de 315 Ω cm⁻² e um coeficiente de Tafel de 60 mV dec⁻¹, indicando que o mecanismo majoritário da RDH é a reação de Heyrovsky. (43)

1.1.2 Eletrodeposição em meios eutéticos

Majidzade e Colaboradores realizaram um estudo da eletrodeposição e crescimento do Fe³⁺ em meio de etilenoglicol sobre eletrodos de platina, onde foram realizados os estudos voltamétricos, cronoamperométricos, bem como análises morfológicas e estruturais por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios-X e Difração de Raios-X, respectivamente. Os estudos revelaram que o efeito da concentração interfere nas análises voltamétricas, sendo que o processo indicado bem como a temperatura e a velocidade de varredura. O fator temperatura pode ser justificado pelo pequeno coeficiente de difusão, na ordem de 10⁻¹⁵ cm² s⁻¹, bem como pelo elevado diâmetro dos íons de Fe³⁺. Além disso, os estudos cronoamperométricos foram orientados pela equação de Cottrell e a eletrodeposição é derivada do processo de nucleação progressiva. Por fim, as imagens de MEV ilustraram que os revestimentos de ferro apresentaram homogeneidade e rachaduras em sua morfologia (44).

Oliveira e Colaboradores fizeram um estudo sobre a eletrodeposição de Fe-Co em meio de 1ChCl:2U sobre um substrato de cobre a 80 °C com a finalidade eletrocatalítica para a RDH por meio da voltametria de varredura linear, além das análises morfológicas por meio da MEV e estruturais por meio da DRX e Espectroscopia Mossbauer. A caracterização

morfológica indica que os eletrodepósitos apresentam rachaduras em sua morfologia, favorecendo o efeito catalítico, bem como apresentaram boa uniformidade e um comportamento catalítico aceitável em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Os eletrodepósitos apresentaram valores de coeficiente de Tafel b iguais a 44,6, 45,8, 63,8 e 76,7 mV dec⁻¹ (valores pertencentes aos revestimentos de Fe, Fe₈₇Co₁₃, Fe₆₄Co₃₆ e Fe₄₄Co₅₆, respectivamente) indicando que o mecanismo reacional predominante é o de Volmer-Heyrovsky, com valores de sobrepotencial iguais a 89,2; 104,2; 126,2 e 145,5 mV, respectivamente para os revestimentos mencionados a 10 mA cm⁻². Os autores concluíram que os revestimentos apresentaram elevada estabilidade, por exemplo Fe₄₄Co₅₆, a 50 mA cm⁻² durante 120 horas (45).

Higashino e Colaboradores realizaram um estudo da eletrodeposição de Fe³⁺, Ni²⁺ e FeNi sobre platina na mistura eutética com FeCl₃ e NiCl₂ com acetamida em proporções de 1:4 e 1:10. Os pesquisadores visaram as análises de viscosidade e condutividade por meio das equações de Arrhenius, além das técnicas de caracterização do solvente por Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, além de Voltametria Cíclica e Curva de Polarização Potenciodinâmica e caracterização estrutural por DRX e morfológica via MEV. Os estudos comprovaram o desenvolvimento de um revestimento metálico de FeNi com uma morfologia granular compacta e homogênea no substrato que pode ser utilizada contra à corrosão. Os valores correspondentes as curvas de polarização que quantificam a proteção à corrosão em uma solução de KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ em espumas de níquel indicam deslocamento para potenciais menos positivos nos eletrodepósitos de Fe₁₂Ni₈₈, Fe₇₂Ni₂₈ e Fe (0,4; 0,43 e 0,6 V vs Ag/AgCl) (46).

Urcezino e Colaboradores e Zhang e Colaboradores fizeram um estudo sobre a relação entre a viscosidade dos solventes eutéticos e a condutividade elétrica. De acordo com os estudos realizados, a viscosidade do solvente está diretamente relacionada com a condutividade, já que com uma menor viscosidade há uma maior condutividade iônica frente a outros solventes mais viscosos. Tanto que, ao observar determinados trabalhos, a mistura cloreto de colina e ureia apresenta uma menor condutividade quando comparados a outros DES, por exemplo a mistura de cloreto de colina e etilenoglicol já que a viscosidade de (ChCl:U), a 25 °C, é 750 mPa s, enquanto o (ChCl:EG) é 37 mPa s. Frente a isso, uma alternativa para solucionar esse obstáculo é elevar a temperatura do sistema (47,48).

Shaban e Colaboradores estudaram as propriedades de Sn-Ag em meio de solventes eutéticos sobre a base de cloreto de colina em eletrodos de Pt e, por meio das análises das imagens de MEV e das técnicas de voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica, o eletrodepósito supõe o bom comportamento catalítico desse material. Os

valores de sobrepotencial indicaram que o revestimento Sn-35Ag e Sn-97Ag apresentaram satisfatórios em meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹ (1395 e 1420 mV, respectivamente), quando comparados com o eletrodepósito na presença de aditivo (1285 mV). Além disso, os coeficientes de Tafel β_1 e β_2 confirmaram o bom desempenho do revestimento (15,1 mV dec⁻¹ e 12,2 mV dec⁻¹; 109,0 mV dec⁻¹ e 108,1 mV dec⁻¹, respectivamente) (49).

Danilov e Colaboradores obtiveram revestimentos de Ni, Fe e Ni-Fe em meio de 1ChCl:2EG em um substrato de cobre com a adição de água e ácido ascórbico a fim de evitar a oxidação do ferro a 60 °C sob agitação magnética. As análises por MEV e DRX revelaram uma morfologia nodular compacta e estruturas nanocristalinas, respectivamente, enquanto os testes catalíticos realizados em meio de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 25 °C apresentaram um j_0 de $1,65 \times 10^{-4}$ A cm⁻² para o revestimento de Ni-Fe (7,3 % Fe) e $2,3 \times 10^{-4}$ A cm⁻² e um coeficiente de Tafel de 133 e 116 mV dec⁻¹, respectivamente. Tais valores foram compatíveis com os apresentados por Oliveira e Colaboradores e explicitaram a boa eficiência eletrocatalítica dos revestimentos abordados (50).

Vijayakumar e Colaboradores apresentaram um estudo sobre a eletrodeposição de Ni-Sn, Co-Sn e Ni-Co-Sn em meio de ChCl:2EG sobre uma folha de cobre em três densidades de corrente (30, 40 e 50 mA cm⁻²) a 25 °C em um sistema de dois eletrodos com uma placa de Pt como anodo alterando as concentrações dos metais em cada sistema. As caracterizações morfológicas foram realizadas por MEV, as composições químicas por EDS, as estruturas cristalinas foram por meio da técnica de DRX, as eletroquímicas por meio de voltametria cíclica e os testes catalíticos em meio de KOH 1,0 mol L⁻¹ com uma placa de Pt como contra eletrodo e um ECS como referência. As análises de MEV revelaram morfologias nodulares com diferentes disposições e formações, bem como as análises de DRX ilustraram a presença de fases intermetálicas nos sistemas, o que evidencia a formação de ligas. Os testes catalíticos realizados abordaram que o revestimento de Ni-Co-Sn obtido em 30 mA cm⁻² (Ni₆₁Co₃₂Sn₇) apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico, com uma densidade de corrente de troca $1,17 \times 10^{-5}$ A cm⁻², inferior aos revestimentos de Ni-Sn e Co-Sn ($6,939 \times 10^{-7}$ e $7,543 \times 10^{-7}$), além de apresentar um coeficiente de Tafel 122 mV dec⁻¹, tendo a reação de Volmer como mecanismo majoritário da RDH. (51)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de revestimentos de Fe-Sn por eletrodeposição potencioestática em meio de solvente eutético sob diferentes condições sobre uma superfície de cobre com a finalidade de estudar o desempenho eletrocatalítico desse revestimento para a aplicação em eletrocatalisadores alcalinos para a produção de hidrogênio verde em um meio de KOH 1,0 mol L⁻¹

2.2 Objetivos específicos

- Estudar as melhores condições de eletrodeposição do revestimento Fe-Sn em meio de cloreto de colina e etilenoglicol;
- Caracterizar morfológicamente os revestimentos por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS);
- Caracterizar estruturalmente os revestimentos por meio da Difração de Raios-X para a identificação das fases de Fe-Sn
- Caracterizar e avaliar a ação eletrocatalítica dos revestimentos quanto a reação de desprendimento de hidrogênio por meio da Voltametria de Varredura Linear.
- Avaliar os parâmetros cinéticos dos revestimentos nas RDH por meio das inclinações de Tafel e sua estabilidade em um teste de operação contínua por 120 h.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

DES foi preparado a partir de uma mistura de cloreto de colina (Sigma Aldrich, 98%) e etilenoglicol (Sigma Aldrich, 99%) em uma proporção molar de 1:2 tendo a metodologia descrita por Abbott e Colaboradores (52) e El Achkar e Colaboradores (53). A mistura foi preparada em um béquer, sendo aquecida em uma chapa aquecedora a 70 °C para atingir o ponto eutético, caracterizado pela formação de um líquido homogêneo, viscoso e incolor. Logo após, a solução de DES foi coberta com filme plástico até atingir a temperatura ambiente.

Logo após o solvente eutético atingir a temperatura ambiente, foram adicionados os sais metálicos pesados em uma balança analítica seguindo uma proporção em quantidade de matéria de 4:1 de cloreto férrico FeCl_3 (Sigma Aldrich, 97%) e cloreto de estanho SnCl_2 (Sigma Aldrich, 98%), respectivamente. Por meio de agitação magnética, foi promovido a dissolução completa em um aquecimento brando até a formação de uma solução homogênea. Por fim, a solução foi posta em um balão volumétrico e aferida até o volume de 10,0 mL.

3.2 Preparo dos eletrodos de trabalho

Para os ensaios voltamétricos, foi utilizado um eletrodo de cobre em forma de disco de área 0,026 cm² embutido em resina Araldite[®]. Para os ensaios electrocatalíticos, MEV e EDS foi utilizado tarugos de cobre de área 0,29 cm² embutido em resina cristal. Os eletrodos foram submetidos a um polimento mecânico a base de lixas com granulometria de 100 mesh e 400 mesh. Logo após o polimento, os eletrodos foram lavados com água deionizada.

3.3 Instrumentação

Nos sistemas eletroquímicos, foram utilizados os potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 e PGSTAT 128N (Metrohm-Eco Chemie, The Netherlands) aplicado a computadores que continham o programa NOVA[®] 2.1.4.

Para as pesagens, foi utilizada uma balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de $\pm 0,01$ mg.

A água deionizada utilizada para a higienização dos eletrodos e para a lavagem das vidrarias foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore) com resistividade 18,2 M Ω cm⁻².

Para o controle da temperatura do sistema, usou-se chapas aquecedoras da marca AM-10 (BIOMIXER) para o preparo do DES e da dissolução dos sais metálicos e para a realização dos experimentos foi utilizado um banho ultra termostático da marca CienLAB.

Nas caracterizações morfológicas dos revestimentos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEI-Quanta 450 FEG. Para a composição química, um espectrômetro de energia de Raios-X INCA X-MAX (Oxford Instruments) acoplado ao microscópio eletrônico para as análises de Espectroscopia Dispersiva de Raios-X. Para a determinação do teor de água na solução, foi utilizado um titulador Karl Fisher 899 (Coulometer, Metrohm).

3.4 Metodologia

Para os ensaios voltamétricos, as espécies eletroativas (Fe e Sn) foram estudadas de acordo com a superfície do eletrodo no solvente eutético 1ChCl:2EG (branco) e, logo após selecionada a velocidade de varredura (25 mV s^{-1}), foi analisado o efeito da variação da temperatura, em 30° C e 70° C , o efeito da variação da composição dos metais em duas proporções molares 1:1 e 4:1 e do potencial de inversão tanto do revestimento quanto dos metais individuais. O intervalo de potencial estudado foram entre $-0,35 \text{ V}$ a $-1,2 \text{ V}$ vs Ag/AgCl/DES.

Para o preparo dos eletrodepósitos, primeiramente, realizou-se um polimento mecânico na superfície do eletrodo com lixas de diferentes granulometrias para a homogeneidade desta superfície e, em seguida, sendo lavado com água Milli-Q. Logo após, utilizou-se a técnica de cronoamperometria onde se submeteu o sistema a potenciais de $-1,0 \text{ V}$ e $-1,2 \text{ V}$ em dois métodos: por controle de tempo (3600 s) e por controle de carga elétrica definida com base nas leis de Faraday para a obtenção de um eletrodepósito com uma espessura de $2,0 \mu\text{m}$ pela seguinte Equação:

$$e = \frac{q \sum \frac{f_i a_i}{n_i}}{FA \sum (f_i d_i)} \quad (1)$$

Onde:

e: Espessura Teórica (em μm)

q: Carga Elétrica (em C)

f_i : Fração molar de cada metal no eletrodepósito

a_i : Massa atômica de cada metal (em kg mol^{-1})

n_i : número de elétrons envolvidos na eletrodeposição de cada metal

F: Constante de Faraday (96485 C mol e⁻¹)

A: área do eletrodo (0,29 cm²)

d_i: massa específica de cada elemento (g cm⁻²)

Após o término do procedimento, os revestimentos foram lavados com água Milli-Q.

Para os ensaios eletrocatalíticos, logo após o preparo dos revestimentos, estes foram levados para uma cela eletrolítica a temperatura ambiente com uma solução de KOH (Vetec Química Fina, 85%) 1,0 mol L⁻¹ com um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Hg/HgO/OH⁻. Após o encaixe dos eletrodos, foi realizada a programação do potenciostato para voltametria de varredura linear de -1,05 V a -1,8 V vs Hg/HgO/OH⁻ a uma velocidade de varredura de 1,0 mV s⁻¹. Logo após a obtenção dos dados, os valores de potencial foram convertidos em relação ao Eletrodo Reversível de Hidrogênio de acordo com a Equação 2 (54,55):

$$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,098 + 0,059pH \quad (2)$$

Onde:

E_{ERH}: potencial relativo ao Eletrodo Reversível de Hidrogênio (em V)

E_{Hg/HgO}: potencial relativo ao Eletrodo de mercúrio/ óxido de mercúrio (em V)

pH: potencial hidrogeniônico (adimensional)

Os gráficos de Tafel para determinar os parâmetros cinéticos reacionais dos eletrodepósitos foram obtidos de acordo com a Equação de Tafel (3) (56,57):

$$\eta = a + b \log(j) \quad (3)$$

Onde:

η: sobrepotencial (em mV)

a = $\frac{2,303 RT}{nF\alpha} \log j_0$; intercepto da curva

b = $\frac{2,303 RT}{nF\alpha}$; coeficiente de Tafel (em mV dec⁻¹)

j: densidade de corrente (em mA cm⁻²)

α: coeficiente de transferência de carga (adimensional)

O sobrepotencial pode ser definido como $\eta = E - E_{eq}$, onde E é o potencial submetido e o E_{eq} é o potencial de equilíbrio do ERH.

O coeficiente de Tafel é usado para determinar a etapa reacional predominante da RDH. As etapas são definidas como (24,58,59):

Etapa de Volmer ou adsorção química:



Etapa de Heyrovsky ou dessorção química:



Etapa de Tafel ou recombinação:



Os valores pertencentes a cada etapa são: 120 mV dec⁻¹ para a etapa de Volmer, 40 mV dec⁻¹ para a etapa de Heyrovsky e 30 mV dec⁻¹ para a etapa de Tafel.

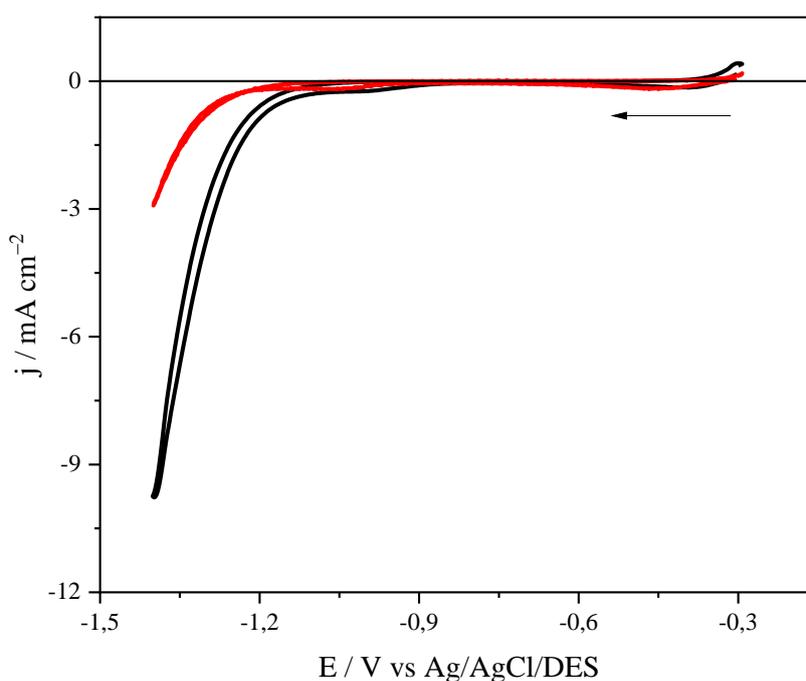
Para a determinação da estabilidade dos eletrodepósitos em operação contínua por 120h, foi realizada um teste em meio de KOH 1,0 mol L⁻¹ a uma temperatura de 60 °C, aproximadamente. Para esse procedimento, foi utilizada uma fonte Elmactron[®] (São Paulo, Brasil) modelo RS N° 1149 e o banho termostático para aquecimento das soluções foi da marca Quimis[®] modelo Q-334M-28. As medidas de potencial foram registradas em um multímetro de marca Eda[®] DT9205A e, para a fabricação dos contra-eletrodos, foi utilizado um aço inox do tipo AISI 304.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio voltamétricos

Para verificar os processos eletroquímicos ocorrentes na superfície do substrato ou no solvente eutético, foram realizados os procedimentos de voltametria cíclica da superfície de cobre imersa na mistura de cloreto de colina e etilenoglicol (1ChCl:2EG) nas temperaturas de 30 °C e 70 °C. A Figura 1 ilustra o procedimento na forma de um perfil voltamétrico.

Figura 3 – Perfis voltamétricos para a superfície de cobre em meio de 1ChCl:2EG a 30 °C (linha vermelha) e 70 °C (linha preta) a uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹.



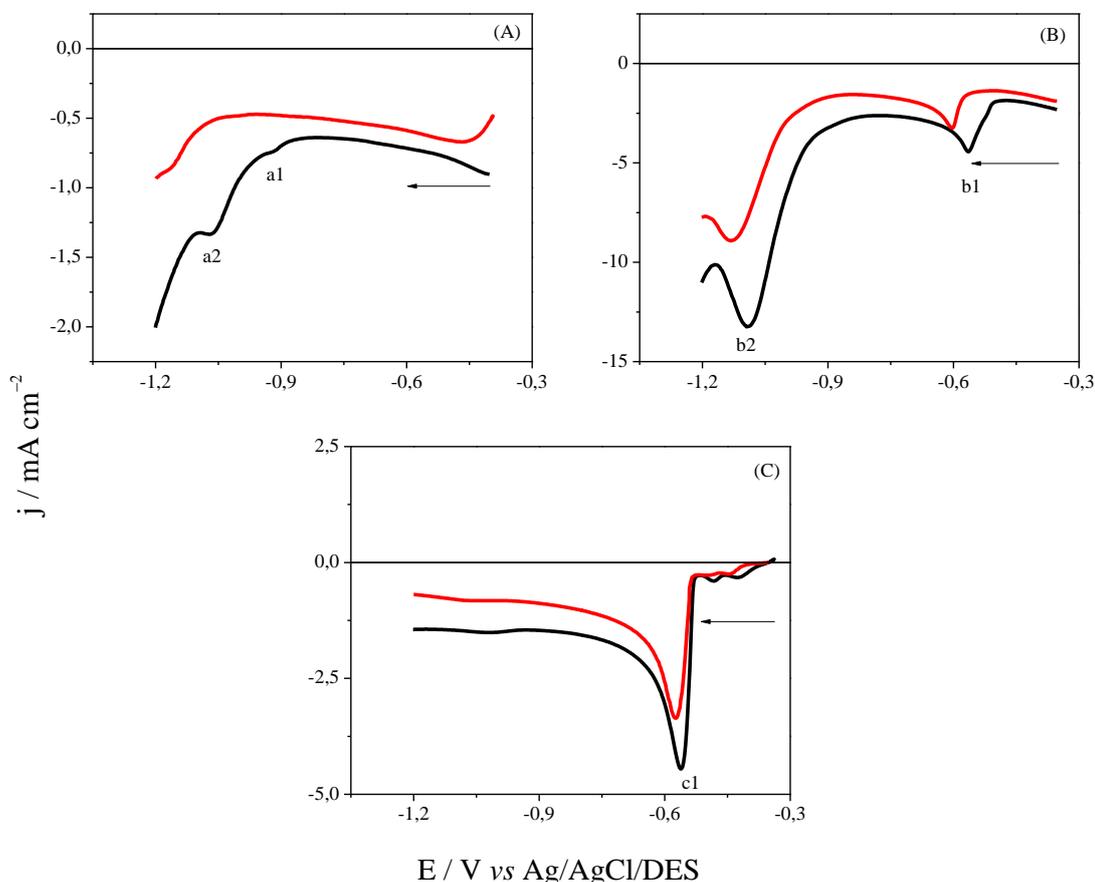
Fonte: Elaborada pelo autor

O perfil voltamétrico da Figura 1 mostra que a varredura, quando direcionada a potenciais mais negativos ocorre o processo de redução eletroquímica do DES, decorrente da redução dos íons colina (Ch⁺), dos íons hidroxila (OH⁻) pertencentes ao etilenoglicol (60,61). A 30 °C, esse processo se inicia a partir do potencial de -1,3 V, enquanto a 70 °C ocorre a partir

de $-1,1$ V. Também fora observado um processo de menor intensidade em $-1,0$ V. Isso é decorrente da presença de traços de água no DES, comportamento este discutido nos estudos de Urcezino e Colaboradores e Yue e Colaboradores (41,62).

Esses estudos comprovaram que um processo em $-1,0$ V foi visualizado com a adição de quantidades conhecidas de água. Ademais, os estudos de Bezerra-Neto e Colaboradores (63) ilustraram que a presença de até 5% de água em $\text{ChCl}:2\text{EG}$ não interfere em suas propriedades físicas. Os valores médios determinados pela titulação coulométrica (13,5; 16,8 e 22,06 ppm) indicaram que as soluções continham valores menores que 1% (concentração inferior a 25 ppm), indicando que esse teor de água não interferiu no desempenho do eletrodeposição. A seguir, se encontra os estudos voltamétricos dos eletrodeposições e dos metais individuais na superfície de cobre.

Figura 4 – Perfis voltamétricos a 30 °C (linha vermelha) e a 70 °C (linha preta) das soluções de FeCl_3 $0,05$ mol L^{-1} (A), Fe-Sn na proporção 4:1 (B) e de SnCl_2 $0,05$ mol L^{-1} (C) em meio de $1\text{ChCl}:2\text{EG}$ em substrato de cobre a 25 mV s^{-1}



Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os gráficos ilustrados na Figura 2, no perfil do ferro, presente na Figura (A) observou-se a presença de dois processos de redução: um processo em $-0,9$ V (a1) de menor intensidade e outro em $-1,0$ V (a2) mais intenso na temperatura de 70 °C relativos aos dois estados de redução dos íons Fe^{3+} . Esses valores condizem com a literatura apresentada (32,44,45,47).

No revestimento Fe-Sn 4:1, na Figura 2B, dois processos são presentes. O processo de redução de menor intensidade, localizado no potencial de $-0,57$ V (b1), pertencente a redução dos íons de estanho e um processo de maior intensidade, no potencial de $-1,05$ V, pertencem à redução de Fe^{3+} (b2), indicando que o estanho é um metal mais nobre que o ferro. Ao comparar os gráficos (A) e (B), foi possível notar que a intensidade do processo de redução do ferro (II) foi alterada, sendo o processo do gráfico (B) com maior densidade de corrente. Isso é ocasionado por conta da alteração da superfície eletródica, onde, no gráfico (A) contém apenas cobre, enquanto no gráfico (B) há estanho e cobre, graças ao favorecimento da redução de estanho por conta de sua nobreza.

Já no perfil do estanho, representado na Figura 2C, é notado um processo de redução próximo a $-0,6$ V (d1). Esse valor é condizente com os estudos de Pereira e Colaboradores, Alesary e Colaboradores e Cao e Colaboradores (64-66). Observa-se que, com o acréscimo de temperatura, o potencial é também acrescido a valores mais positivos, em torno de $-0,58$ V.

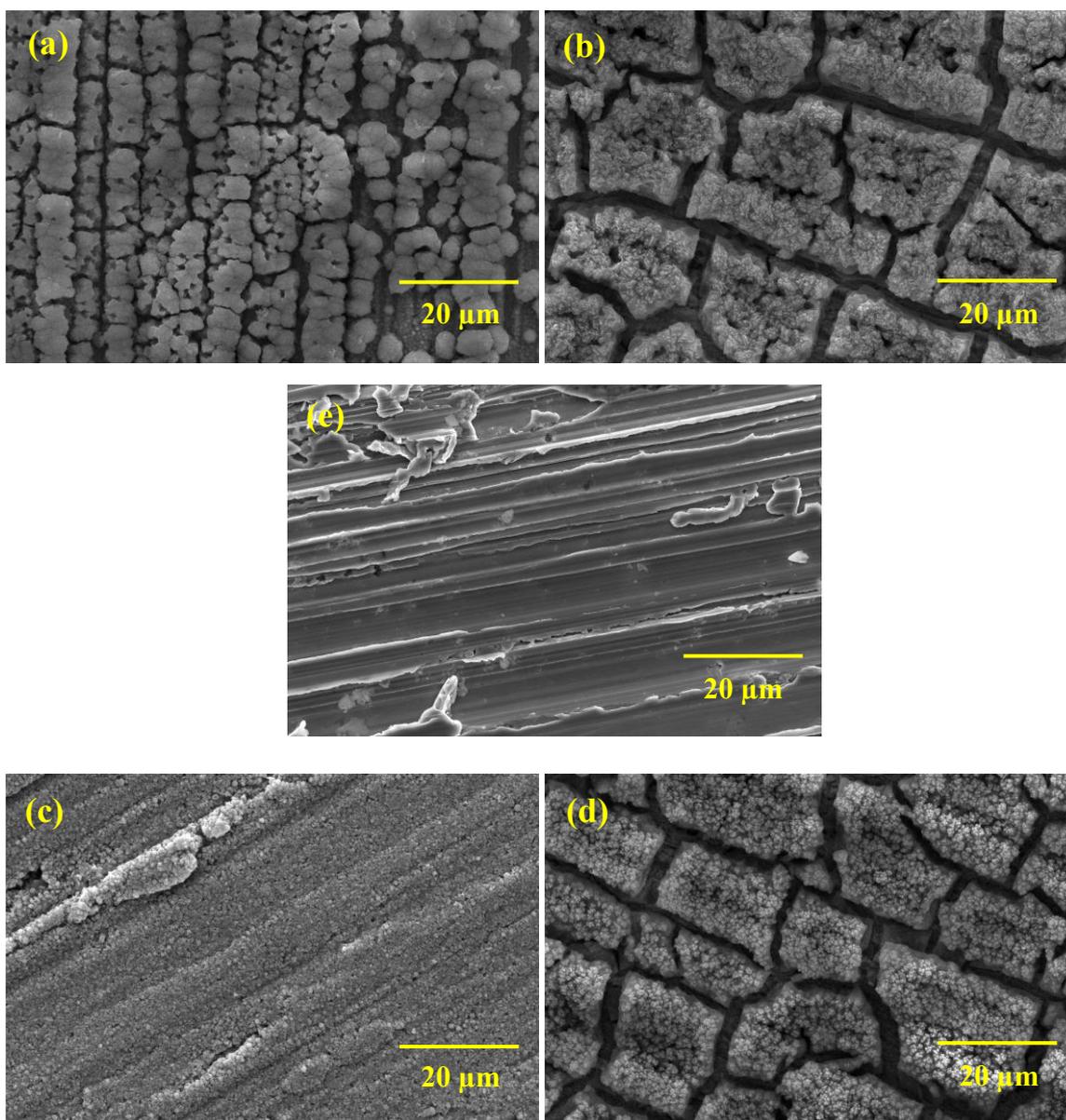
4.2 Análise morfológica dos revestimentos

A morfologia dos eletrodepósitos foi analisada por MEV e, para obter os revestimentos, foi realizada a técnica de cronoamperometria no potencial de $-1,0$ V nas temperaturas de 30 °C e 70 °C por duas maneiras: por controle de carga a partir da equação de Faraday e por controle de tempo. Na Figura 3, estão representadas as imagens de MEV para os eletrodepósitos de ferro em diferentes ampliações.

As imagens obtidas revelaram uma morfologia nodular quando submetido à temperatura de 30 °C em ambos os métodos de produção dos eletrodepósitos. Ademais, os eletrodepósitos apresentaram ranhuras por conta do polimento mecânico realizado no substrato anteriormente ao processo eletroquímico, indicando que o eletrodepósito apresentou uma fina espessura. Vale destacar que, o eletrodepósito da Figura 5a apresenta disposição nodular mais compacta, condizente com a literatura apresentada (45-47).

Os eletrodepósitos submetidos à temperatura de 70 °C exibiram uma morfologia com rachaduras em sua composição, muito provavelmente em decorrência da redução eletroquímica do solvente, aliado ao estresse ocasionado por conta da produção do eletrodepósito.

Figura 5 – Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de FeCl_3 a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos em meio de 1 ChCl:2EG em uma superfície de cobre submetidos a um potencial de deposição de $-1,0 \text{ V}$ a uma carga de $-2,366 \text{ C}$ nas temperaturas de 30 °C (a); 70 °C (b), a um intervalo de 3600 s nas temperaturas de 30 °C (c); 70 °C (d) e do substrato de cobre (e)

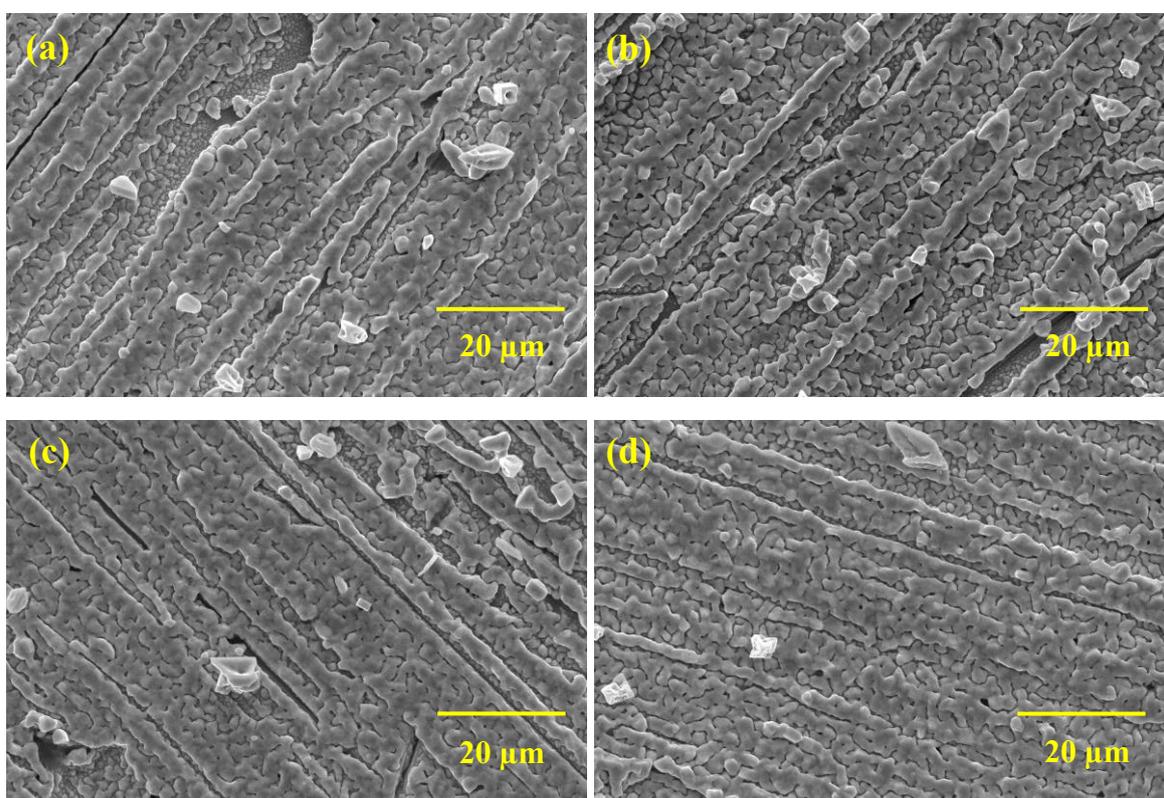


Fonte: Elaborada pelo autor

Os eletrodepósitos de estanho obtidos por controle de carga da Figura 6a apresentaram uma morfologia granular em ambas as temperaturas analisadas. A 30 °C, a análise morfológica do eletrodepósito indicou a presença com vários grãos isolados sobre uma morfologia compacta. A 70 °C, a morfologia granular do eletrodepósito apresentou uma maior compactação com uma maior homogeneidade em sua formação, com uma menor presença de grãos isolados quando comparada a Figura 6a, condizente com a literatura citada (64-66).

Os eletrodepósitos obtidos por controle de tempo apresentaram semelhanças com os eletrodepósitos obtidos por controle de carga. A 30 °C, o eletrodepósito não exibiu grãos isolados; a 70 °C o eletrodepósito apresentou uma morfologia granular mais compacta comparada a morfologia presente na Figura 6b.

Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de SnCl_2 a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos em meio de 1 ChCl:2EG em uma superfície de cobre submetidos a um potencial de deposição de $-1,2 \text{ V}$ a uma carga de $-0,687 \text{ C}$ nas temperaturas de 30 °C (a) e 70 °C (b) e a um intervalo de 3600 s nas temperaturas de 30 °C (c) e 70 °C (d)

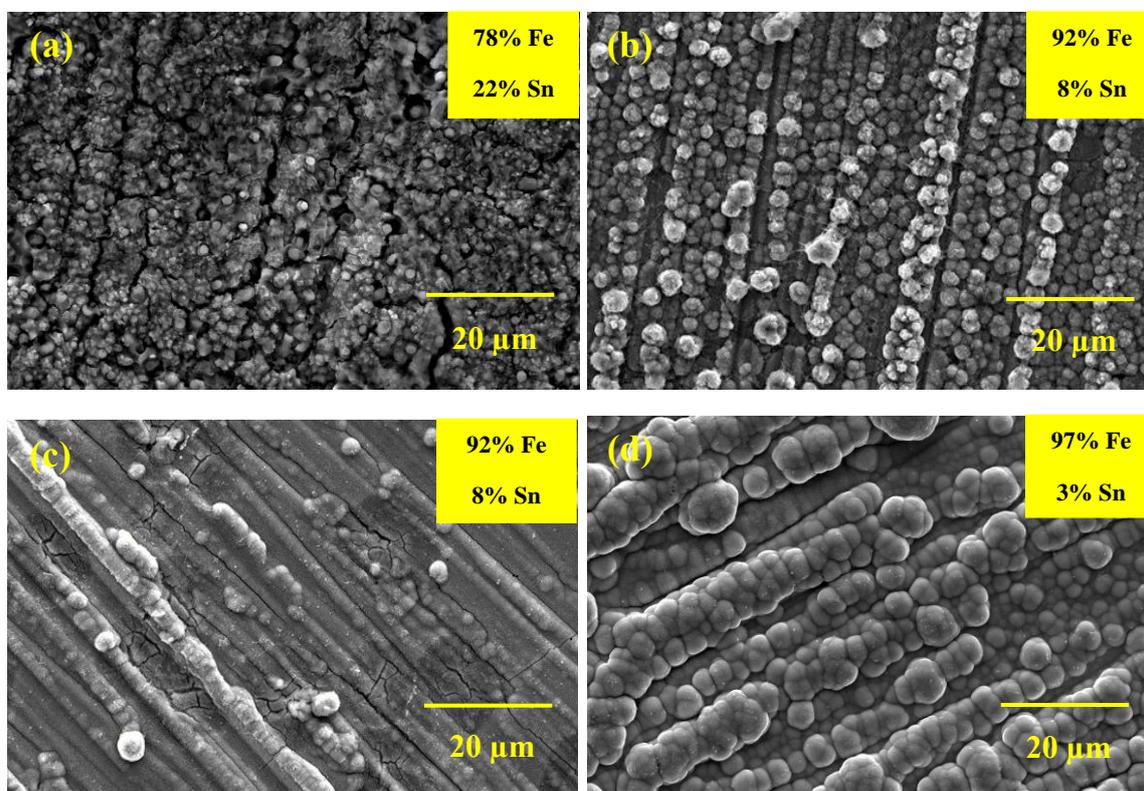


Fonte: Elaborada pelo autor

A 30 °C observa-se que a morfologia dos eletrodepósitos da Figura 7a apresentaram morfologia nodular de modo disperso; a 70 °C, na Figura 7b os eletrodepósitos apresentaram também morfologia nodular, agora com nódulos dispostos em linha. Além disso, é notável a presença de ranhuras na morfologia por conta do polimento mecânico realizado antes da eletrodeposição.

Os eletrodepósitos obtidos por controle de tempo da Figura 7c apresentaram morfologia nodular semelhante à apresentada pelos eletrodepósitos por controle de carga da figura 7b a 70 °C. A 30 °C, além dos nódulos, há a presença de trincas, que muito provavelmente são decorrentes da reação paralela de desprendimento de hidrogênio durante as reações de redução para a formação do revestimento. Já a 70 °C, a Figura 7d exibiu uma morfologia nodular mais compacta, muito provavelmente em decorrência da elevação da temperatura, conforme resultados apresentados na literatura (32,45,47).

Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de Fe-Sn na proporção molar 4:1 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos em meio de 1 ChCl:2EG em uma superfície de cobre submetidos a um potencial de deposição de $-1,0 \text{ V}$ a uma carga de $-1,62 \text{ C}$ nas temperaturas de 30 °C (a) e 70 °C (b) e a um intervalo de 3600 s nas temperaturas de 30 °C (c) e 70 °C (d)

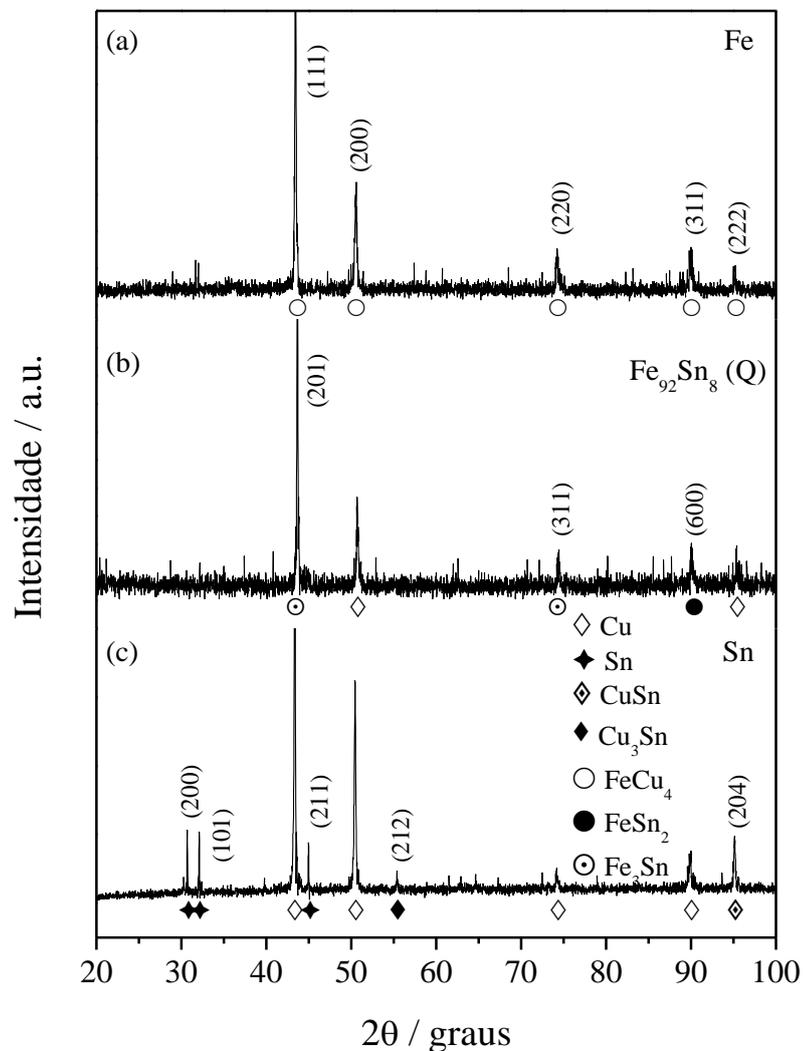


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Análise da composição estrutural e química dos revestimentos

Para determinar a composição estrutural dos eletrodepósitos, foram realizadas análises por meio da técnica de difração de Raios-X. A Figura 8 está relacionada aos padrões de raios-X relativos aos eletrodepósitos de Fe, Fe₉₂Sn₈ e Sn. Estes eletrodepósitos foram produzidos a uma temperatura de 70 °C, por meio de controle de carga para a obtenção de uma espessura teórica de 2 μm.

Figura 8 – Padrões relativos para os eletrodepósitos de Fe (a), Fe₉₂Sn₈ (Q) (b) e Sn (c) sobre substrato de Cu em meio de ChCl:2EG a 70 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor

O difratograma 8a pertencente ao revestimento de Fe apresenta picos presentes em $2\theta = 43,659^\circ; 50,86^\circ; 74,39^\circ; 90,09^\circ$ e $95,35^\circ$ (ICDD # 03-065-7002) que revelam uma fase

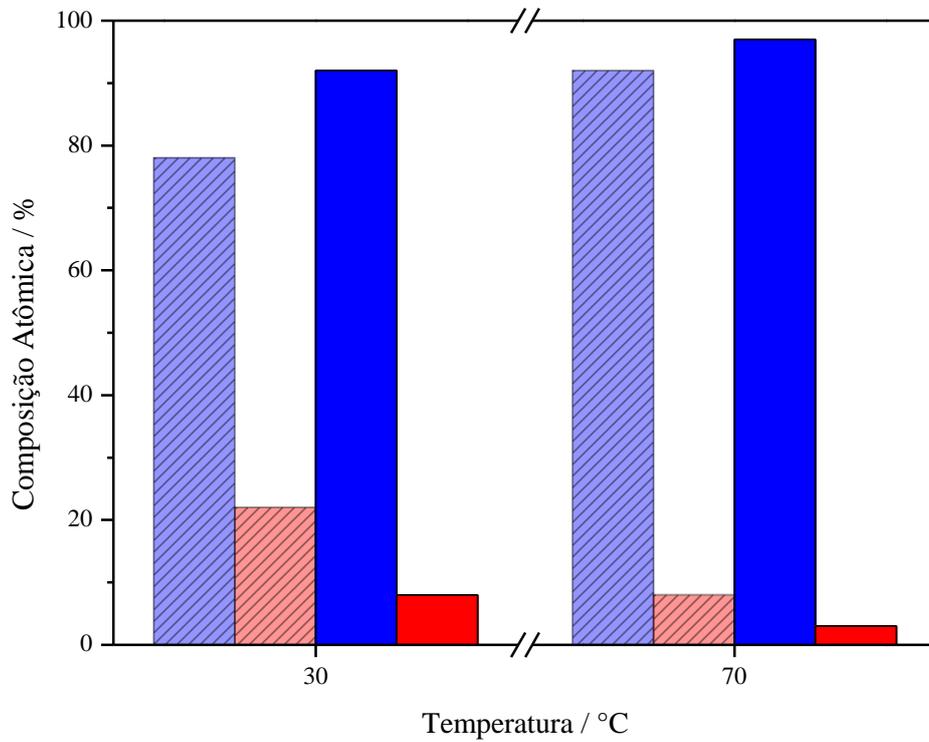
intermetálica de FeCu. Uma hipótese para essa ocorrência se deve ao fato de o filme possuir uma espessura muito fina, além de possuírem rachaduras em sua morfologia, como citado por Oliveira e Colaboradores (45). Além disso, a identificação de ferro, níquel, cobre é complicada por conta da proximidade dos raios atômicos desses metais, segundo o estudo de Higashino e Colaboradores (46).

Já no difratograma 8b de $\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (Q), é possível identificar o surgimento de uma formação intermetálica em $2\theta = 43,659^\circ$; $74,39^\circ$ (# 01-073-2029) e $90,09^\circ$ (# 03-065-2699) – isto é – a formação de uma liga cristalina de Fe-Sn foi almejada. Ademais, é possível visualizar também a presença de dois picos relativos ao cobre (substrato). Assim como no caso anterior do ferro, uma provável explicação para isso deve-se ao fato de a morfologia que a liga apresenta possuir trincas, possibilitando uma identificação do substrato.

Quanto ao padrão 8c do Sn, foi possível a identificação de picos característicos do Sn presentes em $2\theta = 30,69^\circ$; $32,089^\circ$ e $45,073^\circ$ (# 00-001-0926). Tais processos foram citados na literatura citada (64,65). Também foi observado padrões relativos ao substrato e a formação de ligas intermetálicas de menor intensidade (# 03-065-4653) e (# 03-065-3434).

A composição química dos eletrodepósitos foi realizada por meio da técnica de EDS e os percentuais metálicos foram ilustrados no gráfico da Figura 9. De acordo com o gráfico, é possível inferir que, no caso do eletrodepósito $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_{22}$, a redução dos metais, segundo a classificação de Brenner (67), é por deposição normal. Há o favorecimento do metal mais nobre, no caso o Sn, como observado nas pesquisas de Oliveira e Colaboradores (45).

Figura 9 – Gráfico de barras ilustrando a composição química de Fe (azul) e Sn (vermelho) dos eletrodepósitos obtidos por controle de carga (barras tracejadas) e por controle de tempo (barras lisas) submetidos a 30 °C e a 70 °C.



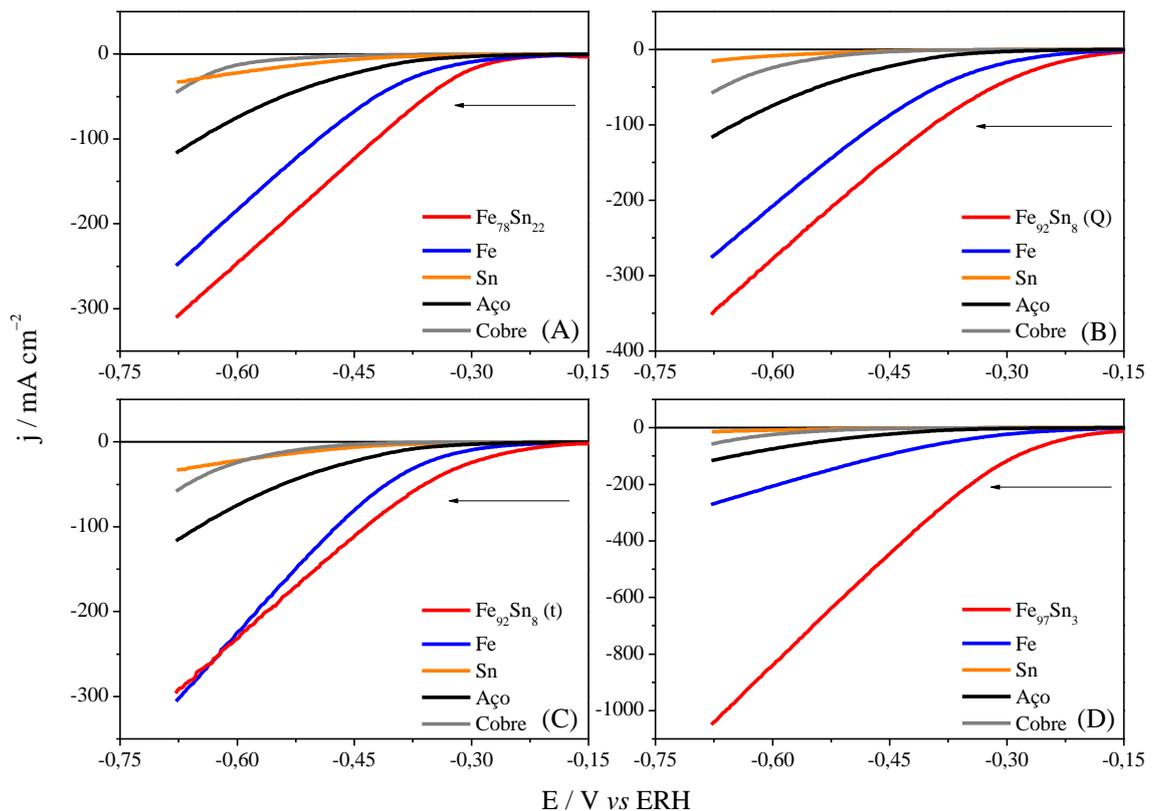
Fonte: Elaborada pelo autor

Com o aumento da temperatura, foi possível observar um aumento da porcentagem de ferro presente nos eletrodepósitos em ambos os métodos de eletrodeposição. Segundo o estudo de Majidzade e Colaboradores (44), isso é decorrente do aumento de seu coeficiente de difusão, que auxilia no transporte de ferro

4.4 Análise do comportamento eletrocatalítico dos revestimentos

O comportamento eletrocatalítico dos eletropósitos foram analisadas pela técnica de Voltametria de Varredura Linear. As curvas foram analisadas de acordo com o eletrodo de hidrogênio reversível com a densidade de corrente em relação a área geométrica do eletrodo ($0,29 \text{ cm}^2$). A Figura 12 ilustra o comportamento eletrocatalítico dos eletrodepósitos de Fe, Sn, Fe-Sn, aço e cobre.

Figura 10 – Voltamogramas de varredura linear para o cobre, aço e para os revestimentos de Fe, Sn e Fe-Sn em meio de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nas condições de: controle por carga a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (A); controle por carga a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (B); controle por tempo a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (C) e controle por tempo a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (D).



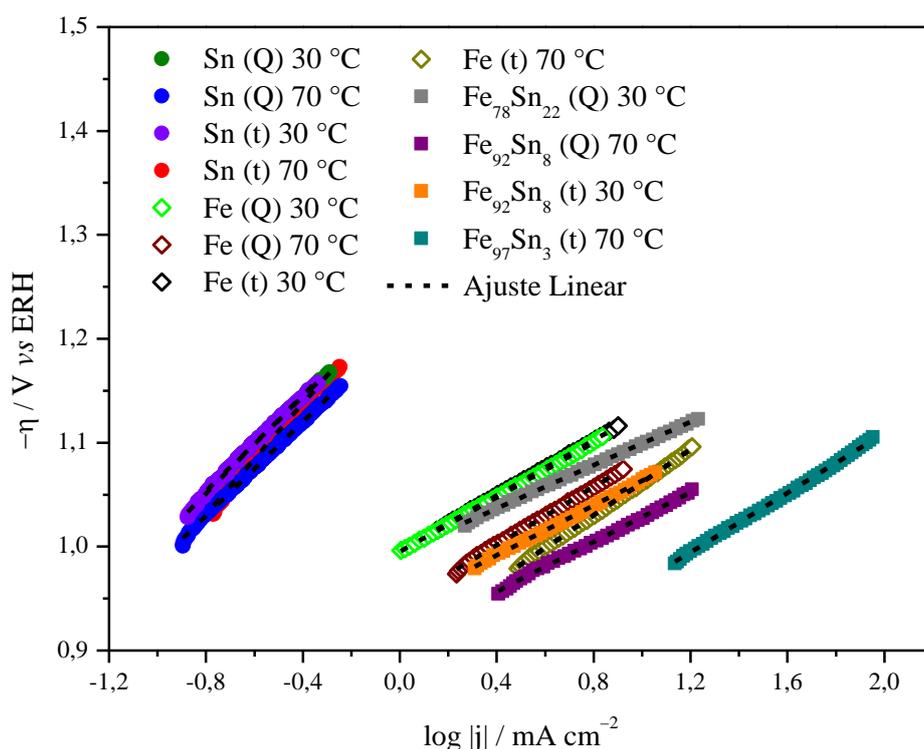
Fonte: Elaborada pelo autor

Pela Figura 10, observa-se que os eletrodepósitos Fe₇₈Sn₂₂, Fe₉₂Sn₈ (Q), Fe₉₂Sn₈ (t) e Fe₉₇Sn₃ apresentaram um melhor comportamento eletrocatalítico em relação aos outros

eletrodepósitos individuais, o substrato e o material utilizado nos eletrocatalisadores alcalinos (68). No entanto, o revestimento $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ apresentou um melhor desempenho eletrocatalítico em comparação com os outros três revestimentos de Fe-Sn.

Essa melhora é ocasionada pelo aumento dos sítios ativos presentes em eletrodepósitos que apresentam um percentual maior de Fe em sua composição, como evidenciado por Oliveira e Colaboradores (32) e Shang e Colaboradores (69) em eletrodepósitos de Fe-Ni. Contudo, foi possível observar que esse revestimento apresentou um deslocamento durante a realização do teste catalítico, evidenciando uma menor estabilidade do revestimento. A Figura 11 indica a os gráficos de Tafel dos eletrodepósitos com seus respectivos ajustes lineares, enquanto a Tabela 1 indica os parâmetros cinéticos obtidos após os devidos ajustes.

Figura 11 – Inclinação de Tafel dos eletrodepósitos de Fe-Sn em meio de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme apresentado pela Tabela 1, os mecanismos dos eletrodepósitos pertencem ao mecanismo de Volmer, isto é, o mecanismo reacional predominante é o de adsorção química. Ademais, os valores de sobrepotencial pertencentes aos revestimentos a 10 mA cm^{-2}

pertenceram entre os valores de 100-200 mV, exceto os de Sn, confirmando seu bom desempenho eletrocatalítica. Ademais, o eletrodepósito que apresentou um menor sobrepotencial para a RDH em 10 mA cm^{-2} fora o $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ com desempenho semelhante a outros revestimentos obtidos em meio de DES.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste linear dos gráficos de Tafel e um comparativo com os eletrocatalisadores alcalinos produzidos em meio de DES.

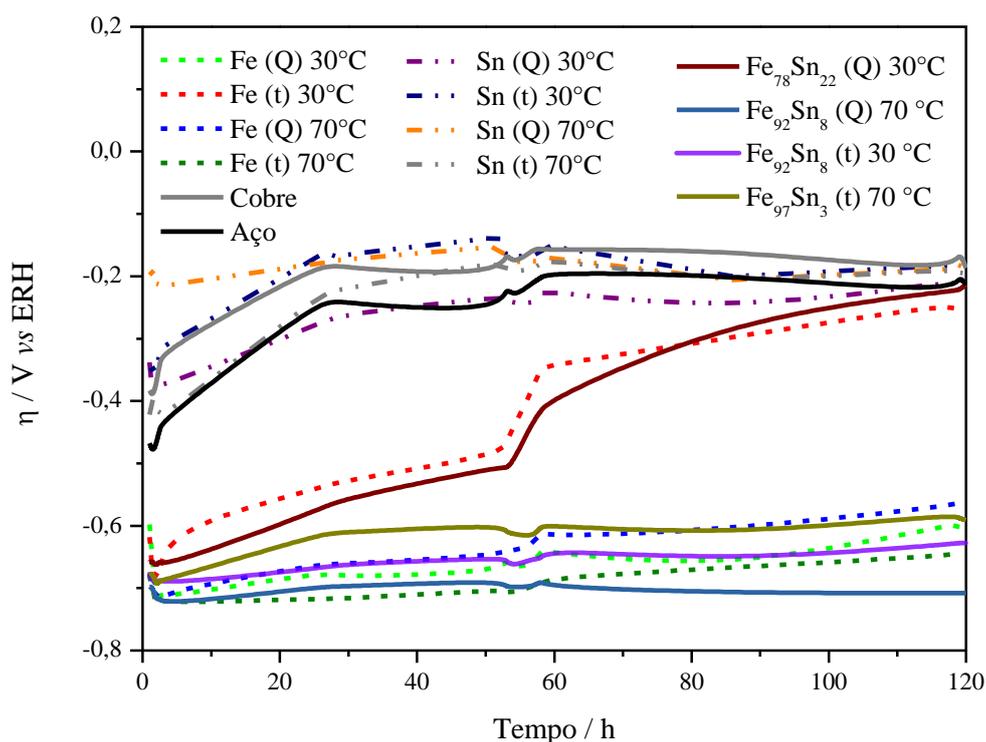
| Eletrodepósito | $b / \text{mV dec}^{-1}$ | $j_0 / \text{A cm}^{-2}$ | $\eta (10 \text{ mA cm}^{-2}) / \text{mV}$ | Referência |
|---|--------------------------|--------------------------|--|------------|
| Fe (Q) 30 °C | 131 | $2,53 \times 10^{-8}$ | 304,9 | Autor |
| Fe (Q) 70 °C | 139,7 | $1,70 \times 10^{-7}$ | 260 | Autor |
| Fe (t) 30 °C | 132,7 | $3,12 \times 10^{-8}$ | 301,9 | Autor |
| Fe (t) 70 °C | 157,7 | $1,85 \times 10^{-6}$ | 233,5 | Autor |
| Sn (Q) 30 °C | 226,6 | $3,55 \times 10^{-6}$ | | Autor |
| Sn (Q) 70 °C | 226,5 | $4,52 \times 10^{-6}$ | 620 | Autor |
| Sn (t) 30 °C | 235,8 | $5,52 \times 10^{-6}$ | | Autor |
| Sn (t) 70 °C | 267,5 | $2,22 \times 10^{-5}$ | 620,5 | Autor |
| $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_{22}$ (Q) 30°C | 104 | $2,8 \times 10^{-10}$ | 274 | Autor |
| $\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (Q) 70°C | 119,4 | $2,45 \times 10^{-8}$ | 202,3 | Autor |
| $\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (t) 30°C | 119,7 | $1,30 \times 10^{-8}$ | 239,5 | Autor |
| $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ (t) 70°C | 143,1 | $1,80 \times 10^{-6}$ | 140 | Autor |
| $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ | 124,5 | $6,2 \times 10^{-4}$ | 152 | (32) |
| $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ | 44,6 | $2,8 \times 10^{-4}$ | 104,2 | (45) |
| Ni-Fe (2% Fe) | 124 | $1,0 \times 10^{-4}$ | | (50) |
| Ni-Fe (7,3% Fe) | 133 | $2,3 \times 10^{-4}$ | | (50) |
| $\text{Ni}_{61}\text{Co}_{32}\text{Sn}_7$ | 122 | $1,174 \times 10^{-5}$ | | (51) |

Fonte: Elaborada pelo autor

Fora realizado também um teste de estabilidade contínuo para verificar o comportamento dos eletrodepósitos quando submetido a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} em uma temperatura de 60 °C por 120 h em meio de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Esse teste tem por finalidade analisar como a resistência do eletrodepósito se comporta frente a um

desprendimento de $H_{2(g)}$ por um longo intervalo de tempo. Para os ânodos, foi utilizado um aço inox AISI 304 de área $0,69 \text{ cm}^2$ por ser um metal inerte e que não promovesse uma competição com a RDH.

Figura 12 – Gráfico de estabilidade dos eletrodepósitos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em meio de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Com base na Figura 12, foi possível inferir que os eletrodepósitos mais estáveis foram $\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (Q), $\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (t) e $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$, respectivamente e os metais individuais, sendo estes os que apresentaram uma melhor eficiência catalítica foram os revestimentos de Fe. Tais valores são compatíveis com os apresentados por Oliveira e Colaboradores (32) onde nos materiais com maior teor de Fe em sua composição apresentaram boa estabilidade aliado a um bom desempenho catalítico.

Em relação ao substrato de cobre e o aço 1020, material utilizado nos electrocatalisadores alcalinos industriais, ambos apresentaram estabilidade com o decorrer das horas, contudo apresentaram pouca eficiência catalítica quando comparados ao Fe e ao Fe-Sn. Isso indica que este material apresenta um bom desempenho electrocatalítico e uma boa

resistência ao teste contínuo da RDH, podendo ser aplicados em eletrocatalisadores industriais em longos períodos.

O eletrodepósito $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_{22}$ e o de Fe (t) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram um aumento considerável em seu potencial, evidenciando que houve deslocamento na superfície eletródica e assim, não seria viável sua utilização para a RDH em um longo intervalo de tempo. Vale ressaltar que, assim como o $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_{22}$, o revestimento $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ também apresentou deslocamento, embora que em menor quantidade. Por essa razão, seu potencial apresentou uma pequena elevação, mesmo este sendo o mais eletrocatalítico. Portanto, o $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ e o $\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (Q) apresentaram uma boa estabilidade e um bom comportamento catalítico.

5 CONCLUSÕES

O objetivo desse trabalho foi a produção de revestimentos de Fe-Sn em meio eutético em diferentes condições de obtenção com a finalidade de investigar seu comportamento eletrocatalítico para a RDH visando sua aplicação em eletrocatalisadores alcalinos. As ligas de Fe-Sn em meio de solvente eutético foram produzidas com sucesso. As imagens de MEV exibiram, na liga, uma morfologia nodular compacta, concordando com a literatura estudada. Quanto aos metais individuais, no Fe, uma morfologia do tipo barro rachado e no Sn uma morfologia nodular compacta, corroborando com os estudos presentes na literatura. De acordo com os resultados do EDS exibiram uma maior presença de Sn nos eletrodepósitos obtidos na temperatura de 30 °C, indicando uma deposição normal, já os eletrodepósitos produzidos a 70 °C indicaram uma maior presença de Fe em ambos os métodos de deposição. As análises de DRX ilustraram a presença de fases intermetálicas tanto nos revestimentos individuais como na liga binária, mostrando a presença da liga de Fe-Sn.

Quanto aos ensaios eletrocatalíticos, os eletrodepósitos submetidos a 70 °C revelaram um melhor comportamento eletrocatalítico ($\text{Fe}_{92}\text{Sn}_8$ (Q) e $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$), comprovando que os eletrodepósitos com maior presença de Fe são aqueles com melhor comportamento eletrocatalítico. Além disso, os gráficos de Tafel exibiram que o mecanismo reacional predominante é a Reação de Volmer, enquanto o $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ apresentou menor sobrepotencial a uma densidade de corrente 10 mA cm^{-2} , indicando ser o eletrodepósito que apresenta melhor eficiência para a RDH. Por fim, nos ensaios de estabilidade, o único eletrodepósito que não apresentou uma estabilidade por 120 h fora o $\text{Fe}_{78}\text{Sn}_{22}$, indicando que o eletrodepósito $\text{Fe}_{97}\text{Sn}_3$ apresentou boa estabilidade e um bom comportamento eletrocatalítico, podendo este material ser utilizado em um eletrocatalisador alcalino para a produção de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- 1 BRASIL. Empresa de Energia Elétrica. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>.
- 2 SANTOS, Ubiratan de Paula; ARBEX, Marcos Abdo; BRAGA, Alfésio Luis Ferreira; MIZUTANI, Rafael Futoshi; CANÇADO, José Eduardo Delfini; TERRA-FILHO, Mário; CHATKIN, José Miguel. Poluição do ar ambiental: efeitos respiratórios. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 47, p. 1-13, 2021.
- 3 SILVA, Leandro Bomfim; MENDES, Débora Fernandes de Souza; SILVA, Rosália Maria Passos da. Impactos da Poluição das Queimadas à Saúde Humana: Interações por Doenças Respiratórias no Estado de Rondônia entre 2009 e 2018. **Id on Line Revista Multidisciplinar e de Psicologia**, v. 14, n. 52, p. 414-427, 2020.
- 4 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em: <http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/biodiesel>.
- 5 SIMPER, Sara. **Petroleum and natural gas are the most-used fuels in the US through 2050**. Disponível em: <https://www.worldpipelines.com/special-reports/21032022/petroleum-and-natural-gas-are-the-most-used-fuels-in-the-us-through-2050/>.
- 6 ACEA. European Automobile Manufacturers' Association. **Fuel types of new cars: electric 10.5%, hybrid 11.9%, petrol 47.5% market share full-year 2020**. Disponível em: <https://www.acea.auto/fuel-pc/fuel-types-of-new-cars-electric-10-5-hybrid-11-9-petrol-47-5-market-share-full-year-2020/>.
- 7 SOUZA, André Cabral de. **A Oportunidade do Brasil no Mercado de Energia - O potencial dos Biocombustíveis**. Disponível em: <https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/a-oportunidade-do-brasil-no-mercado-de-energia-o-potencial-dos-biocombustiveis/20191211-162418-g716>.
- 8 KANT, Surya. Air Pollution and its Impact on Respiratory Health. *In*: KHAN, Tahmeena; KHAN, Abdul Rahman; RAZA, Saman; AZAD, Iqbal; LAWRENCE, Alfred J. **Medicinal and Environmental Chemistry: Medicinal and Environmental Chemistry: Experimental Advances and Simulations (Part II)**. 2. ed, Bentham Science Publishers, 2021. p. 1-17.
- 9 CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Poluentes**. 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>.
- 10 RATAJCZAK, Aleksandra; BADYDA, Artur; CZECHOWSKI, Piotr Oskar; CZARNESKI, Adam; DUBRAWSKI, Michał; FELESKO, Wojciech. Air Pollution Increases the Incidence of Upper Respiratory Tract Symptoms among Polish Children. **Journal of Clinical Medicine**, v. 10, p. 1-16, 2021.
- 11 BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **ANEEL bate meta de expansão da matriz elétrica em 2021, três meses antes do previsto**. Disponível em: <https://abar.org.br/aneel-bate-meta-de-expansao-da-matriz-eletrica-antes-do-previsto/>.

12 AMATO, Fábio. **Energia gerada por termelétricas é recorde em julho; geração de hidrelétricas é menor desde 2002**. Disponível em:

<https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/09/15/energia-gerada-por-termeltricas-e-recorde-em-julho-geracao-de-hidreletricas-e-menor-desde-2002.ghtml>.

13 EL-HALLAG, Ibrahim; ELSHARKAWY, Safya; HAMMAD, Sherin. Electrodeposition of Ni nanoparticles from deep eutectic solvent and aqueous solution as electrocatalyst for methanol oxidation in acidic media. **Journal of Hydrogen Energy**, v.46, p.15442–15453, 2021.

14 HE, Yu; HAN, Xiao-Peng; RAO, De-Wei; ZHANG, Ya-Dong; ZHAO, Jun; ZHONG, Cheng; HU, Wen-Bin; WEI, Wei-Feng; DENG, Yi-Da. Charge redistribution of Co on cobalt (II) oxide surface for enhanced oxygen evolution electrocatalysis. **Nano Energy**, v. 61, p. 267-274, 2021.

15 ESCOPO. **Hidrogênio – Uma aposta para um futuro sustentável**: Escopo Energia. Rio de Janeiro, RJ - Brasil, 2020.

16 ATILHAN, Selma; PARK, Sunhwa; EL-HAWAGI, Mahmoud M; ATILHAN, Mert; MOORE, Margaux; NIELSEN, Rasmus B. Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 31, p. 1-8, 2021.

17 VAN DER GRAFF, Thijs; OVERLAND, Indra; SHOLTEN, Daniel; WESTPHAL, Kirsten. The new oil? The geopolitics and international governance of hydrogen. **Energy Research & Social Science**, v. 70, p. 101667, 2020.

18 IEA. **The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities**: International Energy Agency – IEA, 2019.

19 LEVALLEY, Trevor L.; RICHARD, Anthony R.; FAN, Maohong. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39, n. ° 30, p. 16983–17000, 2014.

20 HOLLADAY, Jamie D.; HU, John; KING, David L.; WANG, Yong. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p.244-260, 2009.

21 MARTINO, Marco. RUOCCO, Concetta, MELONI, Eugenio; PULLUMBI, Pluton; PALMA, Vincenzo. Main Hydrogen Production Process: An Overview. **Catalysts**, v.11, n.5, p. 1-31, 2021.

22 TAHIR, Muhammad; PAN, Lun; IDREES, Faryal; ZHANG, Xiangwen; WANG, Li; ZOU, Ji-Jun; WANG, Zhong Lin. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. **Nano Energy**, Elsevier, v. 37, p. 136–157, 2017.

23 ZHU, Jing; HU, Liangsheng; ZHAO, Pengxiang; LEE, Lawrence Yoon Suk; WONG, Kwok-Yin. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews, American Chemical Society**, v. 120, n. 2, p. 851–918, 2019.

- 24 THEERTHAGIRI, Jayaraman; LEE, Seung Jun; MURTHY, Arun Prasad; MADHAVAN, Jagannathan; CHOI, Myong Yong. 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, p. 100805, 2020.
- 25 MOHAMMED-IBRAHIM, Jamesh; SUN, Xiaoming. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (RDH) in alkaline medium to achieve efficient water splitting—A review. **Journal of Energy Chemistry**, Elsevier, v. 34, p. 111–160, 2019.
- 26 ZHAO, Guoqiang; RUI, Kun; DOU, Shi Xue; SUN, Wenping. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: a review. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 43, p. 1803291, 2018
- 27 SANTOS, José Luis; MEGÍAS-SAYAGO, Cristina; IVANOVA, Svetlana; CENETENO, Miguel Ángel; ODRIOZOLA, José Antonio. Functionalized biochars as supports for Pd/C catalysts for efficient hydrogen production from formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119615, 2021.
- 28 BAE, Seo-Yoon; MAHMOOD, Javeed; JEON, In-Yup; BAEK, Jong-Beom. Recent advances in ruthenium-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Nanoscale Horizons**, v.5, p. 43-56, 2020.
- 29 HUANG, Lei; ZAMAN, Shahid; TIAN, Xinlong; WANG, Zhitong; FANG, Wensheng; XIA, Bao Yu. Advanced Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Fuel Cells. **Accounts of Chemical Research**, v.54, p. 311-322, 2021.
- 30 TSAI, Fu-Te.; DENG, Yu-Ting; PAO, Chih-Wen; CHEN, Jeng-Lung.; LEE, Jyh-Fu; LAI, Kuan-Ting; LIAW, Wen-Feng. The HER/OER mechanistic study of an FeCoNi-based electrocatalyst for alkaline water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 9939-9950, 2020.
- 31 VO, Truong-Giang; HIDALGO, Sebastian Dario Suarez; CHIANG, Chia-Ying. Controllable electrodeposition of binary metal films from deep eutectic solvent as an efficient and durable catalyst for the oxygen evolution reaction. **Dalton Transactions**, v.48, p. 14748–14757, 2019.
- 32 OLIVEIRA, Francisco Gilvane Sampaio de; SANTOS, Luis Paulo Mourão dos; SILVA, Rodolfo Bezerra da; CORREA, Marcio Assolin; BOHN, Felipe; CORREIA, Adriana Nunes; VIEIRA, Luciana; VASCONCELOS, Igor Frota de; LIMA-NETO, Pedro de. $\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: Magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 279, p. 125738, 2022.
- 33 GUO, Jiacheng; GUO, Xingwu; WANG, Shaohua; ZHANG, Zhicheng; DONG, Jie; PENG, Liming; DING, Wenjiang. Effects of glycine and current density on the mechanism of electrodeposition, composition and properties of Ni–Mn films prepared in ionic liquid. **Applied Surface Science**, v. 365, p. 31-37, 2016.
- 34 FIGUEIREDO, Vanessa Catherina Neumann; TRAPE, Angelo Zanaga. O uso de cianeto na produção de bijuterias e folheados: proposta de investigação sobre a saúde das

trabalhadoras em domicílio no município de limeira. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, v. 16, p. 97–107, 2007.

35 LOWENHEIM, Frederick Adolph. **Electroplating**. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, 1978.

36 WALSH, Frank C.; LOW, Chee Tong John. A review of developments in the electrodeposition of tin. **Surface & Coatings Technology**, n. 288, p. 79-94, 2016.

37 HANSEN, Benworth B; SPITTLE, Stephanie; CHEN, Brian; POE, Derrick; ZHANG, Yong; KLEIN, Jeffrey M; HORTON, Alexandre; ADHIKARI, Laxmi; ZELOVICH, Tamar; DOHERTY, Brian W; GURKAN, Burcu; MAGINN, Edward J; RAGAUSKAS, Arthur; DADMUN, Mark; ZAWODZINSKI, Thomas A; BAKER, Gary; TUCKERMAN, Mark E; SAVINELL, Robert F; SANGORO, Joshua, R. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 1232-1285, 2021.

38 PAIVA, Alexandre; CRAVEIRO, Rita; AROSO, Ivo; MARTINS, Marta; REIS, Rui L.; DUARTE, Ana Rita C. Natural deep eutectic solvents solvents for the 21st century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, 2014.

39 PERNA, Filippo Maria; VITALE, Paola; CAPRIATI, Vito. Deep eutectic solvents and their applications as green solvents. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v.21, p. 27-33, 2020.

40 WU, Yihui; ZHANG, Yuan; WANG, Yuxin; HE, Zhen; GU, Zhengjian. YOU, Shuochao. Potentiostatic electrodeposited of Ni–Fe–Sn on Ni foam served as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 53, p. 26930-26939, 2021.

41 ZHANG, Hua; LI, Fajun; LI, Shuai; YANG, Jing; ZHANG, Chengdu; YANG, Fei; LEI, Lixu. One-step electrodeposition of cauliflower-like Ni–Fe–Sn particles as a highly-efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 46, p. 24615-24625, 2020.

42 ZHU, Yanbing; ZHANG, Xiaohui; SONG, Jinlei; WANG, Wei; YUE, Feifei; MA, Qiang. Microstructure and hydrogen evolution catalytic properties of Ni-Sn alloys prepared by electrodeposition method. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 51-57, 2015.

43 JOVIĆ, Vladimir D.; LAČNJEVAC, Uroš Č; JOVIĆ, Borka M.; KARANNOVIĆ, Ljiljana J.; KRSTAJIĆ, Nedeljko V. Ni–Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution. Chemical composition, phase composition and morphology effects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n.23, p. 17882-17891, 2012.

44 MAJIDZADE, Vusala Asim; ALIYEV, Akif Shikhan; ELROUBY, Mahmoud; BABANLY; Dunya Mahammad; TAGIYEV, Dilgram Babir. Electrodeposition and Growth of Iron from an Ethylene Glycol Solution, **Acta Chimica Slovenica**, v. 68, p. 185-192, 2021.

45 OLIVEIRA, Francisco Gilvane Sampaio de; BOHN, Felipe; CORREIA, Adriana Nunes; VASCONCELOS, Igor Frota de; LIMA-NETO, Pedro de. Fe–Co coatings electrodeposited from eutectic mixture of choline chloride-urea: Physical characterizations and evaluation as

electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, p.156330, 2021.

46 HIGASHINO, Shota; ABBOTT, Andrew P.; MIYAKE, Masao; HIRATO, Tetsuji. Iron (III) chloride and acetamide eutectic for the electrodeposition of iron and iron based alloys. **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 136414, 2020.

47 URCEZINO, Amanda da Silva Cardoso. **Eletrodeposição de Níquel e Ligas Níquel-Ferro em Solventes Eutéticos Baseados em Cloreto de Colina**. 2017. 115f. Tese. (Doutorado) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

48 ZHANG, Qinghua; VIGIER, Karine de Oliveira; ROYER, Sébastien; JÉRÔME, François. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108, 2012.

49 SHABAN, Mohammed; KHOLIDY, Islam; AHMED, Ghada M.; NEGEM, Mosaad; EL-SALAM, Hanafy M. Abd. Cyclic voltammetry growth and characterization of Sn–Ag alloys of different nanomorphologies and compositions for efficient hydrogen evolution in alkaline solutions. **RSC Advances**, v. 9, p. 22389-22400, 2019.

50 DANILOV, Felix I.; BOGDANOV, Dmytro A.; SMYRNOVA, Olena V.; KORNLY, Sergiy A.; PROTSENKO, Vyacheslav S. Electrodeposition of Ni–Fe alloy from a choline chloride-containing ionic liquid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 26, n. 4, p. 939–957, 2022.

51 VIJAYAKUMAR, Jeyasankar; MOHAN, Subramanian; ANAND KUMAR, S.; SUSEENDIRAN, S. R.; PAVITHRA, S. Electrodeposition of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10208-10214, 2013.

52 ABBOTT, Andrew P.; BOOTHBY, David; CAPPER, Glen; DAVIES, David L.; RASHEED, Raymond K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids Versatile Alternatives to Ionic Liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.

53 EL ACHKAR, Tracy. GREIGE-GERGES, Hélène. FOURMETIN, Sophie. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 3397-3408, 2021.

54 ZHU, Jingyue; XU, Dan; WANG, Cancan; QIAN, Wenjing; GUO, Jun; YAN, Feng. Ferric citrate-derived N-doped hierarchical porous carbons for oxygen reduction reaction and electrochemical supercapacitors. **Carbon**, v. 115, p. 1-10, 2017.

55 NICKELL, Ryan A.; ZHU, Wenhua H.; PAYNE, Robert U.; CAHELA, Donald R.; TATARCHUK, Bruce J. Hg/HgO electrode and hydrogen evolution potentials in aqueous sodium hydroxide. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 161, n. 2, p. 1217–1224, 2006.

- 56 BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- 57 BARD, A. J. LARRY, R. F. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons. New York. 2006.
- 58 LASIA, Andrzej. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.44, p. 19484-19518, 2019.
- 59 BODULLA, Rajender; ASIRI, Abdullah M. **Methods for Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications**. Springer Nature, 2020.
- 60 VIEIRA, Luciana; SCHENNACH, Robert; GOLLAS, Bernhard Robert. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 344–352, 2016.
- 61 SMITH, Emma I.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n.º 21, p. 11060-11082, 2014.
- 62 YUE, Duyuan; JIA, Yongzhong; YAO, Ying; SUN, Jinhe; JING, Yan. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 30–36, 2012.
- 63 BEZERRA-NETO, João Rufino; SOUSA, Natalia Gomes; SANTOS, Luis Paulo Mourão dos; CORREIA, Adriana Nunes; LIMA-NETO, Pedro de. The effect of water on the physicochemical properties of an ethylene glycol and choline chloride mixture containing Cu²⁺ ions: electrochemical results and dynamic molecular simulation approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 9321-9327, 2018.
- 64 PEREIRA, Juliermes Carvalho. **Efeito dos parâmetros de eletrodeposição na resistência à corrosão de revestimentos de Zn-Sn sobre aço carbono 1020 obtidos a partir de solventes eutéticos**. 2021. Qualificação (Doutorado) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- 65 ALESARY, Hasan F.; ISMAIL, Hani Khalil; SHILTAGH, Nagham M.; ALATTAR, Rawaa A.; AHMED, Luma M.; WATKINS, Mark J.; RYDER, Karl S. Effects of additives on the electrodeposition of ZnSn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 874, p. 114517, 2020.
- 66 CAO, Xiaozhou; XU, Lulu; WANG, Chao; LI, Siyi; WU, Dong; SHI, Yuanyuan; LIU, Fengguo; XUE, Xiangxin. Electrochemical Behavior and Electrodeposition of Sn Coating from Choline Chloride–Urea Deep Eutectic Solvents. **Coatings**, v. 10, p. 1154, 2020.
- 67 BRENNER, Abner. **Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice**. New York and London: Academic Press, 1961.
- 68 SAPOUNTZI, Foteini M. GRACIA, Jose M., WESTTRATE, Cornelis J. (Kees-Jan), FREDRIKSSON, Hans O. A. NIEMANTSVERDIET, J. W (Hans). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 1-35, 2017.

69 SHANG, Xiao; QIN, Jun-Feng; LIN, Jia-Hui; DONG, Bin; CHI, Jing-Qi; LIU, Zi-Zhang.; WANG, Lei; CHAI, Yong-Ming; LIU, Chen-Guang. Tuning the morphology and fe/ni ratio of a bimetallic Fe-Ni-S film supported on nickel foam for optimized electrolytic water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 523, p. 121–132, 2018.

70 SHREVE, R. Norris.; BRINK JR, Joseph A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

71 BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio**. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20\(2\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20(2).pdf).

72 CRUZ, Flávio Eduardo da. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergetica e custo de produção**. 164p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.