



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VALDESSANDRO FARIAS DANTAS

**ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Fe_x-Ni_{x-1} DE ALTA ÁREA E
AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM MEIO ALCALINO**

FORTALEZA

2024

VALDESSANDRO FARIAS DANTAS

ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE $\text{Fe}_x\text{-Ni}_{x-1}$ DE ALTA ÁREA E
AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM MEIO ALCALINO

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

FORTALEZA

2024

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)

- D216e Dantas, Valdessoro Farias.
Eletrodeposição de revestimentos de Fe-Ni-1 de alta área e avaliação de sua atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino / Valdessoro Farias Dantas. – 2024.
52 f.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. Hidrogênio. 2. Eletrocatalisadores. 3. Eletrodos porosos. 4. Ferro. 5. Níquel. I. Título.
CDD 540
-

VALDESSANDRO FARIAS DANTAS

ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE $\text{Fe}_x\text{-Ni}_{x-1}$ DE ALTA ÁREA E
AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO EM MEIO ALCALINO

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

Aprovada em: 13 / 12 / 2023 .

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Adriana Nunes Correia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força e sustento em toda a minha caminhada e me proporcionar chegar até aqui.

À Nossa Senhora, em especial sob o título ao qual é invocada na comunidade católica a qual faço parte, Santíssima Virgem da Medalha Milagrosa, por toda graça derramada em minha vida por meio de sua intercessão.

Aos meus pais, Sandra Iatyjaria de Farias, por todo amor dado desde o início de minha vida escolar e Valdeci Dantas da Silva, que apesar de não estar mais entre nós, certamente está muito orgulhoso intercedendo por mim em minha jornada.

À toda minha família, em especial meus tios, Sonara Pinto de Farias e Waldeir Dantas, e a minha avó, Sebastiana Pinheiro de Farias por todo o apoio e incentivo dado durante meu tempo de mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, por ter me aceitado como orientando e me ajudado com muita paciência durante este período.

Ao meu amigo, João Felipe da Silva Barros, por todo o companheirismo dado na jornada, especialmente pelas risadas e apoio nos dias em que os resultados desandavam.

Aos meus amigos David Matheus de Oliveira Rolim, Bianca Reis Borges e Yohana Camilly de Oliveira que, mesmo estando em caminhos separados, me ajudam desde a graduação e incentivam a seguir em frente.

Aos professores da Universidade Federal do Ceará, Profª. Dra, Adriana Nunes Correia, Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano, Prof. Dr. Antoninho Valentini e os de instituições federais externas, Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira, Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva e Prof. Dr. Luiz Ferreira da Silva Filho, pelo apoio durante meus experimentos e por todas as sugestões dadas para melhorias deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório e amigos, Raíssa Costa de Oliveira e Marcus Vinícius Fernandes Rodrigues, pela imensa ajuda e paciência no laboratório.

À Ronaldo Lopes, Janevane Silva, Mesaque França, Deomar Nogueira, Ronnie Semedo, Alexandre Rodrigues, Gilvane Sampaio, Ana Aline Alcanfor, Aline Lima, Andreza

Lopes, Bruna Félix, Ivonadja Rejane, Wesley Vidal e, em especial Natalia Gomes, por toda a ajuda e amizade durante a jornada.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos e Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais-UFSCar pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Aos Laboratórios de Soldagem e Laboratório de Processos Oxidativos Avançados pela ajuda na confecção dos eletrodos de aço e medidas de espectrometria de absorção atômica com chama, respectivamente.

A todos aqueles que não foram citados, mas contribuíram de alguma forma na elaboração deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Não te perturbes, nada te espante, quem com Deus anda, nada lhe falta. Basta Deus, só Deus.”

Santa Tereza D'Ávila

RESUMO

Este trabalho possui como objetivo a produção de eletrocatalisadores porosos de Fe, Ni e Fe-Ni para a produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água em meio alcalino. Todos os eletrocatalisadores foram preparados em meio ácido, sob agitação constante, temperatura de 60 °C e eletrodeposição galvanostática em meio aquoso na densidade de corrente de 5 mA cm⁻². Foram usados eletrólitos contendo Fe e Ni a diferentes proporções molares. Para as avaliações morfológicas e eletrocatalíticas foram usadas as seguintes técnicas, respectivamente: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC), voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear (VVL) e testes de estabilidade em operação contínua. Como resultados, todos os eletrocatalisadores obtidos apresentaram morfologia superficial porosa. Quanto aos testes eletrocatalíticos, todos eles apresentaram valores de área eletroquimicamente ativa (ECSA) compreendidos entre 1107 e 6245 cm², sendo os eletrodepósitos com maior teor de Fe aqueles com maior valor. Os parâmetros cinéticos sugerem que eletrodepósitos com maior teor de Fe são os de valores de sobrepotencial mais positivo e com cinética de transferência de carga mais favorável à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Por fim, os testes de estabilidade sugeriram uma boa aderência dos eletrodepósitos durante o tempo de operação de 40h e temperatura de 60 °C, com valores de potencial se mantendo estáveis entre -200 e -400 mV.

Palavras-chave: hidrogênio; eletrocatalisadores; eletrodos porosos; ferro; níquel.

ABSTRACT

This work aims to produce porous Fe, Ni and Fe-Ni electrocatalysts for the production of hydrogen from the electrolysis of water in an alkaline medium. All electrocatalysts were prepared in an acidic solution, under constant stirring, at a temperature of 333 K and galvanostatic electrodeposition in an aqueous solution at a current density of 5 mA cm^{-2} . Electrolytes containing Fe and Ni at different molar ratios were used. For morphological and electrocatalytic evaluations, the following techniques were used, respectively: scanning electron microscopy (SEM), flame atomic absorption spectrometry (FAAS), cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV) and stability tests in continuous operation. As a result, all electrocatalysts obtained presented porous surface morphology. As for the electrocatalytic tests, they all presented electrochemically active area (ECSA) values between 1107 and 6245 cm^2 , with the electrodeposits with the highest Fe content being those with the highest value. The kinetic parameters suggest that electrodeposits with higher Fe content have more positive overpotential values and charge transfer kinetics that are more favorable to the hydrogen release reaction (RDH). Finally, stability tests suggested good adhesion of the electrodeposits during an operating time of 40 hours and a temperature of 333 K, with potential values remaining stable between -200 and -400 mV.

Keywords: hydrogen; electrocatalysts; porous electrodes; iron; nickel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética mundial no ano de 2019	13
Figura 2 – Evolução anual da missão anual de CO ₂ no período de 1750 até 2020	14
Figura 3 – Classificação das cores dos processos de produção de hidrogênio de acordo com os critérios ambientais	15
Figura 4 – Esquema ilustrativo de um eletrolisador industrial	17
Figura 5 – Esquema ilustrando os mecanismos de Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel para eletrocatalise de RDH alcalina	18
Figura 6 – Esquema experimental usado na eletrodeposição das amostras de Fe, Ni e Fe _x Ni _{x-1}	27
Figura 7 – Imagens de MEV dos eletrodepósitos de (a) Fe, (b) Fe ₉₈ Ni ₂ , (c) Fe ₆₄ Ni ₃₆ , (d) Fe ₅₈ Ni ₄₂ , (e) Fe ₄₄ Ni ₅₆ e (f) Ni	32
Figura 8 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodepósito de Fe ₆₄ Ni ₃₆	33
Figura 9 – Perfis voltamétricos lineares (a) e curvas de Tafel (b) dos eletrodepósitos na temperatura de 25 °C em KOH 1,0 mol L ⁻¹ e 5 mV s ⁻¹	35
Figura 10 – Teste de estabilidade dos eletrodepósitos em operação contínua por 40h à 50 mA cm ⁻² e 60 °C	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das soluções eletrolíticas (SE) usadas para a obtenção dos eletrodepósitos de Fe, Ni e Fe_xNi_{1-x}	26
Tabela 2 – Composição química dos revestimentos obtidos a partir dos eletrólitos contendo diferentes proporções de Fe e Ni	31
Tabela 3 – Valores de área eletroquimicamente ativa obtidos para as superfícies do aço carbono e dos eletrodepósitos de Fe e Ni	34
Tabela 4 – Valores de área eletroquimicamente ativa obtidos para as superfícies de eletrodepósitos contendo Fe e/ou Ni obtidas por outros autores	34
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para os eletrodepósitos obtidos em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ nas temperaturas de 25, 40, 55, 70 e 85 °C para a RDH alcalina .	35
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para os eletrodepósitos obtidos por outros autores na temperatura de 25 °C para a RDH alcalina	37

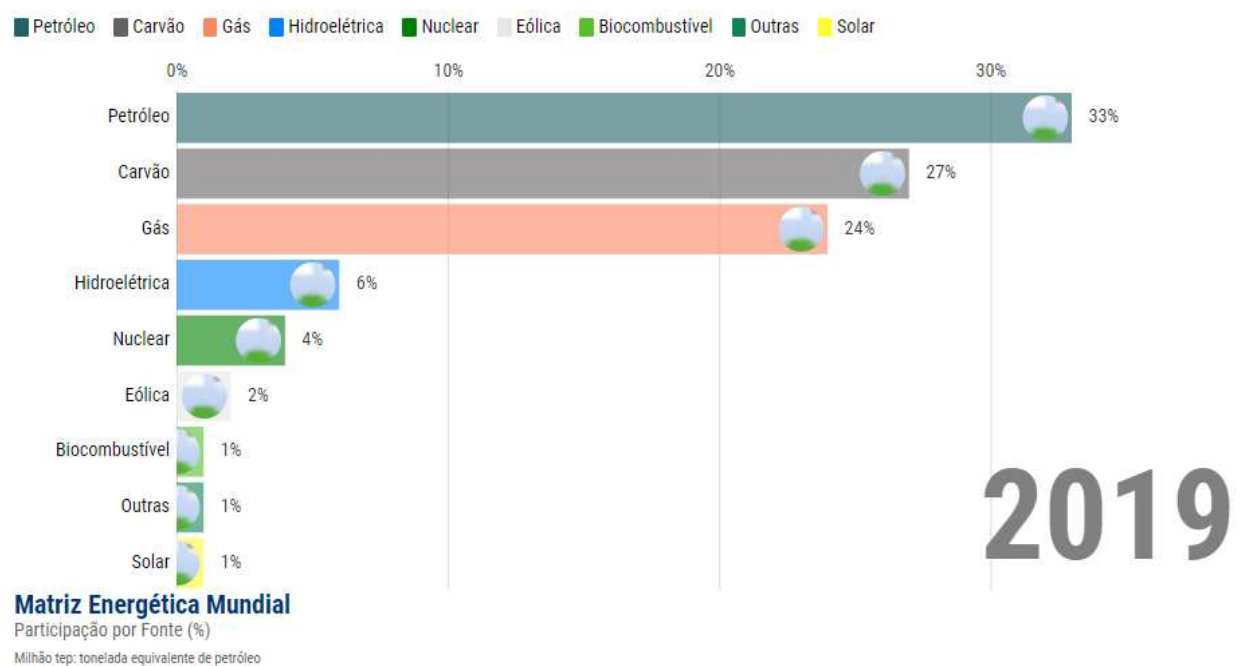
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Hidrogênio como fonte de energia	15
<i>1.1.1</i>	<i>Produção industrial de hidrogênio</i>	16
1.2	Atividade eletrocatalítica	18
<i>1.2.1</i>	<i>Reação de Desprendimento de Hidrogênio</i>	18
<i>1.2.2</i>	<i>Área Eletroquimicamente Ativa</i>	19
<i>1.2.3</i>	<i>Sobrepotencial</i>	20
<i>1.2.4</i>	<i>Inclinação de Tafel e Densidade de Corrente de Troca</i>	20
1.3	Estado da arte	21
<i>1.3.1</i>	<i>Níquel</i>	21
<i>1.3.2</i>	<i>Fe e materiais de Fe-Ni</i>	23
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo geral	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1	Preparação dos eletrólitos	26
3.2	Processo de eletrodeposição	26
3.3	Caracterização da composição química e superfície dos eletrodepósitos	27
3.4	Caracterização da atividade eletrocatalítica dos eletrodepósitos	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Caracterização da composição química dos eletrodepósitos	31
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.3	Área Eletroquímica Ativa	33
4.4	Voltametria de Varredura Linear	35
4.5	Testes de Operação Contínua	39
5	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS	43
	ANEXO A – MATERIAL SUPLEMENTAR	50

1. INTRODUÇÃO

A população mundial cresce substancialmente desde 1760, segunda metade do século XVIII, época da ocorrência da Revolução Industrial no continente europeu. A Revolução Industrial propiciou, e propicia até hoje, o desenvolvimento de novas tecnologias que melhoram a qualidade de vida das pessoas, sendo este um dos fatores para o aumento populacional (KUMAR, 2022). Segundo o site estatístico Wordometer (2023), atualmente, há cerca de 8 bilhões de habitantes no mundo e, conseqüentemente, o mantimento dessa população requer demandas energéticas suficientes que venham a suprir todas as nossas necessidades básicas. Até os dias hoje, essa demanda é bastante dependente de fontes não renováveis de energia, especialmente aquelas advindas de combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão mineral. A Figura 1 apresenta a matriz energética mundial no ano de 2019.

Figura 1 – Matriz energética mundial no ano de 2019

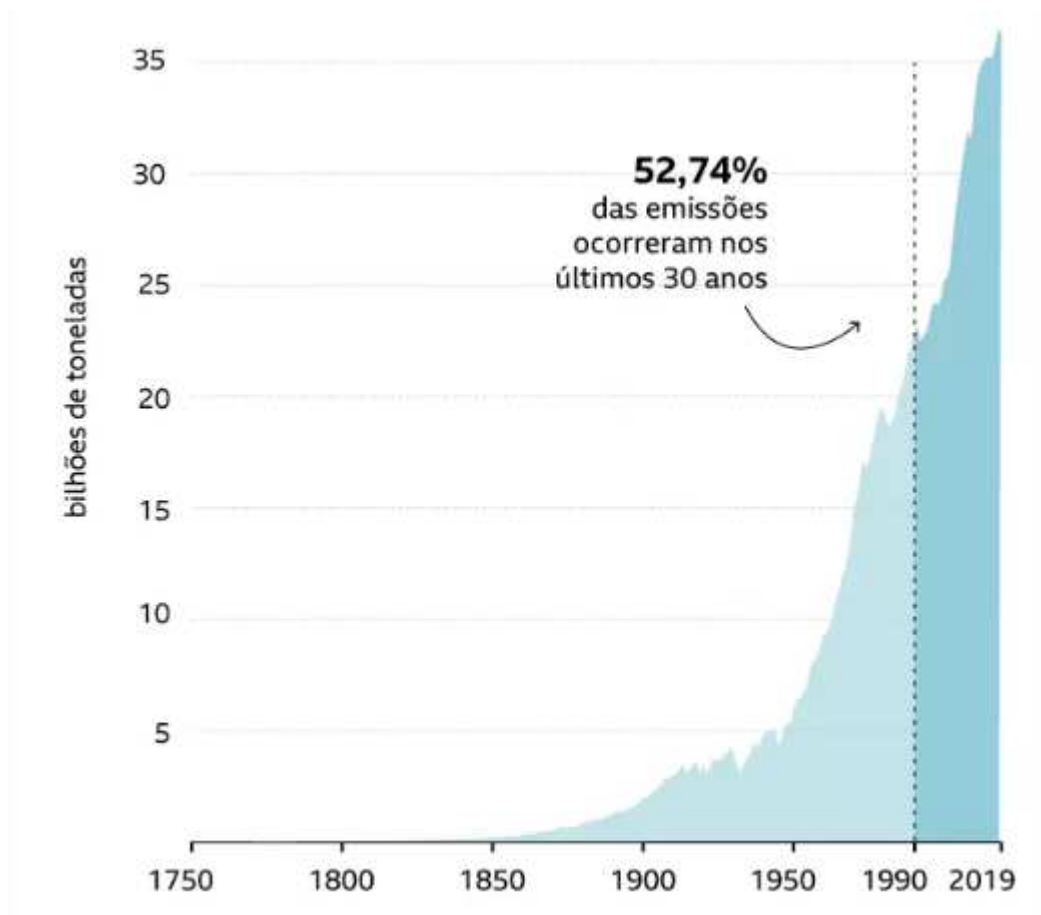


Fonte: Fundação Getúlio Vargas (2020, com adaptações).

A Figura 1 mostra que as fontes de energia predominantemente usadas no mundo até 2019 eram provenientes de combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural), sendo o uso de outras fontes de energia, incluindo as renováveis, bem inferior. Dados monitorados pelo Wordometer (2023), mostram que, até setembro de 2022, o uso de fontes de energia não renováveis ainda é superior ao de energias renováveis em torno de 85%. Essa dependência gera inconvenientes que se tornam temporalmente preocupantes. Por exemplo, a empresa MET Group (2021) previu que, a partir 2015, o petróleo e o gás natural estarão esgotados em cerca de 50 anos. Já para o carvão mineral, a estimativa do MET Group é que este minério esteja

esgotado em 100 anos. Além da escassez desses meios de produção energética, há outro problema grave: a geração de resíduos tóxicos provenientes de seu uso, sendo o principal deles o dióxido de carbono (CO₂). A Figura 2 mostra a evolução da emissão de CO₂ na atmosfera ao longo no período de 1750 até 2020.

Figura 2 – Evolução anual da emissão anual de CO₂ no período de 1750 até 2020































Fonte: Global Carbon Project (2019, com adaptações).




Os dados mostrados na Figura 2 revelam que a emissão de CO₂ ao longo dos anos foi crescendo exponencialmente, chegando a emissões com cerca de 35 bilhões de toneladas em 2019. A principal consequência desse fato é a ocorrência de mudanças climáticas bruscas no planeta, gerando problemas como aquecimento dos oceanos, impactos na fauna e flora marítima e chuva ácida. A fim de contornar esses impactos, se faz necessária uma urgente redução desse poluente na atmosfera (RITCHIE *et al.*, 2020). Para resolver os apontamentos supracitados, busca-se meios alternativos de geração de energia e, nesse contexto, surgem as fontes de energias renováveis, tais quais a hidrelétrica, a solar, a eólica, os biocombustíveis e o hidrogênio.

1.1 Hidrogênio como fonte de energia

Sendo o elemento mais abundante do universo, o hidrogênio (H_2) é uma molécula extremamente versátil. Suas aplicações se estendem desde a indústria petroquímica, na produção de combustíveis, até a agropecuária, na produção de fertilizantes; além disso, está em alta como um processo de geração de energia limpa. Devido a isso, a produção de hidrogênio se tornou interessante a muitos grupos governamentais e empresas, com o intuito de diminuir a emissão de CO_2 em seus processos (VON ZUBEN *et al.*, 2022). Além disso, a forma de obtenção do gás é bastante variada e, devido aos avanços tecnológicos constantes, se tornou uma aposta certa da comunidade científica a desempenhar um papel importante na transição energética iniciada no século 21. Essa diferença entre os meios de produção de H_2 foi o que proporcionou a criação do termo: “cores do hidrogênio” (KOVAC *et al.*, 2021). A Figura 3 mostra uma visão geral dos processos de fabricação de hidrogênio.

Figura 3 – Classificação das cores dos processos de produção de hidrogênio de acordo com os critérios ambientais

Código de Cores	Processo	Emissão de CO_2	Impacto Ambiental	Nível de Limpeza do H_2
Combustíveis Fósseis	 Carvão – H_2 ; Gaseificação; Gás de Síntese; $T = 700$ °C; Emissão direta de CO_2 .			
	 Gás Natural (CH_4) – H_2 ; Reforma a vapor; Processo comum, em sua maioria.			
	 Gás Natural (CH_4) – H_2 ; Reforma a vapor com captura e armazenamento de CO_2 .			
	 Gás Natural (CH_4) – H_2 ; Pirólise do metano com produção de carbono sólido.			
Eletrólise	 Produção de H_2 a partir da eletrólise da água usando como fonte energia nuclear.			
	 Produção de H_2 a partir da eletrólise da água combinando energias (renováveis e não renováveis).			
	 Produção de H_2 a partir da eletrólise da água usando como fonte energias renováveis.			

 Baixo
  Médio
  Alto

Fonte: VON ZUBEN (2022, p.825, com adaptações).

Dentre os destaques, pode-se citar o hidrogênio marrom, cinza, azul, verde e turquesa. O hidrogênio marrom (ou preto), cinza, azul e turquesa são advindos de combustíveis fósseis, sendo o primeiro gerado a partir de carvão mineral e possui uma emissão considerável de CO_2 (MARCHANT, 2021). O hidrogênio cinza é menos poluente que o marrom, pois é obtido a partir da reforma do metano gasoso e é um dos processos mais frequentemente aplicados na

produção de H₂. Esse processo é “convertido” em hidrogênio azul ao ser associado a tecnologia de captura de gás carbono, tornando-o mais limpo. Apesar disso, sua produção ainda gera impactos consideráveis ao ambiente através da produção de gás metano. Já o hidrogênio turquesa, produzido a partir da pirólise do metano, gera como resíduo negro de fumo, uma forma de carbono sólido. Esse processo não é considerado limpo por gerar resíduos poluentes ao ser reutilizado usado na indústria como matéria-prima de alguns processos (HERMESMANN; MÜLLER, 2022). A cor rosa representa o hidrogênio produzido a partir de energia nuclear, que apesar de não emitir gás CO₂ em sua produção, gera resíduos altamente tóxicos ao meio ambiente. A cor amarela representa o hidrogênio produzido a partir da combinação de energias renováveis e não renováveis. Alguns autores usam essa cor para representar o H₂ produzido exclusivamente por energia solar. Por fim, há a cor associada à energia limpa, que é a verde. O hidrogênio verde, é sintetizado sem geração de CO₂. Industrialmente, o hidrogênio verde pode ser produzido por eletrólise da água utilizando as fontes energéticas eólica e solar (VON ZUBEN *et al.*, 2022) para gerar energia elétrica para as células eletroquímicas industriais (eletrolisadores), assim, promovendo a eletrólise da água e, conseqüentemente, a produção do H₂ e O₂ no cátodo e de ânodo, respectivamente.

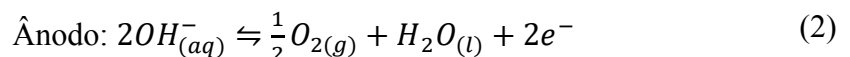
1.1.1 Produção industrial de hidrogênio

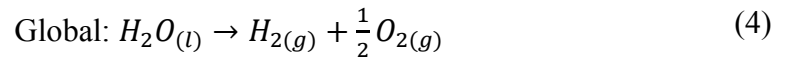
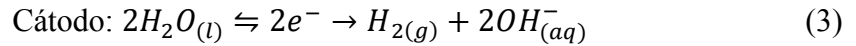
A produção de hidrogênio como energia limpa depende exclusivamente da reação da eletrólise da água, mostrada na Equação 1, conforme apresentado por Hersmemann e Müller (2022).



A eletrólise é um processo eletroquímico não espontâneo, por isso a necessidade de uma fonte externa de energia elétrica para fornecer uma diferença de potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo, fornecendo, conseqüentemente, corrente elétrica à célula eletroquímica. Na indústria, os processos de eletrólise realizados são o de membrana de polímero umidificado (PEMEL), óxido sólido de alta temperatura (SOEL) e eletrólito alcalino (AEL), sendo o último, foco deste trabalho.

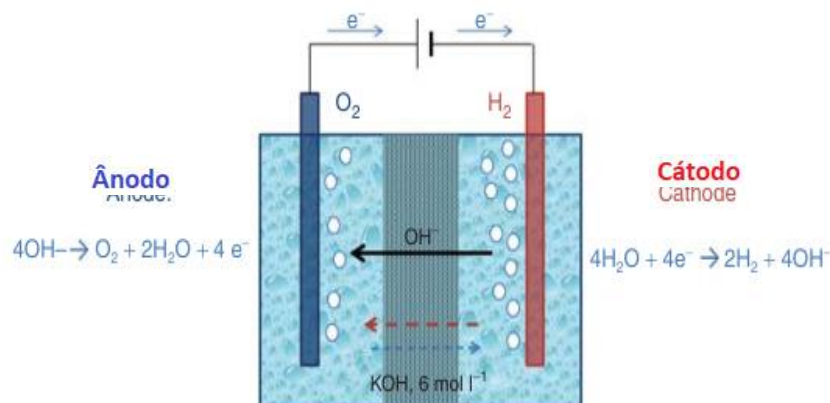
A eletrólise alcalina da água tem como base as semirreações apresentadas nas Equações 2, 3 e 4.





Esta via de produção ocorre a partir da eletrólise da água em meio alcalino (KOH 25-35% em massa), densidade de corrente próxima a 200 mA cm⁻² e operam em faixas de temperatura entre 70-90 °C (GODULA-JOPEK, 2015). A Figura 4 mostra um desenho ilustrativo que representa um eletrolisador alcalino.

Figura 4 – Esquema ilustrativo de um eletrolisador industrial



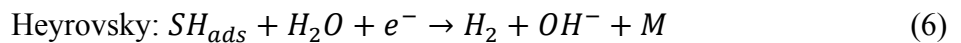
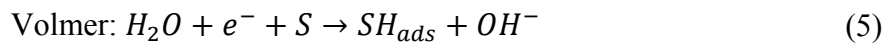
Fonte: GODULA-JOPEK (2015, p.132, com adaptações)

Como ilustrado pela Figura 4, os eletrolisadores são constituídos por dois eletrodos, que agirão como ânodo e cátodo da célula cujo contato elétrico é realizado com sua ligação na fonte através de fios e o contato iônico pela solução de KOH. Além disso, é comum o uso de membranas separadoras para deslocamento dos íons de forma seletiva. Na região anódica ocorre produção de oxigênio, enquanto na catódica ocorre o desprendimento de hidrogênio. O principal problema de um eletrolisador é a demanda energética que ele necessita para produzir quantidades relevantes de hidrogênio, por isso, são comuns estudos para o desenvolvimento de materiais que consigam reduzir a quantidade de energia necessária para a produção de H₂. Esses materiais são conhecidos como eletrocatalisadores.

1.2 Atividade eletrocatalítica

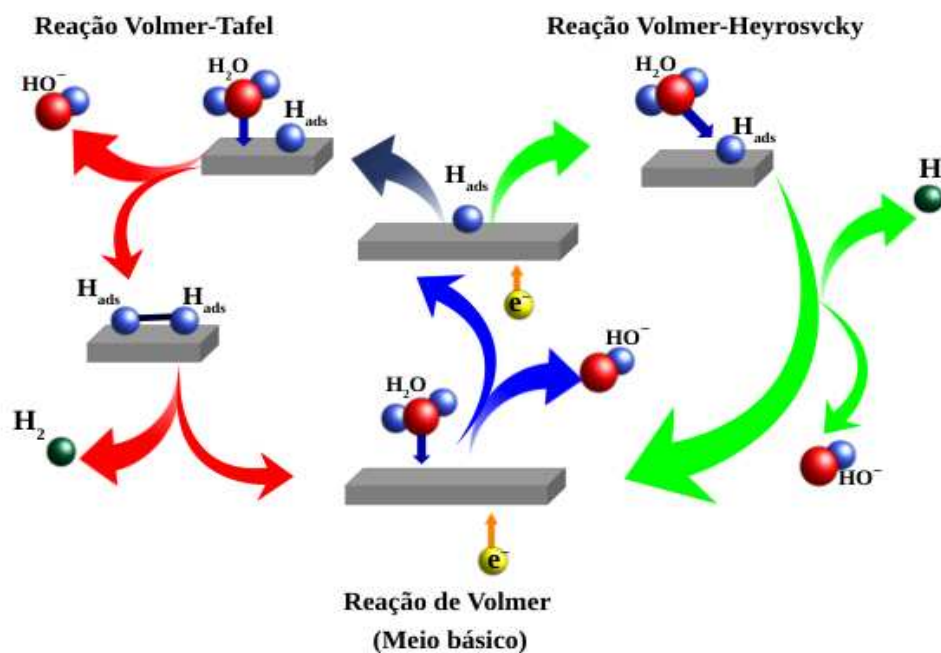
1.2.1 Reação de Desprendimento de Hidrogênio – RDH

É denominada reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), a reação catódica que ocorre na produção de hidrogênio via eletrólise da água. Tratando-se de eletrólitos alcalinos, essa reação foi apresentada na Equação 3. As etapas envolvidas no processo de formação da molécula de H_2 em meio alcalino são descritas pelas Equações 5 a 7 (LETCHER *et al.*, 2022).



As etapas envolvem processos de adsorção e dessorção e S representa o sítio ativo em que esses processos ocorrem. A etapa inicial, chamada de etapa de Volmer, envolve a adsorção do átomo de hidrogênio proveniente da quebra da molécula de água sobre a superfície do eletrocatalisador. O hidrogênio adsorvido se combina com outro átomo de hidrogênio dissociado eletroquimicamente (etapa de Heyrovsky) ou dissociado quimicamente (etapa de Tafel) da molécula de água (LETCHER *et al.*, 2022). A Figura 5 mostra uma ilustração desse processo (OLIVEIRA, 2021).

Figura 5 – Esquema ilustrando os mecanismos de Volmer-Heyrovsky e Volmer-Tafel para eletrocatalise de RDH alcalina



1.2.2 Área Eletroquimicamente Ativa

A atividade eletrocatalítica de um material normalmente é relatada em termos de densidade de corrente, ou seja, corrente normalizada por um valor de área. Comumente, muitos trabalhos realizam essa normalização pela área geométrica da superfície eletrodepositada ou substrato. Todavia, esse método negligencia fatores como morfologia, tamanho das partículas e porosidade dos materiais eletrodepositados. Dessa forma, se torna mais adequado o uso da área eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *electrochemical surface area*) (MORALES; RISCH, 2021).

Duran *et al.* (2021) estabelecem a área eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *electrochemical surface area*) como um dos principais parâmetros determinantes da atividade eletrocatalítica de um eletrocatalisador, uma vez que este permite comparar diferentes catalisadores com distintas propriedades estruturais a partir de um processo eletroquímico, o que permite obter uma conexão entre os sítios ativos do material e sua atividade catalítica. No caso de materiais metálicos, o valor da ECSA pode ser determinado a partir da carga coulombiana medida durante as reações de adsorção/dessorção (como a RDH) que ocorrem na superfície do material. Matematicamente, a ECSA pode ser expressa conforme a Equação 8 (MORALES; RISCH, 2021).

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (8)$$

Em que C_{dl} é a capacitância da dupla camada e C_s é a capacitância específica do material. O valor de C_s normalmente é desconhecido, uma vez que ele varia de acordo com o material estudado. Dessa forma, se tornou comum a adoção de um único valor de C_s para a obtenção da ECSA, independentemente do material. Devido à imprecisão do valor de C_s é importante que a C_{dl} seja determinada de forma precisa, uma vez que seu monitoramento permite observar as mudanças relativas na ECSA. A determinação desse valor é apresentada no item 3.4 deste trabalho.

1.2.3 Sobrepotencial

Segundo Østergaard *et al.* (2022), o sobrepotencial (η) pode ser usado como uma medida da atividade eletrocatalítica de um material, pois o mesmo se relaciona linearmente com a velocidade da reação catalítica. Sua definição é dada como a diferença entre o potencial padrão da reação (E^0), $-0,926$ V à 25 °C para a RDH (NICKELL *et al.*, 2006), e seu potencial de operação (E) quando submetido um valor de corrente e que está explicitada na Equação 9.

$$\eta = E - E^0 \quad (9)$$

A determinação de η normalmente ocorre pelo uso de uma voltametria de varredura linear com velocidade de varredura lenta, a fim de minimizar quaisquer impactos devido carregamento da dupla camada. A atividade do eletrocatalisador na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) é normalmente indicada pelo valor de sobrepotencial necessário para atingir 10 mA cm^{-2} . Esse valor corresponde a densidade de corrente de trabalho de um dispositivo de conversão de energia solar em combustível com eficiência entre 10 e 16%, o que representa o intervalo de conversão máxima desse tipo de dispositivo (WALTER *et al.*, 2010; MCCRORY *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2018, AMPELLI *et al.*, 2023)).

1.2.4 Inclinação de Tafel e Densidade de Corrente de Troca

É possível ajustar a parte linear das curvas de polarização usadas para a determinação do sobrepotencial a partir da relação entre o sobrepotencial e o logaritmo do valor absoluto da densidade de corrente. A curva resultante dessa relação gera uma equação linear denominada de equação de Tafel (BOCKRIS; KHAN, 1993; BARD; FAULKNER, 2001) e, a partir dela, é possível encontrar outros parâmetros importantes para determinar o potencial eletrocatalítico de um eletrodepósito.

O coeficiente angular da equação resultante é denominado inclinação ou declive de Tafel (b) e é uma propriedade inerente ao material analisado. Seu valor é usado para descrever o mecanismo de reação e determinar a etapa determinante da velocidade de reação da RDH. Os valores de b correspondentes às etapas de Volmer, Heyrovsky e Tafel são, respectivamente, 120, 40 e 30 mV dec^{-1} (WANG, 2017; BAO *et al.*, 2021).

Já a partir do coeficiente linear da equação resultante é possível determinar a densidade de corrente de troca (j_0) que, por sua vez, corresponde à densidade de corrente nas condições de equilíbrio do processo eletroquímico ($i_{\text{anódico}} = i_{\text{catódico}}$) (BOCKRIS; KHAN, 1993; BARD;

FAULKNER, 2001). Esse valor é um indicativo da cinética da reação e, quanto maior seu valor, maior o desempenho da superfície como eletrocatalisador (BARBIR, 2013).

1.3 Estado da arte

1.3.1 Níquel

As técnicas envolvendo eletrodeposição de níquel têm sido documentadas em muitas publicações no período de 1900, com destaque ao ano 1915, visto que, neste ano, o professor Oliver P. Watts da Universidade de Wisconsin combinou NiSO_4 , NiCl_2 e H_3BO_3 e esta, até hoje, é uma formulação em meio aquoso altamente utilizada e possui forte impacto no desenvolvimento da tecnologia moderna de eletrodeposição de níquel, visto que essa combinação pode ser operada em valores de pH entre 2 e 5 e faixas de temperatura levemente moderadas (20-80 °C) (DIBARI, 2002).

Gómez *et al.* (1995), baseando-se em Watts, usaram uma formulação contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol L^{-1} e ácido clorídrico, para manter o pH em 3, como eletrólito para eletrodepositar níquel em diferentes superfícies metálicas, níquel, platina e ferro, à temperatura de 20 °C, como forma de verificar a influência desses substratos no processo de eletrodeposição. Em todos os casos, os eletrodepósitos se mostraram com boa aderência, se comportando de forma semelhante à vista em superfícies como carbono vítreo. Além disso, também foi observado inibição do processo de desprendimento de hidrogênio na superfície do metal depositado, além de diferenças morfológicas do níquel nos diferentes substratos.

Zhao *et al.* (2021) depositaram PtNi na presença de um solvente orgânico, dimetilformamida (DMF) em eletrólito aquoso contendo $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol L^{-1} , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,67 mmol L^{-1} e LiClO_4 0,05 mol L^{-1} sob superfície de carbono durante o tempo de 5 min, potencial de -1,73 V e temperatura ambiente. Em seus resultados, os autores concluíram que a DMF teve papel importante na aglomeração de partículas que dificultava a eletrodeposição da liga Pt-Ni, mostrando que o solvente possui a capacidade de dispersar componentes indesejados na eletrodeposição desses metais. Jiang *et al.* (2016) usaram a formulação do banho de Watts ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240 g L^{-1} , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g L^{-1} , H_3BO_3 40 g L^{-1}) com algumas modificações, usando em seu meio, partículas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30 g L^{-1} , e surfactantes como dodecil sulfato de sódio (SDS, 100 mg L^{-1}) e brometo de hexadecil piridínio (HPB, 300-1500 mg L^{-1}) a fim de eletrodepositar Ni- Al_2O_3 em superfícies de cobre. Os experimentos foram realizados à 45 °C, pH entre 3 e 4, agitação magnética de 300 rpm e densidade de corrente entre 0,2 e 10,2 A dm^{-2} . Como resultados, os autores concluíram que a presença dos surfactantes

melhorou a molhabilidade do banho, levando a formação de um revestimento mais uniforme, entretanto, a presença de HPB deteriorou a qualidade do revestimento devido a competição entre os íons HPB adsorvidos e íons Ni carregados positivamente durante o processo de eletrodeposição. Em seus trabalhos, Zhao *et al.* (2021) e Jiang *et al.* (2016) conseguiram mostrar a influência dos solventes e surfactantes em banhos contendo níquel, uma vez que podem atuar, respectivamente, na dispersão de partículas inconvenientes ao processo e conseguem deixar o eletrodepósito mais uniforme e aderente.

Vij *et al.* (2017) realizaram um estudo bibliográfico onde mostraram que eletrodepósitos de níquel, suas ligas e seus óxidos possuem fortes propriedades eletrocatalíticas para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), uma vez que possuem a capacidade de aumentar a área de superfície eletroquimicamente ativa em reação à Pt, material mais frequentemente usado em processos de produção de hidrogênio, quando incorporados a ligas binárias ou ternárias. Além disso, em conjunto com metais como ferro e molibdênio, possui importante papel na redução do sobrepotencial dessa reação. Elias *et al.* (2015) estudaram a atividade eletrocatalítica de ligas de Ni-W eletrodepositadas em cobre a partir de uma formulação em meio aquoso contendo $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 22,4 g L⁻¹, H_3BO_3 20 g L⁻¹, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 46,07 g L⁻¹, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 g L⁻¹ e NH_4Cl 35,15 g L⁻¹ em conjunto com glicerol (20 mL) como agentes complexantes. Os autores realizaram a eletrodeposição do material em modo galvanostático (1,0-4,0 A dm⁻²), pH de valor 8,5 e temperatura de 30 °C. Além de obterem êxito na produção do material, eles verificaram uma boa atividade eletrocatalítica da liga, reduzindo os valores de sobrepotencial à medida que a densidade de corrente usada na eletrodeposição aumentava e obtendo volumes de H₂ entre 11 e 15 cm³ à -300 mA cm⁻² em operação contínua durante o tempo de 3 min. Durante esse tempo de operação, todos os eletrodepósitos operaram com valores de potencial praticamente constantes em torno de -1,6 V. Já Yang (2022) em seu trabalho, produziu materiais de Ni-Co e Ni-Co-WC porosos a partir de um eletrólito aquoso contendo H_3BO_3 0.52 mol L⁻¹, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol L⁻¹, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.46 mol L⁻¹, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.08 mol L⁻¹, WC 30 g L⁻¹ e um agente umectante 0.1 g L⁻¹. Ele realizou a eletrodeposição sob eletrodos de Co_{69,9}Ni_{30,1} (% m/m) em modo galvanostático (4 A dm²), temperatura de 40°C e pH igual à 2,5. Além de êxito na produção dos eletrodepósitos porosos, o autor mostrou que seus materiais possuem a capacidade de reduzir os valores de sobrepotencial para a RDH, bem como aumentar os valores de densidade de corrente de troca da reação quando comparado a outros materiais. Por fim, mostrou que o aumento da temperatura, bem como a presença de poros, influencia na atividade eletrocatalítica ao aumentar

o valor da densidade de corrente de troca. Esses estudos, mostram, que, o níquel em conjunto de outros materiais potencialmente eletrocatalíticos para a RDH consegue melhorias significativas na atividade eletrocatalítica desse tipo de reação.

1.3.2 Fe e materiais de Fe-Ni

Assim como o níquel, o ferro é relatado ter boas propriedades eletrocatalíticas e Vij *et al.* (2017) em seus estudos, incluíram o Fe dentre os materiais com fortes propriedades eletrocatalíticas, como a redução do valor de sobrepotencial, para a RDH, quando em conjunto de outros metais. A eletrodeposição de ferro em meio aquoso ocorre frequentemente em pH ácido e, em seus estudos, Robotin *et al.* (2013) eletrodepositaram Ni-Fe à temperatura de 60 °C sobre superfícies de cobre em formulação aquosa contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em diferentes proporções mássicas a fim de estudar a influência do pH, ajustado com auxílio de H_2SO_4 nos valores de 2, 3 e 4, e densidade de corrente nos valores 2, 4, 6, 8 e 10 A dm^{-2} , na recuperação de níquel em águas residuárias. Como conclusões, os autores observaram que a eletrodeposição da liga de Ni-Fe foi fortemente influenciada pela presença do ferro juntamente com o controle otimizado dos parâmetros experimentais por eles estudados. Além disso, houve diferentes morfologias superficiais da liga em comparação com o níquel, o que mostrou influência do Fe na mudança de morfologia do eletrodepósito de Ni-Fe.

Soares *et al.* (2018) estudaram a eletrodeposição de níquel em conjunto de ferro e fósforo a partir de uma formulação em meio aquoso contendo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mol dm^{-3} , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol cm^{-3} , H_3PO_4 0,1 mol dm^{-3} , Na_2SO_4 0,7 mol dm^{-3} , H_3BO_3 0,5 mol dm^{-3} , DMF 0,3 mol dm^{-3} , SDS $0,1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} e ácido sulfúrico, a fim de manter o $\text{pH} < 2$. Todo o processo foi realizado em modo galvanostático, nas densidades de corrente de -80 e -60 mA cm^{-2} , e temperatura de 55 °C. Além de produzir depósitos aderentes, essa formulação produziu materiais com potencial aplicabilidade na inibição de corrosão devido caráter nobre dos potenciais de corrosão e, morfologia superficial, no geral, uniforme, entretanto, foram observadas algumas deformações nessas superfícies, como a presença de trincas e nódulos. A menor quantidade de defeitos superficiais pôde ser observada nos eletrodepósitos de Ni-Fe-P. Além disso, os autores observaram que a presença de fósforo diminuiu a eficiência de eletrodeposição da liga.

Ghorbani *et al.* (2002) estudaram a eletrodeposição de materiais de Fe-Ni sobre superfície de cobre em eletrólitos aquosos contendo NH_4Cl 0,9 mol L^{-1} , KBr 0,15 mol L^{-1} , H_3BO_3 0,48 mol L^{-1} , HCOOH (35 mL), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ variando suas proporções

molares, na presença de agentes complexantes: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido glicólico $0,67 \text{ mol L}^{-1}$. As demais condições experimentais foram: densidades de corrente entre 5 e 20 A dm^{-2} , pH mantido em 3 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores verificaram que a presença dos agentes complexantes aproxima o teor eletrodepositado do Fe de sua proporção molar no eletrólito, aumentando sua eficiência de eletrodeposição quando em conjunto com o Ni. Além disso, viram que o aumento da densidade de corrente aumentava o teor de níquel na liga eletrodepositada. Quanto à morfologia, os eletrodepósitos apresentaram em sua superfície nódulos e trincas.

Bakovic *et al.* (2021) estudaram os efeitos eletrocatalíticos para a RDH de ligas de Fe-Ni em diferentes composições elaboradas a partir de eletrólito aquoso contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em concentração total de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 70% de ácido nítrico e temperatura ambiente. Os experimentos se realizaram em potenciais de $-1,5 \text{ V}$ por 30 s em substratos de silicone. Os autores observaram diferenças nas morfologias superficiais dos eletrodepósitos produzidos, sendo as de superfícies mais uniformes, aquelas com maior teor de Ni, já as de maior teor de Fe apresentaram superfícies com nódulos. Além disso, os autores verificaram que ocorre um aumento na área eletroquimicamente ativa dos eletrodepósitos de Ni devido a presença de Fe, influenciando na atividade eletrocatalítica da liga de Ni-Fe para a RDH.

Por fim, Lee *et al.* (2024) estudaram a atividade eletrocatalítica de eletrodepósitos porosos de Ni-Fe-Cr produzidos a partir de eletrólito aquoso contendo $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $13,14 \text{ g L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $5,56 \text{ g L}^{-1}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $40\text{-}200 \text{ g L}^{-1}$, H_3BO_3 $24,73 \text{ g L}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 15 g L^{-1} , NH_4Cl $0\text{-}160,5 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 200 g L^{-1} sobre malha de níquel à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de corrente de 8 A cm^{-2} . Em seus resultados, os autores obtiveram eletrodepósitos com superfícies porosas cuja formação foi atribuída, principalmente, à evolução de gás hidrogênio no processo de eletrodeposição. Além disso, os eletrocatalisadores exibiram ótima atividade eletrocatalítica para RDH, conseguindo reduzir os valores de sobrepotencial para a reação e apresentando boa estabilidade operando no tempo de 36h .

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de eletrodepósitos porosos de Fe, Ni e Fe-Ni em diferentes proporções molares e eletrodeposição galvanostática, sobre superfícies de aço carbono, usando eletrólito aquoso a 60 °C, densidade de corrente de 5 mA cm⁻² e agitação magnética por 45 min, com o intuito de analisar suas composições, morfologia e atividade eletrocatalítica frente à reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino de KOH 1,0 mol L⁻¹.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo esperado, os seguintes objetivos específicos foram elaborados:

1. Estudar as eletrodeposições de Fe-Ni, obtidas em diferentes variações de concentração molar em meio aquoso, bem como comparar com as eletrodeposições de Fe e Ni obtidas sob as mesmas condições de temperatura, densidade de corrente, agitação e tempo e determinar qual proporção possui melhor atividade eletrocatalítica;
2. Caracterizar morfologicamente os eletrodepósitos a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinar a sua composição através de espectrometria de absorção atômica com chama (EAAC);
3. Determinar a atividade eletrocatalítica de todos os revestimentos frente à reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino usando as técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VVL) e verificar sua estabilidade à temperatura 60°C e densidade de corrente de 50 mA cm⁻² por 40h.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos eletrólitos

Os eletrodepósitos de Fe, Ni e Fe_xNi_{1-x} foram produzidos em eletrólito aquoso. As composições químicas das soluções utilizadas para obtenção destes eletrodepósitos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das soluções eletrolíticas (SE) usadas para a obtenção dos eletrodepósitos de Fe, Ni e Fe_xNi_{1-x}

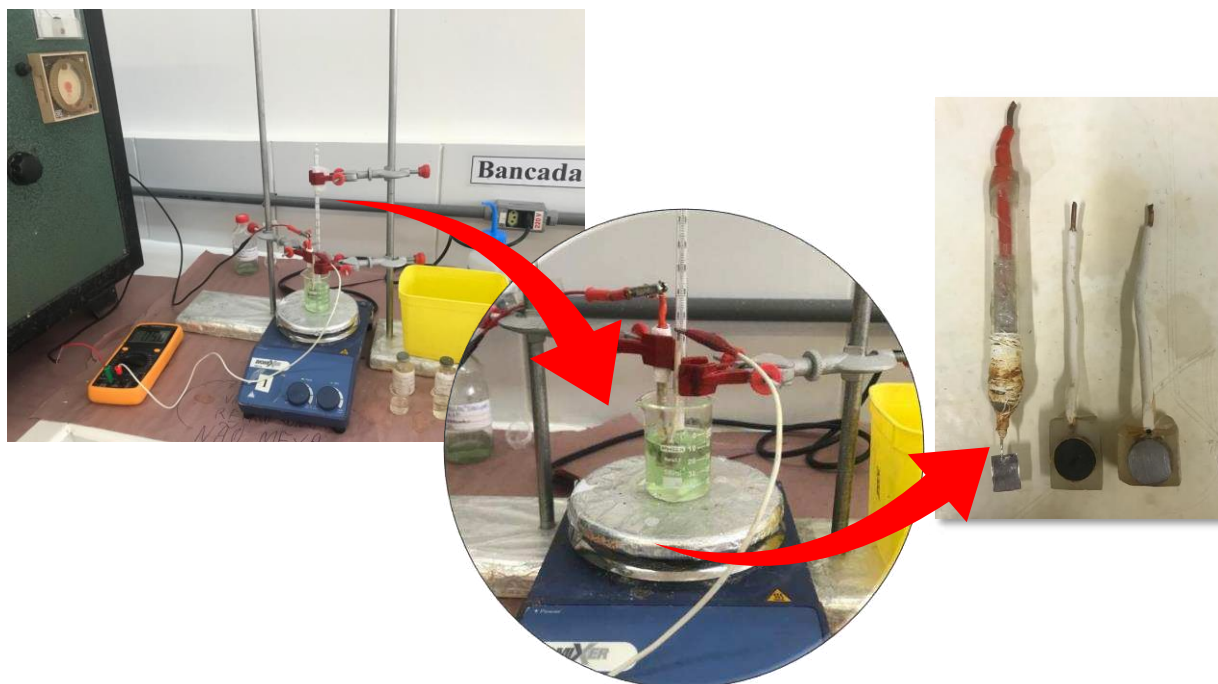
Componentes Fixos	Concentração / mol L ⁻¹					
	Na ₂ SO ₄	0,7				
H ₃ BO ₃	0,5					
Dimetilformamida (DMF)	0,3					
Dodecilssulfato de Sódio (SDS)	1 x 10 ⁻⁴					
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	1,0					
Componentes Variáveis	SE 1	SE 2	SE 3	SE 4	SE 5	SE 6
FeSO ₄ .6H ₂ O	0,30	0,27	0,21	0,15	0,09	0
NiSO ₄ .6H ₂ O	0	0,03	0,09	0,15	0,21	0,30

Fonte: (SOARES *et al.*, 2018 com adaptações).

3.2 Processo de eletrodeposição

Todos os eletrodepósitos foram obtidos sobre um eletrodo de aço carbono SAE 1020, devidamente embutido em resina cristal e com uma área geométrica circular exposta de aproximadamente 1 cm². Previamente à eletrodeposição, o substrato foi lixado com lixas de mesh 100, seguido de desengraxe da superfície com NaOH 10% (m/v), lavagem com água destilada, ativação da superfície em HCl 10% (v/v) e, finalmente, lavagem com água destilada. Todos os eletrodepósitos foram obtidos sobre controle galvanostático usando uma fonte de tensão da ELMACTRON. Em todas as eletrodeposições foi usada uma célula eletroquímica de dois eletrodos tendo como cátodo, o eletrodo de aço SAE 1020, e o ânodo, uma folha de platina com área de aproximadamente 1,5 cm². Para o processo de eletrodeposição foram estabelecidas as seguintes condições operacionais: temperatura de 60 °C, agitação constante auxiliada por barra magnética, tempo de 45 min e densidade de corrente de 5 mA cm⁻². A Figura 6 mostra imagens do sistema usado no processo de eletrodeposição.

Figura 6 – Esquema experimental usado na eletrodeposição das amostras de Fe, Ni e Fe_xNi_{x-1}



Fonte: Autoria própria.

3.3 Caracterização da composição química e superfície dos eletrodepósitos

A composição dos revestimentos foi determinada, em triplicata, com o uso de um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA, SpectraAA 220 FS). Todos os eletrodepósitos foram dissolvidos em HNO_3 10% (v/v) antes de serem submetidos ao equipamento para a análise.

Para a caracterização da morfologia superficial dos revestimentos obtidos foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da FEG-SEM, modelo FEI-Quanta 450, pertencente à Central Analítica da Universidade Federal do Ceará da Central. As imagens foram obtidas na ampliação de 500x.

3.4 Caracterização da atividade eletrocatalítica dos eletrodepósitos

Para os testes eletrocatalíticos dos eletrodepósitos, frente à RDH, foram usadas as técnicas de voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear (VVL) e operação contínua em meio alcalino. Os testes de VC e VVL foram conduzidos em potenciostatos/galvanostatos da Metrohm conectado a um computador e controlado pelo programa NOVA[®] 2.1, que possibilitou a aquisição e análise dos dados experimentais. Nestes experimentos eletroquímicos, a célula eletroquímica continha três eletrodos, sendo o SAE 1020 revestido com

Fe, Ni e Fe_x-Ni_{1-x} como eletrodo de trabalho, uma placa de platina como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência, Hg_(l)/HgO_(s)/OH⁻_(aq) com distintas concentrações de KOH, 0,5 mol L⁻¹ para os experimentos de VC e 1,0 mol L⁻¹ para os experimentos de VVL.

A VC foi usada para determinação da área eletroquímica ativa a partir do método da capacitância da dupla camada elétrica. Essa metodologia é comumente usada na determinação dessa área e é apresentada em detalhes por Łukaszewski *et al.* (2016). A ECSA já foi previamente apresentada pela Equação 8. O valor da capacitância de dupla camada pode ser determinado pela aplicação da Equação 10.

$$i = vC_{dl} \quad (10)$$

Em que i é a corrente e v é a velocidade de varredura. Partindo do princípio de que a capacitância de dupla camada se relaciona linearmente com a variação de corrente com a velocidade de varredura, a técnica consiste em realizar experimentos de voltametrias cíclicas em diferentes v na região não-faradaica do processo e relacioná-las com um valor de corrente dentro dessa região. As voltametrias foram conduzidas em meio de KOH 0,5 mol L⁻¹ e na temperatura de 25 °C. Foram obtidos voltamogramas a 5, 10, 15, 25 e 50 mV s⁻¹ e em torno do potencial de circuito aberto, em intervalo de -500 a 500 mV.

O valor de corrente utilizado vai depender do eletrocatalisador. Para materiais eletrocatalíticos da RDH, usam-se valores de corrente catódica (i_c) e para materiais eletrocatalíticos da reação de evolução de oxigênio, valores de corrente anódica (i_a). Já para materiais que são bons eletrocatalisadores nos dois casos, é comum o uso da diferença entre esses valores ($\Delta(i_a-i_c)$) (MORALES; RISCH, 2021). O método descrito possui uma certa dificuldade devido a necessidade de um valor preciso para a C_s , pois este muda de acordo com o material. Entretanto, a literatura aponta valores de C_s para diversos metais em meio alcalino na faixa entre 20 e 80 $\mu\text{F cm}^{-2}$, sendo que muitas publicações usam o valor de 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para soluções alcalinas sem levar em consideração o tipo de material usado (MCCRORY *et al.*, 2013; CONNOR *at al.*, 2020; MORALES; RISCH, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2022). Esse valor também é relatado para o Ni em KOH 0,5 mol L⁻¹ (MCCRORY *et al.*, 2013). Devido a estes fatores, este foi o valor adotado neste trabalho.

A técnica de VVL foi usada como forma de obtenção dos dados cinéticos da RDH, avaliados em diferentes temperaturas. Todas as curvas VVL foram obtidas varrendo o potencial de -1,00 a -1,60 V, a 1 mV s⁻¹ e nas temperaturas de 25, 40, 55, 70 e 85 °C. A partir das

voltametrias também foram plotados os gráficos de Tafel. Esse gráfico é plotado a partir da Equação 11 para sistemas afastados do equilíbrio na direção anódica (BARD; FAULKNER, 2001).

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta F} \ln i \quad (11)$$

Em que i é a corrente resposta do sistema, i_0 é a corrente de troca e η é o sobrepotencial, já definido pela Equação 9. A determinação de η normalmente ocorre pelo uso de uma voltametria de varredura linear com velocidade de varredura lenta, a fim de minimizar quaisquer impactos devido carregamento da dupla camada. A equação do gráfico de Tafel pode ser escrita também conforme a Equação 12 (BARD; FAULKNER, 2001).

$$\eta = a - b \ln i \quad (12)$$

Em que a e b são os coeficientes linear e angular da reta. O coeficiente b é importante na determinação do mecanismo de reação promovido pelo eletrocatalisador. Ainda, a partir das Equações 11 e 12, é possível encontrar o valor de i_0 , conforme a Equação 12.

$$i_0 = 10^{-\frac{a}{b}} \quad (12)$$

Neste procedimento, todos os valores de corrente foram convertidos em densidade de corrente a partir do valor da ECSA.

Por fim, se realizou os testes de estabilidade ou operação contínua em meio alcalino para todas as amostras obtidas. Essa etapa se realizou com auxílio da fonte de tensão da ELMACTRON nas condições de densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de operação de 40 h. Os experimentos foram realizados em células eletroquímicas de dois eletrodos, sendo o SAE 1020 revestido com Fe, Ni e $\text{Fe}_x\text{-Ni}_{1-x}$ como eletrodo de trabalho e um eletrodo cilíndrico de aço inoxidável como eletrodo auxiliar. Durante o tempo de operação, mediu-se os valores de potencial da amostra com o auxílio de um eletrodo de referência, $\text{Hg(l)}/\text{HgO(s)}/\text{OH}^-(\text{aq})$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Ao final do processo, se verificou a oscilação dos potenciais e a aderência dos eletrodepósitos no substrato.

Para apresentação dos dados dos testes eletrocatalíticos, todos os valores de potencial foram convertidos para os de eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e corrigidos para os diferentes valores de temperatura aplicados conforme a Equação 13, usada para o eletrodo de

mercúrio óxido de mercúrio e válida para temperaturas de até 90 °C (NICKELL *et al.*, 2006; KAWASHIMA *et al.*, 2023).

$$E_{ERH} - E_{Hg/HgO} = E_{Hg/HgO}^{\circ}(T) - E_{ERH}^{\circ}(T) + \frac{2,3RT}{F}pH \quad (13)$$

Os valores do potencial de equilíbrio, tanto do eletrodo de mercúrio óxido de mercúrio, como do ERH foram encontrados a partir das Equações 14 (NICKELL *et al.*, 2006) e 15 (BRATSCH, 1989; JERKIEWICZ, 2020), respectivamente.

$$E_{HgO,Hg}^{\circ}(T) = 0,0980 - 1,120 * 10^{-3}(T - 298) - 3,388 * 10^{-6}(T - 298)^2 \quad (14)$$

$$E_T = E_{298}^{\circ} + (T - 298,15) \left(\frac{dE^{\circ}}{dT} \right)_{298} \quad (15)$$

Segundo Debethune *et al.* (1959) e Salvi *et al.* (1961), a Equação 15 é válida para a faixa de temperatura entre 0 e 100 °C e o valor de $(dE^{\circ}/dT)_{298}$ é estimado como 0 dentro dessa mesma faixa. Os valores das incógnitas da Equação 13 podem ser vistos atribuídos para cada uma das temperaturas usadas neste trabalho no Anexo A.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da composição química dos eletrodepósitos

Os eletrodepósitos resultantes do processo eletroquímico se mostraram bem aderentes ao substrato, com aspecto visual escuro e recobrendo toda a superfície do aço. A Tabela 2 apresenta a composição desses eletrodepósitos obtida através da espectrometria de absorção atômica com chama. A partir dos percentuais encontrados, é possível inferir que a eletrodeposição de ferro e níquel não possui eficiência máxima e pode ocorrer de forma seletiva, uma vez que seus teores diferem das composições dos metais nos banhos. Esse comportamento é esperado, uma vez que alguns autores relatam que banhos aquosos contendo Fe e Ni mostram variações nas composições desses metais em relação à composição dos eletrólitos usados no processo de eletrodeposição (ROBOTIN *et al.*, 2013; MAIZZA *et al.*, 2020; BAKOVIC *et al.*, 2021).

Tabela 2 – Composição química dos revestimentos obtidos a partir dos eletrólitos contendo diferentes proporções de Fe e Ni

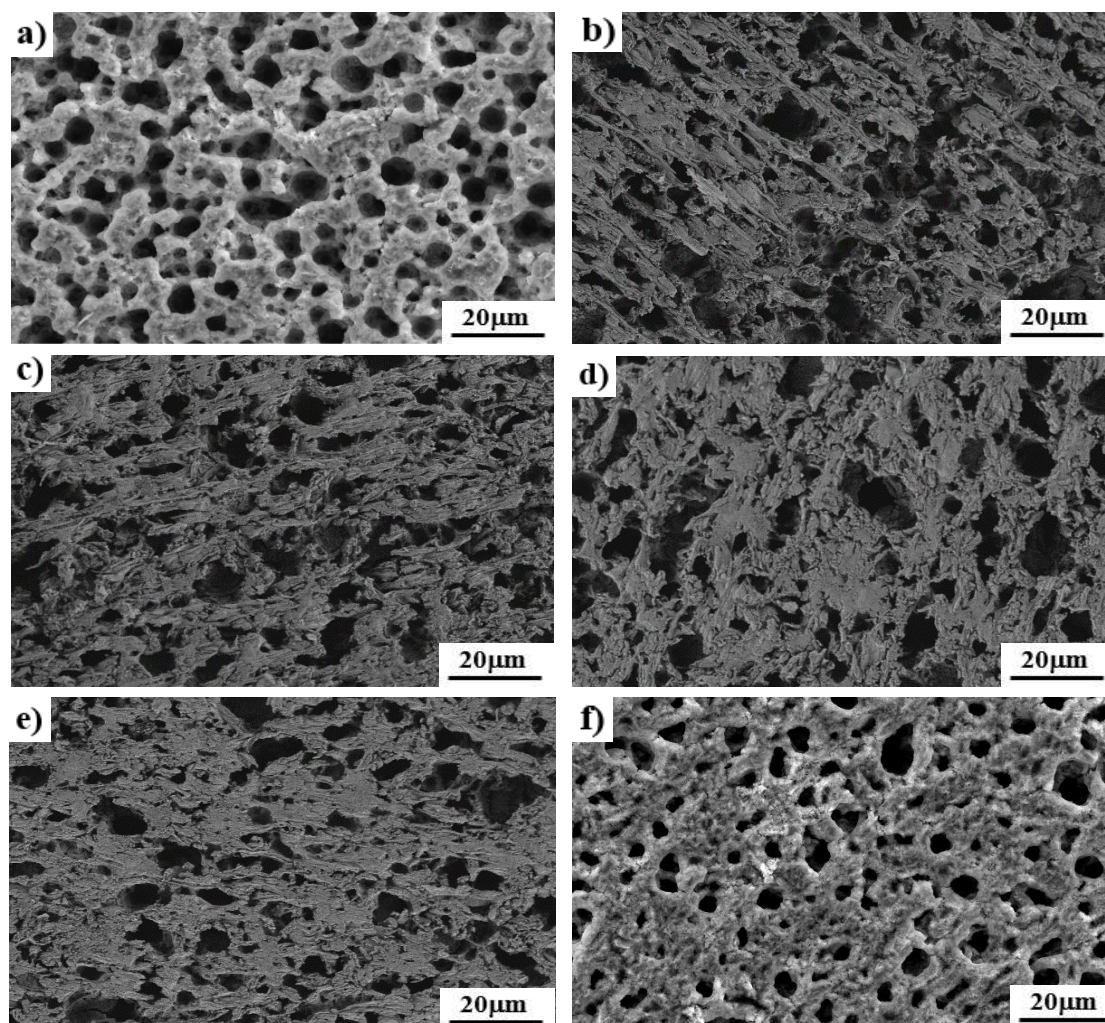
Proporção molar de Fe:Ni	Fe (% at.)	Ni (% at.)
1:0,33	98	2
3,5:1	64	36
1:1	58	42
1:3,5	44	56

Fonte: autoria própria.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 7 apresenta a morfologia superficial dos eletrodepósitos de Fe, Fe₉₈Ni₂, Fe₆₄Ni₃₆, Fe₅₇Ni₄₃, Fe₄₃Ni₅₇ e Ni obtidas pelo MEV na ampliação de 500x, o que possibilitou a visualização da superfície porosa formada no processo.

Figura 7 – Imagens de MEV dos eletrodepósitos de (a) Fe, (b) Fe₉₈Ni₂, (c) Fe₆₄Ni₃₆, (d) Fe₅₈Ni₄₂, (e) Fe₄₄Ni₅₆ e (f) Ni



Fonte: autoria própria.

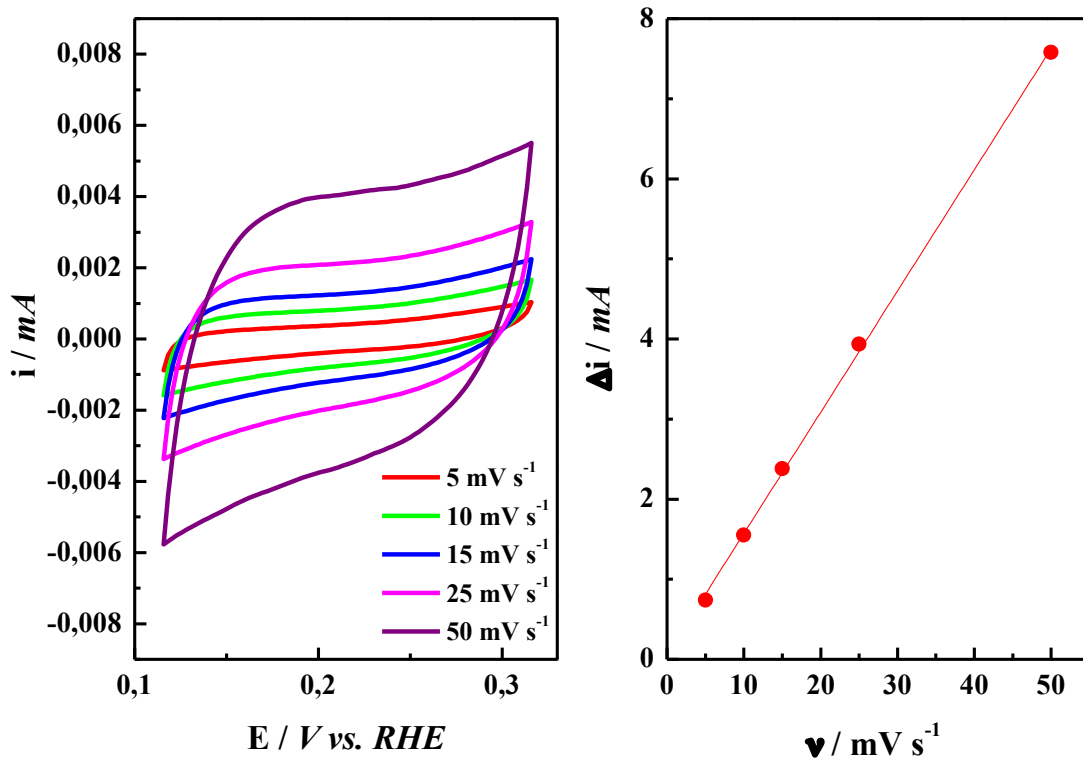
É possível observar uma diferença no formato dos poros formados na eletrodeposição de Fe e Ni (Figuras 7a e 7f) em relação àqueles formados na eletrodeposição conjunta desses metais (Figura 7b-7e) na temperatura de 60 °C. A literatura já apresentou eletrodepósitos possuindo níquel em sua composição com morfologia superficial porosa em eletrólitos semelhantes ao de Watts (YANG, 2022; LEE *et al.*, 2024), bem como indicou que eletrodeposição conjunta com ferro pode alterar essa morfologia (ROBOTIN *et al.*, 2013; BAKOVIC *et al.*, 2021). Apesar disso, outros tipos de morfologias para eletrodepósitos contendo Fe e Ni são apontados na literatura, tais como eletrodepósitos com nódulos e trincas em sua superfície, bem como outras com aspecto mais plano e uniforme (GÓMEZ *et al.*, 1995; ROBOTIN *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2018; BAKOVIC *et al.*, 2021). No caso presente, a formação dos poros vistos na Figura 7 foi atribuída à reação de desprendimento de hidrogênio

que ocorre na superfície do aço carbono durante o processo de eletrodeposição devido à temperatura e pH do processo (DÍAZ *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2024).

4.3 Área Eletroquímica Ativa

A Figura 8 ilustra o voltamograma cíclico típico obtido para o revestimento de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ para a obtenção dos valores das ECSA's dos eletrodepósitos. Na Figura 8, à esquerda, se encontra as voltametrias cíclicas realizadas nas velocidades de varredura de 5 (linha vermelha), 10 (linha verde), 15 (linha azul), 25 (linha magenta) e 50 mV s^{-1} (linha lilás). Já a direita, se encontra representada a dependência linear entre a diferença de correntes catódica e anódica no processo (Δi) e as velocidades de varredura. Esse gráfico se fez necessário para determinar o valor da capacitância de dupla camada e ECSA. Todos os eletrodepósitos apresentaram perfis semelhantes aos da Figura 8 e encontram-se dispostos no Anexo A. A Tabela 3 apresenta os valores de ECSA calculados neste trabalho e a Tabela 4 apresenta os valores de ECSA calculados por outros autores usando a mesma metodologia deste trabalho.

Figura 8 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodepósito de $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$



Fonte: autoria própria.

Tabela 3 – Valores de área eletroquimicamente ativa obtidos para as superfícies do aço carbono e dos eletrodepósitos de Fe e Ni

Material	ECSA / cm²
Aço	7
Fe	6245
Fe₉₈Ni₂	4077
Fe₆₄Ni₃₆	3785
Fe₅₈Ni₄₂	3737
Fe₄₄Ni₅₆	2745
Ni	1107

Fonte: autoria própria.

Tabela 4 – Valores de área eletroquimicamente ativa obtidos para as superfícies de eletrodepósitos contendo Fe e/ou Ni obtidas por outros autores

Material	ECSA / cm²	Referência
Ni-Cu-Ti	2879	Wu <i>et al.</i> (2023)
Ni-Cu-Ti/CNTs-N	4524	
Fe	111	Oliveira <i>et al.</i> (2022)
Fe₈₉Ni₁₁	58	
Fe₆₉Ni₃₁	37	
Fe₈Ni₉₂	27	
Ni	21	
Fe₁₀₀Ni₀	74	Bakovic <i>et al.</i> (2021)
Fe₈₀Ni₂₀	67	
Fe₂₀Ni₈₀	58	
Fe₀Ni₁₀₀	2	

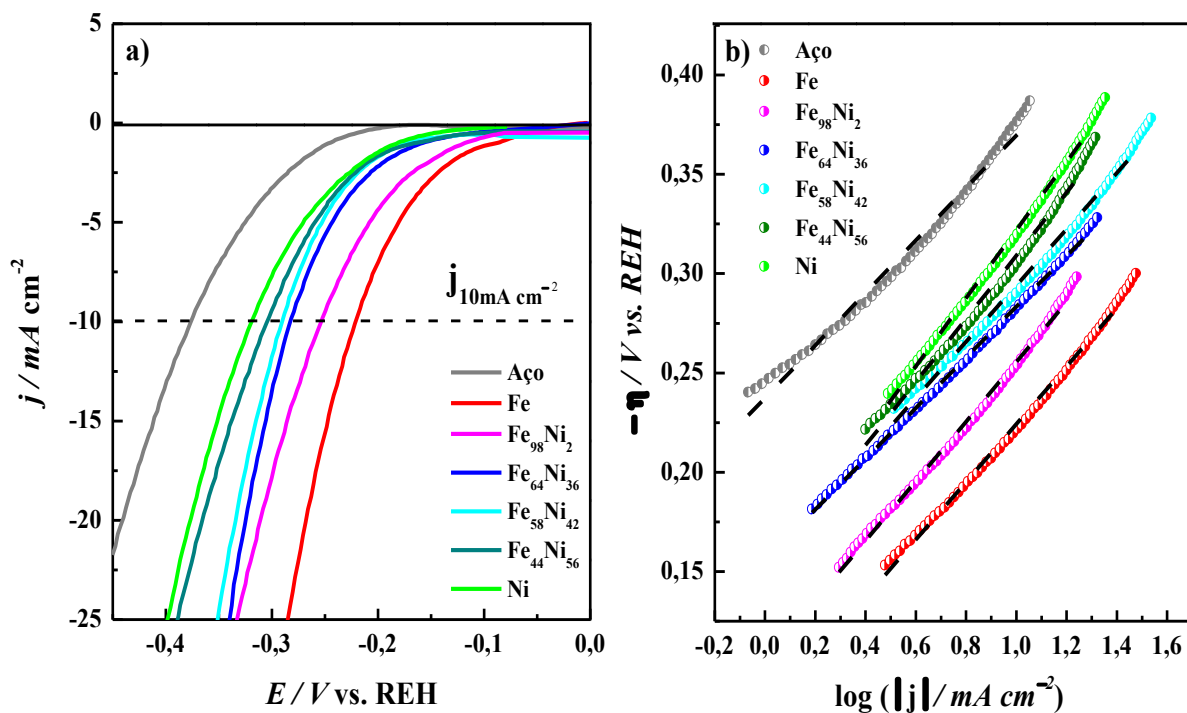
A Tabela 3 sugere que as áreas dos eletrodepósitos obtidas variam entre aproximadamente 6500 e 1110 cm², sendo superiores à da superfície de aço. Também é possível observar que os eletrodepósitos com teor de Fe acima de 50% são aqueles de maior área eletroativa, cujos valores vão de 3737 a 6245 cm². Já os eletrodepósitos de menor ECSA são aqueles com teor de Ni acima de 50%, cujos valores vão de 1107 a 2745 cm². Como apresentado na Tabela 4, a literatura aponta que na eletrodeposição de compostos de Fe e Ni, a adição de ferro aumenta a área eletroativa do eletrodepósito (BAKOVIC *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2022). Isso ocorre devido à provável redução do desprendimento de gás hidrogênio no processo envolvendo o níquel (GÓMEZ *et al.*, 1995; BAKOVIC *et al.*, 2021). Além disso, os valores apresentados na Tabela 4 permitem afirmar que os valores de ECSA encontrados para eletrodepósitos de superfícies porosas são superiores aqueles calculados para

outras superfícies, como as nodulares, que se encontram entre 2 e 111 cm², calculadas por Bakovic *et al.*, (2021) e Oliveira *et al.*, (2022) e próximos àqueles encontrados por Wu *et al.*, (2023), compreendidos entre 2900 e 4550 cm², que por sua vez, se referem à superfícies porosas.

4.4 Voltametria de Varredura Linear

A Figura 9 apresenta os perfis de VVL e as curvas de Tafel obtidas para os eletrodepósitos na temperatura de 25°C. Já a Tabela 5 apresenta os valores de sobrepotencial, declive de Tafel e densidade de corrente de troca obtidos nesses gráficos, enquanto a Tabela 6 exhibe valores de sobrepotencial, densidade de corrente de troca e inclinação de Tafel encontrados por outros autores.

Figura 9 – Perfis voltamétricos lineares (a) e curvas de Tafel (b) dos eletrodepósitos na temperatura de 25 °C em KOH 1,0 mol L⁻¹ e 5 mV s⁻¹



Fonte: autoria própria.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para os eletrodepósitos obtidos em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25, 40, 55, 70 e 85 °C para a RDH alcalina

Material	Temperatura / °C	η (em 10 mA cm ⁻²) / mV	b / mV dec ⁻¹	j_0 / mA cm ⁻²
Aço	25	-370	132	0,2
	40	-329	149	0,3
	55	-280	154	0,4

	70	-250	131	0,4
	85	-123	144	1,2
Fe	25	-224	146	0,6
	40	-165	143	0,8
	55	-129	124	1,0
	70	-93	122	1,3
	85	-43	107	1,9
Fe ₉₈ Ni ₂	25	-252	142	0,5
	40	-184	167	0,9
	55	-152	150	1,0
	70	-124	129	1,1
	85	-58	109	1,6
Fe ₆₄ Ni ₃₆	25	-283	128	0,3
	40	-201	167	0,7
	55	-174	138	0,8
	70	-143	142	1,0
	85	-63	122	1,6
Fe ₅₈ Ni ₄₂	25	-290	121	0,2
	40	-232	148	0,5
	55	-198	115	0,6
	70	-157	138	0,9
	85	-74	106	1,4
Fe ₄₄ Ni ₅₆	25	-302	137	0,3
	40	-257	150	0,5
	55	-217	131	0,5
	70	-172	132	0,7
	85	-84	99	1,2
Ni	25	-318	157	0,4
	40	-277	157	0,5
	55	-228	138	0,5
	70	-184	148	0,8
	85	-92	95	1,0

Fonte: autoria própria

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para os eletrodepósitos obtidos por outros autores na temperatura de 25 °C para a RDH alcalina

Material	η (em 10 mA cm ⁻²) / mV	b / mV dec ⁻¹	j_0 / mA cm ⁻²	Referência
Ni	-305	151		Lee <i>et al.</i> (2024)
Ni-Fe	-144	88		
Fe ₈₉ Ni ₁₁	-367	74	8,8 x 10 ⁻⁴	Oliveira <i>et al.</i> (2022)
Fe ₆₉ Ni ₃₁	-377	60	2,1 x 10 ⁻⁴	
Ni	-409	74	5,0 x 10 ⁻⁴	
Ni-Mo-O	-222	142	-	Zhao <i>et al.</i> (2022)
Fe ₅₀ Ni ₅₀	-390	96	-	Bakovic <i>et al.</i> (2021)
Fe	-443	74	-	
CoNi/PC	-247	99	-	Zhao <i>et al.</i> (2020)
CoFe/PC	-206	79	-	
CoFeNi/PC	-151	66	-	
Ni-Fe	-492	141	3,2 x 10 ⁻⁴	Zhang <i>et al.</i> (2018)

Fonte: autoria própria.

A Figura 9 sugere que, à 25 °C e 10 mA cm⁻², os eletrodepósitos de Ni (linha verde) e Fe₄₄Ni₅₆ (linha oliva) são aqueles cujos valores de sobrepotencial (η) (Tabela 5) são mais negativos e se encontram entre -320 e -300 mV. Já os eletrodepósitos de Fe (linha verde), Fe₉₈Ni₂ (linha magenta), Fe₆₄Ni₃₆ (linha azul) e Fe₅₈Ni₄₂ (linha ciano) são aqueles cujos valores de sobrepotencial (Tabela 5) são mais positivos e se encontram entre -290 e -225 mV na mesma temperatura. Esses valores obtidos são semelhantes à literatura, visto que trabalhos publicados (Tabela 6) sugerem que os valores de sobrepotencial de eletrocatalisadores contendo Fe, Ni ou ambos os metais, para a RDH, são compreendidos entre aproximadamente -150 e -495 mV na temperatura de 25 °C (ZHAO *et al.*, 2018; BAKOVIC *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2024). Ainda, conforme a Tabela 5, em todos os casos, o aumento de temperatura favoreceu os valores de sobrepotencial, tornando-os mais positivos. Os perfis relacionados as outras temperaturas estudadas apresentaram comportamentos semelhantes ao da Figura 9 e se encontram disponíveis no Anexo A.

Os valores de densidade de corrente de troca (j_0) apresentados na Tabela 5 sugerem que os eletrodepósitos de Fe e Fe₉₈Ni₂ são os de maior cinética de transferência de carga, uma vez que são estimados em cerca de 0,5 mA cm⁻², na temperatura de 25 °C e 2,0 mA cm⁻² na temperatura de 85 °C. Já as os eletrodepósitos de Ni, Fe₄₄Ni₅₆, Fe₅₈Ni₄₂ e Fe₆₄Ni₃₆ apresentaram cinética de transferência de carga mais baixa, com valores compreendidos entre 0,2-0,4 mA

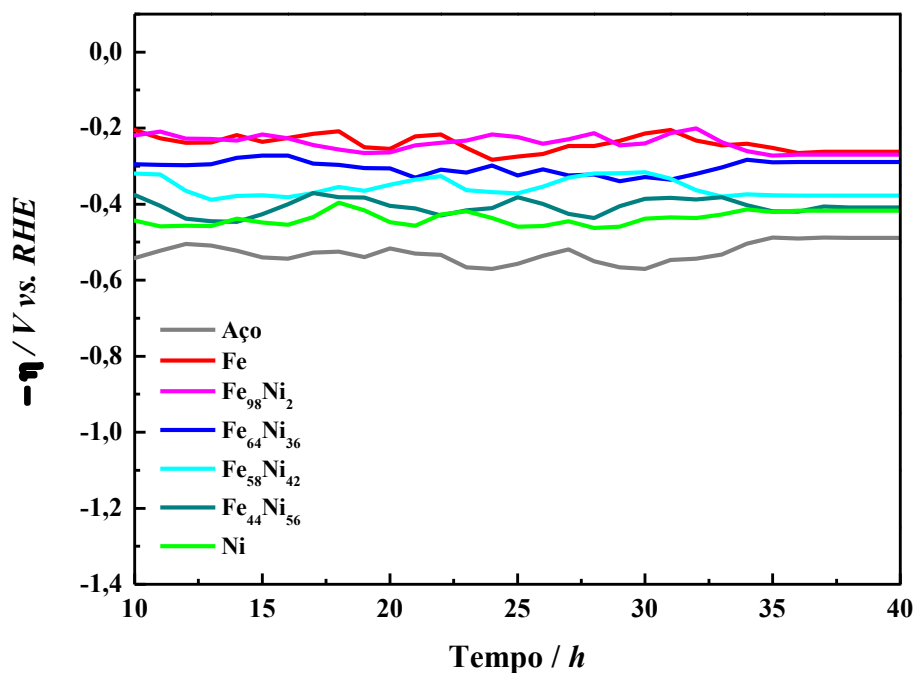
cm^{-2} na temperatura de 25 °C e 1,0-1,5 mA cm^{-2} na temperatura de 85 °C. Assim como ocorreu com η , o aumento da temperatura favoreceu a cinética de transferência de carga dos eletrodepósitos para a RDH, uma vez que os valores de j_0 aumentaram. Além disso, os valores obtidos são superiores àqueles obtidos por Oliveira *et al.* (2022) e Zhang *et al.* (2021) em seus trabalhos e apresentados na Tabela 6, mostrando uma provável influência da porosidade na cinética de transferência de carga do processo eletrocatalítico. Todos esses resultados indicam uma forte influência da área ativa na atividade eletrocatalítica para a RDH dos eletrodepósitos, uma vez que aqueles com η mais positivo e maiores cinéticas de transferência de carga (j_0 maiores) são aqueles de maior teor de ferro, que obtiveram os maiores valores de ECSA, e aqueles com η menos positivo e menor cinética de transferência de carga (j_0 menores) são aqueles de maior teor de níquel que, por sua vez, exibiram menores valores de ECSA.

Por fim, é possível notar que os valores dos declives de Tafel possuem valores compreendidos entre 100 e 140 mV dec^{-1} para todos os eletrodepósitos dentro da variação de temperatura estudada, indicando, para este caso, pouca influência do aumento de temperatura no mecanismo de reação. Esses valores indicam que a RDH 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. Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que a mesma já apresentou valores de inclinação de Tafel em materiais contendo Fe e/ou Ni compreendidos entre 40 e 120 mV dec^{-1} (Tabela 6), indicando que o a RDH pode ser controlada, respectivamente, tanto pela etapa de Volmer-Heyrovsky como pela de Volmer.

4.5 Testes de Operação Contínua

Os perfis gerados pelos dados coletados durante os testes de estabilidade podem ser visualizados na Figura 10.

Figura 10 – Teste de estabilidade dos eletrodepósitos em operação contínua por 40h à 50 mA cm⁻² e 60 °C



Fonte: autoria própria.

Durante o teste de operação contínua todas as amostras mostraram estabilidade suficiente para suportar a evolução de gás presente no processo de eletrocatalise. É possível observar na Figura 10 que todas os eletrodepósitos conseguiram manter o sobrepotencial constante durante o tempo de operação, sendo todos eles com valores mais positivos que o substrato de aço, sendo este em torno de -500 mV. Os eletrodepósitos de Fe (linha vermelha) e Fe₉₈Ni₂ (linha magenta) foram os que mantiveram valor sobrepotencial mais positivo, com valor aproximado de -200 mV. Já os de Ni (linha verde) e Fe₄₄Ni₅₆ (linha oliva) foram aqueles de sobrepotencial menos positivo, com valor aproximado de -400 mV. A literatura aponta que eletrodepósitos contendo Fe e/ou Ni conseguem uma boa estabilidade em densidades de corrente entre 50 e 100 mA cm⁻² e operando entre 36 e 120h (LIU *et al*, 2022; OLIVEIRA *et al*, 2022; LEE *et al*, 2024), o que mostra que esses resultados se enquadram dentro do esperado. Além disso, nos testes de Oliveira *et al.* (2022), os eletrodepósitos de níquel se estabilizaram no valor aproximado de -400 mV, assim como o resultado apresentado na Figura 10. Assim como na subseção anterior, esses resultados mostram uma forte influência da porosidade e,

consequentemente, da ECSA nos resultados, uma vez que os eletrodepósitos com maior teor de Fe alcançaram valores de sobrepotencial mais positivos e os com maior teor de Ni apresentaram comportamento inverso.

5. CONCLUSÕES

Os eletrodepósitos obtidos por eletrodeposição galvonostática a 5 mA cm^{-2} , temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação magnética constante e tempo de 45 min, pela solução aquosa contendo Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtiveram os percentuais de: 98% de ferro e 2% de níquel para o eletrólito contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,27 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,03 \text{ mol L}^{-1}$; 64% de ferro e 36% de níquel para o eletrólito contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$; 58% de ferro e 42% de níquel para o eletrólito contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e 44% de ferro e 56% de níquel para o eletrólito contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,21 \text{ mol L}^{-1}$, sugerindo uma eletrodeposição sem máxima eficiência e seletiva desses metais, assim como apontado pela literatura.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os eletrodepósitos de Fe e Ni possuem morfologia superficial diferentes dos eletrodepósitos de $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Entretanto, apesar de suas diferenças, todos os eletrodepósitos apresentaram morfologia de superfície porosa. Os testes eletroquímicos mostraram que os eletrodepósitos possuem bom potencial eletrocatalítico, sendo todos eles com desempenhos superiores ao da superfície do substrato de aço SAE 1020. Em relação aos valores de área ativa (ECSA), aqueles de valores mais elevados foram os de Fe (6245 cm^2), $\text{Fe}_{98}\text{Ni}_2$ (4077 cm^2) e $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ (3785 cm^2) e os de valores menos elevados os de $\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{56}$ (2745 cm^2) e Ni (1107 cm^2), sugerindo que o teor de ferro influencia na porosidade do eletrodepósito e que, ao conter níquel no eletrólito, provavelmente, há uma redução na evolução de gás que ocorre no cátodo durante o processo de eletrodeposição, tornando a superfície do eletrocatalisador menos deformada e, conseqüentemente, menos porosa.

Os eletrodepósitos com maior teor de Fe foram aqueles com valores de sobrepotencial mais positivo, com destaque aos eletrodepósitos de Fe, $\text{Fe}_{98}\text{Ni}_2$, $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ e $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{42}$, cujos valores obtidos, na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 mA cm^{-2} , foram de, respectivamente, -224 , -252 , -283 e -290 mV . Todos esses valores se encontram abaixo de -300 mV , muitas vezes apontado na literatura para eletrodepósitos de Fe e/ou Ni nessa mesma temperatura e densidade de corrente. Os eletrodepósitos de Fe e $\text{Fe}_{98}\text{Ni}_2$ apresentaram maiores valores de densidade de corrente de troca, sendo estes por volta de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras com maior teor de níquel possuíram comportamento inverso àquelas com maior teor de ferro, uma vez que os eletrodepósitos de Ni e $\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{56}$ apresentaram, em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivas medidas de η de -318 e -302 mV e valor de j_0 por volta de $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$. Os valores de densidade de

corrente de troca obtidos são maiores que os já indicados na literatura, calculados à temperatura de 25 °C, para eletrodepósitos contendo Fe e/ou Ni.

Nos testes de operação contínua à temperatura de 60 °C, densidade de corrente de 50 mA cm⁻² e tempo de operação de 40h pôde-se observar que todos os eletrodepósitos conseguiram se manter estáveis em sobrepotenciais variando entre -400 e -200 mV durante o período de operação, sendo que os valores mais positivos de sobrepotencial foram alcançados pelos eletrodepósitos com maior percentual de ferro e o comportamento inverso foi observado nos eletrodepósitos com maior percentual de níquel, uma vez que se estabilizaram em valores de sobrepotencial mais negativos. Todos os resultados apresentados sugeriram forte influência da porosidade e, conseqüentemente, da ECSA na atividade electrocatalítica dos materiais eletrodepositados para a RDH, uma vez que os eletrodepósitos de maior ECSA, ou seja, aqueles com maior teor de Fe apresentaram valores de densidade de corrente de troca maiores e sobrepotencial mais positivo e, os de menor ECSA, ou seja, aqueles com maior teor de Ni, apresentaram valores de densidade de corrente de troca menores e sobrepotencial mais negativo. Em todos os casos, o aumento de temperatura melhorou o desempenho electrocatalíticos dos materiais, uma vez que foi observado redução dos valores de $|\eta|$ e aumento no valor de j_0 .

Por fim, todos os resultados sugerem que os eletrodepósitos produzidos possuem um bom desempenho electrocatalítico para RDH, com destaque aos de maior teor de Fe, uma vez que apresentaram os melhores resultados do estudo. Com isso, novos estudos podem ser idealizados, uma vez que, verificado o bom desempenho para RDH de dois materiais com forte tendência electrocatalítica, pode-se estudar a adição de um terceiro metal com a mesma tendência e verificar seu desempenho como material poroso. Além disso, também é possível buscar verificar a produção e desempenho desses mesmos materiais produzidos em densidades de corrente mais altas e em outros tipos de soluções.

REFERÊNCIAS

- AMPELLI, Claudio; GIUSI, Daniele; MICELI, Matteo; MERDZHANOVA, Tsvetelina; SMIRNOV, Vladimir; CHIME, Ugochi; ASTAKHOV, Oleksandr; MARTÍN, Antonio José; VEENSTRA, Florentine Louise Petronella; PINEDA, Felipe Andrés Garcés. An artificial leaf device built with earth-abundant materials for combined H₂ production and storage as formate with efficiency > 10%. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 16, n. 4, p. 1644-1661, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d2ee03215e>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- BAKOVIC, Sergio I. Perez; ACHARYA, Prashant; WATKINS, Morgan; THORNTON, Hannah; HOU, Shixuan; GREENLEE, Lauren F.. Electrochemically active surface area controls HER activity for Fe_xNi_{100-x} films in alkaline electrolyte. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 394, p. 104-112, fev. 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.037>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- BAO, Fuxi; KEMPPAINEN, Erno; DORBANDT, Iris; BORS, Radu; XI, Fanxing; SCHLATMANN, Rutger; KROL, Roel van de; CALNAN, Sonya. Understanding the Hydrogen Evolution Reaction Kinetics of Electrodeposited Nickel-Molybdenum in Acidic, Near-Neutral, and Alkaline Conditions. **Chemelectrochem**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 195-208, 4 jan. 2021. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/celec.202001436>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- BARBIR, Frano. **PM Fuel Cells**. 2. ed. [s.l.]: Elsevier, 2013.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 833 p.
- BOCKRIS, John O'M; KHAN, Shahed U. M.. **Surface Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1993.
- BRATSCH, Steven G.. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. **Journal Of Physical And Chemical Reference Data**, [s.l.], v. 18, n. 1, p. 1-21, 1 jan. 1989. AIP Publishing. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.555839>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- CONNOR, Paula; SCHUCH, Jona; KAISER, Bernhard; JAEGERMANN, Wolfram. The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO_x as an Oxygen Evolution Catalyst. **Zeitschrift Für Physikalische Chemie**, [s.l.], v. 234, n. 5, p. 979-994, 13 jan. 2020. Walter de Gruyter GmbH. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- DEBETHUNE, A. J.; LICHT, T. S.; SWENDEMAN, N.. The Temperature Coefficients of Electrode Potentials. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 106, n. 7, p. 616, 1959. The Electrochemical Society. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2427448>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- DÍAZ, S.L.; CALDERÓN, J.A.; BARCIA, O.e.; MATTOS, O.R.. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, [s.l.], v. 53, n. 25, p. 7426-7435, out. 2008. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.015>. Acesso em: 23. jun. 2023.

DIBARI, George A.. Chronology of nickel electroplating. **Metal Finishing**, [s.l.], v. 100, n. 4, p. 34-49, abr. 2002. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0576\(02\)80244-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0026-0576(02)80244-6). Acesso em: 23. jun. 2023.

DURAN, Silvia; ELMAALOUF, Marine; ODZIOMEK, Mateusz; PIQUEMAL, Jean-Yves; FAUSTINI, Marco; GIRAUD, Marion; PERON, Jennifer; TARD, Cédric. Electrochemical Active Surface Area Determination of Iridium-Based Mixed Oxides by Mercury Underpotential Deposition. **Chemelectrochem**, [s.l.], v. 8, n. 18, p. 3519-3524, 10 ago. 2021. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/celec.202100649>. Acesso em: 23. jun. 2023.

ELIAS, Liju; SCOTT, Keith; HEGDE, A. Chitharanjan. Electrolytic Synthesis and Characterization of Electrocatalytic Ni-W Alloy. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [s.l.], v. 24, n. 11, p. 4182-4191, 11 set. 2015. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-015-1710-z>. Acesso em: 23. jun. 2023.

FGV ENERGIA. **FGV energia: dados – matriz energética**, 2020. Página inicial. Disponível em: <https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica>. Acesso em: 01. nov. 2023.

GHORBANI, M.; DOLATI, A. G.; AFSHAR, A.. Electrodeposition of Ni-Fe Alloys in the Presence of Complexing Agents. **Russian Journal Of Electrochemistry**, [s.l.], v. 38, n. 11, p. 1173-1177, 2002. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1023/a:1021141524584>. Acesso em: 23. jun. 2023.

GODULA-JOPEK, Agata. **Hydrogen Production by Electrolysis**. Munich: Wiley-Vch, 2015.

GÓMEZ, E.; POLLINA, R.; VALLÉS, E.. Nickel electrodeposition on different metallic substrates. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 386, n. 1-2, p. 45-56, abr. 1995. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03817-z](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(95)03817-z). Acesso em: 08. ago. 2023.

HERMESMANN, M.; MÜLLER, T.e.. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 90, p. 100996, maio 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100996>. Acesso em: 08. ago. 2023.

JERKIEWICZ, Gregory. Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: theory, design, operation, and applications. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 10, n. 15, p. 8409-8417, 2 jul. 2020. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c02046>. Acesso em: 08. ago. 2023.

JIANG, S.W.; YANG, L.; PANG, J.N.; LIN, H.; WANG, Z.Q.. Electrodeposition of Ni-Al₂O₃ composite coatings with combined addition of SDS and HPB surfactants. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 286, p. 197-205, jan. 2016. Elsevier BV. Disponível em : <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.028>. Acesso em: 08. ago. 2023.

KAWASHIMA, Kenta; MÁRQUEZ, Raúl A.; SON, Yoon Jun; GUO, Clarissa; VAIDYULA, Rinish Reddy; SMITH, Lettie A.; CHUKWUNEKE, Chikaodili E.; MULLINS, C. Buddie. Accurate Potentials of Hg/HgO Electrodes: practical parameters for reporting alkaline water electrolysis overpotentials. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 13, n. 3, p. 1893-1898, 18 jan. 2023.

American Chemical Society (ACS). Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.2c05655>. Acesso em: 08. ago. 2023.

KOVAČ, Ankica; PARANOS, Matej; MARCIUŁ, Doria. Hydrogen in energy transition: a review. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 46, n. 16, p. 10016-10035, mar. 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.256>. Acesso em: 15. ago. 2023.

KUMAR, Krishan. "**modernization**". Encyclopedia Britannica. Disponível em:
<https://www.britannica.com/topic/modernization>. Acesso em: 15. ago. 2023.

LEE, M.; WON, J.; SHIN, H.; LEE, J.; LEE, H. M.; OH, S.. Porous Ni–Fe–Cr electrocatalyst for the oxygen and hydrogen evolution reaction via facile one-step electrodeposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 54, p. 536-544, jan. 2024. Elsevier BV. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.112>. Acesso em: 15. ago. 2023.

LETCHER, Trevor M. *et al.* **Comprehensive Renewable Energy**. 2. ed. [S.L.]: Elsevier, 2022.

LIU, Wei; TAN, Wenyu; HE, Hanwei; YANG, Yang. Electrodeposition of self-supported Ni–Mg–La electrocatalyst on Ni foam for efficient hydrogen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 411, p. 140058, abr. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140058>. Acesso em: 15. ago. 2023.

ŁUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A.. Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], v. 11, n. 6, p. 4442-4469, jun. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20964/2016.06.71>. Acesso em: 15. ago. 2023.

MAIZZA, Giovanni; PERO, Renato; KACIULIS, Saulius; BOLLI, Eleonora; EOM, Hyeonjin; LEE, Minsu; YIM, Tai Hong. Correlation between the bath composition and nanoporosity of DC-electrodeposited Ni-Fe alloy. **Surface And Interface Analysis**, [s.l.], v. 52, n. 12, p. 907-913, 25 jun. 2020. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.6838>. Acesso em: 15. ago. 2023.

MCCRORY, Charles C. L.; JUNG, Suho; PETERS, Jonas C.; JARAMILLO, Thomas F.. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 135, n. 45, p. 16977-16987, 30 out. 2013. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja407115p>. Acesso em: 15. ago. 2023.

MARCHANT, Natalie. **Gray, blue, green – why are there so many colours of hydrogen?**, 2021. World Economic Forum. Disponível em:
<https://www.weforum.org/agenda/2021/07/clean-energy-green-hydrogen/>. Acesso em: 13 set. 2022.

MET GROUP. **When will fossil fuels run out?**, 2021. Disponível em:
<https://group.met.com/en/mind-the-fyouture/mindthefyouture/when-will-fossil-fuels-run-out>. Acesso em: 13. set. 2022.

MORALES, Dulce M; RISCH, Marcel. Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. **Journal Of Physics: Energy**, [s.l.], v. 3, n. 3, p. 034013, 23 jun. 2021. IOP Publishing. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/2515-7655/abee33>. Acesso em: 17. ago. 2023.

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**, [s.l.], v. 161, n. 2, p. 1217-1224, out. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.028>. Acesso em: 17. ago. 2023.

OLIVEIRA, Francisco Gilvane Sampaio de. **Eletrodeposição dos revestimentos Fe_x-Co_{100-x} e Fe_x-Ni_{100-x} em solvente eutéctico cloreto de colina e ureia: caracterização e aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio**. 2021. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

OLIVEIRA, Francisco G.S.; SANTOS, Luis P.M.; SILVA, Rodolfo B. da; CORREA, Marcio A.; BOHN, Felipe; CORREIA, Adriana N.; VIEIRA, Luciana; VASCONCELOS, Igor F.; LIMA-NETO, Pedro de. Fe_xNi_(1-x) coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 279, p. 125738, mar. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125738>. Acesso em: 17. ago. 2023.

ØSTERGAARD, Frederik C.; BAGGER, Alexander; ROSSMEISL, Jan. Predicting catalytic activity in hydrogen evolution reaction. **Current Opinion In Electrochemistry**, [s.l.], v. 35, p. 101037, out. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101037>. Acesso em: 17. ago. 2023.

RITCHIE, Hannah; ROSER, Max; ROSADO, Pablo. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**, 2020. Our World in Data. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>. Acesso em: 13. set. 2022.

ROBOTIN, B.; ISPAS, A.; COMAN, V.; BUND, A.; ILEA, P.. Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni-Fe alloys from diluted sulfate solutions. **Waste Management**, [s.l.], v. 33, n. 11, p. 2381-2389, nov. 2013. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.001>. Acesso em: 17. ago. 2023.

SALVI, G. R.; DEBETHUNE, A. J.. The Temperature Coefficients of Electrode Potentials. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 108, n. 7, p. 672, 1961. The Electrochemical Society. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2428187>. Acesso em: 17. ago. 2023.

SOARES, Henrique J.M.; CAMPOS, Othon S.; DIAS, Diego F.; CASCIANO, Paulo N.s.; LIMA-NETO, Pedro de; CORREIA, Adriana N.. Chemical, morphological and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Fe-P coatings. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 284, p. 18-23, set. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.151>. Acesso em: 18. ago. 2023.

VIIJ, Varun; SULTAN, Siraj; HARZANDI, Ahmad M.; MEENA, Abhishek; TIWARI, Jitendra N.; LEE, Wang-Geun; YOON, Taeseung; KIM, Kwang S.. Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and

hydrogen evolution reactions. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 7, n. 10, p. 7196-7225, 25 set. 2017. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>. Acesso em: 18. ago. 2023.

VON ZUBEN, Theodora; MOREIRA, Daniel; GERMSCHEIDT, Rafael; YOSHIMURA, Rafael; DORRETTO, Daniel; ARAUJO, Ana de; SALLES JUNIOR, Airton; BONACIN, Juliano. Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and Perspectives for the Next Years. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 33, n. 8, p. 824-843, 2022. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20220026>. Acesso em: 18. ago. 2023.

WANG, Jing; SHAO, Hangting; REN, Siru; HU, Anmin; LI, Ming. Fabrication of porous Ni-Co catalytic electrode with high performance in hydrogen evolution reaction. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 539, p. 148045, fev. 2021. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148045>. Acesso em: 18. ago. 2023.

WANG, Jing; XU, Fan; JIN, Haiyan; CHEN, Yiqing; WANG, Yong. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: fundamentals to applications. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 29, n. 14, p. 1-35, 24 fev. 2017. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201605838>. Acesso em: 18. ago. 2023.

WALTER, Michael G.; WARREN, Emily L.; MCKONE, James R.; BOETTCHER, Shannon W.; MI, Qixi; SANTORI, Elizabeth A.; LEWIS, Nathan S.. Solar Water Splitting Cells. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 110, n. 11, p. 6446-6473, 10 nov. 2010. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cr1002326>. Acesso em: 18. ago. 2023.

WORDOMETER. **Wordometer: estatísticas do mundo em tempo real**, 2023. Página inicial. Disponível em: <https://www.worldometers.info/br/>. Acesso em: 03. nov. 2023.

WU, Liang; JI, Li; WANG, Hui; LI, Xinliu; WU, Xiaomeng; ZENG, Shunli; LI, Li; XIAO, Yifeng; ZHANG, Qiankun. Preparation and hydrogen evolution performance of porous Ni-Cu-Ti/CNTs-Ni electrode. **Vacuum**, [s.l.], v. 218, p. 112598, dez. 2023. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112598>. Acesso em: 02. jan. 2024.

YANG, Yufang. Comparison of Electrocatalytic Hydrogen Evolution Properties of Ni-Co and Ni-Co-WC Porous Electrodes. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], v. 17, n. 11, p. 22114, nov. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20964/2022.11.23>. Acesso em: 20. ago. 2023.

YU, Mengzhou; ZHOU, Si; WANG, Zhiyu; ZHAO, Jijun; QIU, Jieshan. Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene. **Nano Energy**, [s.l.], v. 44, p. 181-190, fev. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.003>. Acesso em: 20. ago. 2023.

ZHAO, Lutian; GUO, Yangge; FU, Cehuang; LUO, Liuxuan; WEI, Guanghua; SHEN, Shuiyun; ZHANG, Junliang. Electrodeposited PtNi nanoparticles towards oxygen reduction reaction: a study on nucleation and growth mechanism. **Chinese Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 42, n. 11, p. 2068-2077, nov. 2021. Disponível em: Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)63860-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63860-3). Acesso em: 20. ago. 2023.

ZHAO, Liping; YANG, Ailin; WANG, Anqi; YU, Hang; DAI, Jun; ZHENG, Youjin. ZIF-67 derived Co, Fe, Ni co-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Journal Of Porous Materials**, [s.l.], v. 27, n. 6, p. 1685-1690, 24 jul. 2020. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-020-00944-7>. Acesso em: 20. ago. 2023.

ZHAO, Xiangyuan; HE, Baoluo; ZHANG, Jin; DU, Chengfeng; YE, Qian; LIU, Shujuan. Electrodeposition of mesoporous Ni–Mo–O composite films for hydrogen evolution reaction. **Vacuum**, [s.l.], v. 198, p. 110888, abr. 2022. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110888>. Acesso em: 20. ago. 2023.

ZHANG, Jing-Guo; HU, Qiang; ZHANG, Shao-Ming; LI, Shuo; MA, Fei; CHEN, Fan-Cai; WANG, Ya-Ling; WANG, Li-Min. Electrocatalytic characterization of Ni–Fe–TiO₂ overlayers for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **Rare Metals**, [s.l.], v. 42, n. 6, p. 1858-1864, 12 out. 2018. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12598-018-1130-y>. Acesso em: 20. ago. 2023.

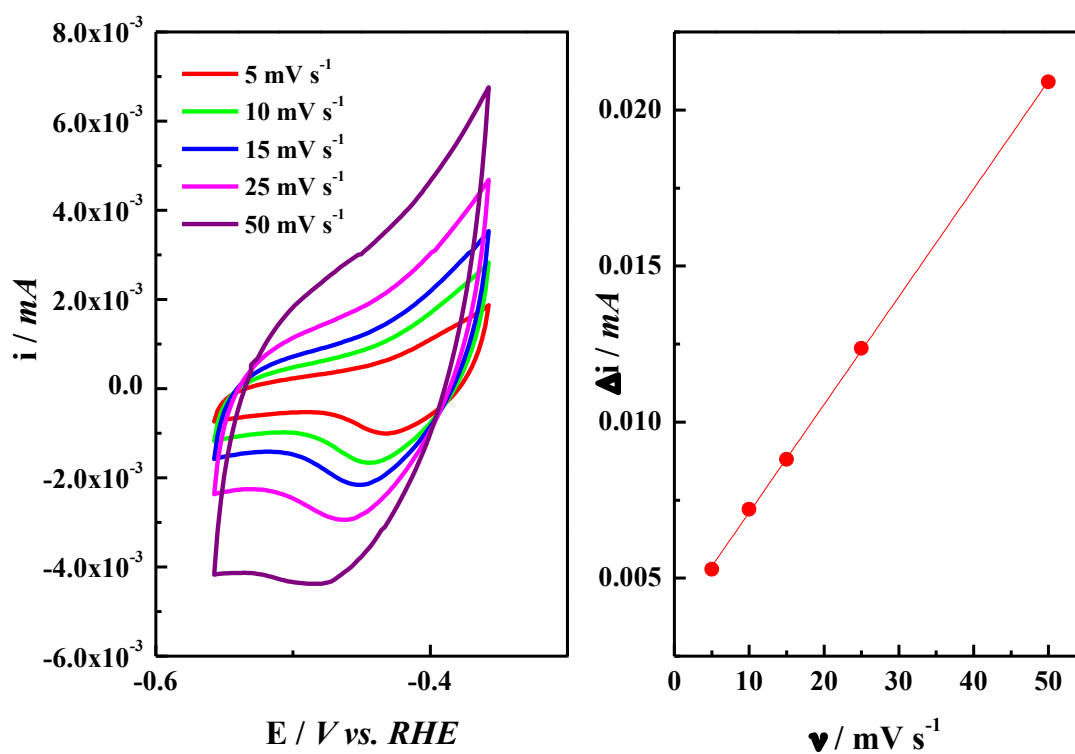
ANEXO A – MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela A1 - Expressões relacionando os potenciais do ERH e Hg/HgO em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Equação
25	$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,098 + 0,059pH$
40	$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,084 + 0,062pH$
55	$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,063 + 0,065pH$
60	$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,055 + 0,066pH$
70	$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,041 + 0,068pH$
85	$E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,019 + 0,071pH$

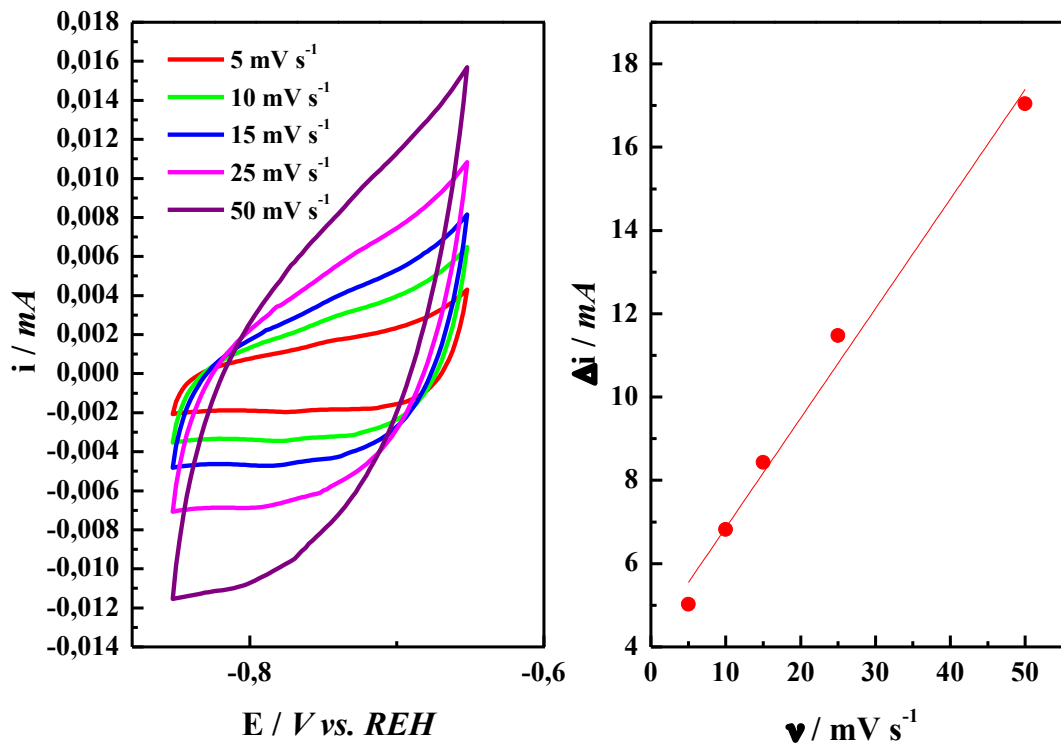
Fonte: autoria própria

Figura A1 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA da superfície de aço



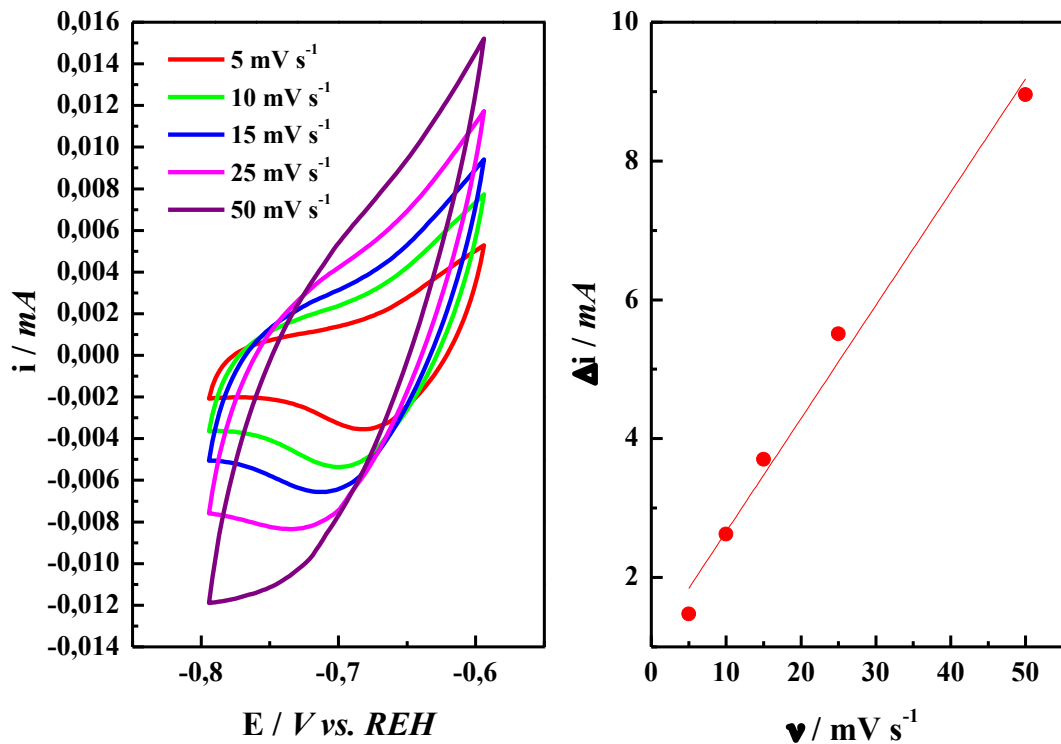
Fonte: autoria própria.

Figura A2 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodeósito de Fe



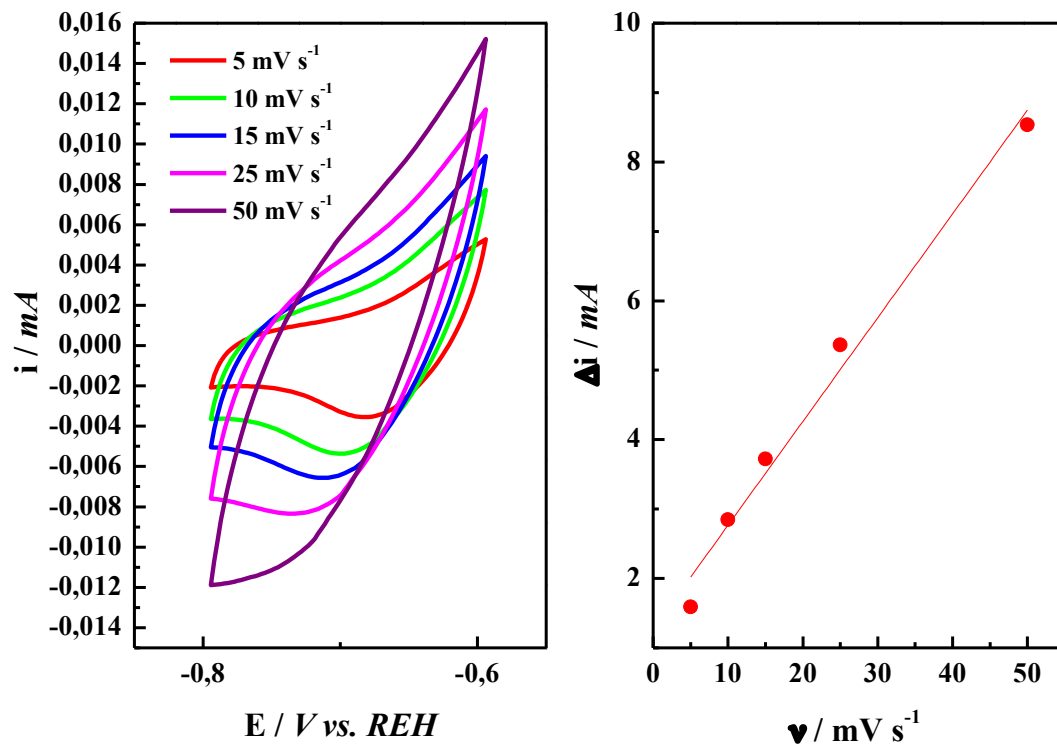
Fonte: autoria própria.

Figura A3 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodeósito de Fe₉₈Ni₂



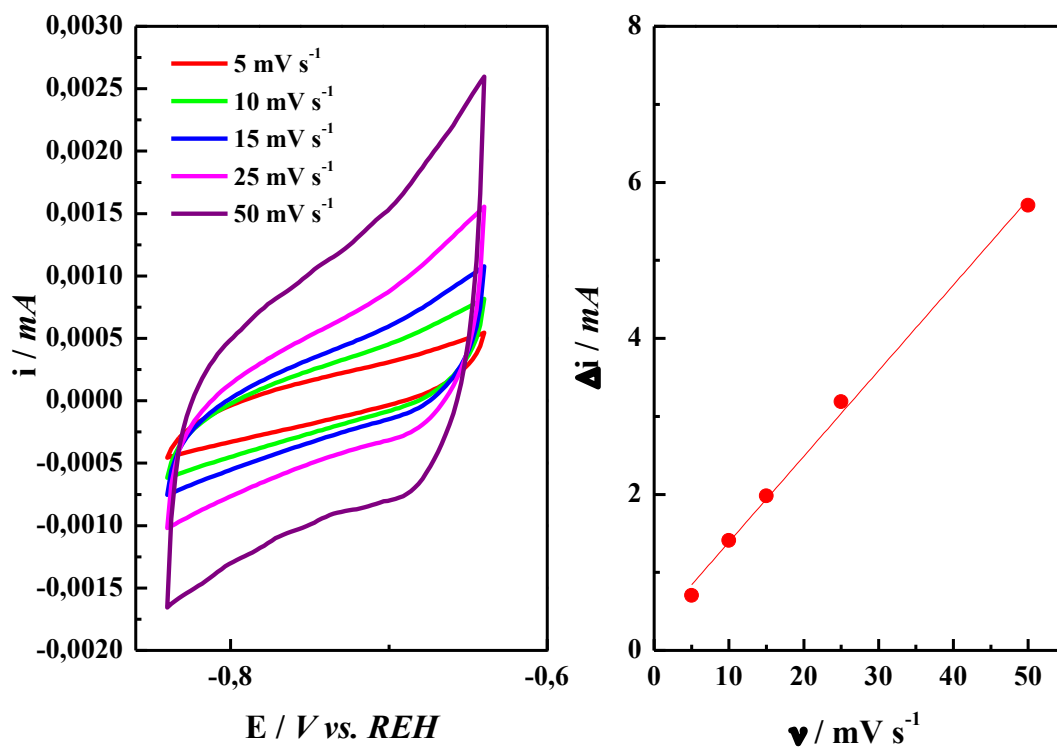
Fonte: autoria própria.

Figura A4 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodeposição de $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{42}$



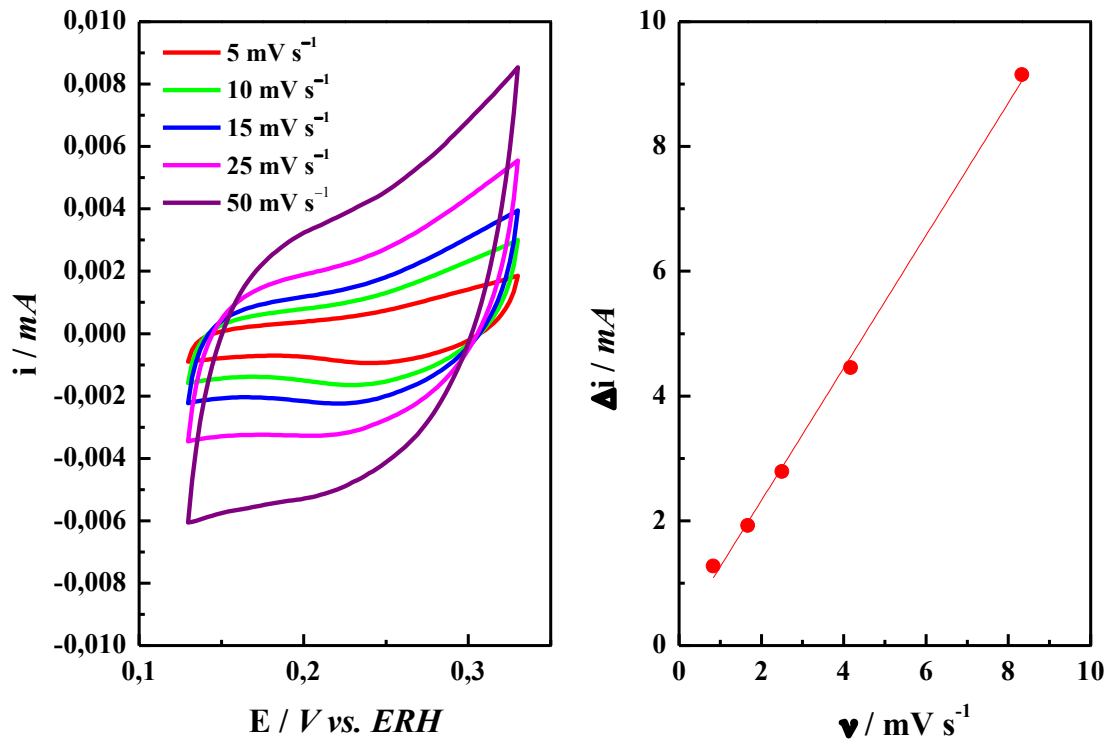
Fonte: autoria própria.

Figura A5 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodeposição de $\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{56}$



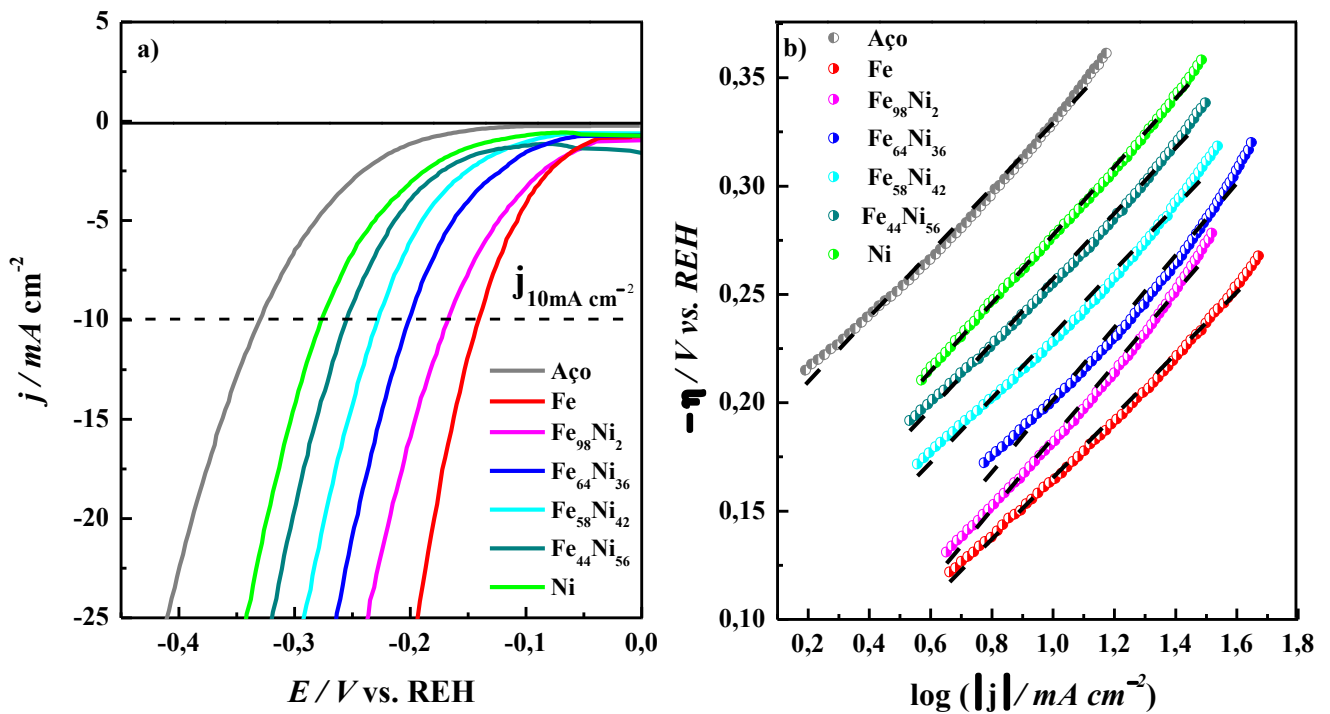
Fonte: autoria própria.

Figura A6 – Voltametria cíclica usada na determinação da ECSA do eletrodeposição de Ni



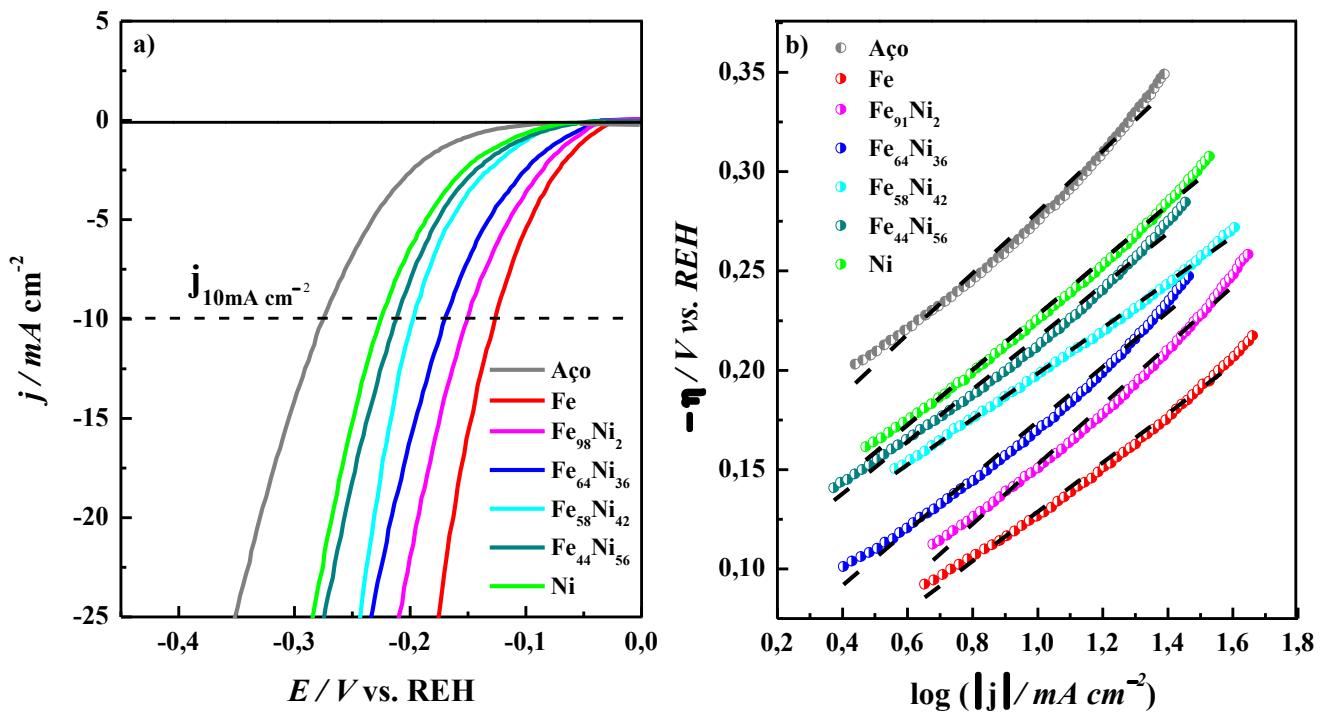
Fonte: autoria própria.

Figura A7 – Perfis voltamétricos lineares (a) e curvas de Tafel (b) dos eletrodepositos na temperatura de 40 °C em KOH 1,0 mol L⁻¹ e 5mV s⁻¹



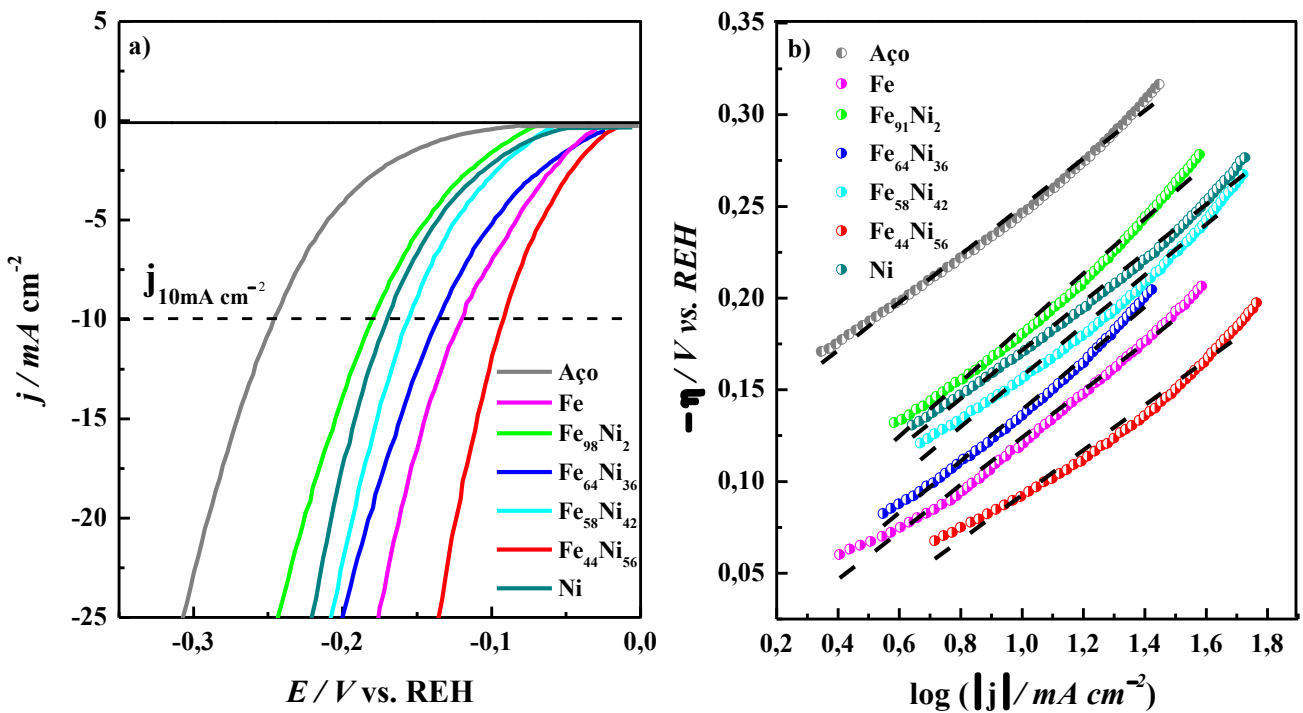
Fonte: autoria própria.

Figura A8 – Perfis voltamétricos lineares (a) e curvas de Tafel (b) dos eletrodepósitos na temperatura de 55 °C em KOH 1,0 mol L⁻¹ e 5 mV s⁻¹



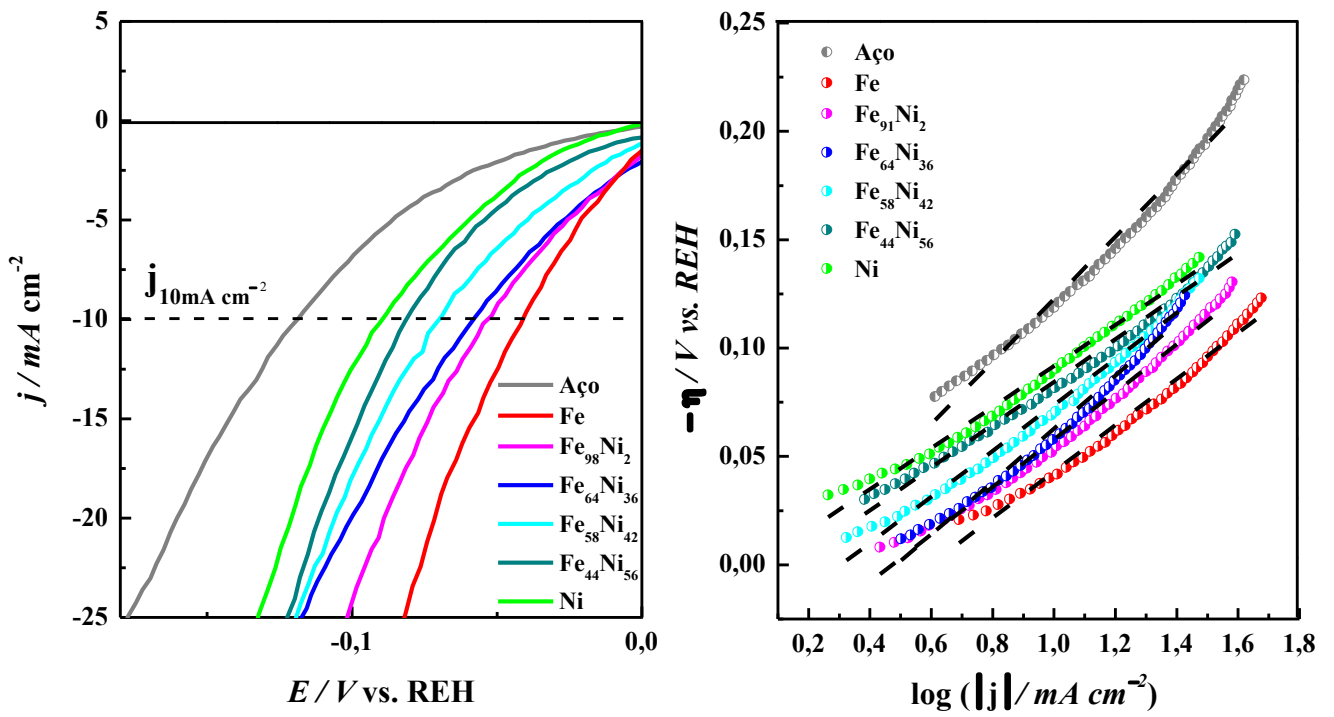
Fonte: autoria própria.

Figura A9 – Perfis voltamétricos lineares (a) e curvas de Tafel (b) dos eletrodepósitos na temperatura de 70 °C em KOH 1,0 mol L⁻¹ e 5 mV s⁻¹



Fonte: autoria própria.

Figura A10 – Perfis voltamétricos lineares (a) e curvas de Tafel (b) dos eletrodepósitos na temperatura de 85 °C em KOH 1,0 mol L⁻¹ e 5 mV s⁻¹



Fonte: autoria própria.