



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

**FRANCISCO GILVANE SAMPAIO DE OLIVEIRA**

**ELETRODEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS  $Fe_x-Co_{100-x}$  e  $Fe_x-Ni_{100-x}$  EM**  
**SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO E**  
**APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO**

**FORTALEZA**

**2021**

FRANCISCO GILVANE SAMPAIO DE OLIVEIRA

ELETRODEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS  $Fe_x-Co_{100-x}$  e  $Fe_x-Ni_{100-x}$  EM SOLVENTE  
EUTETICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA  
REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos e materiais

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O47e Oliveira, Francisco Gilvane Sampaio.  
Eletrodeposição dos revestimentos FexCo100-x e FexNi100-x em solvente eutético cloreto de colina e ureia: caracterização e aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio / Francisco Gilvane Sampaio Oliveira. – 2021.  
122 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. Eletrodeposição. 2. Solventes eutéticos. 3. Eletrocatalise. 4. Reação de desprendimento de Hidrogênio. I. Título.

CDD 620.11

---

FRANCISCO GILVANE SAMPAIO DE OLIVEIRA

ELETRODEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS  $Fe_x-Co_{100-x}$  e  $Fe_x-Ni_{100-x}$  EM SOLVENTE  
EUTETICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA  
REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos e materiais

Aprovada em: 12 de Novembro de 2021

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Elton Patrick Barbano  
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

---

Prof. Dra. Fernanda Leite Lobo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales  
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Eu dedico está tese aos meus pais, José Raimundo e Joana, pelo incentivo, apoio e carinho durante todos esses anos de caminhada e por não medirem esforços para que este sonho se concretizasse, essa conquista não é só minha.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meus passos durante a caminhada e por ter me dado saúde.

Aos meus pais José Raimundo de Oliveira e Joana Viera Sampaio de Oliveira, pois sempre estiveram do meu lado nos momentos bons e difíceis.

Aos meus irmãos Francisco Sampaio e Joanice Sampaio pelo apoio, incentivo e carinho, mesmo estando longe.

À minha madrinha Lúcia Santos, pelo apoio e incentivo de sempre, desde do início da graduação em Quixadá até este momento.

A minha namorada Kamila Moura, pelo companheirismo, incentivo, e paciência em todos os momentos.

Aos meus colegas de apartamento, Borges Tavares por me apresentar o programa, Ivan Júnior e Daniel Carvalho pelo incentivo e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Pedro de Lima Neto, pela paciência, orientação e conhecimentos compartilhados durante o período de doutorado e pela confiança que depositou.

Ao Professor Prof. Igor Frota de Vasconcelos pelos conhecimentos compartilhados, acesso a infraestrutura do laboratório, que foi muito importante para execução deste trabalho.

Aos Professores, Elton Patrick Barbano, Fernanda Leite Lobo e Lucia Helena Mascaro Sales, pela disponibilidade em participar da banca examinadora.

Aos professores do GELCORR, Adriana Nunes Correia e Paulo Naftali da Silva Casciano pela acolhida no laboratório, e compartilhamento de conhecimentos.

Ao professor Felipe Bohn e pelo apoio com as medidas de VSM, e colaboração como o nosso trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Avançados, Iran Sousa, Thiago Ribeiro, Kleyton Jânio, Maurício Pereira, Antônio Paulo, Milliane Passos, Vitória Vasconcelos, Raquele Moreira e Samuel Lucas pela parceria e amizade de sempre.

Aos meus colegas do GELCORR, Luís Paulo, Stefane Nunes, Uilson Alves, Joelson Pires, David Alves, Juliermes Carvalho, Delmar Rodrigues, Natália Gomes, Raíssa Costa, Ana Aline Alcanfor, Eudásio Batista e Alexandre Rodrigues pela parceria e amizade de sempre.

Ao Laboratório de Raio-X, à Central Analítica pela disponibilidade e realização das medidas de Difração de Raios-X e Microscopia eletrônica de Varredura apresentadas neste Tese.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), CNPEM / MCTIC, pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão nos nanofios a partir da proposta n. TEM-C1-25340.

À Universidade Federal do Ceará, em especial ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais.

À CAPES e a Funcap, pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado, que foi de suma importância para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a conclusão desta tese.

"Persistir é a arte de tentar até conseguir."

(Mayara Benatti)

## RESUMO

A utilização de fontes energéticas não renováveis, sobretudo as de origem fóssil, que compõem cerca de 81 % da matriz energética mundial, tem provocando ao meio ambiente diversos problemas que são, cada vez mais, perceptíveis por toda a sociedade. Neste cenário, a busca por novas fontes energéticas alternativas, que sejam limpas e renováveis, têm ganhado cada vez mais notoriedade. Com destaque para o Hidrogênio verde, que é considerado a mais promissora fonte de energia renovável. Portanto, o principal objetivo desta investigação foi à eletrodeposição de revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  obtidos a partir da mistura eutética de cloreto de colina e ureia, e aplicados como eletrocatalisadores da reação de desprendimento de Hidrogênio em meio alcalino. Além disso, as propriedades, morfológicas, estruturais, e magnéticas dos materiais eletrodepositados foram investigadas, com a finalidade de fornecer uma compreensão detalhada sobre a influência de tais parâmetros. As análises morfológicas revelaram a formação de superfícies trincadas em todos os revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , sendo que as trincas se tornaram menores com o aumento da concentração de Co nos revestimentos. Além disso, tais morfologias também foram observadas nos revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , entretanto, para concentrações de Ni superiores à 31 %, a morfologia dos revestimentos foi caracterizada por aglomerados de partículas esféricas, que é uma morfologia comum dos eletrodepósitos ricos em Ni. A investigação por espectroscopia, Mössbauer confirmou a formação da liga Fe-Co nas seguintes amostras  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ , e  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ , bem como para liga Fe-Ni foi obtida nas amostras  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ , e  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ . Além disso, a fabricação dos nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  via eletrodeposição foi realizada com sucesso na mistura eutética de cloreto de colina ureia, sendo obtido a morfologia e estrutura cristalina desejada. Todos os materiais produzidos nesta investigação foram testados como eletrocatalisadores da reação de desprendimento de Hidrogênio, os resultados eletrocatalíticos mostraram que os materiais apresentam bom desempenho, com resultados compatíveis a outros materiais catalíticos a base de metais de transição reportados na literatura. Com destaque para os revestimentos binários  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , que embora apresentam atividade eletrocatalítica inferior ao Fe puro, a incorporação dos metais Co ou Ni proporcionou aos materiais maior estabilidade e durabilidade como foi mostrado nos testes de operação contínua. Finalmente, podemos concluir que mistura eutética de cloreto de colina e ureia, é uma excelente alternativa para eletrodepositar materiais a base de Fe, Co e Ni, uma vez que neste solvente a eletrodeposição de tais metais ocorre de forma eficiente sem a necessidade de agentes complexantes, além do mais, o solvente é biodegradável deixando assim o processo ambientalmente correto.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Solventes eutéticos, Fe-Co, Fe-Ni, Nanofios, Eletrocatalise, Reação de desprendimento de Hidrogênio

## ABSTRACT

The use of non-renewable energy sources, especially those of fossil origin, which make up about 81 % of the world's energy matrix, has caused several environmental problems that are increasingly noticeable throughout society. In this scenario, the search for new alternative energy sources, which are clean and renewable, has gained more and more notoriety with the emphasis on green hydrogen, which is considered the most promising source of renewable energy. Therefore, the main objective of this investigation was the electrodeposition of  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  and  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  coatings obtained from eutectic mixture choline chloride-urea and applied as Hydrogen evolution reaction electrocatalysts in alkaline solutions. Furthermore, the materials' morphological, structural, and magnetic properties were investigated to provide a detailed understanding of the influence of such parameters. Morphological analyzes revealed the formation of cracked surfaces in all  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  coatings, with the increase in Co concentration causing the cracks to become smaller. Moreover, such morphologies were also observed in the  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  coatings, however, as Ni contractions, greater than 31 % are added, the coatings morphology changes to agglomerates of spherical particles, which is a typical morphology of Ni-rich electrodeposits. The investigation by spectroscopy, Mössbauer confirmed the formation of the Fe-Co alloy in the following samples  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ , and  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ , as well as the Fe-Ni alloy was obtained only in the samples  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ , and  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ . Besides, the fabrication of the  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  alloy nanowires via electrodeposition was successfully carried out in the eutectic mixture choline chloride-urea, obtaining the desired morphology and crystalline structure. All materials produced in this investigation were tested as Hydrogen evolution reaction electrocatalysts, the electrocatalytic results showed that the materials have good performance, with results compatible with other catalytic materials based on transition metals reported in the literature. In particular, the binary coatings  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  and  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , which although present electrocatalytic activity lower than pure Fe, the incorporation of Co or Ni metals provided the materials with more excellent stability and durability as shown in continuous operation tests. Finally, we can conclude that the eutectic mixture choline chloride-urea is an ideal alternative for electrodepositing Fe, Co, and Ni-based materials, since in this solvent the electrodeposition of such metals takes place efficiently without the need for complexing agents, moreover the solvent is biodegradable thus making the process environmentally friendly.

**Keywords:** Electrodeposition, Deep eutectic solvents, Fe-Ni, Fe-Co, Nanowires Electrocatalysis, Hydrogen evolution reaction

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética Mundial. . . . .	18
Figura 2 – Rotas de produção do gás Hidrogênio. . . . .	21
Figura 3 – Esquema do sistema de armazenamento de energia por meio do Hidrogênio. . . . .	22
Figura 4 – Custo nivelado da produção de Hidrogênio a partir de eletricidade renovável em 2050. . . . .	27
Figura 5 – Linha do tempo da produção do gás Hidrogênio. . . . .	30
Figura 6 – Fontes de Hidrogênio e suas respectivas cores. . . . .	31
Figura 7 – Aplicações do Hidrogênio verde. . . . .	32
Figura 8 – Representação ilustrativa de uma célula eletrolítica para eletrólise da água. . . . .	33
Figura 9 – Mecanismo de eletrocatalise para a HER em meio alcalino. . . . .	36
Figura 10 – Visão geral dos mecanismos de HER Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel com suas etapas de determinação. . . . .	38
Figura 11 – Curvas ilustrativas de polarização para HER em eletrocatalisadores diferentes e seus respectivos valores de sobrepotenciais. . . . .	39
Figura 12 – Soluções eletrolíticas usadas para eletrodepositar os revestimentos; (a–g)Fe, Co e $Fe_xCo_{100-x}$ e (h–n) Fe, Ni e $Fe_xNi_{100-x}$ . . . . .	53
Figura 13 – Esquema experimental utilizado para eletrodepositar os revestimentos Fe, Co, $Fe_xCo_{100-x}$ , Ni e $Fe_xNi_{100-x}$ : (a) potenciômetro, (b) célula eletroquímica e eletrodos usados no processo de eletrodeposição, (c) eletrodos de trabalho de Cu (tarugo) embutido em resina cristal usados nos testes eletrocatalíticos da HER, (d) eletrodos de trabalho de Cu (fita de Cu) colado em uma placa de vidro que foram usados nas caracterizações físicas e (e) eletrodo de trabalho de Cu (fio de cobre) usado nas medidas de voltametria cíclica. . . . .	55
Figura 14 – Esquema experimental utilizado nos teste de eletrocatalise: (a) potenciômetro, (b) célula eletroquímica e eletrodos usados, (c) fonte de tensão usadas nos teste de estabilidades por 120 horas. . . . .	56
Figura 15 – Esquema experimental usado para eletrodepositar Nanofios. . . . .	58
Figura 16 – Voltamograma cíclico registrado no eletrodo de Au: Para solução 1ChCl: 2U, sem (linha tracejada) e com 0,21 mol L <sup>-1</sup> de FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O e 0,09 mol L <sup>-1</sup> de CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (linha preta). O experimento foi realizado à 80 °C com taxa de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> . . . . .	59

Figura 17 – Esquema experimental usado nos testes de eletrocatalise, usado os Nanofios como electrocatalisadores da HER. . . . .	60
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes soluções: (a) 0,5 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (linha vermelha) e 0,5 mol L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (linha azul), (b) 0,45 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,05 mol L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (c) 0,35 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,15 mol L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (d) 0,25 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,25 mol L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (e) 0,15 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,35 mol L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O e (f) 0,05 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,45 mol L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O. Em uma taxa de varredura 10 mV s <sup>-1</sup> . . . . .	65
Figura 19 – (a) Gráfico da composição química dos eletrodepósitos Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> em função da concentração molar das espécies Fe <sup>2+</sup> em solução. Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos: (b)Fe, (c) Fe <sub>87</sub> Co <sub>13</sub> , (d) Fe <sub>64</sub> Co <sub>36</sub> , (e)Fe <sub>44</sub> Co <sub>56</sub> , (f) Fe <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> , (g) Fe <sub>7</sub> Co <sub>93</sub> e (h) Co. . . . .	66
Figura 20 – Difrátogramas de raios-X dos eletrodepósitos de Fe, Co e Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> eletrodepositados em diferentes concentrações. . . . .	68
Figura 21 – Curvas de magnetização dos eletrodepósitos Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> (a-f). Inserção (d-f): ampliação das curvas para análise detalhado da histerese magnética. . . . .	69
Figura 22 – Relação entre concentração de Co nos eletrodepósitos Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> e o H <sub>c</sub> . . . . .	70
Figura 23 – (a) Espectro Mössbauer do revestimento Fe e (b) distribuição de campo hiperfino. . . . .	71
Figura 24 – Espectro Mössbauer do revestimento: (a) Fe <sub>87</sub> Co <sub>13</sub> , (b) Fe <sub>64</sub> Co <sub>36</sub> , (c) Fe <sub>44</sub> Co <sub>56</sub> e (d) Fe <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> . . . . .	72
Figura 25 – (a) Curvas de polarização dos electrocatalisadores Fe, Co e Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> , avaliados em uma taxa de varredura de 1 mV s <sup>-1</sup> em solução alcalina de 0,5 mol L <sup>-1</sup> de NaOH. (b) inclinação de Tafel, (c) teste de estabilidade dos electrocatalisadores Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> em operação contínua por 120 horas em 50 mA cm <sup>-2</sup> . . . . .	76

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes soluções: (a) 0,5 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (linha vermelha) e 0,5 mol L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (linha verde), (b) 0,45 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,05 mol L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (c) 0,35 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,15 mol L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (d) 0,25 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,25 mol L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (e) 0,15 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,35 mol L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O e (f) 0,05 mol L <sup>-1</sup> FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O + 0,45 mol L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O. Em uma taxa de varredura 10 mV s <sup>-1</sup> . . . . .	82
Figura 27 – (a) Gráfico da composição química dos eletrodepósitos Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> em função da concentração molar das espécies Fe <sup>2+</sup> em solução. Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos: (b)Fe, (c) Fe <sub>89</sub> Ni <sub>11</sub> , (d) Fe <sub>69</sub> Ni <sub>31</sub> , (e) Fe <sub>47</sub> Ni <sub>53</sub> , (f) Fe <sub>28</sub> Ni <sub>72</sub> , (g) Fe <sub>8</sub> Ni <sub>92</sub> e (h) Ni. . . . .	84
Figura 28 – Difratomogramas de raios-X dos eletrodepósitos de Fe, Ni e Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> eletrodepositados em diferentes concentrações. . . . .	85
Figura 29 – Curvas de magnetização dos eletrodepósitos Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> (a-f). Inserção (d-f): ampliação das curvas para análise detalhado da histerese magnética. . . . .	86
Figura 30 – Relação entre a concentração de Ni nos eletrodepósitos Fe, Ni e Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> e o H <sub>c</sub> . . . . .	87
Figura 31 – Espectros de Mössbauer dos eletrodepósitos (a) Fe <sub>89</sub> Ni <sub>11</sub> , (b)Fe <sub>69</sub> Ni <sub>31</sub> , (c) Fe <sub>47</sub> Ni <sub>53</sub> , (d) Fe <sub>28</sub> Ni <sub>72</sub> . Distribuição de campos magnéticos hiperfino dos eletrodepósitos (e) Fe <sub>89</sub> Ni <sub>11</sub> , (f)Fe <sub>69</sub> Ni <sub>31</sub> , (g) Fe <sub>47</sub> Ni <sub>53</sub> , (h) Fe <sub>28</sub> Ni <sub>72</sub> . . . . .	89
Figura 32 – (a) Curvas de polarização dos electrocatalisadores Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> , avaliados em uma taxa de varredura de 1 mV s <sup>-1</sup> em solução alcalina de 0,5 mol L <sup>-1</sup> de NaOH. (b) inclinação de Tafel, (c) teste de estabilidade dos electrocatalisadores Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> em operação contínua por 120 horas em 50 mA cm <sup>-2</sup> . . . . .	92
Figura 33 – Micrografias dos nanofios obtidos por MEV (a) Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> @100nm e (b) Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> @100nm (c) Micrografias obtida por TEM para a amostra Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> @100nm (d) imagem de alta resolução e inserção imagem de SAED. . . . .	98
Figura 34 – Difratomogramas de raios-X e espectros de Mössbauer dos nanofios Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> eletrodepositados em modelos de 100 e 200 nm. . . . .	99
Figura 35 – Curvas de histerese magnéticas normalizadas obtidas para os nanofios: (a) Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> @100nm e (b) Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> @200nm. As curvas obtidas com o campo magnético aplicado ao longo de duas orientações. . . . .	101

Figura 36 – Desempenho eletrocatalítico dos nanofios  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$ :  
(a) curvas LSV, (b) gráficos de Tafel, (c) testes de estabilidade registrados à  
 $10 \text{ mA cm}^{-2}$  por 7 horas. . . . . 103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração dos eletrólitos utilizados para eletrodepositar os revestimentos Fe, Co e $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ . . . . .	53
Tabela 2 – Concentração dos eletrólitos utilizados para eletrodepositar os revestimentos Fe, Ni e $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ . . . . .	54
Tabela 3 – Parâmetros Mössbauer dos eletrodepósitos $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ obtidos a partir dos ajustes hiperfino. . . . .	73
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos dos eletrocatalisadores Fe, Co e $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ em solução 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de NaOH a 298,15 K para a HER e comparação com vários catalisadores analisados em soluções alcalinas. . . . .	77
Tabela 5 – Parâmetros Mössbauer dos eletrodepósitos $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtidos a partir do ajuste hiperfino. . . . .	90
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos eletrocatalisadores $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ em solução 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de NaOH a 298,15 K para a HER e comparação com vários catalisadores analisados em soluções alcalinas. . . . .	93
Tabela 7 – Tabela da composição química obtidos por EDS dos nanofios fabricados em modelos de 100 e 200 nm. . . . .	98
Tabela 8 – Parâmetros Mössbauer dos nanofios $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$ e $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$ obtidos a partir do ajuste hiperfino. . . . .	100
Tabela 9 – Comparação do desempenho eletrocatalíticos nanofios da lida $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ com outros eletrocatalisadores reportado na literatura, que também foram testados em soluções alcalinas de 1 mol L <sup>-1</sup> de KOH. . . . .	104

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	18
1.1	Hidrogênio e as perspectivas para o futuro . . . . .	29
1.2	Eletrólise da Água . . . . .	33
1.3	Reação de desprendimento de Hidrogênio . . . . .	35
1.4	Inclinação de Tafel e densidade de corrente de troca . . . . .	36
1.5	Sobrepotencial . . . . .	38
1.6	Estabilidade . . . . .	40
1.7	Eletr deposição ligas magnéticas a base de Fe em solvente eutéticos . . . . .	41
1.8	Estado da arte . . . . .	45
1.9	Produção científica . . . . .	49
2	OBJETIVOS . . . . .	51
2.1	Objetivo geral . . . . .	51
2.2	Objetivos Específicos . . . . .	51
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS . . . . .	52
3.1	Preparação da mistura eutética . . . . .	52
3.1.1	<i>Preparação dos eletrólitos de trabalho . . . . .</i>	52
3.2	Eletr deposição dos revestimentos Fe , Co, Fe <sub>x</sub> Co <sub>100-x</sub> , Ni e Fe <sub>x</sub> Ni <sub>100-x</sub> . . . . .	54
3.2.1	<i>Caracterização da atividade eletrocatalítica dos eletródipositos Fe, Co, Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> frente a reação de desprendimento de Hidrogênio . . . . .</i>	56
3.3	Fabricação dos nanofios magnéticos da liga Fe <sub>57</sub> Co <sub>43</sub> . . . . .	57
3.3.1	<i>Caracterização da atividade eletrocatalítica dos nanofios de Fe-Co frente a reação de desprendimento de Hidrogênio . . . . .</i>	59
3.4	Técnicas de caracterização . . . . .	60
3.4.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) . . . . .</i>	60
3.4.2	<i>Difração de raios-X . . . . .</i>	61
3.4.3	<i>Análises Magnéticas . . . . .</i>	61
3.4.4	<i>Espectroscopia Mössbauer . . . . .</i>	61

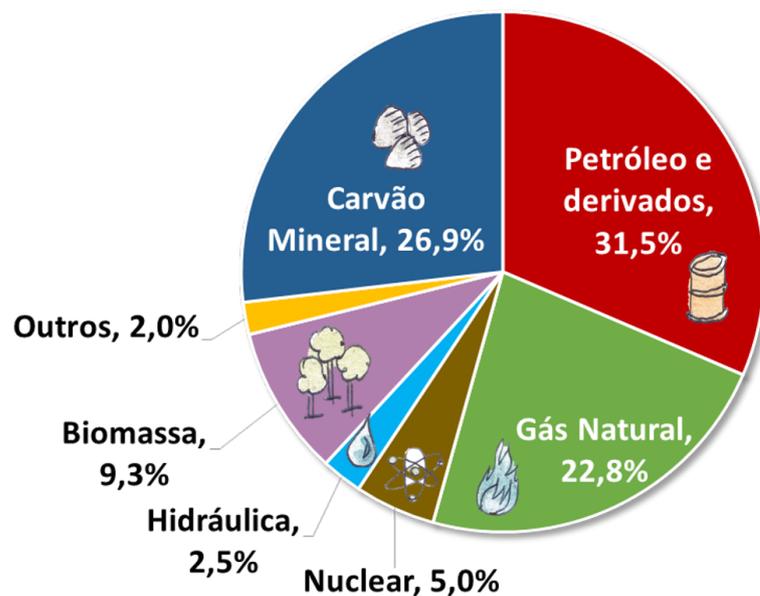
<b>4</b>	<b>ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS MAGNÉTICOS Fe, Co e Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> EM SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES DA HER</b> . . . . .	<b>62</b>
<b>4.1</b>	<i>Graphical abstract</i> . . . . .	<b>62</b>
<b>4.2</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>63</b>
<b>4.3</b>	<b>Resultados e discussões</b> . . . . .	<b>64</b>
<b>4.3.1</b>	<i>Voltametria cíclica</i> . . . . .	<b>64</b>
<b>4.3.2</b>	<i>Caracterização morfológica e química dos eletrodepósitos Fe, Co e Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub></i>	<b>65</b>
<b>4.3.3</b>	<i>Caracterização estrutural dos eletrodepósitos Fe, Co e Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub></i> . . . . .	<b>67</b>
<b>4.3.4</b>	<i>Caracterização magnética dos eletrodepósitos Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub></i> . . . . .	<b>68</b>
<b>4.3.5</b>	<i>Caracterização por espectroscopia Mössbauer dos eletrodepósitos Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub></i>	<b>70</b>
<b>4.3.6</b>	<i>Aplicação dos eletrodepósitos Fe, Co e Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> como eletrocatalisadores da HER</i> . . . . .	<b>75</b>
<b>4.4</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>77</b>
<b>5</b>	<b>ELETRODEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS Fe, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> EM SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES DA HER</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>5.1</b>	<i>Graphical abstract</i> . . . . .	<b>79</b>
<b>5.2</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>80</b>
<b>5.3</b>	<b>Resultados e discussões</b> . . . . .	<b>82</b>
<b>5.3.1</b>	<i>Voltametria cíclica</i> . . . . .	<b>82</b>
<b>5.3.2</b>	<i>Caracterização morfológica e química dos eletrodepósitos Fe, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub></i>	<b>83</b>
<b>5.3.3</b>	<i>Caracterização estrutural dos eletrodepósitos Fe, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub></i> . . . . .	<b>85</b>
<b>5.3.4</b>	<i>Caracterização magnética dos eletrodepósitos Fe, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub></i> . . . . .	<b>86</b>
<b>5.3.5</b>	<i>Caracterização por espectroscopia Mössbauer dos eletrodepósitos Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub></i>	<b>88</b>
<b>5.3.6</b>	<i>Aplicação dos eletrodepósitos Fe, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> como eletrocatalisadores da HER</i> . . . . .	<b>91</b>
<b>5.4</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>94</b>

<b>6</b>	<b>CRESCIMENTO ELETROQUÍMICO DOS NANOFIOS DA LIGA Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub> EM SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CA- RACTERIZAÇÃO FÍSICA E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALI- SADORES DA HER . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>6.1</b>	<i>Graphical abstract</i> . . . . .	<b>95</b>
<b>6.2</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>96</b>
<b>6.3</b>	<b>Resultados e discussões</b> . . . . .	<b>97</b>
<b>6.3.1</b>	<i>Caracterização morfológica</i> . . . . .	<b>97</b>
<b>6.3.2</b>	<i>Caracterização estrutural e espectroscopia Mössbauer</i> . . . . .	<b>99</b>
<b>6.3.3</b>	<i>Caracterização magnética</i> . . . . .	<b>100</b>
<b>6.3.4</b>	<i>Atividade eletrocatalítica dos nanofios Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub> em HER.</i> . . . . .	<b>102</b>
<b>6.4</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> . . . . .	<b>105</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>107</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE A</b> . . . . .	<b>123</b>
<b>8.1</b>	<b>Permissão dos direitos autorais</b> . . . . .	<b>123</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A humanidade nas últimas décadas tem demandado um consumo crescente de energia, devido, principalmente, à democratização do acesso tecnológico, que tem alcançado todas as classes sociais. Porém, o alto consumo de energia em todo mundo tem ocasionado diversos problemas ambientais e sociais, tais como; emissão de gases poluentes, chuva ácida, temperaturas elevadas, doenças respiratórias, inundação de ecossistemas, entre outros (1, 2, 3, 4). Além disso, a matriz energética mundial atual é constituída, em sua maioria, por combustíveis fósseis (carvão mineral, gás natural, petróleo e os seus derivados) como é mostrado na Figura 1, o que contribui para emissões crescentes de gases poluentes, que são oriundos da combustão destes combustíveis, como por exemplo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que é apontado como o principal vilão do efeito estufa.

Figura 1 – Matriz energética Mundial.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (5).

Em contrapartida, tem crescido a busca por novas fontes de energia, que sejam ambientalmente amigáveis, tanto na produção como no armazenamento. Bem como, as pessoas estão se tornando cada vez mais conscientes da necessidade de caminhar em direção a uma sociedade mais sustentável em que o consumo de energia seja mais consciente e com os menores impactos ambientais possíveis. Sendo assim, tem crescido a demanda pela substituição dos combustíveis fósseis por novas fontes de energia mais sustentáveis e renováveis (1), uma vez que as mudanças climáticas já podem ser percebidas em todo planeta, principalmente pela elevação

da temperatura global e da poluição do ar, o que tem ocasionado vários problemas ambientais como, elevação dos níveis dos mares, secas prolongadas, entre outros.

Neste contexto, em 2019, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, sigla em Inglês para Intergovernmental Panel on Climate Change) publicou um relatório especial sobre aquecimento global, revelando que as mudanças climáticas já estão afetando pessoas, ecossistemas e meios de subsistência em todo o mundo (2). O IPCC também informou que o setor de energia global é responsável pela maioria das emissões de gases causadores do efeito estufa, principalmente porque a matriz energética mundial é estritamente baseada em combustíveis fósseis (3). Com destaque para o setor de transportes, que é um dos maiores consumidores de tais fontes de energia, e conseqüentemente um dos maiores emissores de CO<sub>2</sub>. Sendo que as previsões para os próximos 30 anos revelam significativa dependência do petróleo e seus derivados para este setor da economia mundial. O serviço de transporte aéreo deve aumentar seu consumo de querosene de aviação, mais do que qualquer outro combustível usado em outros serviços de transporte, segundo as estimativas deverá aumentar em cerca de 35 % até 2050 (4). Tal crescimento é decorrente da alta procura pelo transporte aéreo, fazendo com que a redução das emissões de CO<sub>2</sub> promovidas por combustíveis mais eficientes sejam incapazes para reduzir o consumo de petróleo e seus derivados. No entanto, a participação dos combustíveis, gasolina e diesel no consumo total de energia no setor de transportes terrestres deverá reduzir em cerca de 84 % em 2018 para 74 % em 2050, conforme cresce o uso de combustíveis alternativos nos automóveis, assim como o advento dos carros elétricos (4).

Neste cenário, a busca por novas fontes de energias alternativas aos combustíveis fósseis, que sejam limpas e renováveis, tanto na geração como no armazenamento tem ganhado, cada vez mais, espaço no campo da pesquisa e inovação. Nas últimas décadas, vários esforços financeiros e políticos têm surgido, com a finalidade de financiar e propor alternativas que buscam reduzir os impactos ambientais do aquecimento global. Neste contexto, em 2015, durante a Conferência do Clima das Nações Unidas em Paris, foi estabelecido o Acordo climático de Paris, que é um tratado mundial sobre as alterações climáticas com objetivo de reduzir as emissões dos gases causadores do efeito estufa e conseqüentemente o aquecimento global. O acordo foi assinado por 195 países, entre eles o Brasil. Uma das principais apostas dos países que compõem este acordo, é a de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e aumentar o uso de fontes energéticas limpas e renováveis. Dentre as fontes de energia ambientalmente amigáveis (Solar, Eólica, Biomassa, Mares, Geotérmica, Biocombustível, e etc.), as tecnologias baseadas em Hidrogênio combustível,

são sem dúvida as mais promissoras (6).

O Hidrogênio (H) é o elemento mais abundante de todo o universo e o quarto elemento mais abundante no planeta Terra (7). Já o gás Hidrogênio ( $H_2$ ), composto pela combinação de dois átomos de H, é considerado o combustível do futuro, ideal para substituir os derivados de petróleo, uma vez que, sua combustão é totalmente limpa, liberando apenas água como subproduto. Tal característica faz com que o  $H_2$  seja considerado o melhor vetor de energia limpa e renovável disponível atualmente. Além de que, a razão energia/massa do  $H_2$  é consideravelmente superior aos combustíveis fósseis, sendo que a combustão de 1 kg do gás Hidrogênio libera cerca de 120 MJ de calor. Já a mesma massa de gasolina libera apenas cerca de 44,5 MJ que é aproximadamente 2,7 vezes menor (8).

Embora o elemento H seja abundante em todo o planeta Terra, o  $H_2$  combustível, foco deste trabalho, não é facilmente encontrado em reservas naturais, sendo que para obtê-lo são necessários processos químicos ou físicos para quebrar as moléculas que o contém (9). Atualmente existe uma variedade de tecnologias e energias que são utilizadas para a obtenção do gás Hidrogênio, como é ilustrado na Figura 2.

O processo mais utilizado em todo o mundo para produção de  $H_2$  é a reforma de gás natural ou oxidação parcial de combustíveis fósseis, que é responsável atualmente por cerca de 96 % de todo o  $H_2$  produzido no planeta (8). No entanto, tal processo libera grandes quantidades de  $CO_2$ , sendo que para produzir 1 tonelada de  $H_2$  a partir de gás natural é emitido aproximadamente 10 toneladas de  $CO_2$ , podendo chegar até 19 toneladas de  $CO_2$  para obter 1 tonelada de  $H_2$  quando produzido a partir do carvão (11). Portanto, para que essa matriz energética possa se tornar viável é necessário garantir novas fontes de  $H_2$  que sejam limpas e renováveis, bem como superar os desafios de transporte, armazenamento e distribuição do produto.

Por conta dos problemas ambientais gerados pela alta emissão de  $CO_2$  dos processos tradicionais de produção de  $H_2$ , o interesse em utilizar fontes energéticas renováveis como eólica, solar, hidrelétrica, biomassa, entre outras, tem ganho destaque, uma vez que consegue minimizar a grande dependência dos combustíveis fósseis como matéria prima principal na produção do gás Hidrogênio (12). Dentro desse contexto, a produção de  $H_2$  a partir do processo de quebra da molécula da água (eletrólise), que produz também o gás oxigênio ( $O_2$ ), combinado com fontes de energias limpas e renováveis conseguem oferecer uma rota de produção para o Hidrogênio combustível totalmente limpo com zero emissão de gases poluentes.

Portanto, uma forma eficaz de descarbonizar a produção de  $H_2$  via eletrólise da água,

Figura 2 – Rotas de produção do gás Hidrogênio.



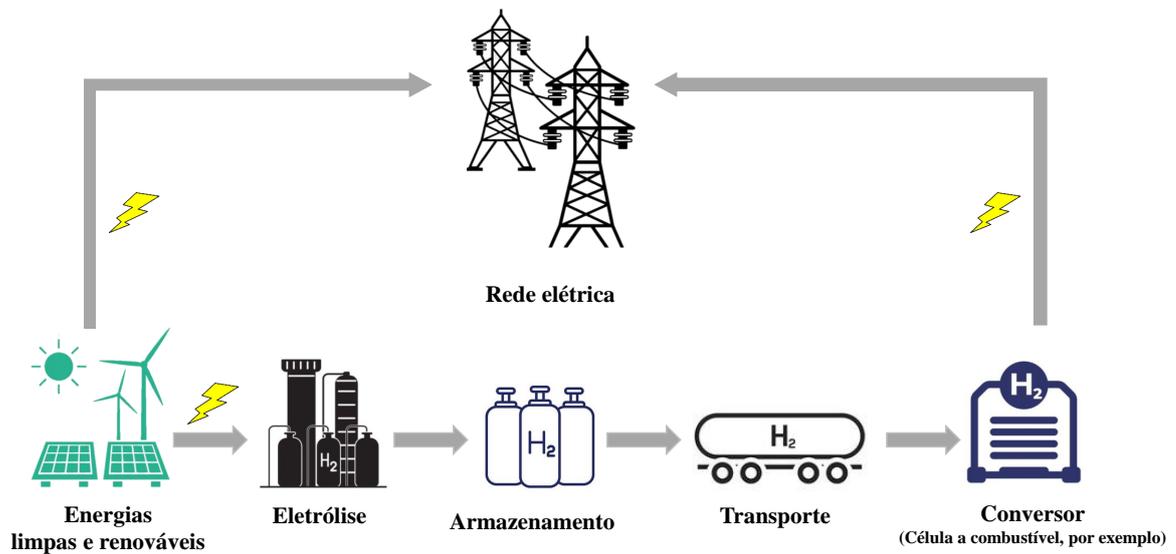
Fonte: Adaptado de DAINICHI Machine and Engineering Co.,Ltd. (10).

é utilizar no processo energia elétrica proveniente de fontes exclusivamente limpas e renováveis (solar, eólica e etc) (8). Sendo assim, tal rota de obtenção de  $H_2$  surge como uma das mais promissoras alternativas de matriz energética com capacidade de substituir os combustíveis fósseis, uma vez que consegue descarbonizar completamente toda a cadeia de produção do Hidrogênio combustível. Além de poder ser utilizado direto como combustível, o  $H_2$  armazenado pode ser utilizado no processo inverso e gerar eletricidade. Esse arranjo tecnológico é chamado de *Power-to-Gas*, que utiliza uma turbina a gás ou célula a combustível, dispositivo capaz que gerar eletricidade por meio de processos eletroquímicos usando o gás Hidrogênio associado ao gás Oxigênio (8). A Figura 3 ilustra essa ideia.

Neste cenário de entusiasmo da comunidade científica em viabilizar uma nova matriz energética totalmente descarbonizada, tem feito com que as grandes potências mundiais desenvolvam ambiciosas estratégias de investimentos para produção de  $H_2$  com emissão zero de poluentes. Tal produto é denominado de “Hidrogênio limpo ou Hidrogênio verde”. Além do mais, o uso de Hidrogênio combustível é uma ótima aposta para países com opções reduzidas

de fontes renováveis e em setores de difícil ou custosa eletrificação (13). Além disso, o uso de uma nova matriz energética livre das emissões de CO<sub>2</sub> será fundamental para atingir as metas de descarbonização estabelecidas pelo Acordo de Paris.

Figura 3 – Esquema do sistema de armazenamento de energia por meio do Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Escopo Energia (8).

Nesta conjuntura, muitos países têm anunciado metas de emissões nulas dos gases causadores do efeito estufa para 2050. A chanceler da Alemanha, Angela Merkel declarou na Cúpula do Clima de 2021, que a União Europeia está comprometida com a emissão zero de carbono até 2050, atendendo os objetivos do Acordo de Paris (14). Além disso, ela afirmou ser favorável à taxação sobre as emissões de carbono como uma maneira de ajudar no combate às mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global. Tais declarações têm impulsionado o mercado de créditos de carbono, que é caracterizado pela venda dos créditos de carbono entre os países e empresas que conseguiram reduzir suas emissões a partir de boas políticas ambientais e consequentemente acumularam os créditos, com países que não foram capazes de cumprir suas metas de descarbonização. Iniciativas como essas viabiliza economicamente utilizar fontes limpas e renováveis como, por exemplo o Hidrogênio verde. Como resultado, 18 países em todo o mundo já anunciaram metas nacionais ambiciosas para economia do Hidrogênio Verde, por meio dos seus *roadmaps* de Hidrogênio, assim como, várias empresas do setor privado estão trabalhando no desenvolvimento da economia do Hidrogênio por meio de iniciativas como *H<sub>2</sub> Mobility Germany* na Alemanha ou *H<sub>2</sub> Mobility Japan* no Japão (15).

As políticas de investimentos no setor do Hidrogênio verde têm crescido em todo o mundo, principalmente nos países europeus. Tais investimentos têm o objetivo de desenvolver a indústria de produção, bem como investir na pesquisa científica na Europa e também em países de outros continentes (11). No início de 2020, a União Europeia apresentou suas metas para a produção de Hidrogênio verde, em que suas previsões estimam uma produção de até 10 milhões de toneladas entre 2020 e 2030, chegando à capacidade instalada de 40 GW de eletrolisadores exclusivos para produção de Hidrogênio verde. Além do mais, se comprometeu a investir 430 bilhões de euros para o desenvolvimento do setor até o final de 2030 (16). Com o objetivo de chegar em 2050, a maturidade das tecnologias de produção e armazenamento do Hidrogênio verde, com aplicações em larga escala em todos os setores de difícil descarbonização e consequentemente alcançar suas metas de emissão zero de carbono em 2050 (8).

Dentre os países que compõem a União Europeia, a Alemanha merece um destaque especial por possuir uma estratégia nacional detalhada para o estabelecimento de um mercado de Hidrogênio verde (8). Inicialmente, o foco é fortalecer o mercado com oportunidades para desenvolvimento de novas tecnologias que proporcione um consumo interno crescente e funcional. Neste primeiro momento o plano já conta com 38 medidas, divididas em, desenvolvimento da produção, oportunidades de aplicação, infraestrutura para abastecimento, pesquisa e inovação, as ações são focadas na Europa e também em parceiros internacionais, com a meta de serem implantadas até o final de 2023 (8). Após estabelecido o mercado interno, o objetivo é intensificar o crescimento do mercado internacional. A fim de concretizar tais metas, o país anunciou ainda em 2019, investimentos da ordem de 10 bilhões em sua estratégia de Hidrogênio verde até 2030, dos quais 2 bilhões seriam destinados a parcerias com outros países (11). Ainda em 2019, a Alemanha destinou 28 bilhões de euros para apoiar a implementação de novas fontes de energia limpa e renovável, sendo que só para a energia solar foram 10 bilhões em subsídios (15).

Já a França, anfitriã do acordo de Paris, tem uma estratégia nacional para o Hidrogênio verde bem organizada em torno de três pilares: produção de Hidrogênio por eletrólise da água para a indústria, para o setor de transportes e para o setor energético, com foco na produção de Hidrogênio verde para geração de eletricidade em células a combustível. O plano de investimentos do país também é bastante ambicioso, sendo que já no início de 2018 foram disponibilizados 100 milhões de euros para iniciativas na área (8, 1).

Ainda na Europa, podemos destacar as estratégias de Portugal, centradas apenas em Hidrogênio verde, uma vez que o país tem abundância em um dos melhores recursos renováveis

do mundo, à energia solar, sendo que em 2020 o país estabeleceu um recorde de 13,1/MWh de produção de energia elétrica. Os investimentos em tais estratégias estão estimados na ordem de 7 bilhões de euros até 2030 (principalmente de capital privado) (1). Portugal também assinou um memorando de entendimento com a Holanda o “*Green Flamingo*”. O Projeto prevê a livre exportação de Hidrogênio Verde do Porto de Sines em Portugal para o Porto de Roterdão na Holanda. O projeto prevê a instalação de 1 GW de eletrolisadores com investimentos de aproximadamente 57 bilhões de euros (1).

No continente asiático o Japão foi o pioneiro em adotar estratégias voltadas para desenvolvimento da economia do Hidrogênio, ainda em 2017 (8). As estratégias japonesas são focadas principalmente em políticas de paridade entre as energias limpas e renováveis com os combustíveis fósseis. O plano também engloba toda a cadeia de desenvolvimento, produção e aplicação direto do Hidrogênio combustível nos setores de energia, transporte, indústria e para aquecimento (11). Por conta da baixa oferta de recursos naturais do país, a importação de H<sub>2</sub> tem um papel importante na estratégia japonesa. Sendo assim, os japoneses vêm desenvolvendo projetos com outros países como: Austrália (carvão, devido de petróleo e transporte de Hidrogênio líquido), Arábia Saudita (petróleo e amônia) e Noruega (energia hidrelétrica e transporte de Hidrogênio líquido) (1). Essas estratégias têm um importante papel na implementação do comércio internacional de Hidrogênio combustível, o que será crucial para o desenvolvimento de novas tecnologias (1).

Já a China, maior emissor global de CO<sub>2</sub> e maior produtor mundial de Hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, tem anunciado que planeja adotar estratégias de redução das emissões de CO<sub>2</sub> e atingir a neutralidade das emissões de carbono antes de 2060 (11). Embora o país não tenha estratégias e objetivos detalhados para a produção de Hidrogênio verde, o comércio local de energia prevê que até meados do século XXI, a produção de Hidrogênio seja em sua maioria derivada de fontes renováveis. É importante destacar que as políticas chinesas na área de Hidrogênio, são especialmente focadas no desenvolvimento e aplicação de células a combustível para aplicação no setor de transportes, com a meta de produzir 1 milhão de veículos até 2030 com essa tecnologia (11). Além disso, a China é o maior produtor e exportador de equipamentos para eletrólise.

Os Estados Unidos da América, apostam na tecnologia do Hidrogênio para o setor de transporte desde dos anos de 1980 com a crise do petróleo, em especial na aplicação em células a combustível (8). As expectativas são que ainda em seu primeiro mandato o presidente americano,

Joe Biden faça um investimento de até 2 trilhões de dólares no setor de Hidrogênio verde (17). Tais informações têm gerado grandes expectativas para o crescimento da indústria do Hidrogênio Verde. As políticas americanas têm focado bastante no setor de transporte com metas ambiciosas para eliminar os veículos movidos a derivados de petróleo em favor de veículos elétricos com células a combustíveis e baterias de Hidrogênio (16).

Na América do Sul, temos um bom exemplo, o Chile que lançou em 2020 uma estratégia nacional para o Hidrogênio verde, no qual o foco principal é aproveitar seu alto potencial de recursos renováveis, tanto em energia solar (deserto ao norte) quanto eólica (Patagônia ao sul) (1) para se tornar um dos principais produtores de Hidrogênio verde. O potencial de geração de energia renovável chileno é aproximadamente 70 vezes a sua capacidade atual de geração de eletricidade. O plano prevê inicialmente incentivos para o crescimento dos mercados interno e externo (incluindo colaboração internacional, troca de conhecimento e garantias de origem); focando na descarbonização de sua economia, e posteriormente aproveitar as oportunidades que estão surgindo no mercado internacional de Hidrogênio verde para ocupar uma posição de destaque no cenário de exportação do produto (1, 18).

Neste cenário internacional de grandes investimentos público e privado, bem como a mobilização dos setores energéticos em todo o mundo para adoção do Hidrogênio verde como uma das principais alternativas para descarbonização das atividades econômicas mundiais. O Brasil pode se beneficiar, uma vez que possui em abundância recursos naturais para implementação de fontes renováveis como, altos índices de irradiação solar durante o ano inteiro, bons regimes de ventos, entre outros recursos (19). Além disso, o Brasil possui aproximadamente 12 % das reservas de água doce superficial do planeta, e um dos maiores reservatórios subterrâneos de água (20). Todos esses recursos naturais colocam o Brasil em uma ótima posição na corrida tecnológica do Hidrogênio verde, com grande potencial para se tornar um dos maiores produtores de Hidrogênio verde, via eletrólise da água. Aqui também é importante destacar que além da eletrólise o Brasil possui uma vasta experiência na utilização de biomassa como matéria prima para biocombustíveis (5).

Embora o país apresente um grande potencial em tais fontes energéticas e histórico de iniciativas relativas ao tema de produção de Hidrogênio combustível, especialistas têm alertado para a necessidade de consolidar e formalizar uma estratégia nacional, em um plano de ação do governo federal no âmbito da produção, aplicação e comercialização do produto (11). A ausência de uma estratégia bem definida pode dificultar o ritmo de acesso às oportunidades de

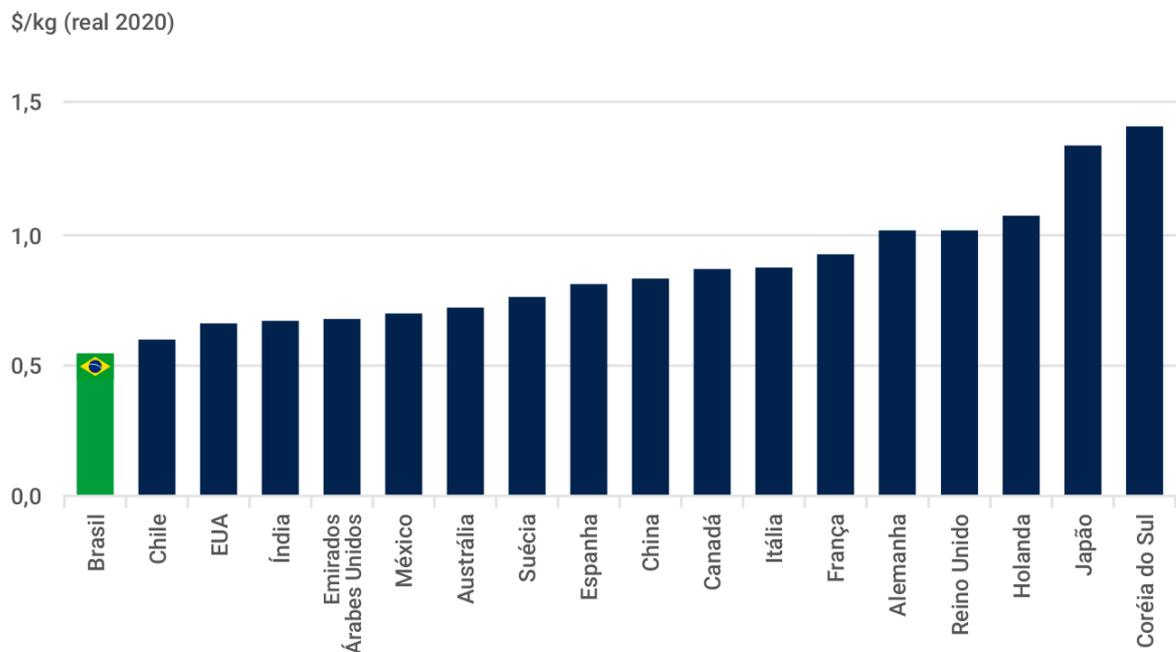
compartilhamento de tecnologias e investimentos. Mesmo com essas dificuldades, podemos encontrar no Brasil algumas iniciativas com colaboração internacional e investimentos como: parceria com o governo Alemão no desenvolvimento e produção de querosene de aviação a partir de Hidrogênio verde visando instalação em áreas remotas (21). Outra iniciativa importante foi a assinatura de um memorando entre a Eletrobras, a *Siemens Energy* e o *Cepel* que estabelece a realização conjunta de estudos para obtenção do domínio do ciclo tecnológico completo do Hidrogênio verde no Brasil, desde sua produção até o consumo (22). Para o setor de transporte temos uma importante iniciativa entre a Nissan e o Laboratório de Genômica e Bioenergia da Universidade Estadual de Campinas, que em 2019 fecharam parceria a fim de avançar no desenvolvimento de células a combustível de óxido sólido e aplicação em veículos populares (23, 11).

O Brasil possui uma matriz elétrica composta em sua maioria por energia hidroelétrica que corresponde a cerca de 64,9 % de toda a produção de eletricidade do país (5). A energia elétrica oriunda das usinas hidrelétricas, são fontes renováveis com grande competitividade econômica no Brasil, visto a abundância dos recursos hídricos do país (24). Em contrapartida, a construção das usinas geradoras causa sérios problemas ambientais, pois uma ampla área de mata nativa é alagada para a construção da barragem. Contudo, nas últimas décadas vem crescendo bastante no país o uso de fontes limpas e renováveis como a solar e eólica, com destaque para a geração de energia eólica, que em 2020 já foi responsável por 8,6 % de toda a energia elétrica gerada no Brasil (5). O crescimento e adesão das mais variadas fontes de energia limpas e renováveis à matriz elétrica brasileira, aliado às grandes reservas de água, deixa o país em uma posição estratégica no mercado de Hidrogênio verde, podendo se tornar no longo prazo um dos maiores produtores do combustível no mundo. De acordo com os cálculos da *BloombergNEF* (*BNEF*) de comparação internacional entre os custos estimados de produção para o Hidrogênio verde, indicam que o Brasil poderá no futuro próximo, com as políticas corretas de investimentos, ofertar os menores valores do mercado de Hidrogênio verde (25, 11), como é mostrado na Figura 4.

Neste cenário, o estado do Ceará saiu na frente, quando anunciou no início de 2021, seu *Hub* de Hidrogênio, com políticas de investimentos e incentivos para o setor de energia limpa, com foco principal no Hidrogênio combustível. Inicialmente a empresa australiana *Energix Energy*, em conjunto com o governo cearense, anunciaram a implementação de um projeto para desenvolvimento e produção de Hidrogênio verde, com investimentos na ordem de 5,4 bilhões

de dólares. As estimativas do governo e da *Energix Energy* é montar a maior usina de Hidrogênio verde do mundo no complexo do Pecém, com capacidade de produzir 600 mil toneladas de H<sub>2</sub> por ano, com 3,4 GW de eletrocatalisadores instalados (26). No início de junho de 2021 a mineradora australiana *Fortescue Metals Group* assinou um memorando de entendimento com o governo cearense para construção de uma planta de Hidrogênio verde no estado com a capacidade de produção de 2 GW. As estimativas da negociação é que serão investidos cerca de 5 bilhões de dólares para construção da usina e todas as estruturas e equipamentos necessários para a produção e comercialização do produto, embora a empresa seja do ramo de mineração, a iniciativa tem como meta neutralizar as suas próprias emissões de carbono (27).

Figura 4 – Custo nivelado da produção de Hidrogênio a partir de eletricidade renovável em 2050.



Fonte: Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde (11).

O Governo do Ceará continua buscando novos investidores, tendo como principal vantagem a infraestrutura portuária do complexo do Pecém com capacidade para aportar até 10 navios simultaneamente (28). Além de possuir uma posição geográfica estratégica, conectada às principais rotas marítimas, que ligam o Pecém à Europa e aos Estados Unidos que são os maiores mercados consumidores do produto, acarretando em um custo logístico competitivo pela proximidade com os mercados consumidores. Uma parceria importante na área de logística que o estado estabeleceu foi com o Porto de Roterdã, na Holanda, que está se tornando um dos principais *Hub* de Hidrogênio Verde da Europa (28).

Além de todas essas vantagens aqui relatadas, o que fez despertar interesse dos investidores do mercado de Hidrogênio no Ceará é o seu parque instalado de energia solar e eólica, que tem crescido bastante nos últimos anos. Com destaque para a geração de energia eólica, em que o Ceará é um dos líderes com mais de 86 parques eólicos em operação com a capacidade de 2 187 MW e 218 MW de energia solar (29). Além disso, no início de junho de 2021, o Governo do Ceará e a multinacional *Qair Brazil* assinaram um memorando de entendimento para produção de Hidrogênio verde utilizando energia eólica. O projeto prevê investimentos de até 3 bilhões de dólares para desenvolvimento e instalação de um moderno parque eólico *offshore*, ou seja, dentro do mar. Sendo que, o projeto também irá investir 3,9 bilhões de dólares para o desenvolvimento de uma planta de eletrólise com a capacidade de 2240 MW, e expectativa de produzir em torno de 296 mil toneladas/ano de H<sub>2</sub> (30), totalizando um investimento de quase 7 bilhões de dólares no setor de Hidrogênio Verde. As estimativas para crescimento do parque solar também são muito animadoras, sendo esperado que até o final de 2021 tenha 2221 MW instalados, ajudando mais ainda a crescer o mercado de energias renováveis no estado (29).

Entretanto, quando pensamos na competitividade econômica do Hidrogênio verde frente às demais rotas de produção, encontramos algumas dificuldades de aplicação do combustível em escala industrial. Com destaque para o alto consumo de energia elétrica exigido no processo de eletrólise, que ocasiona um custo final elevado do produto, uma vez que a eletricidade limpa ainda tem um alto valor econômico agregado. Além disso, o custo dos materiais eletrocatalíticos utilizados nos eletrodos também desempenha uma papel importante no valor final do Hidrogênio verde, visto que os eletrocatalisadores mais eficientes e estáveis são compostos à base de metais nobres (Pt, Ir, Ru e Au) (31), que são materiais de alto valor econômico, em virtude da escassez desses metais na crosta terrestre, inviabilizando assim a produção em larga escala do Hidrogênio verde (32, 33). Portanto, se faz necessário o desenvolvimento e aprimoramento das atuais tecnologias de geração de eletricidade limpa, bem como novos materiais que sejam eficientes, ou seja, apresentem boas propriedades eletrocatalíticas e que sejam de baixo custo. Por essa razão, tem crescido nos últimos anos o interesse dos pesquisadores, em novos materiais que apresentem boas propriedades eletrocatalíticas aliados ao baixo custo, possibilitando assim a viabilidade do processo em larga escala (34, 35, 36).

Atualmente é possível encontrar diversos materiais que já foram testados como eletrocatalisadores, sendo que os melhores resultados são encontrados nas ligas metálicas ou

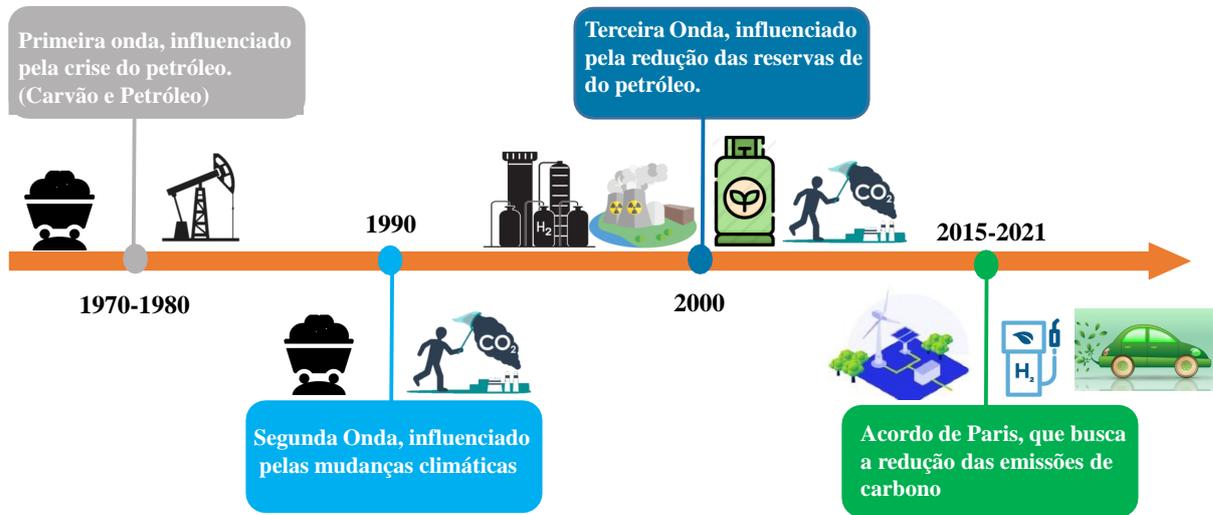
nos compósitos formados pelos metais de transição, com destaque para as ligas de metais de transição, como o Fe-Co, Fe-Ni e Fe-Mn, por apresentaram ótima atividade eletrocatalítica chegando em algumas situações a valores próximos à catalisadores à base de Pt (37, 38, 39, 40). Além disso, esses materiais podem ser obtidos a partir de uma variedade de técnicas de síntese como, sol-gel, co-deposição, *sputtering*, métodos químicos, deposição por laser pulsado entre outras (34). Dentre tais técnicas, a eletrodeposição tem ganho destaque por se tratar de uma técnica relativamente simples, barata e reproduzível, além de proporcionar uma deposição direta do material sem a necessidade de processos de tratamento da superfície eletrocatalítica (41, 42).

### 1.1 Hidrogênio e as perspectivas para o futuro

O interesse da comunidade internacional pelo Hidrogênio combustível como solução energética não é novidade. Nos últimos 50 anos tivemos pelo menos 3 ondas de ampliação da economia do Hidrogênio, sempre buscando a ampliação das tecnologias e uso seu em larga escala. A primeira onda foi na década de 1970, com a crise do petróleo, o setor energético viu no Hidrogênio produzido a partir de carvão uma promissora alternativa para o petróleo e seus derivados. A segunda onda teve início nos anos de 1990, quando muitos cientistas em todo o mundo começaram a alertar sobre as mudanças climáticas. Neste momento, a grande aposta dos pesquisadores era a implementação das tecnologias de captura e armazenamento de carbono, acoplada ao processo de produção de Hidrogênio, com a finalidade de minimizar as emissões de CO<sub>2</sub> do processo. Já nos anos 2000, a preocupação com a escassez do petróleo, fez florescer novamente o interesse pelo Hidrogênio. Uma vez que, naquele momento existia grandes perspectivas de produzir o combustível de baixo custo a partir do advento das usinas nucleares mais baratas para termólise da água (11). Entretanto, todos esses esforços em algum momento foram frustrados, pois ao analisar a viabilidade dos processos e os impactos socioambientais, eles se mostravam ser inviáveis economicamente demandando alto custo de produção, gerando problemas ambientais durante o processo de produção, ou processos de alto risco, caso das usinas nucleares. A Figura 5 ilustra essa linha do tempo.

Como já discutimos anteriormente devido principalmente aos acordos internacionais como, o Acordo de Paris em 2015, que busca a neutralização das emissões de carbono, a economia do Hidrogênio retomou aos holofotes. Com grande destaque para produção de Hidrogênio combustível por meio de processos eletroquímicos como, eletrólise da água, utilizando fontes de energias limpas e renováveis. Neste caso, como todo o processo de produção do combustível

Figura 5 – Linha do tempo da produção do gás Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde (11).

é totalmente limpo, ou seja, com zero emissão de gases poluentes, sendo assim o Hidrogênio produzido por esse processo foi chamado de "Hidrogênio verde". No entanto, existem diferentes maneiras de produzir esse gás, e que dependendo da sua matéria prima, sua produção pode causar impactos significativos ao meio ambiente. Para facilitar a identificação é utilizado uma classificação de cores para identificar o produto, obtido nas diferentes rotas de produção, de acordo com suas matérias primas e impacto ambiental associado.

O Hidrogênio cinza, que tem como matéria prima os combustíveis fósseis, sendo a reforma de gás natural a principal rota de produção. Esse processo libera grandes quantidades de CO<sub>2</sub> (43). O Hidrogênio Azul é obtido quando o processo de produção é o mesmo do Hidrogênio cinza, mas está associado à sua rota de produção com as tecnologias de captura de carbono. O Hidrogênio Turquesa é o Hidrogênio gerado com emissões baixas de carbono, a partir da gaseificação da biomassa, ou da reforma ou da pirólise de biogás. Se esses processos são acoplados com tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>, podendo resultar em emissões neutras de carbono. Por fim, a Figura 6 mostra um resumo das cores, com suas respectivas fontes e processo de produção.

O Hidrogênio combustível apresenta uma grande variedade de possibilidades para aplicações em diversos setores da economia, que vão desde o setor energético passando pela agricultura, indústria siderúrgica, refino do petróleo, indústria química, indústria alimentícia, entre outros, como é ilustrado na Figura 7. Durante muitos anos, a maior parte do consumo de Hidrogênio no setor industrial era destinada para a produção de amônia, principalmente para

Figura 6 – Fontes de Hidrogênio e suas respectivas cores.

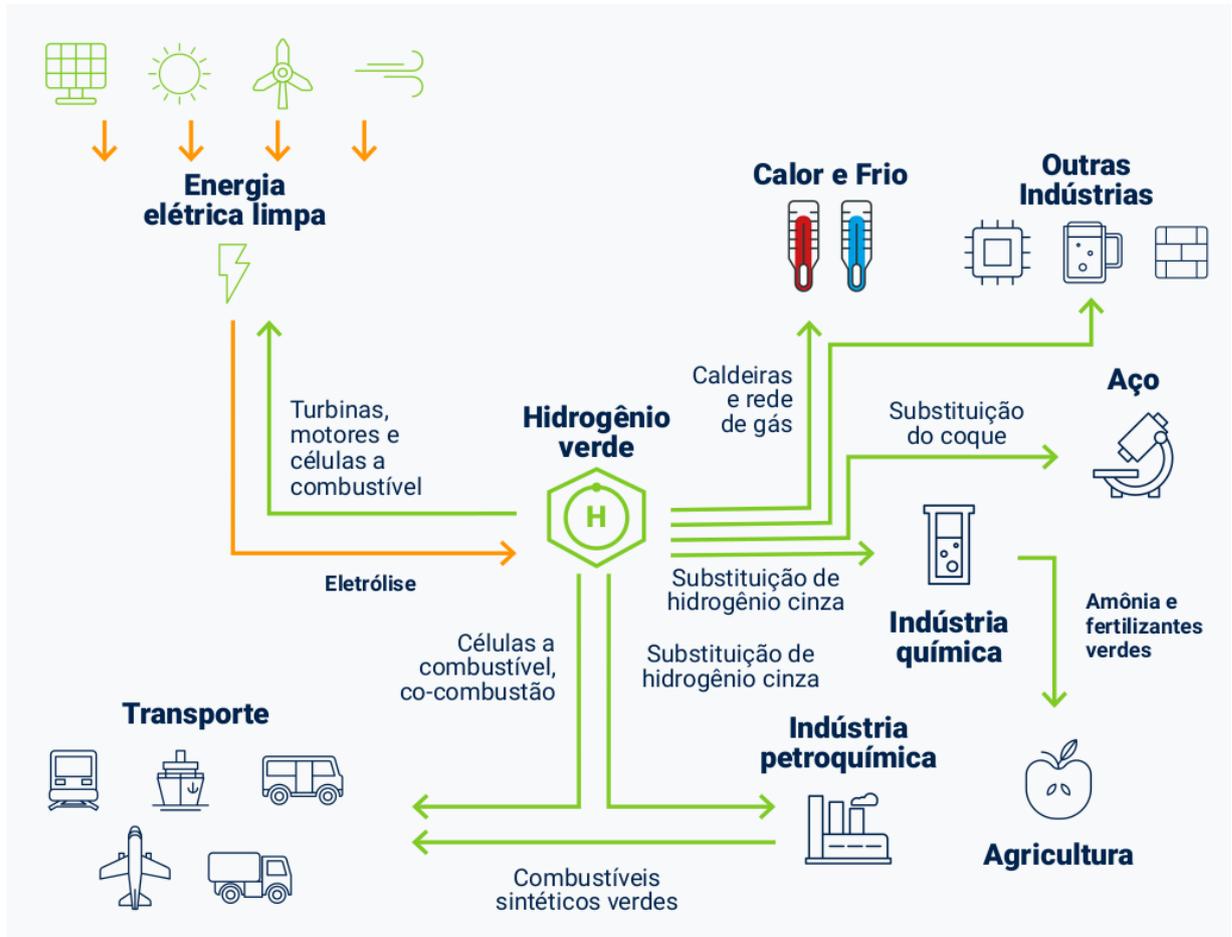
COR	Hidrogênio <b>CINZA</b>	Hidrogênio <b>AZUL</b>	Hidrogênio <b>TURQUESA</b>	Hidrogênio <b>VERDE</b>
PROCESSO	Reforma de gás natural ou metano	Reforma de gás natural ou metano, com captura de carbono (85-90%)	Gaseificação da biomassa, ou pirólise do biogás	Eletrólise
FONTE	Petróleo e carvão 	Petróleo e carvão 	Biomassa 	Eletricidade renovável 

Fonte: Adaptado de Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde (11).

fabricação de fertilizantes como ureia e nitrato de amônia, que corresponde cerca de 80 % de todo o consumo de amônia, enquanto os outros 20 % são utilizados na indústria de explosivos, fibras sintéticas entre outros (8). Entretanto, com o crescimento do mercado de Hidrogênio em todo o mundo, a produção de amônia surge como uma alternativa para transportar Hidrogênio em meios mais baratos como por exemplo o marítimo, em que o Hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis seria convertido em amônia somente para o transporte, e logo após chegar em seu destino seria novamente convertida em gás Hidrogênio, ou utilizada na forma de amônia dependendo de sua finalidade (11).

Além disso, podemos encontrar em nosso cotidiano uma série de produtos em que o Hidrogênio está presente nos processos de fabricação, como refino do petróleo (gasolina e diesel), plásticos e até mesmo na produção de margarina. Entretanto, é o setor de transporte que tem atualmente ganhado notoriedade, visto que o Hidrogênio produzido de forma limpa e renovável oferece uma alternativa interessante de fonte energética ambientalmente amigável livre de emissões de CO<sub>2</sub>, uma vez que, 100 % dos veículos modernos que utiliza o Hidrogênio como fonte de energia são carros elétricos, e conseqüentemente não são emissores de gases poluentes. A participação do gás Hidrogênio nesses veículos se dá exclusivamente na geração de eletricidade, uma vez que o gás é o ingrediente principal para o funcionamento das células a combustível (Pilhas de Hidrogênio), onde reage com o Oxigênio por meio de processos eletroquímicos, gerando assim a eletricidade necessária para fazer o motor do veículo funcionar, e a parte excedente é armazenada em uma bateria para quando o veículo precisar. Esse processo de geração de eletricidade é totalmente limpo e renovável, visto que, os gases emitidos são apenas

Figura 7 – Aplicações do Hidrogênio verde.



Fonte: Desafios e oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio verde (18, 11).

vapores de água.

Os carros movidos a Hidrogênio conseguem se diferenciar dos carros elétricos convencionais em muitos aspectos: fácil abastecimento, sendo necessário apenas cerca de 5 minutos para encher o tanque de 6 kg de  $H_2$ , que proporciona uma autonomia de até 666 km como é o caso do *Hyundai NEXO* (44). Tempo este bastante inferior em comparação aos carros elétricos que levam até 40 minutos para recarregar suas baterias e que tem autonomia inferior, sem contar o grande espaço ocupado nos veículos pelas baterias (44).

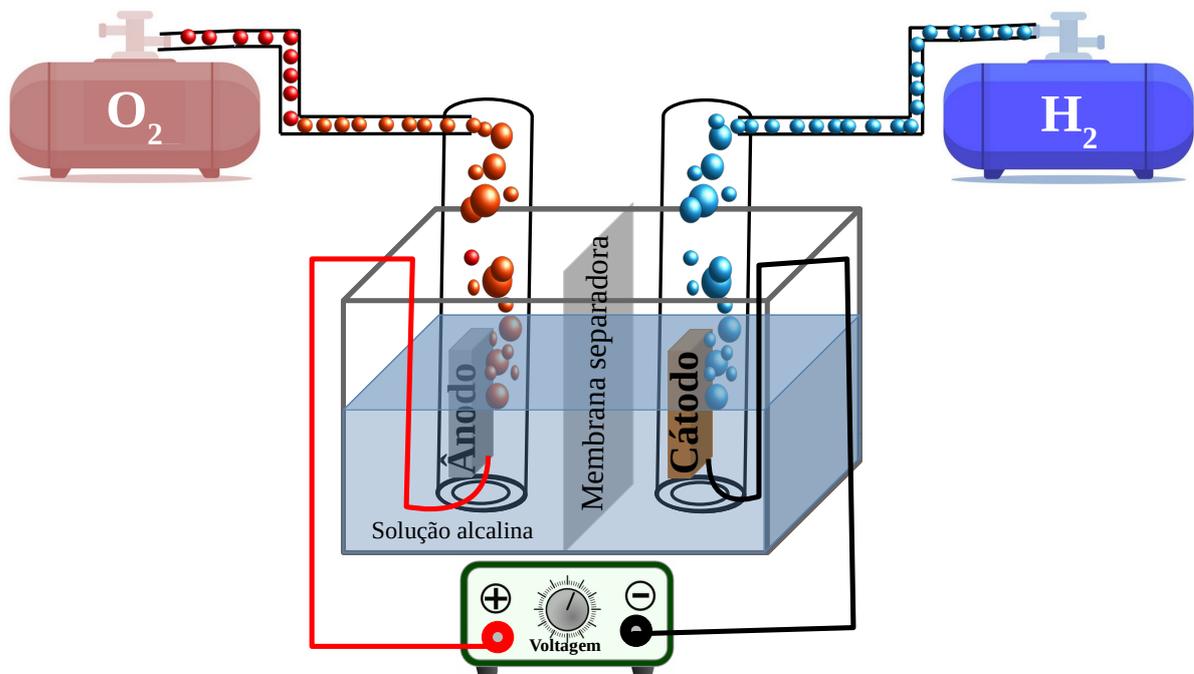
As expectativas de crescimento da economia do Hidrogênio em todo o mundo estão fazendo com que as montadoras, tais como *Audi*, *BMW*, *Honda*, *General Motors*, *Hyundai*, *Mercedes-Benz* e *Toyota*, invistam nos desenvolvimentos de veículos movidos a Hidrogênio (45). Neste cenário podemos destacar o *Toyota Mirai* que em maio de 2021 conseguiu quebrar o recorde de autonomia de um carro movido a Hidrogênio combustível. De acordo com a montadora, o veículo percorreu 1003 km nas ruas de Paris com apenas um único abastecimento,

fazendo um consumo médio de 0,55 kg de  $H_2$  para cada 100 km percorrido (46).

## 1.2 Eletrólise da Água

A eletrólise da água é a principal rota de produção do Hidrogênio Verde, visto que é capaz de produzir o combustível de forma simples, sem danos ambientais e com alta pureza. O processo consiste basicamente na quebra da molécula da água, a partir de reações eletroquímicas que podem ser realizadas em eletrólitos ácidos ou alcalinos englobando uma ampla faixa de pH (47, 48). A Figura 8 mostra a ilustração de uma célula eletrolítica simples, dispositivo esse utilizado para a produção do combustível, que é constituído basicamente pelos eletrocatalisadores, submersos em uma solução eletrolítica e conectados em uma fonte de tensão. As soluções eletrolíticas mais utilizadas neste tipo de aparato experimental são as alcalinas, devido principalmente a redução dos problemas de corrosão nos eletrocatalisadores quando imersos em soluções ácidas (49, 9). Sendo assim, são utilizadas soluções concentradas de Hidróxido de Sódio (NaOH) ou Hidróxido de Potássio (KOH) para melhorar a condutividade iônica no eletrólito, do qual neste trabalho foi utilizado NaOH.

Figura 8 – Representação ilustrativa de uma célula eletrolítica para eletrólise da água.



Fonte: Autor.

Entretanto, do ponto de vista termodinâmico a eletrólise da água é um processo

eletroquímico não espontâneo, portanto, se faz necessário em tais sistemas o emprego de uma força eletromotriz para induzir a eletrodecomposição da molécula da água. Desta forma, é aplicado um potencial elétrico que gera uma corrente contínua, fazendo com que os elétrons fluem do polo negativo da fonte de tensão para o eletrodo cátodo (carregando negativamente), onde neste momento ocorre a quebra da molécula da água, a partir da redução dos prótons que ganham elétrons no cátodo para formar as moléculas de H<sub>2</sub>, e ao mesmo tempo as moléculas de OH<sup>-</sup> migram da solução para o eletrodo ânodo (carregado positivamente) onde ocorre a sua oxidação e formando assim as moléculas de O<sub>2</sub> (50, 47, 51). Portanto, a eletrólise da água se dá por meio de duas semi-reações, a Reação de desprendimento de Hidrogênio (HER, sigla em Inglês para *Hydrogen Evolution Reaction*) no cátodo e a reação de desprendimento de Oxigênio (OER, sigla em Inglês para *Oxygen Evolution Reaction*) no ânodo, como é mostrado nas equações abaixo (49).

Cátodo:



Ânodo:



Reação geral:



Em que, H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> água líquida, H<sub>2(g)</sub> gás Hidrogênio e OH<sub>(aq)</sub> moléculas de hidroxila aquosas. Para que tais reações ocorram a partir eletrodecomposição da molécula de água, é necessário o fornecimento de uma tensão mínima calculada teoricamente de -1,23 V, em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH) (47), esse valor de potencial padrão corresponde a uma energia livre padrão 234,2 kJ mol<sup>-1</sup> à temperatura ambiente de 298 K (9). Tal valor é o mínimo necessário para quebrar as ligações e permitir a transferência de elétrons, porém, nos experimentos, é necessário aplicar potenciais maiores que o termodinâmico. A diferença entre o potencial aplicado e o potencial padrão é definido como sobrepotencial, que corresponde

aos valores adicionais e tensão aplicados na célula eletroquímica para obter a densidade de corrente correspondente a taxa de produção de H<sub>2</sub> desejada. Sendo assim, à medida que o valor sobrepotencial é reduzido e mantém a mesma densidade de corrente temos um processo mais eficiente aliado a um gasto menor de energia. Portanto, a utilização de eletrocatalisadores estáveis e eficientes têm um papel importante na redução dos gastos energéticos e consequentemente na redução do custo. Por isso, os estudos com eletrocatalisadores baseados em metais não nobres têm se destacado para produção de Hidrogênio via eletrólise da água, sendo que em algumas situações tem resultados próximos dos metais nobres (Pt, Pd, Ru, Au), e com custo bastante inferior, criando novas oportunidades e desafios em viabilizar esses materiais eletrocatalisadores (52, 53, 34, 54, 55).

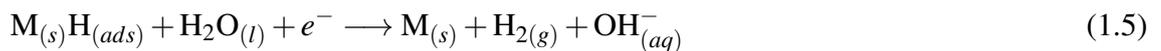
### 1.3 Reação de desprendimento de Hidrogênio

A reação de desprendimento de Hidrogênio, é a reação catódica responsável pela produção do gás Hidrogênio via eletrólise da água, sendo uma das reações eletroquímicas mais estudadas na atualidade, visto o grande potencial de aplicação do gás Hidrogênio no setor energético (56). Dependendo do valor de pH da solução eletrolítica, o processo de formação da molécula de H<sub>2</sub>, acontece por meio da redução de prótons H<sup>+</sup>, que é o caso dos eletrólitos ácidos, já em eletrólitos alcalinos ocorre a redução das moléculas de H<sub>2</sub>O para fornecer os prótons de H<sup>+</sup> (56, 55). Tais processos em ambos os eletrólitos podem ocorrer em até três etapas. Em soluções alcalinas essas etapas são descritas abaixo (34, 57, 56, 36, 58, 59, 55).

Reação inicial de Volmer, ou etapa de descarga



Reação Heyrovsky ou etapa átomo + íon



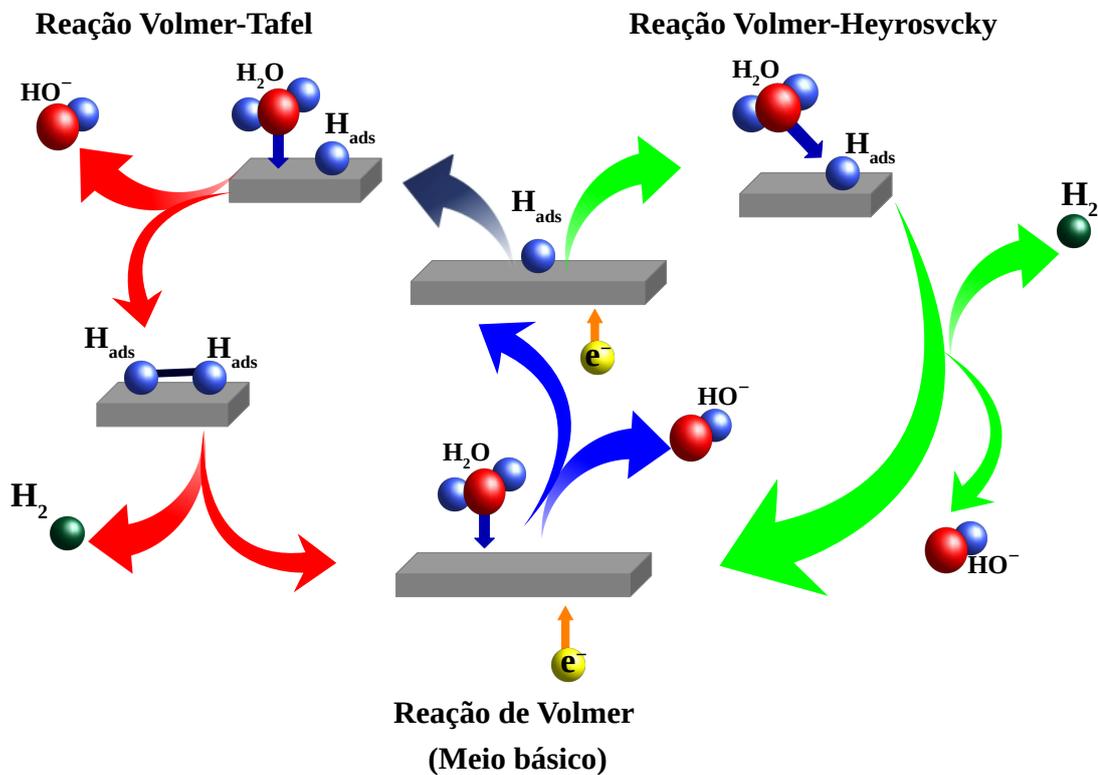
Reação de Tafel ou etapa átomo + átomo



Em que, M<sub>s</sub> é o metal sólido do eletrodo, H<sub>ads</sub> Hidrogênio adsorvido Durante a primeira etapa, que é nomeada de reação de Volmer (Equação 1.4), o circuito externo fornece

elétrons para a molécula de água e conseqüentemente ocorre a adsorção do átomo de Hidrogênio sobre a superfície metálica do eletrocatalisador. A reação de Volmer é então seguida pela combinação de dois átomos de Hidrogênio para a formação da molécula de  $H_2$ . Tal combinação dependerá de como os átomos de Hidrogênio são adsorvidos na superfície dos eletrocatalisadores, que pode ser a partir de dissociação eletroquímica que é conhecida como reação de Heyrovsky (Equação 1.5) ou uma dissociação química que é conhecida por reação de Tafel (Equação 1.6). Portanto, o mecanismo de formação das moléculas de  $H_2$  em soluções alcalinas é descrito pela combinação das reações Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel. A Figura 9 mostra um esquema gráfico de tais reações em soluções alcalinas (36, 54, 56).

Figura 9 – Mecanismo de eletrocatalise para a HER em meio alcalino.



Fonte: Adaptado de Peng Yu e colaboradores (56).

#### 1.4 Inclinação de Tafel e densidade de corrente de troca

As análises de Tafel é um dos métodos mais utilizados em HER para avaliar a cinética eletroquímica e o mecanismo da reação, podendo assim comparar o desempenho eletrocatalítico de diferentes eletrocatalisadores. Sendo que, o valor da inclinação da curva de Tafel é o parâmetro

utilizado para definir o mecanismo da reação de HER, bem como a etapa determinante da reação. Na literatura a maneira mais utilizada de calcular as inclinações de Tafel, é a montagem do gráfico (sobrepotencial vs. Log Idensidade de corrente) extraídos das curvas de polarização linear, e posteriormente o ajuste da parte linear do gráfico com a equação de Tafel (Equação 1.7) (34, 60).

$$\eta = a + b \log J \quad (1.7)$$

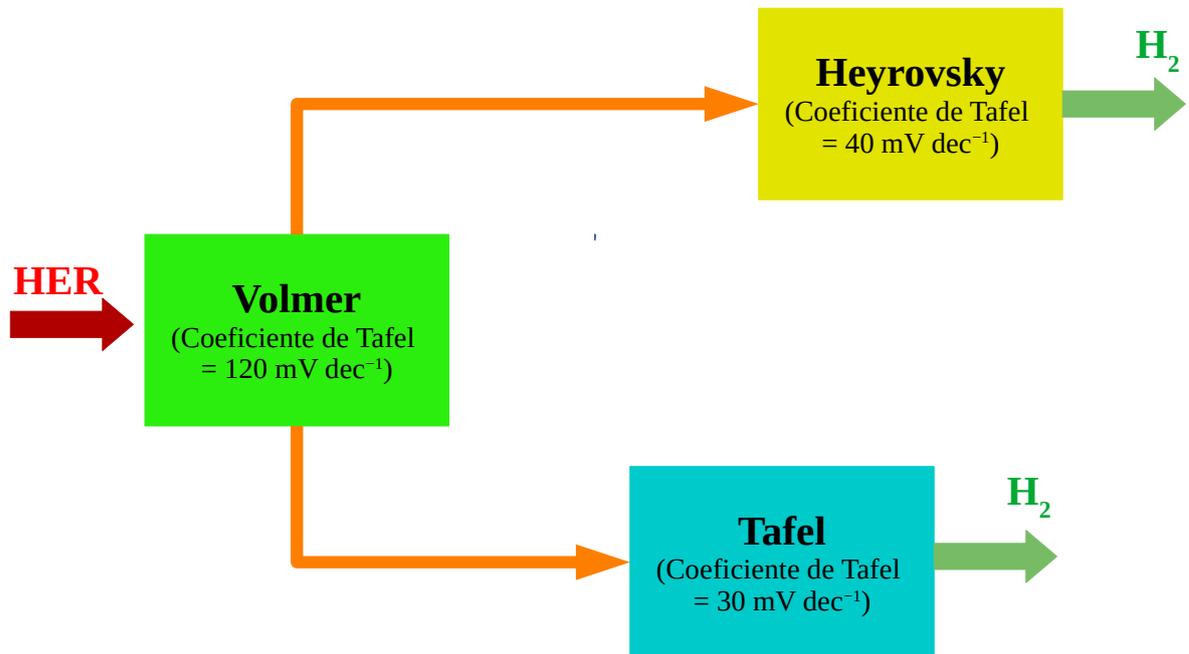
Em que,  $\eta$  é o sobrepotencial aplicado,  $J$  é a densidade de corrente medida,  $b$  é a coeficiente de Tafel e  $a$  é o intercepto da curva. A inclinação de Tafel é uma propriedade inerente do eletrocatalisador avaliado. Portanto, é utilizada para estabelecer a etapa determinante de velocidade da reação de HER, em que teoricamente para as etapas de Volmer, Heyrovsky e Tafel os valores de inclinações são 120, 40 e 30 mV<sup>-1</sup>, respectivamente (34, 56, 57), como mostra a Figura 10. Um exemplo bem clássico é a HER sobre superfície de Pt, em que o valor de  $b$  calculado é aproximadamente 30 mV<sup>-1</sup>, indicando um mecanismo do tipo Volmer-Tafel com a etapa de Tafel sendo a etapa determinante de velocidade para a reação de HER (61). Em geral, a redução da inclinação de Tafel em um determinado eletrocatalisador investigado, indica que a cinética da HER é mais rápida, sugerindo que o material avaliado pode apresentar bom desempenho eletrocatalítico quando aplicado como eletrocatalisador da HER (54).

A densidade de corrente de troca ( $J_0$ ) é a densidade de corrente nas condições de equilíbrio, ou seja, quando a corrente catódica é igual a corrente anódica (62). De acordo com a equação de Tafel (Equação 1.7), pode ser determinado pela interseção no eixo  $x$  da parte linear da curva de Tafel, isto é, extrapolando o valor do sobrepotencial até igualar a zero, conforme mostra a Equação 1.8 (62).

$$J_0 = 10^{-a/b} \quad (1.8)$$

Essencialmente, o valor de  $J_0$  está relacionado com a atividade intrínseca de transferência de carga entre o eletrocatalisador e o eletrólito. Portanto, o valor de  $J_0$  tende a assumir valores maiores, quando a reação acontece sobre superfícies de alto desempenho, em contrapartida o valor do coeficiente de Tafel  $b$  tende a diminuir (55, 54). Por exemplo, a HER sobre superfícies de Pt e Ti comercial apresenta valores de  $J_0$  de cerca de 1 e 10<sup>-5</sup> mA cm<sup>-2</sup>, res-

Figura 10 – Visão geral dos mecanismos de HER Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel com suas etapas de determinação.



Fonte: Adaptado de Jayaraman Theerthagiri e colaboradores (34).

pectivamente, o que mostra a diferença de desempenho em HER entre os materiais avaliados (63).

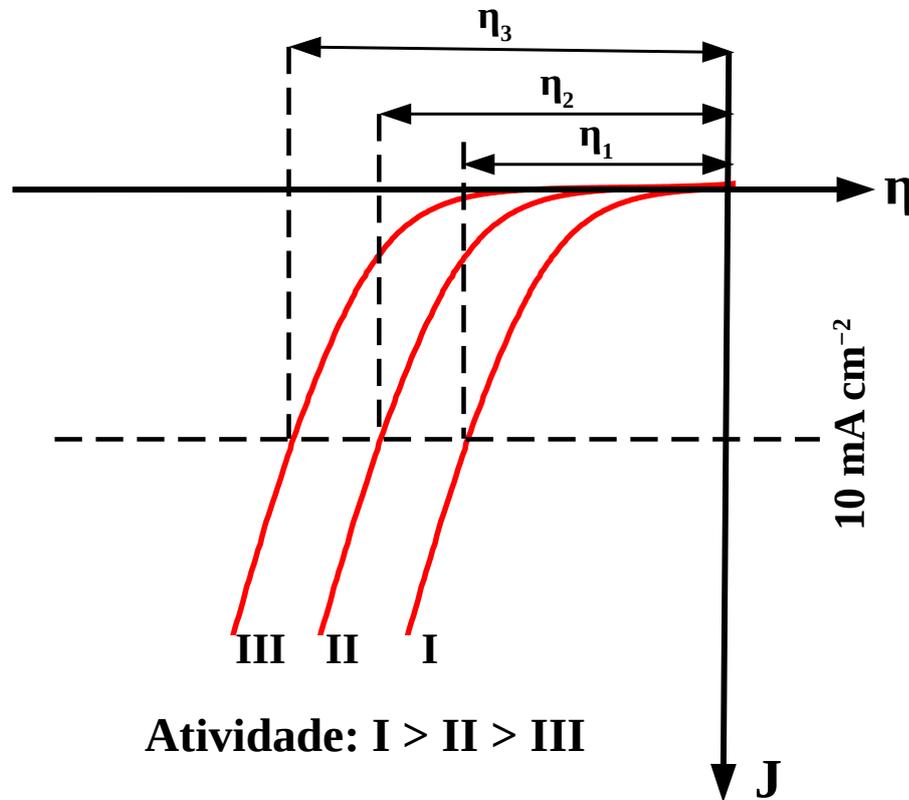
### 1.5 Sobrepotencial

O sobrepotencial da HER é um dos parâmetros mais importantes para avaliar o desempenho de um eletrocatalisador utilizado em eletrólise da água. Em um sistema de eletrocatalise típico para a produção de Hidrogênio, a HER não ocorre espontaneamente sobre o potencial de equilíbrio, sendo necessário um adicional de energia a fim de superar as barreiras energéticas como, difusão lenta dos íons, e demais resistência do sistema (54, 55, 64). Em outras palavras, é aplicado um potencial extra fora do equilíbrio, a diferença entre o potencial aplicado ( $E$ ) e o potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ) é definido como sobrepotencial ( $\eta$ ) (54, 57), como é mostrado na equação abaixo.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.9)$$

A técnica eletroquímica mais utilizada para obtenção dos valores de sobrepotenciais

Figura 11 – Curvas ilustrativas de polarização para HER em eletrocatalisadores diferentes e seus respectivos valores de sobrepotenciais.



Fonte: Adaptado de Jing Zhu e colaboradores (36).

em diferentes materiais é a Voltametria de varredura linear (LSV, Sigla em Inglês para linear sweep voltammetry), com velocidades de varredura lenta (geralmente usado, 1, 2 ou 5 mV s<sup>-1</sup>) esse baixo regime de velocidade tem a finalidade de reduzir o impacto do carregamento da dupla camada (55). Normalmente, dois valores de sobrepotencial são usados para avaliar atividade eletrocatalítica dos materiais investigados. O sobrepotencial inicial ( $\eta_1$ ) que é o valor de sobrepotencial no qual inicia a reação de HER, que normalmente é registrado em densidade de corrente 1 mA cm<sup>-2</sup> (65). Já o sobrepotencial necessário para entregar a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> ( $\eta_{10}$ ) e o critério mais amplamente usado para classificar os desempenhos dos eletrocatalisadores em HER, visto que o valor de 10 mA cm<sup>-2</sup> corresponde a densidade de corrente de trabalho de um dispositivo fotoeletroquímico de divisão da água com eficiência de 12,3 % (36, 35). O valor do  $\eta_{10}$  é geralmente usado para comparar a atividade eletrocatalítica dos vários materiais usados como eletrodos na HER, uma vez que, quanto menor o valor do sobrepotencial, melhor será atividade eletrocatalítica do material investigado (56, 36), conforme

é mostrado na Figura 11. Normalmente, os eletrocatalisadores a base de metais de transição que são abundantes na natureza apresentam uma faixa de sobrepotenciais em  $10 \text{ mA cm}^2$  entre 100 á 200 mV sendo assim considerados bons eletrocatalisadores para à HER (52, 53, 34, 55).

Com a finalidade de estabelecer um padrão comparativo e avaliativo entre os sobrepotenciais medidos em diferentes materiais eletrocatalíticos, é comum que todos os potenciais aplicados sejam convertidos para a escala de eletrodo reversível de Hidrogênio (RHE, sigla em Inglês para *Reversible Hydrogen Electrode*). Porém, os potenciais aplicados em células eletrocatalíticas são frequentemente medidos em relação a outros eletrodos de referência, uma vez que a utilização do RHE não é muito conveniente do ponto vista experimental. Na literatura, podemos encontrar vários eletrodos de referência utilizados nos experimentos de HER, os mais comuns são, o Eletrodo de Calomelano Saturado (SCE), Eletrodo de Prata Cloreto de Prata (Ag/AgCl) ou Eletrodo de Mercúrio Óxido de Mercúrio (Hg/HgO). A conversão dos potenciais medidos em tais eletrodos para a escala do RHE à temperatura ambiente, realiza-se de acordo com as equações abaixo (66, 67, 68, 69, 57).

Eletrodo de Calomelano Saturado

$$E_{vs.RHE} = E_{vs.SCE} + 0,242 + 0,0591\text{pH} \quad (1.10)$$

Eletrodo Prata Cloreto de Prata,

$$E_{vs.RHE} = E_{vs.Ag/AgCl,saturado \text{ em KCL}} + 0,197 + 0,0591\text{pH} \quad (1.11)$$

Eletrodo de Mercúrio Óxido de Mercúrio

$$E_{vs.RHE} = E_{vs.Hg/HgO} + 0,095 + 0,0591\text{pH} \quad (1.12)$$

Em que,  $E_{vs.RHE}$  é o valor do potencial vs. o eletrodo reversível de Hidrogênio,  $E_{vs.Ag/AgCl,saturado \text{ em KCL}}$  é o valor do potencial vs. eletrodo de Prata cloreto de Prata saturado em KCL,  $E_{vs.SCE}$  é o valor do potencial vs. eletrodo calomelano saturado e  $E_{vs.Hg/HgO}$  é o valor do potencial vs. o eletrodo de Mercúrio óxido de Mercúrio.

## 1.6 Estabilidade

A estabilidade de um material eletrocatalítico é um parâmetro importante a ser avaliado, para estabelecer a viabilidade do material em aplicações práticas de HER (55, 47). A

estabilidade dos materiais eletrocatalíticos usados no processo de eletrólise da água é afetada por alguns fatores, que podem estar ligados a natureza do material ou do eletrólito, como por exemplo o pH da solução, visto que a maioria dos materiais eletrocatalíticos são muito estáveis em meio alcalino, mas não tem o mesmo desempenho em meio ácido como por exemplo os materiais a base Ferro (70). O processo de produção do eletrodo de trabalho também desempenha um papel importante na estabilidade, normalmente os materiais mais ativos e estáveis são sintetizados diretamente no eletrodo de trabalho, um bom exemplo são os eletrocatalisadores produzidos via eletrodeposição. Já os materiais que não são depositados diretamente, em que são usados outras técnicas para fixá-los sobre a superfície de trabalho apresentam resultados inferiores, tais dificuldades podem estar relacionadas às resistências elétricas impostas pelo solvente ou polímero usado para fixar o material eletrocatalítico sobre o eletrodo de trabalho(47).

Os métodos eletroquímicos mais usados para testar a estabilidade de um material eletrocatalítico são, voltametria cíclica repetida, cronopotenciometria e cronoamperometria (54). O método de voltametria cíclica, acompanha as variações no sobrepotencial antes e depois de uma certa corrida de ciclos ininterruptos (normalmente 10000 ciclos) na região de desprendimento de gás, em que pequenas alterações no valor de sobrepotencial depois de múltiplos ciclos indica um processo de eletrólise estável (36). Os testes cronopotenciometria (potencial constante) ou cronoamperometria (corrente constante) consiste basicamente em acompanhar as variações do sobrepotencial ou da densidade de corrente com tempo, em eletrocatalisadores submetidos a operações contínuas de eletrólise da água. Para uma análise confiável da estabilidade dos materiais as curvas de polarização devem ser obtidas em um tempo superior a 10 horas, se durante o teste não houver registro de variações significativas no valor do sobrepotencial ou da corrente, portanto, temos um processo de eletrólise estável (36, 56, 54).

### **1.7 Eletrodeposição ligas magnéticas a base de Fe em solvente eutéticos**

O estudo das propriedades magnéticas em filmes finos é sempre um aspecto importante desses materiais, pois pode determinar suas possíveis aplicações. Além disso, os materiais com propriedades magnéticas moles vêm ganhando muita atenção por apresentarem características interessantes, por exemplo, alta magnetização de saturação e baixa coercividade. Tais propriedades são essenciais em diversas aplicações tecnológicas, como cabeças de gravação magnética (71, 72), dispositivos eletrônicos baseados em spin (73, 74). Dentre esses materiais, as ligas base de Fe como por exemplo, as ligas Fe-Co e Fe-Ni que se destacam por apresentarem

propriedades importantes como alta temperatura de Curie, alta permeabilidade, baixa perda de histerese, excelente estabilidade térmica (76, 77) e alta energia de anisotropia (78, 79). Todas essas características permitem que tais revestimentos tenham uma ampla variedade de aplicações tecnológicas que abrangem diferentes áreas do conhecimento, como por exemplo, absorção de microondas (80), armazenamento de dados de alta densidade (81), carregamento de drogas (82), eletrocatalise (40, 39) entre outras.

Os revestimentos magnéticos a base de Fe são geralmente produzidos a partir de técnicas de alto vácuo ou de alta temperatura, como, deposição a laser pulsado (83), *sputtering* (84), entre outros. No entanto, todas essas técnicas requerem alta precisão e rigoroso controle da síntese, tornando o custo de produção elevado o que inviabiliza sua aplicação em larga escala. Por outro lado, a técnica de eletrodeposição é um método atraente para a produção de revestimentos magnéticos a base de Fe, por ser de fácil aplicação e baixo custo, tornando-se adequada para aplicações em escala industrial (85, 86). Esta técnica permite o controle da espessura e composição do revestimento, podendo assim depositar revestimentos com variadas propriedades sobre superfícies condutoras. Além disso, em comparação com as técnicas de deposição a vácuo, a eletrodeposição possibilita melhorar as propriedades magnéticas, uma vez que os revestimentos produzidos por eletrodeposição apresentam a uma melhor organização e homogeneidade estrutural (87, 88).

Tradicionalmente, a eletrodeposição de metais e ligas é realizada em soluções aquosas. Entretanto, esses processos podem gerar sérios problemas ambientais, pois faz uso de grandes quantidades de água gerando um alto desperdício, além de que os efluentes produzidos possuem elevados teores de resíduos tóxicos devido à presença de metais pesados e seu efeito acumulativo. A eletrodeposição de metais preciosos tais como, ouro e prata em joias e bijuterias, é um bom exemplo de banhos eletroquímicos nocivos ao meio ambiente, pois utiliza cianeto como meio estabilizante que é extremamente tóxico e prejudicial a saúde humana (89).

A indústria de joias e bijuterias do Brasil, tem utilizado em larga escala a eletrodeposição de ouro em joias e bijuterias folheadas a ouro. No entanto, para manter os íons metálicos em solução se faz uso de banhos com cianeto (90). A utilização do cianeto na indústria de joias e bijuterias tem gerado vários problemas ambientais e de saúde. Especialmente nos trabalhadores que lidam com esses produtos químicos, além dos efluentes que em muitos casos são despejados na natureza sem nenhum tratamento. Em 2011, Vanessa Catherina e colaboradores (90), mostraram os problemas de saúde, tais como: Asma, doença de Tireoide, doenças respiratórias, entre

outras, enfrentados pelos trabalhadores da indústria de joias e bijuterias na cidade de Limeira-SP. O estado do Ceará, também, tem enfrentado problemas com a contaminação do solo por cianeto e metais pesados, especialmente na região do cariri, onde a indústria de joias e bijuterias tem gerado bastante resíduos sólidos e efluentes, que são jogados no meio ambiente sem tratamento adequado (91).

A eletrodeposição de Fe e suas ligas também demanda um uso elevado de aditivos orgânicos e inorgânicos, como o cianeto, produzindo assim efluentes com alto teor de contaminantes que podem ser bastante prejudiciais ao meio ambiente quando são descartados sem tratamento (92). Além disso, para eletrodeposição de Fe, recomenda-se que o pH das soluções eletrolíticas sejam igual ou inferior a 3,5, para minimizar a precipitação de hidróxido de Ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (70), uma vez que a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dificulta a cinética de deposição dos revestimentos bem como suas propriedades magnéticas (93, 88). No entanto, a eletrodeposição realizada em uma faixa de pH baixa resulta em baixa eficiência catódica e aumenta o estresse da camada eletrodepositada (70), além de gerar efluentes com alto teor de acidez para o meio ambiente.

Neste contexto, a busca por novos solventes que sejam ambientalmente amigáveis tem sido bastante explorada. Com destaque para os líquidos iônicos (ILs, sigla em Inglês para *Ionic liquids*) que surgem como uma excelente alternativa às soluções aquosas tradicionais. Os ILs possuem excelentes propriedades químicas e físicas, tais como uma ampla janela eletroquímica de aproximadamente 4V, boa condutividade iônica (94), alta solubilidade a sais metálicos, baixa pressão de vapor e estabilidade térmica (95) tais propriedades torna estes solventes ideais para serem utilizados na eletrodeposição de metais e ligas (96, 97). No entanto, a primeira geração de ILs baseadas em cloroaluminato é muito higroscópica e seu uso requer uma atmosfera controlada, conseqüentemente elevando o custo do progresso de produção (98, 99). Entretanto, os crescentes avanços nas pesquisas com ILs proporcionam ainda na década de 1990 o desenvolvimento de uma segunda geração desses solventes à base de sais orgânicos de imidazol (100, 101) que são estáveis sob condições ambientes embora que de acordo com Endres *et al.* (102) as propriedades físicas e químicas desses ILs podem ser alteradas após longos períodos de exposição à umidade. Além disso, o imidazol utilizado na formação dos ILs mostrou-se ser um material pouco biodegradável e poderia ser perigoso para os organismos aquáticos (103).

Contudo, como alternativas aos ILs, desde de 2007 os solventes eutécticos (DES, sigla em Inglês para *Deep Eutectic Solvents*) vem sendo aplicado como eletrólito para eletrodeposição

de metais e ligas (104). Os DES são compostos da mistura de um haleto quaternário de amônia com doadores de ligações de Hidrogênio, tais como amidas, ácidos carboxílicos, alcoóis (105, 106). Os DESs se destacaram por serem de fácil preparação, boa condutividade iônica, alta estabilidade térmica, boa solubilidade em sais metálicos e ampla janela eletroquímica (107, 108). Além disso, as soluções eletrolíticas baseadas em DESs são ecologicamente corretas, uma vez que não são tóxicos e biodegradáveis (107, 108). Sendo que eles são relativamente insensíveis à presença de água (109). Além de apresentarem baixo custo quando comparamos com os ILs, o que os tornam interessantes para aplicações em larga escala. Na literatura é possível encontrar vários revestimentos de metais e ligas produzidos por eletrodeposição em DES, como, Ni (110), Zn (111, 104), Mn (112), Co (113), Ag (114), CoSm (115), NiCu (116) ZnNi (117), Cr(118), Cu(119), Sn(104), Mo(120), entre outros. Diferentemente das soluções aquosas, os DES têm conseguido resolver vários problemas de eletrodeposição, como a toxicidade do agente complexante, uma janela eletroquímica estreita e a fragilização do revestimento devido a evolução de Hidrogênio, oriundas das reações de eletrólise da água durante o processo de eletrodeposição (107, 108). Todas essas características são essenciais para a eletrodeposição de metais e ligas (107).

Nesse contexto, a eletrodeposição tornou-se uma técnica importante para a deposição de revestimentos devido ao seu baixo custo, estabilidade e facilidade de manuseio (121, 122, 123), ideal para aplicação em escala industrial (85, 86). Uma característica importante dos revestimentos produzidos por eletrodeposição é a melhoria das propriedades magnéticas em comparação com técnicas de deposição a vácuo, estas melhorias estão relacionadas a uma melhor organização estrutural e homogeneidade dos revestimentos (124, 87, 88). Em geral, a eletrodeposição de materiais metálicos é feita em soluções aquosas. No entanto, os revestimentos produzidos com esse tipo de solução exigem uso de aditivos orgânicos e inorgânicos, que produzem resíduos industriais tóxicos que agredem o meio ambiente. Além disso, as soluções eletrolíticas à base de água têm uma janela eletroquímica estreita devido à eletrólise da água, o que pode levar à formação de eletrodepósitos frágeis, perda de adesão e perda de brilho. Além de que, a faixa de potencial onde ocorre a redução eletroquímica dos metais Fe, Co e Ni estão geralmente na região de evolução de Hidrogênio. Outra dificuldade em depositar Fe em sistemas aquosos é a formação de hidróxidos, hidretos e óxidos, que prejudicam a cinética de deposição e as propriedades magnéticas dos revestimentos (88, 125). Portanto, os solventes eutéticos surgem como uma excelente alternativa para substituir os banhos aquosos.

## 1.8 Estado da arte

Como relatado na seção anterior a eletrodeposição de ligas magnéticas a base de Fe não é um processo trivial e requer o uso de soluções eletrocatalíticas que são bastante prejudiciais ao meio ambiente. Visto que, são soluções extremamente ácidas, além de conterem elevadas concentrações de aditivos como cianeto, que são extremamente tóxicos e prejudiciais à saúde das pessoas. Além disso, a eletrodeposição das ligas contendo outros metais é um desafio ainda maior, uma vez que muitos destes metais também não apresenta estabilidade em soluções aquosas, como por exemplo o Manganês que para ser depositado em sua forma metálica só é possível por co-deposição com outros metais, como por exemplo o Ferro (124).

Em um trabalho bastante rico de informações, William Sides e colaboradores realizaram uma extensa investigação sobre a eletrodeposição das ligas Fe-Co e Fe-Co-Mn, a partir da mistura eutética de cloreto de colina e ureia na razão molar 1:2. Os autores identificaram que os potenciais de eletrodeposição dos metais Fe e Co são muito próximos, o que facilita a deposição da liga e também o controle da composição do depósito a partir da concentração da solução. Além disso, o Mn foi incorporado por meio de um mecanismo de co-deposição juntamente com os demais metais Fe e Co para assim formar liga ternária Fe-Co-Mn. Por fim, os pesquisadores observaram que em temperaturas acima de 80 °C a eletrodeposição ocorre de forma acelerada, o que acarretou na formação de revestimentos com morfologias de rachaduras (124).

Xiaozhou Cao e colaboradores estudaram a eletrodeposição de Co sobre o substrato de tungstênio, em solvente eutético de Cloreto de colina e ureia na razão molar 1:2. A eletrodeposição do metal foi investigada por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (40 a 120  $\text{mV s}^{-1}$ ), temperaturas (70, 80, 90, 100 e 110 °C) e concentração do precursor  $\text{CoCl}_2$  (0,01, 0,05 e 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ). Os resultados mostraram que a redução e oxidação das espécies  $\text{Co}^{2+}$  se mantiveram estáveis, indicando estabilidade dos eletrodépósitos em diferentes condições. Por cronoamperometria também foi investigado o mecanismo de nucleação e crescimento através do modelo analítico de Scharifker and Hill, em que os resultados indicaram nucleação progressiva. Além de calcular os valores do coeficiente de difusão das espécies de  $\text{Co}^{2+}$  pela equação de Cottrell em 110 °C de  $1,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , tais resultados indicam que o solvente é bastante eficaz para eletrodepositar revestimentos a base de Co (113).

A eletrodeposição de Co também foi estudada por Min Li e colaboradores em diversos potenciais catódicos e diferentes temperaturas no DES Cloreto de Colina (ChCl) e Ureia (U), na razão molar de 1:2 (1ChCl:2U). Os autores identificaram que os depósitos apresentam

boa uniformidade, à medida que são depositados em potenciais catódicos mais positivos e em temperaturas próximas à ambiente, o que pode ser explicado por conta que nesta região é bastante baixo a redução do solvente, sendo assim proporcionado revestimentos mais densos e compactos. No entanto, quando a eletrodeposição ocorreu em potenciais catódicos mais negativos e em temperaturas mais altas é identificado um processo de deposição não uniforme, com a formação de estruturas semelhantes a couve-flor, mostrando que os parâmetros da eletrodeposição como, potencial e temperatura são essenciais para determinação da morfologia dos revestimentos produzidos em DES (126).

Além disso, Takeshi Yanai e colaboradores mostram que os filmes magnéticos da liga Fe-Co podem ser eletrodepositados com sucesso em uma mistura eutética de Cloreto de Colina e Etilenoglicol (EG) em uma razão de massa 1:1. Esses pesquisadores mostraram que a magnetização de saturação e a coercividade dos filmes são bastante dependentes da concentração de Fe no revestimento. Sendo que, a amostra Fe<sub>76</sub>Co<sub>24</sub> apresentou os melhores resultados magnéticos entre todos os revestimentos analisados com valores altos de magnetização de saturação, além de uma superfície uniforme com poucos defeitos (127).

O estudo da eletrodeposição dos revestimentos magnéticos Ni-Co-Sn foram realizados à temperatura ambiente a partir do solvente eutético Cloreto de Colina e Etileno glicol por J. Vijayakumar e colaboradores. Os resultados de voltametria cíclica revelam que a estabilidade eletroquímica do DES aumenta na presença dos íons de Sn<sup>2+</sup>. Os padrões de difração de raios-X mostraram apenas a formação da estrutura cristalina Cúbica de face centrada (CFC) do Ni, indicando que os demais elementos são incorporados na matriz de Ni, o crescimento linear dos parâmetros de rede com o teor de Sn na liga indica a incorporação do Sn na estrutura CFC do Ni. Por fim, as curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que a liga Ni-Co-Sn apresenta boa atividade eletrocatalítica em soluções alcalinas de 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH, sugerindo que o material é um forte candidato a ser utilizado como cátodo nos experimentos de HER (92).

As ligas binárias a base de metais de transição tais como, Fe-Ni e Fe-Co, têm surgido como materiais promissores para eletrólise de água devido à sua alta estabilidade e excelente atividade eletroquímica em soluções alcalinas (41). A seguir apresentamos alguns trabalhos que mostram o bom desempenho desses materiais como superfícies eletrocatalíticas.

No trabalho de Truong-Giang Vo e colaboradores, os autores estudaram a eletrodeposição da liga Fe-Ni em diferentes concentrações na mistura eutética Cloreto de Colina e Etileno glicol na razão molar 1:2. Os autores identificaram que a concentração dos metais Fe

e Ni nos revestimentos são praticamente a mesma razão dos sais precursores no eletrólito de trabalho, ou seja, neste sistema eutético não aconteceu uma eletrodeposição preferencial do Ni, ao contrário do que acontece em banhos aquosos. Segundo os autores isto pode ser explicado pela facilidade de eletrodepositar metais em DES, visto que a janela eletroquímica é mais ampla, além da ausência de desprendimento de Hidrogênio no DES que dificulta a eletrodeposição de Fe em soluções aquosas. A morfologia dos revestimentos é modificada à medida que o teor de Fe cresce nos revestimentos, uma vez que os eletrodepósitos de Ni apresentam estruturas nodulares com tamanho entre 100 a 200 nm, enquanto os revestimentos ricos em Fe apresentam estruturas semelhantes a partículas na escala submícron o que pode ser devido à nucleação instantânea da eletrodeposição de Ferro. Por fim, os pesquisadores aplicaram todos os revestimentos sintetizados como eletrocatalisadores para reação de desprendimento de Oxigênio, todos os revestimentos mostraram atividade eletrocatalítica para a OER, com destaque para o eletrocatalisador Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> que apresentou o melhor desempenho, visto que foi necessário apenas um sobrepotencial de 316 mV para atingir a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, enquanto seu coeficiente de Tafel é baixo com apenas 62 mV dec<sup>-1</sup>. Além disso, foi mostrado que o material pode funcionar em operação contínua sobre a 10 mA cm<sup>-2</sup> sem apresentar degradação significativa por mais de 10 horas, indicando que o material é estável, e com alto desempenho para reações de eletrólise da água (40).

Qiong Luo e colaboradores, estudaram a eletrodeposição de filmes finos de nanofolhas de Fe-Ni em espuma de níquel, e posteriormente aplicação do material como eletrocatalisador para reação de eletrólise da água. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que o material tem grande potencial de aplicação com boa atividade eletrocatalítica para HER, uma vez que foi necessário apenas um sobrepotencial de 139 mV para fornecer uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> na solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH. Além disso, a atividade para OER também foi investigada, sendo superior a alguns catalisadores de última geração, proporcionando uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> no valor de sobrepotencial de apenas 264 mV na solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH (128).

Yathish Ullal e Chitharanjan Hegde, em outro trabalho estudaram a eletrodeposição de revestimentos Fe-Ni sobre substrato de Cu em soluções ácidas. Posteriormente, os revestimentos foram testados como eletrocatalisadores para as reações de eletrólise da água HER e OER, em que os resultados experimentais de LSV e cronopotenciometria demonstraram que esses revestimentos de Fe-Ni, apresentam desempenho promissor em ambas as reações de eletrólise da

água. Neste mesmo trabalho os autores investigaram a estabilidade à corrosão dos revestimentos em suas condições de trabalho ( $6 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH) pelo método de polarização potenciodinâmica, os testes mostraram que os revestimentos têm excelente estabilidade em ambas as situações (129).

Chun Tang e colaboradores estudaram o composto  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$  a partir de cálculos de DFT (sigla em Inglês para *Density Function Theory*), com a finalidade de entender a contribuição dos sítios de Fe na reação de HER. Os resultados do estudo mostraram que a incorporação de sítios de Fe reduz a energia livre de adsorção de  $\text{H}_2$  na superfície do material catalisador. Os cálculos também mostraram que o desempenho HER na liga binária  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}$  são semelhantes à atividade em materiais à base de Pt, sugerindo que os sítios Fe são mais eletrocatalíticos para o HER do que os sítios Co (130).

Além disso, em outro trabalho Daniel Friebe e colaboradores realizaram estudos experimentais por espectroscopia de absorção de raios-X e mostraram que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  no material  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$  ocupam sítios octaédricos com distâncias de ligação Fe-O incomumente curtas. Além disso, cálculos computacionais de DFT revelaram que a incorporação de sítios de Fe reduz a energia livre de adsorção da molécula de  $\text{O}_2$ . Portanto, as liga binárias Fe-Ni e Fe-Co exibem excelente estabilidade e desempenho eletrocatalítico para eletrólise da água em solução alcalina. Notavelmente, a incorporação de átomos de Fe a estrutura das ligas binárias melhora a atividade eletrolítica dos eletrocatalisadores, uma vez que a energia livre de adsorção das moléculas de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  nos sítios de Fe são baixas, proporcionando alta eficiência em baixos sobrepotenciais (131).

A síntese de materiais magnéticos unidimensionais (1D) via eletrodeposição em modelos poliméricos ou de óxido de alumínio, tais como nanofios, nanofibras e nanotubos, têm atraído muita atenção dos pesquisadores devido às suas excelentes propriedades eletrônicas, optoeletrônicas, magnéticas, eletroquímicas e mecânicas (132, 133, 134, 135). A seguir discutimos alguns trabalhos que abordaram a eletrodeposição de nanofios magnéticos das ligas Fe-Ni e Fe-Co.

A eletrodeposição de nanoestruturas da liga Fe-Co sobre modelos poliméricos, foi investigada por A. Kozlovskiy e colaboradores em sistemas aquosos. As análises morfológicas por Microscopia eletrônica de varredura mostraram que as nanoestruturas obtidas são nanofios. Os diâmetros dos nanofios estão na ordem de 100 nm. As análises de espectroscopia Mössbauer mostraram que os materiais apresentam valores de campo magnético hiperfino de aproximada-

mente 35 T, que é um valor característico da liga Fe-Co. A textura magnética local ao longo do eixo de crescimento dos nanotubos foi encontrada com o ângulo médio de  $27^\circ$  entre o momento magnético e o eixo dos nanofios. Os resultados confirmaram a eficiência da eletrodeposição para obtenção de nanoestruturas orientadas magneticamente (136).

A eletrodeposição de nanoestruturas da liga Fe-Ni via modelos poliméricos também foi estudada por A. Kozlovskiy em sistemas aquosos. Assim como as caracterizações estruturais e magnéticas das nanoestruturas. As técnicas de MEV, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer foram utilizadas para determinar as propriedades morfológicas e físicas das nanoestruturas obtidas. Verificou-se que as amostras eram monofásicas e tinham estrutura CCC com o parâmetro de rede  $a = 2,866 \text{ \AA}$ . Para essa liga também é identificado textura magnética ao longo do eixo de crescimento do nanofio com o ângulo médio de  $37^\circ$  (137).

No trabalho de Naima Mansouri e colaboradores, os pesquisadores estudaram a eletrodeposição de nanofios magnéticos das ligas Fe-Ni e Fe-Co em sistemas aquosos e em modelos de óxido de alumínio com poros de 70 nm. Os autores observaram que a composição das ligas ao longo do eixo do fio é diferente entre os dois sistemas: para a liga Fe-Ni, um ligeiro aumento do teor de Fe foi observado no topo dos fios, especialmente para os fios mais longos, enquanto para a liga FeCo a composição era homogênea. De acordo com os autores, tais diferenças podem ser atribuídas ao fato de que na liga Fe-Co a eletrodeposição anômala é menos efetiva do que para Fe-Ni. A caracterização magnética revelou que os nanofios têm um eixo de magnetização ao longo do eixo do fio para ambos os sistemas. Devido à ligeira mudança na composição da liga de Fe-Ni, o campo coercivo ( $H_c$ ) aumenta quando o comprimento dos nanofios aumenta, enquanto diminui na liga de Fe-Co que é homogênea. Após um tratamento térmico de  $300^\circ\text{C}$ , tais variações no  $H_c$  para a liga Fe-Ni não varia significativamente (245 Oe a 279 Oe), enquanto um aumento importante de  $H_c$  é observado para os nanofios de Fe-Co (337 Oe para 627 Oe). Segundo os autores o processo de tratamento térmico na liga Fe-Co pode ter ocasionado tensões adicionais que pode induzir um aumento na energia magnetoelástica do material, uma vez que a liga Fe-Co é caracterizada por propriedades mecânicas pobres devido à natureza da estrutura ordenada CCC (138).

## 1.9 Produção científica

A presente Tese de doutorado, apresenta a síntese dos revestimentos magnéticos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , via eletrodeposição em solvente eutético cloreto de colina e ureia,

bem como, sua aplicação como eletrocatalisadores da HER, em meio alcalino. Os resultados apresentados nesta Tese permitiram a produção de dois artigos científicos, e um terceiro artigo que ainda está em processo de submissão, tais resultados estão incluídos neste documento nos capítulos 4, 5 e 6.

**Capítulo 4:** F.G.S. Oliveira, F. Bohn, A.N. Correia, I.F. Vasconcelos, P. de Lima-Neto, 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**. 851 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156330>.

**Capítulo 5:** F.G.S. Oliveira, L.P.M. Santos, R.B. da Silva, M.A. Correa, F. Bohn, A.N. Correia, L. Vieira, I.F. Vasconcelos, P. de Lima-Neto,  $Fe_xNi_{100-x}$  coatings electrodeposited from choline chloride-urea mixture: magnetic and electrocatalytic properties for water electrolysis (Submetido).

**Capítulo 6:** F.G.S. Oliveira, F.A.S. Rodrigues, E.P.Barbano, R.B. da Silva, M.A. Correa, F. Bohn, A.N. Correia, I.F. Vasconcelos, P. de Lima-Neto, One-step electrochemically growth of Fe-Co nanowires from a deep eutectic solvent based on chloride choline-urea as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. (Em processo de submissão)

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção de revestimentos magnéticos a base de Fe (Fe-Ni e Fe-Co) em diferentes proporções molares, via eletrodeposição potencioestática sobre superfícies de Cu, usando a mistura eutética cloreto de colina e ureia como eletrólito, visando estudar as propriedades magnéticas, estruturais e morfológicas dos materiais tais como sintetizadas. Além disso, avaliar o desempenho eletrocatalítico dos revestimentos frente à HER em meio alcalino de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para isso alguns objetivos específicos foram propostos, tais como:

- Estudar a eletrodeposição das ligas magnéticas Fe-Co e Fe-Ni, obtidas em solvente eutético de cloreto de colina e ureia na razão molar 1:2, além de determinar as melhores condições de síntese;
- Caracterizar os eletrodepósitos magnéticos obtidos em diferentes concentrações dos precursores, por meio de análises morfológica, química, estrutural e magnética usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Mössbauer e magnetização de amostra vibrante;
- Obtenção e caracterização de nanofios magnéticos da liga Fe-Co, a partir eletrodeposição em modelos poliméricos usando o solvente eutético de cloreto de colina e ureia na razão molar 1:2;
- Caracterizar e avaliar o desempenho eletrocatalítico de todos os revestimentos produzidos, quanto às suas propriedades eletrocatalíticas e de estabilidade frente a reação de desprendimento de Hidrogênio;

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos experimentais e produtos químicos utilizados na eletrodeposição dos revestimentos magnéticos Fe, Co,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , em diferentes concentrações, bem como, os procedimentos experimentais utilizados na investigação eletrocatalítica para reação de desprendimento de Hidrogênio. Além disso, é descrito a metodologia de fabricação dos nanofios magnéticos da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  via eletrodeposição em membranas poliméricas. Por fim, é apresentada a descrição das técnicas utilizadas para caracterizar os materiais quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas.

#### 3.1 Preparação da mistura eutética

O solvente eutético utilizado neste trabalho foi composto pela mistura de dois sais; Cloreto de Colina-ChCl ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ) e Ureia-U ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) ambos adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich*, com seguintes purezas de 98 % e 99 %, respectivamente, e utilizados com recebidos. A preparação da mistura eutético seguiu os procedimentos experimentais descritos por Aboott e colaboradores (106), em que os sais foram misturados na proporção molar de 1:2 (1ChCl:2U), e posteriormente aquecidos a 80 °C, até a formação de um líquido homogêneo e incolor.

##### 3.1.1 Preparação dos eletrólitos de trabalho

Imediatamente, após o resfriamento do DES 1ChCl:2U, foram adicionados os sais metálicos precursores. Sendo que, os eletrólitos utilizados na eletrodeposição dos revestimentos Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  foram compostos por diferentes concentrações de Cloreto de Ferro ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99 %) e Cloreto de Cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99 %). A eletrodeposição dos revestimentos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , também ocorreu em DES 1ChCl:2U, utilizando os sais precursores ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99 %) e Cloreto de Níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99 %). A dissolução dos sais metálicos precursores no DES foi auxiliada por agitação magnética em temperaturas no entorno de 60 °C, utilizando uma chapa aquecedora com agitação magnética da marca BiomiXER. As Tabelas 1 e 2 apresentam as composições de todas soluções usadas, assim como, a Figura 12 mostra tais soluções preparadas.

Figura 12 – Soluções eletrolíticas usadas para eletrodepositar os revestimentos; (a–g) Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  e (h–n) Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ .



Fonte: Autor.

Tabela 1 – Concentração dos eletrólitos utilizados para eletrodepositar os revestimentos Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ .

$\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ Solução	$\text{FeCl}_2$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{CoCl}_2$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{Fe}^{2+}$ concen. (%)	$E_{\text{peak}}$ / V
a	0,5	–	100	–1,00
b	0,45	0,05	90	–0,95
c	0,35	0,15	70	–0,88
d	0,25	0,25	50	–0,93
e	0,15	0,35	30	–0,90
f	0,05	0,45	10	–0,85
g	–	0,5	0	–0,90

Tabela 2 – Concentração dos eletrólitos utilizados para eletrodepositar os revestimentos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ .

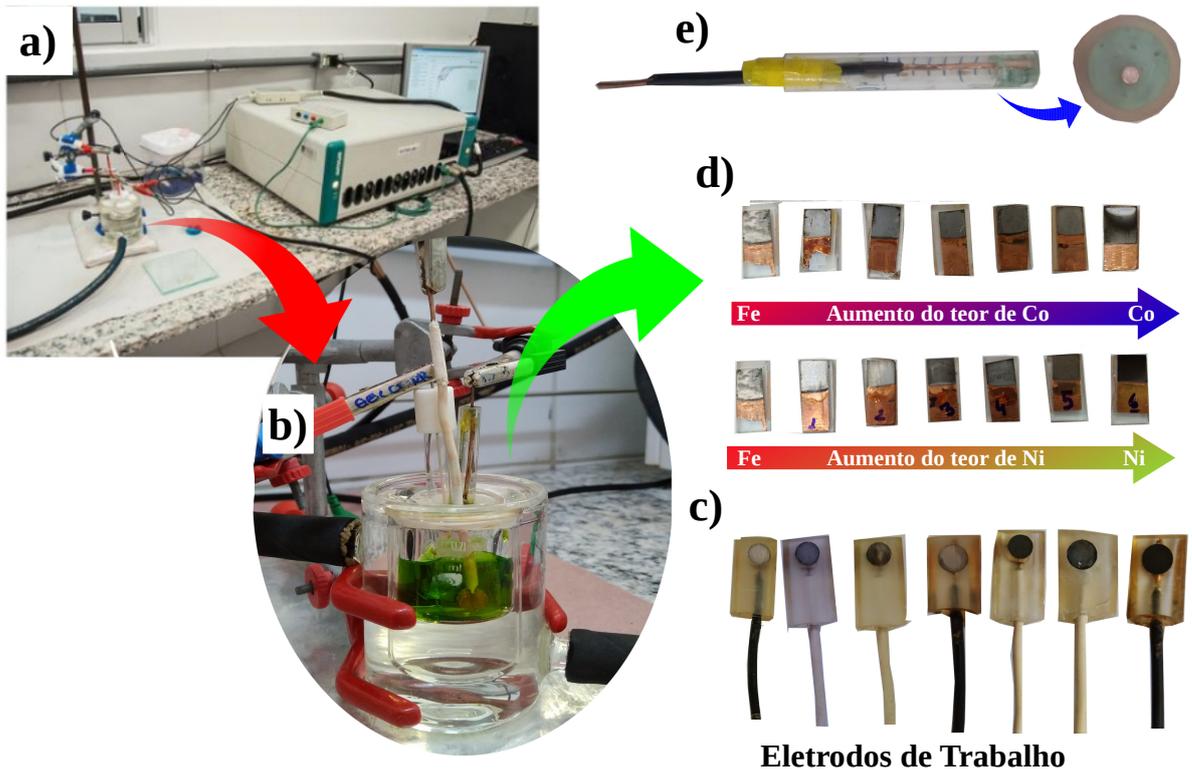
Solução	$\text{FeCl}_2$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\text{NiCl}_2$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\text{Fe}^{2+}$ concen. (%)	$E_{\text{peak}}$ / V
h	0,5	–	100	–1,00
i	0,45	0,05	90	–1,00
j	0,35	0,15	70	–1,00
k	0,25	0,25	50	–0,98
l	0,15	0,35	30	–0,98
m	0,05	0,45	10	–0,85
n	–	0,5	0	–0,83

### 3.2 Eletrodeposição dos revestimentos Fe, Co, $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , Ni e $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$

Todos os experimentos eletroquímicos de investigação e produção dos revestimentos Fe, Co,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, conectada a um banho termostático da marca CienLAB com circulação externa de água aquecida, a fim de manter o sistema na temperatura de trabalho de 80 °C. Utilizando um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT30, Metrohm-Eco Chemie), acoplados a um computador, e controlado pelo software NOVA versão 2.1. Como eletrodo de referência foi usado um pseudo-referência  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$  imersos na mistura eutética 1ChCl:2U, enquanto o contra eletrodo foi uma chapa de Pt (2 cm<sup>2</sup> de área exposta). Entretanto, o eletrodo de trabalho utilizado teve várias configurações que estavam de acordo com as necessidades experimentais. Sendo que, para as análises de voltametria cíclica, foi usado um fio de Cu embutido em resina epóxi com uma área exposta de aproximadamente 0,026 cm<sup>2</sup> de área exposta. Para a aquisição dos espectros de Mössbauer, difratogramas de raios-X, medidas magnéticas, e as imagens de microscopia eletrônica de varredura, todos os revestimentos analisados foram eletrodepositados em uma fita de Cu (1 cm<sup>2</sup> de área e cerca de 20 μm de espessura) apoiada em uma placa de vidro. Para os ensaios eletrocatalíticos, os revestimentos foram eletrodepositados em um tarugo de Cu embutido em resina cristal, com área exposta de aproximadamente 0,33 cm<sup>2</sup>. A Figura 13 mostra todo este aparato experimental.

Antes de iniciar o processo de eletrodeposição dos revestimentos, os eletrodos de trabalho, fio e tarugo de Cu passaram por um processo de preparação das superfícies que incluía, limpeza com água, lixamento mecânico com lixas de granulometria variando de 100 a 1200 mesh, depois desengraxados com solução aquosa de NaOH 10 % m/V, enxágue em água Milli-Q,

Figura 13 – Esquema experimental utilizado para eletrodepositar os revestimentos Fe, Co,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ : (a) potenciômetro, (b) célula eletroquímica e eletrodos usados no processo de eletrodeposição, (c) eletrodos de trabalho de Cu (tarugo) embutido em resina cristal usados nos testes electrocatalíticos da HER, (d) eletrodos de trabalho de Cu (fita de Cu) colado em uma placa de vidro que foram usados nas caracterizações físicas e (e) eletrodo de trabalho de Cu (fio de cobre) usado nas medidas de voltametria cíclica.



Fonte: Autor.

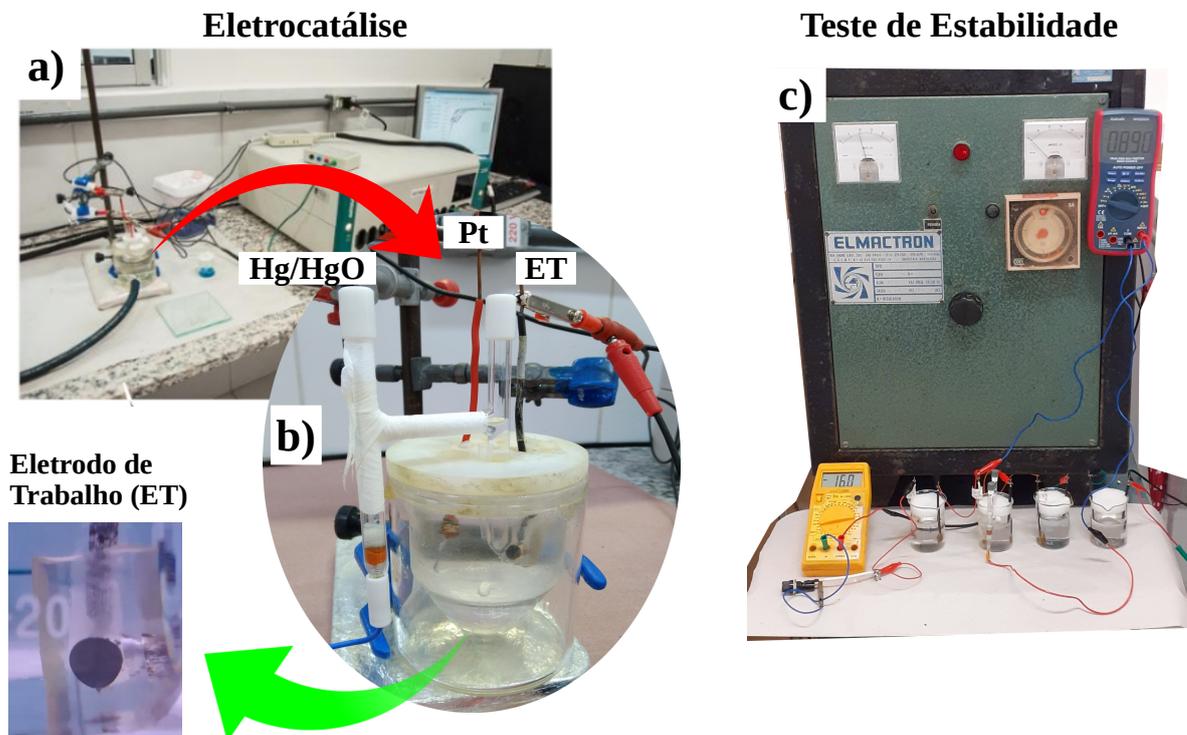
em seguida imerso por 10 segundos na solução de HCl 10 % V/V e novamente enxágue em água Mili-Q, a fim de retirar possíveis impurezas presentes sobre a superfície.

A eletrodeposição de todos os revestimentos Fe, Co,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  foram realizadas sob controle potenciostático durante 30 minutos, na temperatura de 80 °C. Os potenciais aplicados foram escolhidos a partir dos resultados de voltametria cíclica, em que foi escolhido o potencial de pico ( $E_{\text{peak}}$ ), como o valor de potencial aplicado para eletrodeposição de todos os materiais estudados. Os valores dos potenciais aplicados estão listados nas Tabelas 1 e 2. Após o processo de eletrodeposição, todos os revestimentos foram lavados com água Mili-Q para remover excessos de solvente, em seguida com álcool isopropílico para remoção completa de água e resíduos presentes sobre a superfície, por fim secagem ao ar.

### 3.2.1 Caracterização da atividade eletrocatalítica dos eletrodepósitos Fe, Co, $Fe_xCo_{100-x}$ , Ni e $Fe_xNi_{100-x}$ frente a reação de desprendimento de Hidrogênio

Todos os revestimentos Fe, Co,  $Fe_xCo_{100-x}$ , Ni e  $Fe_xNi_{100-x}$  foram eletrodepositados em diferentes concentrações, e posteriormente investigados como eletrocatalisadores da HER em meio alcalino. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT30, Metrohm-Eco Chemie), acoplados a um computador, e controlado pelo software NOVA versão 2.1, utilizando uma célula eletroquímica convencional de vidro de três eletrodos, a temperatura ambiente de 25 °C, o eletrólito utilizado foi uma solução alcalina de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. O eletrodo de referência usado foi Hg/HgO/OH<sup>-</sup> (0,5 mol L<sup>-1</sup>), como contra eletrodo foi usado uma placa de Pt (2 cm<sup>2</sup> de área exposta), assim como, as superfícies eletrodepositadas de Fe, Co,  $Fe_xCo_{100-x}$ , Ni e  $Fe_xNi_{100-x}$  foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Para fins de comparação com a literatura, todos os valores de potenciais foram apresentados versus Eletrodo Reversível de Hidrogênio e a conversão do potencial foi feita de acordo com a equação 1.12. A Figura 14 apresenta todo o aparato experimental utilizado.

Figura 14 – Esquema experimental utilizado nos teste de eletrocatalise: (a) potencióstato, (b) célula eletroquímica e eletrodos usados, (c) fonte de tensão usadas nos teste de estabilidades por 120 horas.



Fonte: Autor.

Os dados cinéticos da HER foram obtidos por Voltametria de varredura linear (LSV, Sigla em Inglês para linear sweep voltammetry), em uma taxa de varredura de  $1\text{ mV s}^{-1}$ , a partir das curvas de LSV foram montados os gráficos de Tafel, a fim de determinar o mecanismo do processo. Os testes de estabilidade foram realizados no modo de operação contínua por 120 h, com aplicação de uma densidade de corrente constante de  $50\text{ mA cm}^{-2}$ , em temperatura ambiente de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

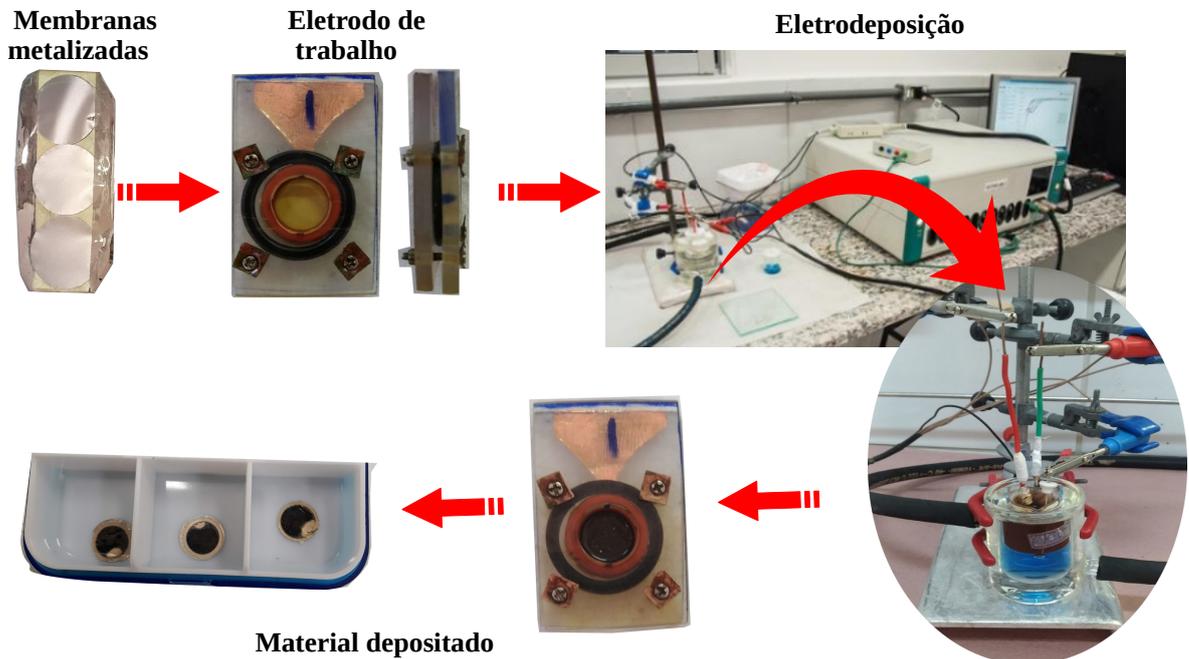
### 3.3 Fabricação dos nanofios magnéticos da liga $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$

O solvente utilizado no processo de eletrodeposição dos nanofios foi o mesmo usado para eletrodepositar os revestimentos Fe, Co,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , ou seja, 1ChCl:2U e seu processo de fabricação do mesmo, está descrito na seção 3.1. Após a preparação do DES, os sais metálicos precursores foram misturados sob agitação magnética nas seguintes concentrações  $0,21\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $0,09\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , formando assim o eletrólito de trabalho. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, que estava conectada a um banho termostático da marca CienLAB com circulação externa de água aquecida, a fim de manter o sistema na temperatura de trabalho de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os eletrodos usados foram um fio de Ag como pseudo-referência e uma placa de Pt ( $2\text{ cm}^2$  de área exposta) como contra eletrodo. Os nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  foram crescidos em membranas de policarbonato (Millipore), de  $20\text{ }\mu\text{m}$  de espessura com diâmetro dos poros de 100 e 200 nm. Além disso, para permitir a condutividade da membrana, foi depositado uma camada de 100 nm de Au em um lados da membrana utilizando uma Metalizadora QT150 ES-Quorum. Para usar tal material como eletrodo de trabalho foi necessário projetar um suporte com uma configuração que permitisse fixar e remover a membrana com facilidade. Sendo assim, o eletrodo de trabalho foi projetado com uma configuração do tipo "sanduíche" com duas placas de acrílico com 3 cm de comprimento e 2 cm de largura, a placa frontal apresenta um orifício de 8 mm de diâmetro, na placa traseira foi colada uma fita de cobre para fazer o contato elétrico com a membrana, entre as placas foi adicionado dois *O-rings* de vedação com diâmetros de 8 mm e 15 mm, e por fim as placas foram fechadas por 4 parafusos. A Figura 15 apresenta as fotos de todos os componentes utilizados para montar o eletrodo de trabalho.

Todos os nanofios foram eletrodepositados em potenciostato/galvanostato (AUTO LAB PGSTAT30, Metrohm-Eco Chemie). O potencial de trabalho de  $-0,85\text{ V}$  foi selecionado

Figura 15 – Esquema experimental usado para eletrodepositar Nanofios.

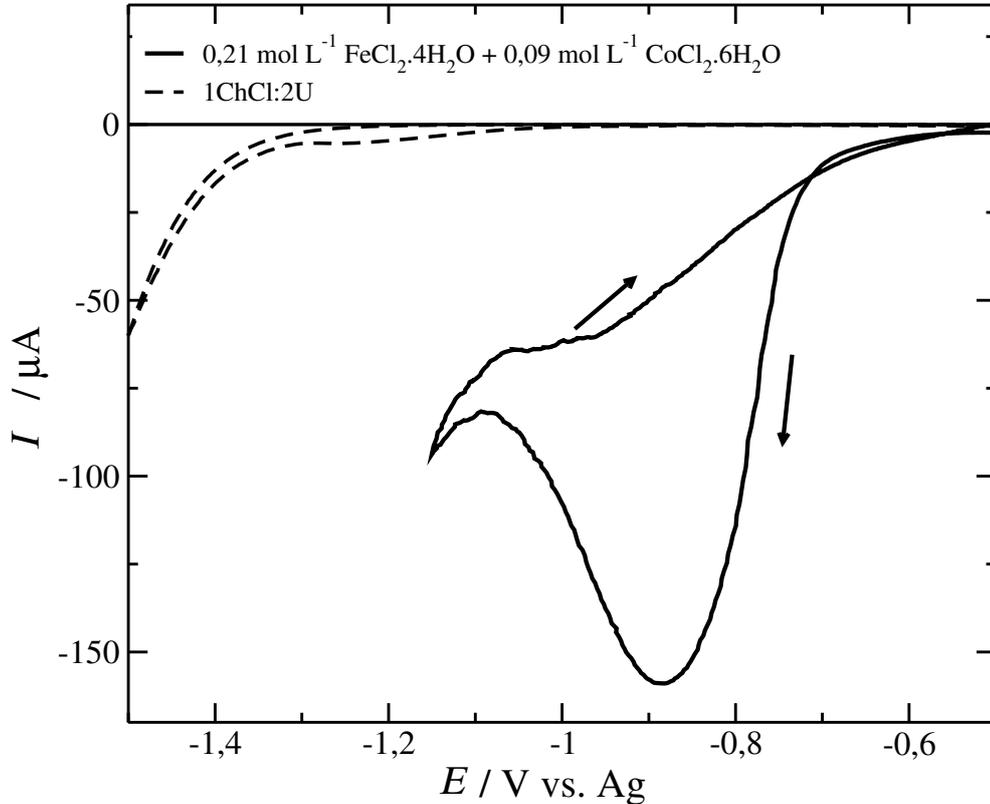


Fonte: Autor.

a partir da curva de voltametria cíclica, mostrada na Figura 16. O limite do processo de eletrodeposição foi estabelecido utilizando a equação de Faraday, em que determinamos a carga limite de  $-0,8 \text{ C}$  que corresponde a espessura teórica de aproximadamente de  $6 \mu\text{m}$ . Após a eletrodeposição do material a membrana foi retirada do suporte de acrílico, e lavada com água Mili-Q para remover excessos de solvente, em seguida com álcool isopropílico para remoção completa de água e resíduos presentes sobre a superfície, por fim secagem ao ar.

O processo de limpeza dos nanofios, foi composto de duas etapas inicialmente remoção da camada condutora de ouro, onde foi aplicado uma solução de Iodo-Iodeto de Potássio, em que foi dissolvido  $1\text{g}$  de Iodeto de Potássio e  $0,5\text{g}$  de Iodo ressublimado em  $10 \text{ ml}$  de água. Posteriormente, as membranas de policarbonato foram dissolvidas com diclorometano, seguindo a seguinte sequência: lavadas (5x) em diclorometano, (x5) em etanol e por fim em álcool isopropílico.

Figura 16 – Voltamograma cíclico registrado no eletrodo de Au: Para solução 1ChCl:2U, sem (linha tracejada) e com 0,21 mol L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e 0,09 mol L<sup>-1</sup> de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (linha preta). O experimento foi realizado à 80 °C com taxa de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.



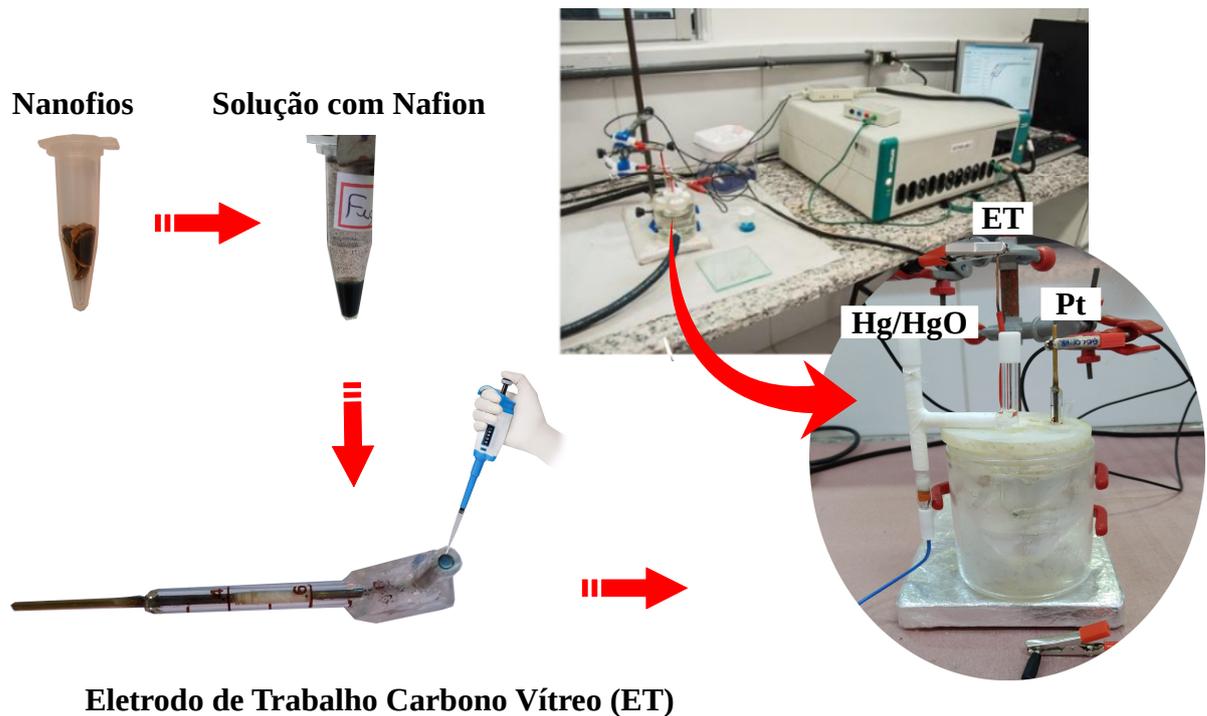
Fonte: Autor.

### 3.3.1 Caracterização da atividade electrocatalítica dos nanofios de Fe-Co frente a reação de desprendimento de Hidrogênio

Todos os experimentos foram realizados em uma célula electroquímica padrão de três eletrodos e em solução alcalina de 1 mol L<sup>-1</sup> de KOH a 25 °C. Usando o eletrodo Hg|HgO|KOH (1 mol L<sup>-1</sup>) como eletrodo de referência, uma placa de Pt (2 cm<sup>2</sup> de área exposta) como contra eletrodo e o eletrodo de trabalho usado foi um tarugo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) embutido com resina epóxi em um tubo de vidro. Inicialmente, foi realizado um procedimento de limpeza do eletrodo de trabalho, no qual o eletrodo foi polido mecanicamente com lixa de 1200 mesh para remoção de todas as impurezas. Em seguida, a tinta do catalisadora foi preparada da seguinte forma: 1 mg de catalisador (nanofios), que foi misturado com 80 μL de etanol, 20 μL de água, 5 μL de solução de Nafion (10 % em água) e sonicada por 60 minutos para formar uma tinta homogênea. Posteriormente, o eletrodo de carbono vítreo foi preparado pingando 5 μL da tinta catalisadora, sugerindo um carregamento de massa de aproximadamente 0,353 mg/cm<sup>-2</sup> e

deixado secar ao ar. Os parâmetros cinéticos dos electrocatalisadores foram obtidos a partir das curvas de LSV em uma taxa de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Além disso, todos os potenciais medidos foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Reversível usando a equação 1.12. A Figura 17 mostra o esquema experimental utilizado nos testes electrocatalíticos utilizando nanofios como electrocatalisadores da HER.

Figura 17 – Esquema experimental usado nos testes de electrocatálise, usado os Nanofios como electrocatalisadores da HER.



Fonte: Autor.

### 3.4 Técnicas de caracterização

#### 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de todos os materiais eletrodepositados foram investigadas em um microscópio eletrônico de alta resolução (FEG-SEM, modelo FEI-Quanta 450) operando a 20 kV. A composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, sigla em Inglês para *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), equipamento este acoplado ao microscópio. As análises de composição por EDS foram realizadas em pelo menos três amostras.

### 3.4.2 *Difração de raios-X*

As análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas em todas as amostras produzidas. Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro da marca *Panalytical* modelo *X-Pert*, utilizando uma fonte de radiação de cobalto  $\text{Co K}\alpha$  ( $\lambda = 0,179$  nm), as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A tensão e corrente aplicada foi de 40 kV e 40 mA, respectivamente. A identificação das fases cristalinas dos eletrodepósitos foram analisadas utilizando o programa *X-Pert HighScore Plus* e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas na base de dados *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

### 3.4.3 *Análises Magnéticas*

As propriedades magnéticas dos revestimentos foram medidas à temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibratória (VSM) Lakeshore 7400 com uma amplitude de campo magnético máxima de 7,5 kOe.

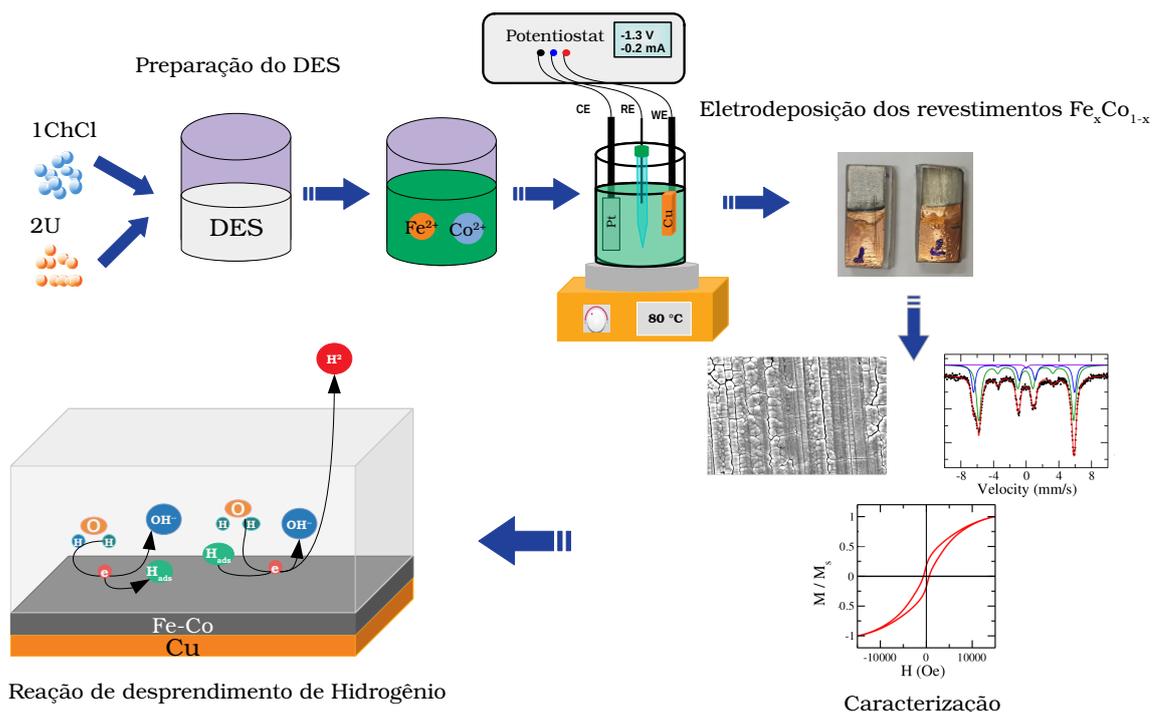
### 3.4.4 *Espectroscopia Mössbauer*

Os espectros de Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente em um Espectrômetro Mössbauer da marca *SEE Co.* modelo W302, que utiliza o modo de transmissão com uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  difundida em uma matriz de Ródio. Os dados foram ajustados utilizando no pacote de software NORMOS-90. Os deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ) medidos são ajustados em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ .

#### 4 ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS MAGNÉTICOS Fe, Co e $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ EM SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES DA HER

Neste capítulo, foi estudado a eletrodeposição dos revestimentos Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  sobre superfície de Cu utilizado como solvente a mistura eutética de cloreto de colina e ureia. A influência da concentração dos metais Fe e Co nas propriedades magnéticas, morfológicas e eletrocatalíticas dos materiais foram investigadas. As curvas de histerese magnética revelaram que todos os eletrodepósitos apresentam propriedades magnéticas moles. As análises de espectroscopia Mössbauer indicam que a formação da liga Fe-Co ocorreu com sucesso nos eletrodepósitos  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$  e  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ . Além disso, todos os eletrodepósitos Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  apresentaram bom desempenho eletrocatalítico, principalmente os eletrodepósitos ricos em Fe. Portanto, os resultados mostraram que o uso da mistura eutética de cloreto de colina e ureia fornece uma estratégia promissora e ambientalmente amigável para a produção de revestimentos Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , uma vez que não é necessário adicionar outros produtos químicos além dos sais metálicos precursores.

##### 4.1 Graphical abstract



## 4.2 Introdução

As ligas magnéticas Fe-Co têm despertado o interesse de muitos pesquisadores devido, principalmente, às suas potenciais aplicações em muitas áreas, tais como, armazenamentos de dados (71, 72), dispositivos eletrônicos baseados em spin (73, 74), aplicação biomédica (139), carregamento de drogas (82), entre outras. Além disso, o filme da liga Fe-Co é um material ferromagnético mole com propriedades únicas, como alta magnetização de saturação e baixa coercividade, alta energia de anisotropia, (78, 79) e excelente estabilidade térmica (76, 77). Por conta, de tais características, os revestimentos da liga Fe-Co produzidos em diferentes concentrações vêm sendo utilizada em várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, absorção de microondas (80), eletrodo para baterias (140), eletrocatalise (40, 39), além de muitos outros dispositivos eletromagnéticos.

A produção de revestimentos magnéticos da liga Fe-Co é geralmente realizada por meio de técnicas de alto vácuo tais como: sistema de condensação de gás (141), deposição de laser pulsado (83) *sputtering*, (84), entre outros. No entanto, os equipamentos usados em tais técnicas são complexos e conseqüentemente apresentam alto custo de manutenção, o que torna inviável a produção dos revestimentos em larga escala. Para resolver essas questões, métodos químicos de baixo custo vem sendo usados para produzir materiais compósitos a bases de metais de transição tais como, Fe e Co, de forma altamente eficaz e barata. Como foi reportado por Jinhui Hao e colaboradores (142), que produziram nanocubos do compósito  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  em diferentes concentrações, por meio de um processo de fosfatação usando estruturas orgânicas como modelo. Os autores relataram que a amostra  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_{41}\text{P}$  fabricada à 450 °C apresentou os melhores resultados quando aplicado como eletrocatalisador da HER, em condições alcalinas, mostrando baixo valor de sobrepotencial (72 mV) em 10 mA  $\text{cm}^{-2}$ , bem como, inclinação de Tafel baixa (52 mv  $\text{dec}^{-1}$ ). Além disso, Feifei Yuan e colaboradores (143), produziram microestruturas tubulares das ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Ni) a partir de uma estratégia simples, em que as microestruturas tubulares foram obtidas pelo método solvotérmico. Os resultados do estudo mostraram que a ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico frente as HER e OER com valores de sobrepotencial em 10 mA  $\text{cm}^{-2}$  de 201 e 340 mV, respectivamente. Segundo os autores tais resultados são consequência da elevada área eletroquimicamente ativa do material.

Entretanto, tais sistemas envolvem várias etapas de síntese, desde a produção dos materiais até a montagem dos eletrocatalisadores. Sendo assim, as técnicas de síntese de

revestimentos metálicos em uma única etapa, como por exemplo, a eletrodeposição mostra ser uma alternativa atraente. Como foi mostrado por Wei Lu e colaboradores (144), em que os autores reportaram a eletrodeposição bem sucedida de filmes da liga Fe-Co sobre substrato de Cu a partir de eletrólitos ácidos em uma única etapa. Portanto, a eletrodeposição é um método promissor para a produção de revestimentos magnéticos da liga Fe-Co, por ser de fácil aplicação, e baixo custo, características essas essenciais para aplicações em larga escala (85, 86). Além disso, se o objetivo é utilizar os materiais sintetizados como eletrocatalisador da HER, os revestimentos produzidos por eletrodeposição se destacam, uma vez que, os revestimentos produzidos já podem ser utilizados diretamente como eletrodo na célula eletroquímica sem a necessidade da produção de uma tinta catalisadora para fixar o material sobre o substrato. Visto que, a utilização de polímeros para fixar os materiais sobre os substratos aumenta a resistência elétrica do material e conseqüentemente reduz a eficiência eletrocatalítica do material.

Tradicionalmente, a eletrodeposição da liga Fe-Co é realizada em soluções aquosas ácidas. No entanto, o uso de tais soluções geram vários problemas ambientais como foi discutido na seção 1.7. Portanto, os DESs se apresentam como uma excelente alternativa para resolver essas questões, visto que os solventes apresentam características interessantes, como fácil preparo, boa condutividade iônica, alta estabilidade térmica, boa solubilidade em sais metálicos, além de serem biodegradáveis (105, 106). Portanto, neste capítulo foi investigado o processo de eletrodeposição dos revestimentos de Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  sobre substrato de Cu, sem o uso de agentes complexantes utilizando apenas a mistura eutética 1ChCl:2U como solvente para os sais precursores. Além disso, as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas dos materiais foram investigadas, bem como o desempenho eletrocatalítico de todos os revestimentos como eletrodepositados da HER em meio alcalino.

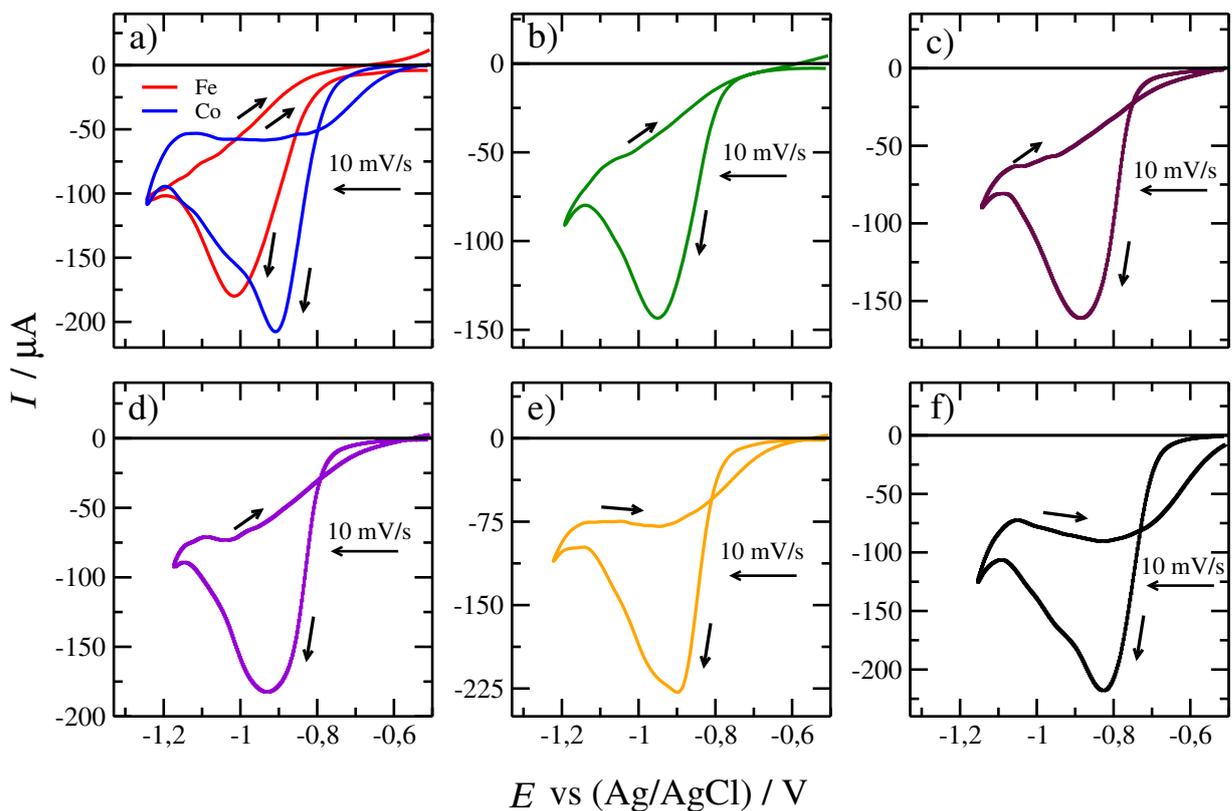
### 4.3 Resultados e discussões

#### 4.3.1 Voltametria cíclica

A Figura 18a apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos individualmente nas soluções  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (linha vermelha) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (linha azul). As curvas voltamétricas revelam que a redução eletroquímica das espécies  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  ocorre em torno de  $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , enquanto que a redução das espécies  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$  ocorrem em potenciais mais positivos em torno de  $-0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . A proximidade entre os dois

processos é justificada pela semelhança das características físicas e químicas dos metais. A Figura 18(b–f) mostra voltamogramas cíclicos obtidos para os demais eletrólitos de trabalho. A varredura na direção catódica revelou que os processos de redução das espécies  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  e  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$  quando misturadas se sobrepõem, sendo possível visualizar apenas um único pico. Os valores  $E_{\text{peak}}$ , identificados em todos os voltamogramas foram usados como potencial de deposição para os seus respectivos eletrodepósitos. Todos os valores de  $E_{\text{peak}}$  foram listados na Tabela 1.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes soluções: (a)  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (linha vermelha) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (linha azul), (b)  $0,45 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $0,35 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (d)  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (e)  $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,35 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (f)  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,45 \text{ mol L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Em uma taxa de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

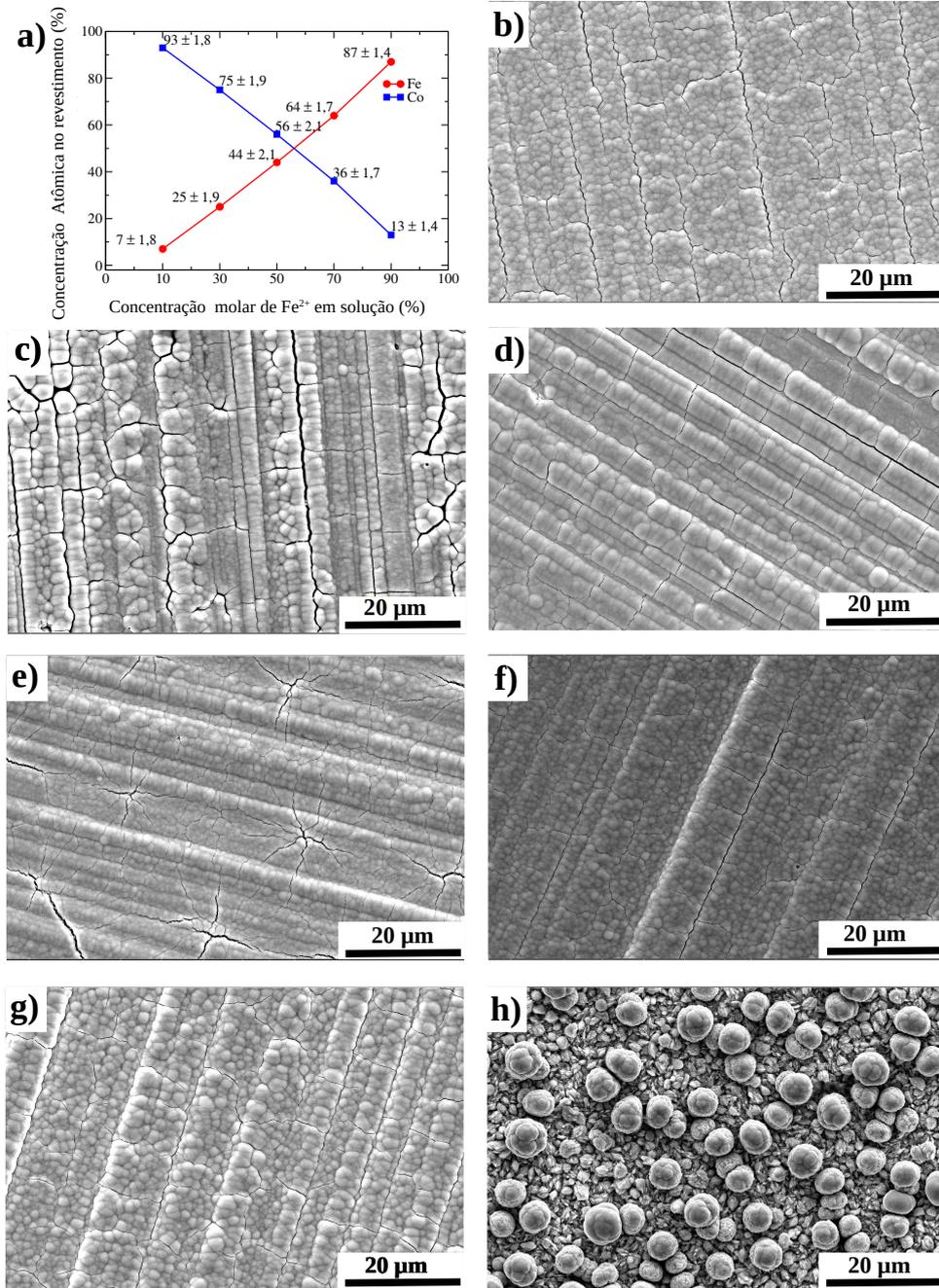


Fonte: Autor.

#### 4.3.2 Caracterização morfológica e química dos eletrodepósitos $\text{Fe}$ , $\text{Co}$ e $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$

O gráfico da composição química dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  obtidos a partir das análises de EDS em função da concentração molar das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, é mostrado na

Figura 19 – (a) Gráfico da composição química dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  em função da concentração molar das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos: (b) Fe, (c)  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ , (d)  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ , (e)  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ , (f)  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ , (g)  $\text{Fe}_7\text{Co}_{93}$  e (h) Co.



Fonte: Autor.

Figura 19a. Os resultados mostraram que a concentração de Fe nos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  foram sempre inferiores à concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em sua respectiva solução eletrolítica. Esse comportamento particular está de acordo com os resultados publicados por Wei Lu e colaboradores (144), para a eletrodeposição da liga Fe-Co em solução aquosa. Portanto, o metal Co que é

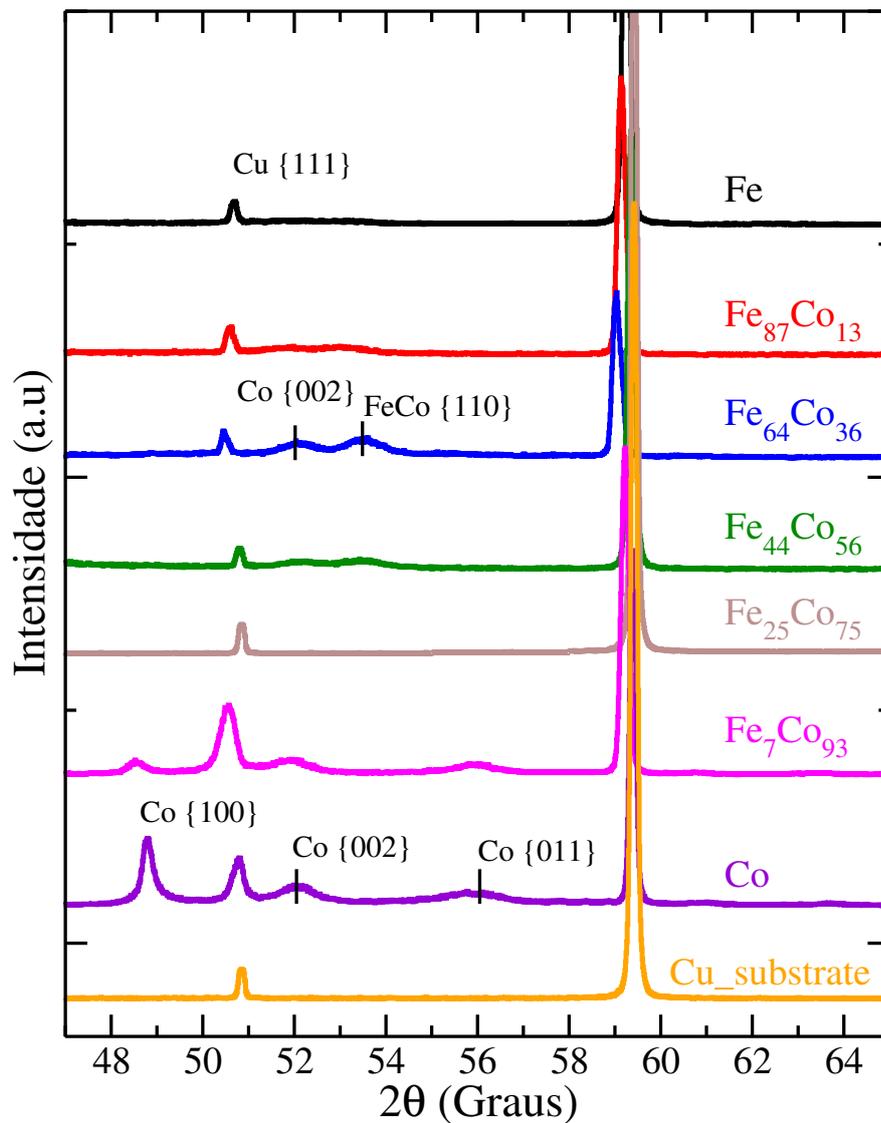
metal mais nobre, foi eletrodepositado preferencialmente, ou seja, na mistura eutética de cloreto de colina e ureia, a eletrodeposição dos revestimentos  $Fe_xCo_{100-x}$  segue o processo normal, isto é, o metal mais nobre é eletrodepositado preferencialmente.

A Figura 19 mostra as micrografias obtidas por MEV para todos os eletrodepósitos Fe, Co e  $Fe_xCo_{100-x}$ . É possível identificar nas micrografias que a adição de Fe aos eletrodepósitos proporciona superfícies trincadas, e que tais trincas ficam mais evidentes à medida que o teor de Fe aumenta no material. Novamente, essa observação está de acordo com os resultados publicados por Wei Lu e colaboradores (144) e também por William Sides e colaboradores (124), que estudaram a eletrodeposição dos revestimentos Fe-Co em soluções aquosas e solvente eutético, respectivamente. A formação de trincas na eletrodeposição de metais é relatada em diversos estudos na literatura, principalmente na eletrodeposição de ligas metálicas. Segundo os trabalhos de Patrícia Lammel e colaboradores (145) e também N. Eliaz e colaboradores (146), a ocorrência de trincas na eletrodeposição de ligas metálicas está relacionada à alta tensão residual presente nos eletrodepósitos, devido principalmente a evolução de gás durante a eletrólise da água no processo de eletrodeposição (147, 148). Portanto, a formação das trincas nos eletrodepósitos a base Fe pode estar relacionada às tensões internas geradas durante o processo de eletrodeposição devido a evolução de gás provenientes da redução eletroquímica do solvente.

#### **4.3.3 Caracterização estrutural dos eletrodepósitos Fe, Co e $Fe_xCo_{100-x}$**

Os difratogramas de raios-X obtidos para eletrodepósitos Fe, Co e  $Fe_xCo_{100-x}$  foram apresentados na Figura 20. Os primeiros picos localizados nas posições  $2\theta$  em torno de 51 e 60 °, foram atribuídos a família de planos cristalográficos {111} e {200}, respectivamente, referentes à estrutura cúbica de face centrada (CFC) do substrato Cu (ICSD, n. 52256). Além disso, os difratogramas também exibiram picos localizados em  $2\theta$  em torno de 49, 52, e 56 °, correspondendo a família de planos cristalográficos {100}, {002} e {011} referentes a fase hexagonal do Co metálico (ICSD n. 44990). Entretanto, nenhum pico correspondente à estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) referente ao Fe metálico foi identificado nos difratogramas, provavelmente devido à espessura fina dos eletrodepósitos. Por outro lado, apenas para revestimento  $Fe_{69}Co_{31}$  foi identificado um pico localizado em  $2\theta$  em torno de 53 ° que é atribuído à liga Fe-Co CCC, de acordo com a ficha ICSD n. 102381.

Figura 20 – Difratomogramas de raios-X para os eletrodepósitos de Fe, Co e  $Fe_xCo_{100-x}$  eletrodepositados em diferentes concentrações.



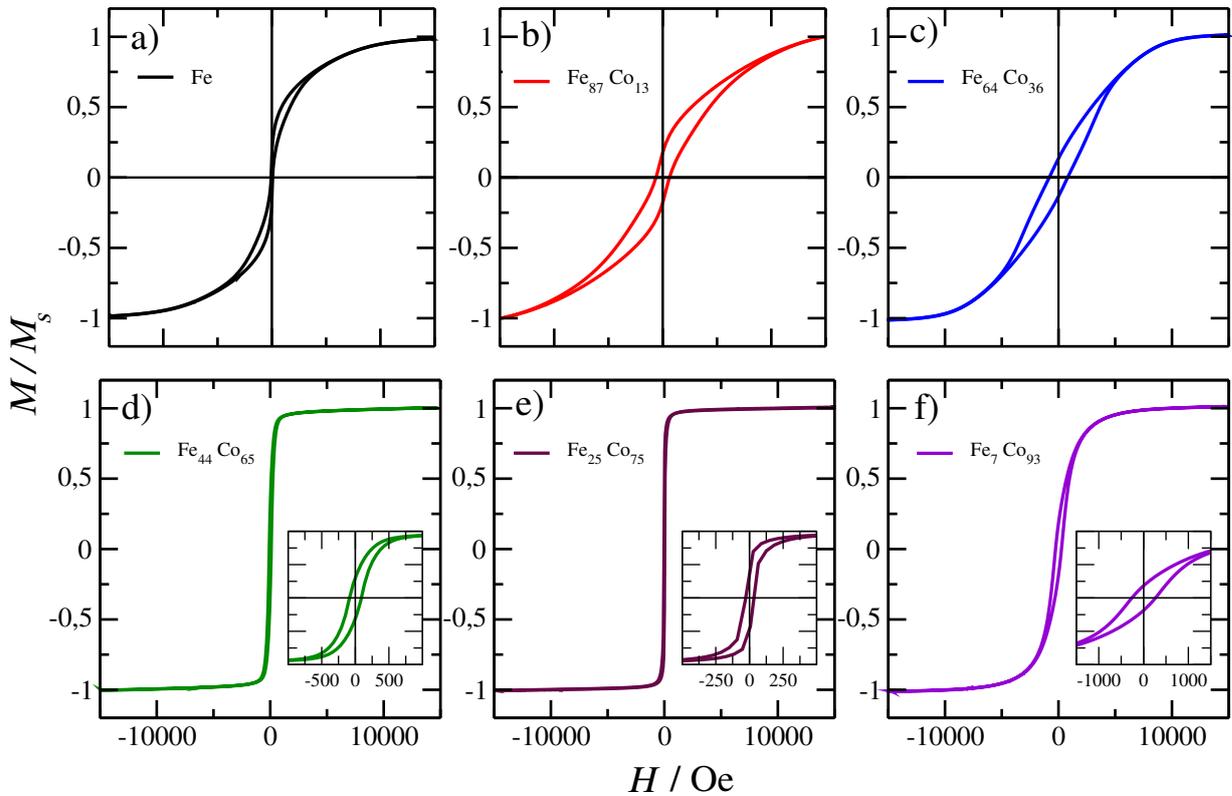
Fonte: Autor.

#### 4.3.4 Caracterização magnética dos eletrodepósitos $Fe_xCo_{100-x}$

As propriedades magnéticas dos eletrodepósitos Fe, Co e  $Fe_xCo_{100-x}$  foram avaliadas a partir das curvas de magnetização obtidas à temperatura ambiente, como é mostrado na Figura 21. Os resultados mostraram curvas de histereses magnéticas típicas de filmes finos da liga Fe-Co produzidos por eletrodeposição (144). Em particular, é possível observar que a adição de Co nos eletrodepósitos modifica as curvas de magnetização e conseqüentemente afeta os valores do campo coercivo ( $H_c$ ).

A relação entre o  $H_c$  e a concentração do Co nos eletrodepósitos foi ilustrada na Figura 22. O valor do  $H_c$  nos revestimentos cresce com a adição de Co e atinge um valor

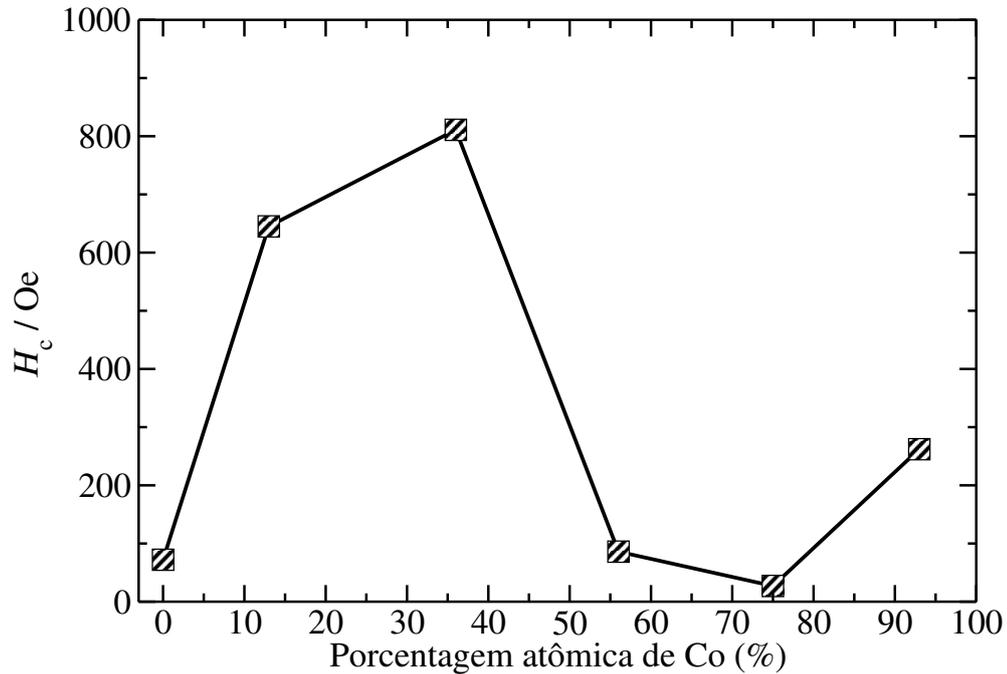
Figura 21 – Curvas de magnetização dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  (a–f). Inserção (d–f): ampliação das curvas para análise detalhado da histerese magnética.



Fonte: Autor.

máximo de 811 Oe para a amostra  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ . No entanto, é observado uma redução drástica no valor de  $H_c$  para as amostras que apresentam concentrações elevadas de Co, chegando a 27 Oe em  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ . A mudança na coercividade dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  é resultado das variações microestruturais causadas pelo aumento na concentração de Co. De acordo com Yiming Song e colaboradores (149), a redução eletroquímica das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em temperaturas superiores a 50 °C, ocorre rapidamente, gerando altas tensões internas e diversos defeitos estruturais que levam ao surgimento de leves distorções na estrutura cristalina do material (149). Além disso, a adição de Co à estrutura CCC do Fe, faz com que o campo magnético hiperfino da estrutura aumente (136, 150). Em consequência o momento magnético total também cresce, seguido pelo  $H_c$ . Portanto, os valores maiores de  $H_c$  identificados nos eletrodepósitos  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$  e  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ , sugerem a formação da liga Fe-Co nestas condições. No entanto, para os outros eletrodepósitos, provavelmente ocorreu apenas a formação de um filme binário de Fe e Co.

Figura 22 – Relação entre concentração de Co nos eletrodepósitos  $Fe_xCo_{100-x}$  e o  $H_c$ .



Fonte: Autor.

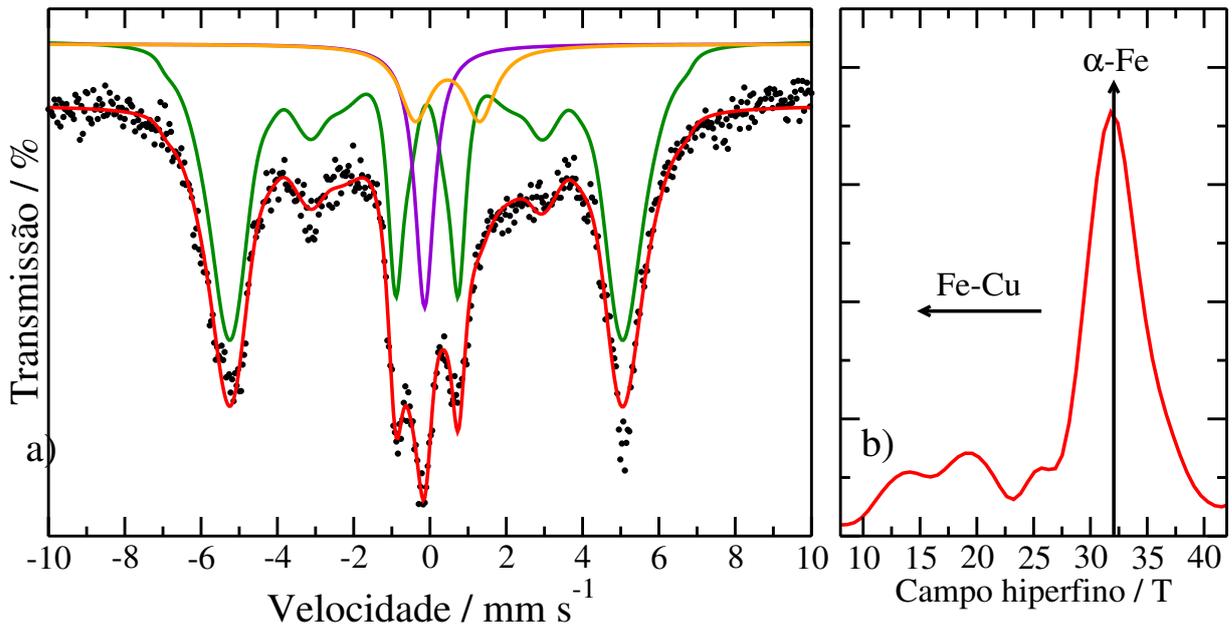
#### 4.3.5 Caracterização por espectroscopia Mössbauer dos eletrodepósitos $Fe_xCo_{100-x}$

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica muito útil para estudar materiais que contém Ferro, visto que consegue investigar os sítios de Ferro e suas vizinhanças químicas com grande eficiência. Portanto, a espectroscopia Mössbauer foi usada neste trabalho para confirmar a formação da liga Fe-Co, bem como obter os parâmetros da textura magnética, que é uma característica típica dos filmes finos ferromagnéticos (150), como por exemplo os filmes da liga Fe-Co.

As Figuras 23a e 24(a–d) mostram os espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente dos eletrodepósitos Fe,  $Fe_{87}Co_{13}$ ,  $Fe_{64}Co_{36}$ ,  $Fe_{44}Co_{56}$ , e  $Fe_{25}Co_{75}$ , juntamente com seus melhores ajustes. A amostra Fe, foi ajustada por uma distribuição do campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) como é mostrado na Figura 23b. Tal resultado reflete a aleatoriedade do ambiente no qual os átomos de Ferro estão localizados (151). No entanto, quando adicionamos Cobalto aos eletrodepósitos, os espectros Mössbauer são ajustados com apenas dois sextetos ferromagnéticos, como mostra a Figura 24. Entretanto, o eletrodepósito  $Fe_7Co_{93}$  não apresentou absorção suficiente para permitir a análise do material devido à baixa concentração de Ferro e a fina espessura do revestimento.

A Figura 23 mostra o espectro Mössbauer referente a amostra Fe que foi ajustado

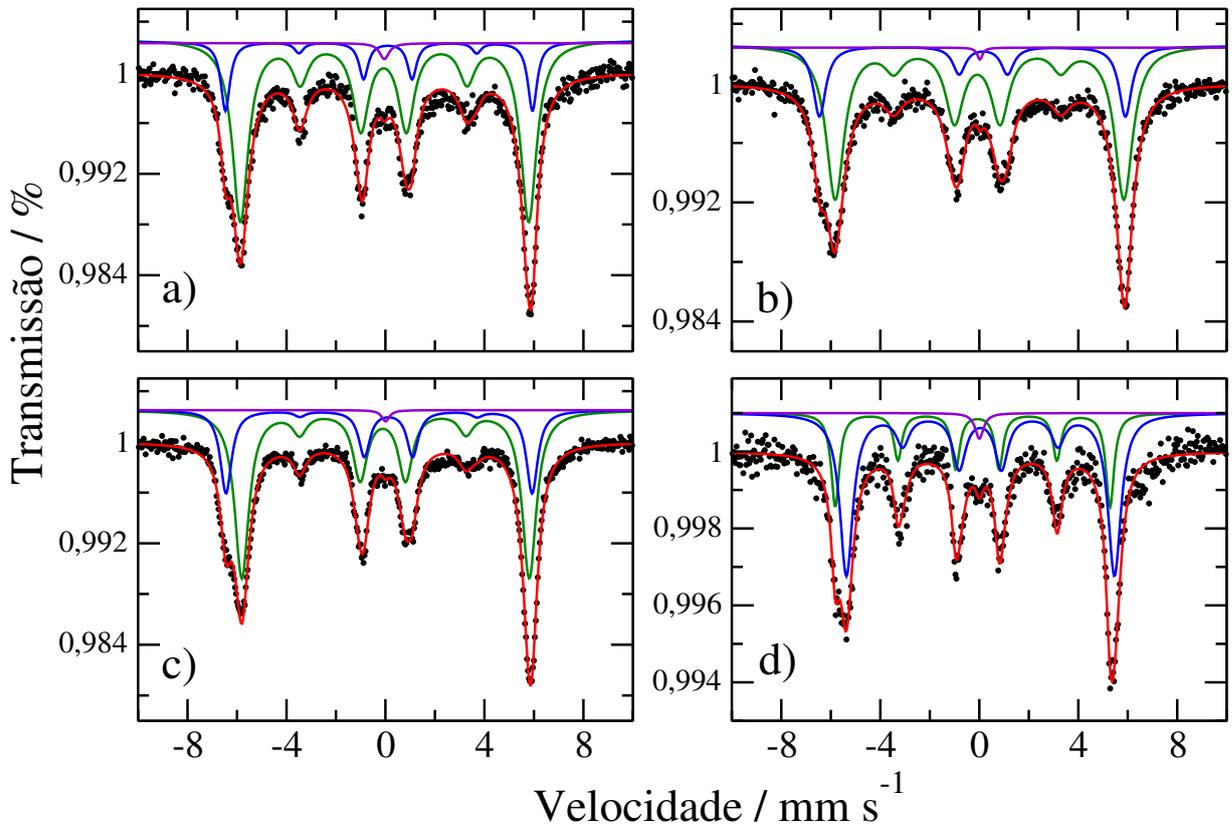
Figura 23 – (a) Espectro Mössbauer do revestimento Fe e (b) distribuição de campo hiperfino.



Fonte: Autor.

por uma distribuição do campo magnético hiperfino (linha verde) e dois sítios paramagnéticos, representados por um singlete (linha violeta) e um dubleto (linha laranja). Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos com os ajustes foram apresentados na Tabela 3. A Figura 23b mostra a distribuição do campo magnético hiperfino usada no ajuste, com uma região de maior probabilidade centrada em  $B_{hf} = 33$  T, que pode ser atribuído a estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe, e uma região de campos baixos entre 10 e 20 T. Nesta situação a redução dos valores do campo magnético hiperfino em relação aos 33 T do  $\alpha$ -Fe pode estar relacionada à presença de átomos de Cu (oriundos do substrato Cu) na estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe (152, 151), que foram incorporados durante o processo de eletrodeposição, formando assim uma solução sólida de Fe-Cu com estrutura CCC (Cu na matriz do Ferro). Sendo que, o diamagnetismo do Cu reduz o campo magnético hiperfino no ambiente cúbico de corpo centrado no qual os átomos do Ferro estão localizados. O singlete paramagnético com deslocamento isomérico ( $\delta$ ) = 0,01 mm s<sup>-1</sup> indica a presença de átomos de Ferro em uma estrutura CFC (152), ou seja, durante o processo de eletrodeposição, ocorre uma difusão dos átomos de Ferro para a estrutura CFC do substrato Cu, formando assim uma solução sólida de Cu-Fe com estrutura CFC (Ferro na matriz do Cu). Além disso, uma segunda contribuição paramagnética, caracterizada por um dubleto, também é identificada com parâmetros hiperfinos que são característicos dos cátions Fe<sup>3+</sup> em um ambiente superparamagnético de óxido de Ferro que são formados, provavelmente, durante o processo de eletrodeposição. No entanto, essa quantidade é muito pequena, sendo insignificante para

Figura 24 – Espectro Mössbauer do revestimento: (a)  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ , (b)  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ , (c)  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$  e (d)  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ .



Fonte: Autor.

modificar as características do material (136).

A Figura 24 apresenta os espectros Mössbauer dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ ,  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$  e  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$  ajustados com dois sextetos ferromagnéticos (linhas azul e verde) e um singletto paramagnético (linha violeta), que pode ser relacionado a formação de uma solução sólida de Cu-Fe, conforme discutido acima. O ajuste com dois sextetos indica que os átomos de Ferro se encontram em dois sítios ferromagnéticos com ambientes químicos semelhantes. Os valores de campo magnético hiperfino entre 36 T e 38 T, são característicos das ligas Fe-Co em diferentes concentrações (152). A incorporação do Cobalto na estrutura CCC do Ferro, faz com que campo hiperfino medido nas amostras apresente valores maiores do que o esperado de 33 T para a fase pura  $\alpha$ -Fe (152, 153), esse crescimento do  $B_{hf}$  é consequência da superioridade das propriedades ferromagnéticas do Cobalto em relação ao Ferro, indicando a formação da liga Fe-Co nestas condições. No entanto para o eletrodepósito  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$  a formação da liga Fe-Co não é identificada completamente, uma vez que o ajuste do espectro Mössbauer revelou dois sextetos com valores de  $B_{hf}$  de 32,9 T (que correspondendo à fase  $\alpha$ -Fe, em que existe apenas átomos de Ferro na vizinhança (154)) e 34,8 T. Este leve aumento no valor do  $B_{hf}$  indica que a

Tabela 3 – Parâmetros Mössbauer dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  obtidos a partir dos ajustes hiperfino.

Amostra	Parâmetros Mössbauer					
	Ajuste	$B_{hf} / \text{T}$	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$I_{2,5}/I_{1,6}$	$\theta (^{\circ})$
Fe	Distribuição	8 – 42	0,02	0,01	0,05	15,6
	Dubleto	–	0,56	1,70	–	–
	Singleto	–	0,01	–	–	–
$\text{Fe}_{84}\text{Co}_{13}$	Sexteto 1	36,1	0,06	0,03	0,21	32,0
	Sexteto 2	38,4	0,03	–0,36	0,15	26,7
	Singleto	–	0,07	–	–	–
$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$	Sexteto 1	36,1	0,08	0,01	0,14	26,1
	Sexteto 2	38,3	0,06	–0,43	0,006	5,1
	Singleto	–	0,12	–	–	–
$\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$	Sexteto 1	36,0	0,06	0,11	0,12	24,5
	Sexteto 2	38,3	0,05	–0,38	0,06	17,4
	Singleto	–	0,11	–	–	–
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$	Sexteto 1	32,9	0,09	0,05	0,22	32,0
	Sexteto 2	34,7	0,06	–0,12	0,40	42,8
	Singleto	–	0,10	–	–	–

presença de pequenas quantidades de Cobalto na vizinhança dos átomos de Ferro, ou seja, no eletrodepósito  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ , a formação da fase Fe-Co foi incompleta. É interessante notar que os valores calculados dos parâmetros hiperfinos  $\delta$  para os subspectros das amostras  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$  e  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$  ajustados com relação ao  $\alpha$ -Fe estavam em torno de  $0,05 \text{ mm s}^{-1}$  a  $0,08 \text{ mm s}^{-1}$ . Esses valores são compatíveis com os resultados encontrados por Kozlovskiy e colaboradores (136) para liga Fe-Co eletrodepositadas em sistemas aquosos. Portanto, os valores encontrados de  $\delta$ , e  $B_{hf}$  entre 32 T e 38 T, confirmam a formação da liga Fe-Co sem a presença de óxidos de Ferro tais como;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Os resultados das análises de espectroscopia Mössbauer mostraram que o campo magnético hiperfino dos núcleos de Ferro crescem com a adição de Cobalto nos eletrodepósitos. O arranjo dos átomos de Ferro em uma estrutura cristalina CCC consiste em oito posições atômicas equivalentes na circunvizinhança de cada átomo de Ferro, nesta configuração cada uma das oito posições é ocupada por átomos de Ferro com campo magnético hiperfino de 33 T. Sendo que, o processo de substituição de alguns átomos de Ferro por átomos Cobalto para a formação da liga Fe-Co leva a um acréscimo nos valores de campo magnético hiperfino. Este fato está relacionado às propriedades ferromagnéticas superiores do Cobalto, e que sua presença no entorno dos átomos de Ferro aumenta o campo magnético hiperfino. Em um estudo

semelhante em ligas Fe-Co eletrodepositadas soluções aquosas, Kozlovskiy e colaboradores (136) mostraram que a substituição de um átomo de Ferro por um átomo de Cobalto aumenta o campo magnético hiperfino em aproximadamente 0,9 T. Portanto, os valores superiores a 33 T em materiais  $Fe_xCo_{100-x}$  caracteriza a formação da liga Fe-Co. A incorporação de Cobalto na estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe, também ocasiona uma leve distorção na estrutura eletrotônica do material que é refletida pelos valores de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) diferente de zero. Este fato pode estar relacionado às características eletrônicas do Cobalto, que possui um elétron a mais em relação ao Ferro.

Uma característica importante observada em todas as amostras analisadas por espectroscopia Mössbauer foi uma irregularidade nas intensidades de absorção das linhas, dois e cinco. Esta região do espectro carrega informações sobre a orientação dos momentos magnéticos (153). Materiais ferromagnéticos produzidos na forma de filmes finos, apresentam efeitos de textura cristalográfica e magnética (orientações preferenciais), que podem promover mudanças nas intensidades das linhas de absorção do espectro Mössbauer. Por meio da espectroscopia Mössbauer, a textura magnética dos materiais é determinada a partir da relação de intensidade das seis linhas de absorção do sexteto ferromagnético. Para materiais que apresentam um espectro Mössbauer bem definido, a relação entre as intensidades das linha de absorção do espectro e o ângulo  $\theta$  formado entre o feixe de raios gama incidente e a orientação do campo magnético hiperfino satisfaz as seguintes relações:  $I_1 = 3 : I_2 = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta) : I_3 = 1 : I_4 = 1 : I_5 = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta) : I_6 = 3$  (155). Em uma situação em que o campo magnético hiperfino é paralelo a direção do feixe de raios gama, ou seja,  $\theta = 0^\circ$ , a relação entre as intensidades relativas é 3:0:1:1:0:3. Já se o campo magnético hiperfino é perpendicular a radiação gama  $\theta = 90^\circ$  há uma nova configuração 3:4:1:1:4:3. Em contrapartida, materiais na forma de pó, em que as orientações magnéticas são distribuídos aleatoriamente em relação ao feixe de raios gama, em que a função angular  $4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$  tem média 2, resulta em uma relação de intensidades relativas de 3:2:1:1:2:3 (155). A redução das linhas 2 e 5 em todos os eletrodépósitos analisados por espectroscopia Mössbauer mostra que os materiais possuem textura magnética com momentos magnéticos orientados na direção do eixo de propagação dos raios gama. Os valores dos ângulos formados entre o vetor momento magnético e o feixe de raios gama em cada um dos eletrodépósitos analisados estão registrados na Tabela 3. Os dados de textura magnética estão coerentes com os valores encontrados em outros materiais nanoestruturados a base da liga Fe-Co estudados por Kozlovskiy e colaboradores (136), mostrando que nossas amostras apresentam textura

magnética para filme ainda na forma de bulk.

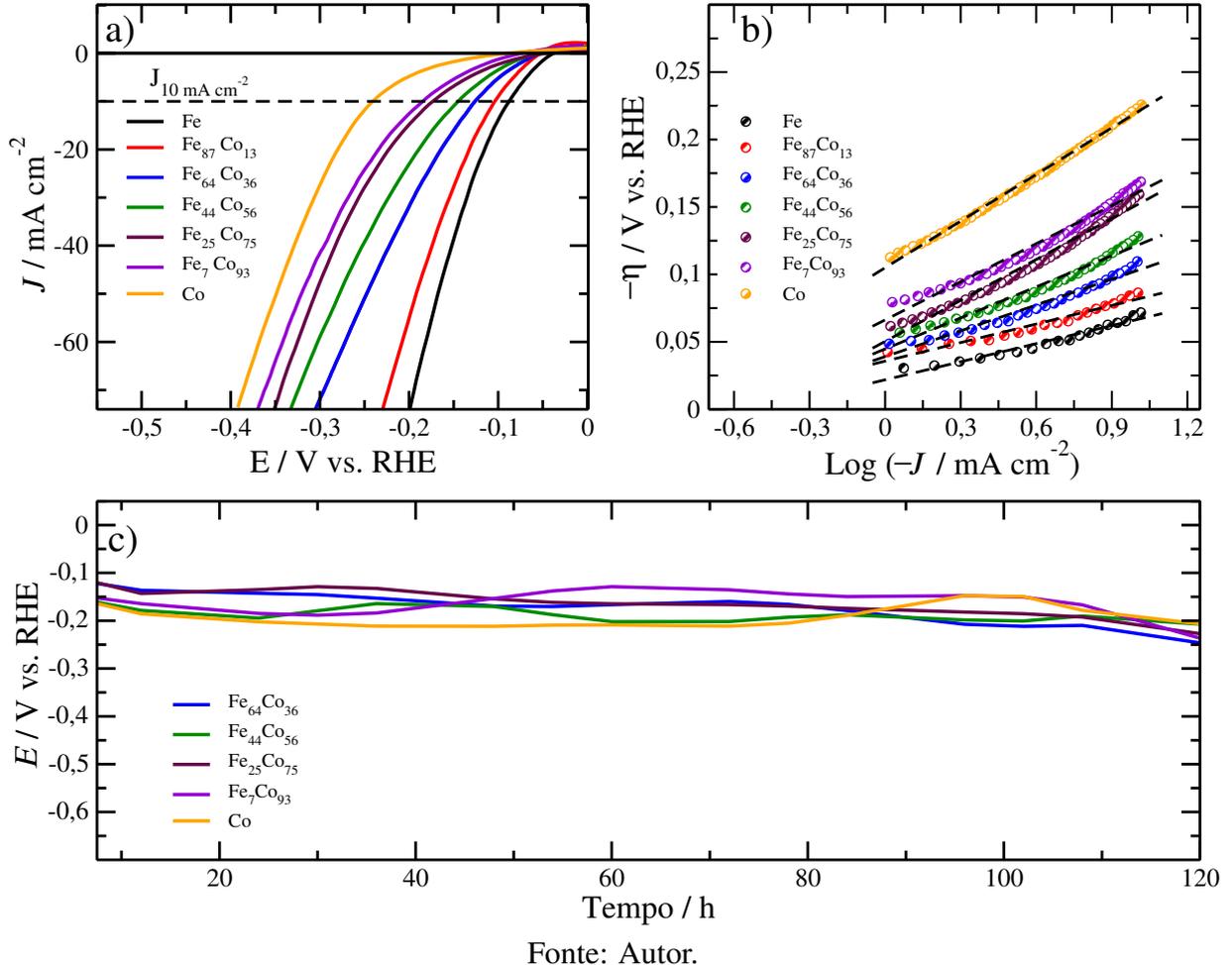
#### 4.3.6 Aplicação dos eletrodepósitos Fe, Co e $Fe_xCo_{100-x}$ como eletrocatalisadores da HER

A Figura 25a apresenta as curvas de polarização catódica LSV obtidas nos eletrocatalisadores Fe,  $Fe_{87}Co_{13}$ ,  $Fe_{64}Co_{36}$ ,  $Fe_{44}Co_{56}$ ,  $Fe_{25}Co_{75}$ ,  $Fe_{25}Co_{75}$  e Co, em solução alcalina de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo que, o desempenho eletrocatalítico dos materiais pode ser avaliado considerando o quanto de energia é necessário para atingir a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , ou seja, o valor de sobrepotencial (57). Esses valores foram listados na Tabela 4, para todos os materiais estudados. Avaliando os resultados é possível identificar que o eletrocatalisador Fe apresentou o menor valor de sobrepotencial ( $89,2 \text{ mV}$ ) dentre todos os materiais investigados à  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Portanto, a atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador Fe foi a melhor. Sendo que, com a adição de Cobalto nos demais eletrocatalisadores, é identificado um crescimento nos valores sobrepotencial, tal comportamento indica um gasto energético maior para atingir a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , o que caracteriza perda de eficiência em tais materiais.

Os parâmetros cinéticos inclinação de Tafel ( $b$ ) e densidade de corrente de troca  $J_0$ , foram obtidos para todos os eletrocatalisadores  $Fe_xCo_{100-x}$  a partir do ajuste da parte linear das curvas de LSV com a equação de Tafel (Equação 1.7) como é mostrado na Figura 25b, e os dados estão listados na Tabela 4. Para os eletrocatalisadores Fe,  $Fe_{87}Co_{13}$ ,  $Fe_{64}Co_{36}$  e  $Fe_{44}Co_{56}$ , os valores calculados de  $b$  foram  $44,6$ ,  $45,8$ ,  $63,8$  e  $76,7 \text{ mV dec}^{-1}$ , respectivamente, indicando que HER nesses materiais é controlado pelo mecanismo Volmer-Heyrovsky com a etapa determinante sendo a reação de Heyrovsky. No entanto, conforme é adicionado Cobalto no material, os valores de  $b$  sofreram um crescimento significativo chegando a  $101,2$ ,  $98,2$  e  $115,3 \text{ mV dec}^{-1}$  para os eletrocatalisadores  $Fe_{25}Co_{75}$ ,  $Fe_{25}Co_{75}$  e Co, respectivamente. Portanto, é possível observar que tais valores estão próximos do valor de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  que é característico do mecanismo, em que a etapa terminada é a reação de Volmer. Por fim, os resultados sugerem que os materiais estudados apresentam boa atividade eletrocatalítica e que os sítios de Fe e Co são ativos para HER.

Em investigações anteriores (32, 157) foi demonstrado que a eficiência do processo de produção de Hidrogênio por meio da eletrólise da água, está fortemente relacionado a energia de ligação entre o Hidrogênio adsorvido e a superfície eletrocatalítica. Tang e colaboradores (130) realizaram cálculos extensivos de DFT, e identificando que a substituição dos átomos de

Figura 25 – (a) Curvas de polarização dos eletrocatalisadores Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , avaliados em uma taxa de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução alcalina de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. (b) inclinação de Tafel, (c) teste de estabilidade dos eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  em operação contínua por 120 horas em  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Cobalto por átomos de Ferro no material CoFeP leva a redução da energia de adsorção entre o Hidrogênio adsorvido e a superfície do catalisador. Os cálculos também revelaram que o material  $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{P}$  apresentou um ótimo desempenho eletrocatalítico com resultados próximos à atividade da Pt. Sugerindo que os sítios Ferro são mais eletrocatalíticos para a HER do que os sítios de Cobalto. Este comportamento particular, colabora com os nossos resultados, em que os eletrocatalisadores com as maiores concentrações de Ferro foram mais eficientes, uma vez que a  $J_0$  apresenta valores superiores em materiais com maior teor de Ferro, como é mostrada na Tabela 4. Além disso, para efeito de comparação, a Tabela 4 apresenta os parâmetros cinéticos da HER em outros materiais publicados na literatura, demonstrando que nossos resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores.

A estabilidade dos eletrocatalisadores Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  frente a HER foi avaliado

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos dos eletrocatalisadores Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH a 298,15 K para a HER e comparação com vários catalisadores analisados em soluções alcalinas.

Eletrocatalisador	$b / \text{mV dec}^{-1}$	$J_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$\eta$ (em $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) / mV	Referência
Fe	44,6	0,33	89,2	Autor
$\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$	45,8	0,28	104,2	Autor
$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$	63,8	0,24	126,2	Autor
$\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$	76,7	0,26	145,5	Autor
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$	101,2	0,25	174,5	Autor
$\text{Fe}_7\text{Co}_{93}$	98,2	0,20	186,6	Autor
Co	115,3	0,11	243,2	Autor
FeP	82	0,03	32	(142)
$\text{Co}_{0,59}\text{Fe}_{0,41}\text{P}$	72	0,57	92	(142)
CoP/CC	55	–	103	(130)
$\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P/CC}$	30	–	37	(130)
$\text{Fe}_3\text{C-NRs}$	46	–	49	(37)
FeNi-P	82	–	102	(156)
$\text{CoFe}_3\text{O}_4/\text{CC}$	91,4	–	254	(143)

em um teste de operação contínuo, em que os materiais eletrodepositados foram submetidos a uma densidade de corrente constante de  $50 \text{ mA cm}^2$  durante 120 horas, como é mostrado na Figura 25c. Durante o teste de estabilidade, foi observado que os eletrocatalisadores Fe e  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$  não apresentaram aderência suficiente para suportar a forte evolução do gás durante o teste. No entanto, os demais eletrocatalisadores  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ ,  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ ,  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ ,  $\text{Fe}_7\text{Co}_{93}$  e Co não sofreram alterações significativas nos valores de sobrepotencial, indicando que os materiais apresentam excelente estabilidade para HER. Portanto, tais resultados mostraram que os eletrocatalisadores com concentração de Cobalto superiores a 36 % são ótimos candidatos para aplicações em larga escala como eletrocatalisadores da HER, uma vez que apresentam excelente estabilidade mecânica e durabilidade.

#### 4.4 Conclusão

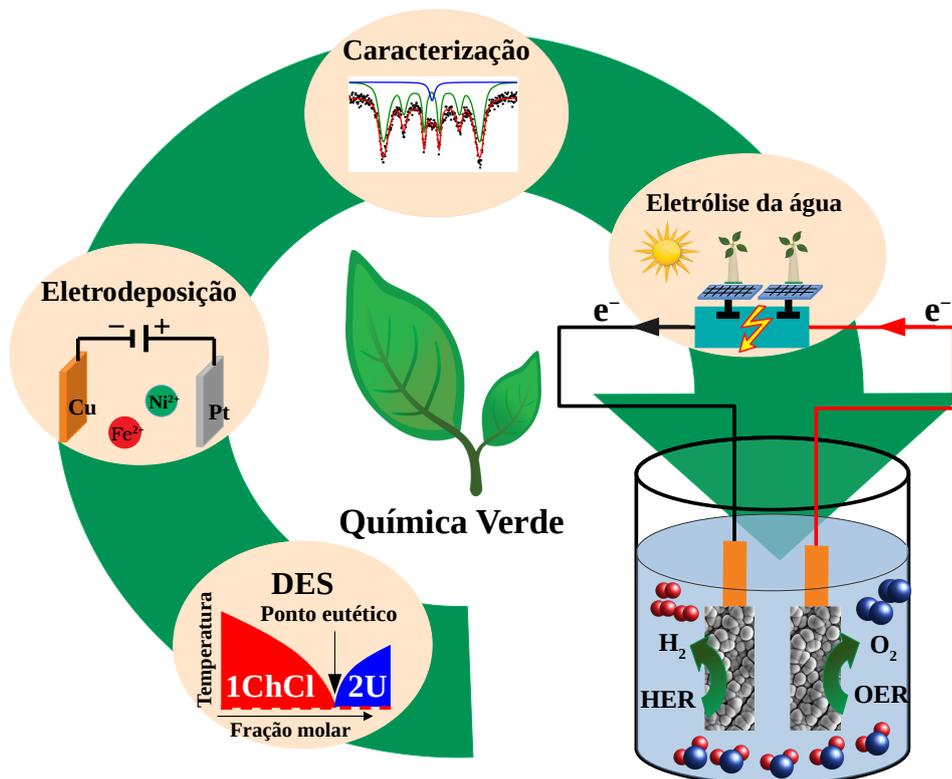
Os revestimentos Fe, Co e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  foram eletrodepositados com sucesso sobre superfícies de Cu a partir de uma mistura eutética de cloreto de colina e ureia, uma vez que nenhum precipitado de Fe ou Co foi observado na solução após a eletrodeposição. Os eletrodepósitos apresentaram propriedades magnéticas moles que é típico dos filmes finos ferromagnéticos. A caracterização por espectroscopia Mössbauer revelou a formação da liga Fe-Co para os se-

guintes eletrodepósitos:  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$  e  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ . Com destaque para a identificação das propriedades de textura magnética local ao longo do eixo de crescimento dos revestimentos ainda forma de *bulk*. O estudo das propriedades eletrocatalíticas mostra bom desempenho de todos os materiais avaliados como eletrocatalisadores da HER. Dentre todos os materiais investigados as amostras Fe e  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$  foram os materiais que apresentaram os melhores resultados eletrocatalíticos para a HER. No entanto, estes eletrodepósitos quando submetidos aos testes de estabilidade não apresentaram estabilidade mecânica sobre forte evolução de gás. Porém, os eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  que apresentam concentração de Cobalto superior a 36 %, exibiram boa estabilidade mecânica e durabilidade quando submetidos aos testes de operação contínua de produção de Hidrogênio em solução alcalina. Por fim, a mistura eutética de cloreto de colina e ureia se mostrou uma promissora alternativa para eletrodeposição dos materiais a base de Fe e Co, uma vez que é um solvente ambientalmente amigável e eficiente.

## 5 ELETRODEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS Fe, Ni e $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ EM SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES DA HER

Neste capítulo, foi estudado a eletrodeposição dos revestimentos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  sobre superfícies de Cu em solvente eutético de cloreto de colina ureia sem a adição de agentes complexantes. As caracterizações de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer mostraram a formação da liga de Fe-Ni nos seguintes eletrodepósitos:  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$  e  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ . As medidas magnéticas indicaram que todos os eletrodepósitos são materiais com propriedades magnéticas moles. O eletrodepósito  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$  apresentou o melhor desempenho electrocatalítico para HER, uma vez que exibiu baixos valores de sobrepotencial (152 mV) em  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Além disso, todos eletrodepósitos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  apresentaram boa estabilidade e durabilidade quando foram submetidos aos testes de operação contínua durante 120 horas, à  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , com exceção da amostra Fe que não apresentou estabilidade. Por fim, os resultados mostraram que a fabricação de electrocatalisadores à base de Fe e Ni via eletrodeposição em solvente eutético de cloreto de colina e ureia é uma metodologia promissora, além de ser ambientalmente amigável.

### 5.1 Graphical abstract



## 5.2 Introdução

Atualmente, por conta dos problemas ambientais causados pelo alto consumo dos combustíveis fósseis, tem se intensificado a busca por novos recursos energéticos que sejam limpos e renováveis, a fim de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis (3, 2). Nesse cenário, a eletrólise da água emergiu como uma das mais promissoras alternativas de produção e armazenamento de energia limpa e renovável, uma vez que tal processo eletroquímico produz os gases combustíveis, Hidrogênio (57, 56) e Oxigênio (52, 35, 158, 47). Além disso, esses gases podem ser utilizados em processos eletroquímicos importantes, como por exemplo, baterias recarregáveis de metal-ar, células a combustíveis entre outros (159).

O processo eletroquímico de eletrólise da água é severamente limitado pela OER, que é cineticamente mais lenta e requer um alto valor de sobrepotencial para superar a barreira de energia de ativação (160). Portanto, OER é responsável pela maior parte do consumo de energia no processo de eletrólise da água (161). Atualmente, os melhores eletrocatalisadores são materiais baseados em metais preciosos, como Pt, Pd e Au (57, 56, 162), que são raros na crosta terrestre e apresentam elevados custos financeiros. Nas últimas décadas, os óxidos baseados em metais de transição abriram um novo caminho nas pesquisas de eletrocatalisadores utilizados na eletrólise da água (163, 164, 165, 166, 167, 168). Por exemplo,  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , que demonstraram altas atividades eletrocatalíticas para OER em soluções ácidas e alcalinas (52, 35, 169). No entanto, esses óxidos são escassos na crosta terrestre e têm um custo elevado, o que restringe amplamente suas aplicações em larga escala. No entanto, os óxidos de metais de transição são mais acessíveis e economicamente viáveis. Dentre eles, os óxidos de Ni (164, 143), Fe (164, 170), Co (163, 168) e Mn (167) têm apresentado alto potencial para aplicações eletrocatalíticas, principalmente devido à sua estabilidade química. Yuan e colaboradores (143) sintetizaram microestruturas tubulares da ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e aplicaram com sucesso para HER e OER. Os resultados apresentados pelos autores mostram alta atividade eletrocatalítica do material em solução alcalina de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH. Além disso, o desempenho eletrocatalítico deste óxido foi sensível às propriedades estruturais do óxido, bem como à sua morfologia.

Neste contexto, as ligas binárias baseadas em metais de transição têm surgido como uma alternativa promissora para aplicações como eletrocatalisadores em processos de eletrólise de água devido à sua alta estabilidade e excelente atividade eletroquímica em soluções alcalinas (41). Com destaque para a liga binária Fe-Ni, por apresentar excelente desempenho eletrocatalítico associado à uma ótima estabilidade física e química, quando usadas como eletrocatalisadores

da HER como já foi demonstrado em vários trabalhos na literatura (171, 129, 172, 128, 156). Notavelmente, a incorporação do elemento químico Fe na composição das ligas binárias de metais de transição melhora a atividade eletrolítica do material em condições alcalinas. A energia livre de adsorção das moléculas de H<sub>2</sub> nos sítios de Fe são muito baixas, proporcionando alta eficiência em baixo sobrepotencial (131, 130).

A eletrodeposição é um método simples e economicamente viável para a produção de materiais electrocatalíticos, como por exemplo, os revestimentos da liga binária Fe-Ni, por ser uma técnica simples, de fácil manuseio e baixo custo de operação (171, 172, 128). Além disso, a síntese de revestimentos via eletrodeposição pode ser realizada em temperatura ambiente (41). Geralmente, a eletrodeposição de metais e ligas ocorrem em eletrólitos aquosos, entretanto, a estreita janela eletroquímica da água inviabiliza a eletrodeposição de alguns metais, podendo afetar a qualidade e aderência do material eletrodepositado (70), uma vez que a redução eletroquímica da água ocorre simultaneamente com a eletrodeposição de alguns metais, como por exemplo o Fe e Ni. Além do mais, os íons Fe<sup>2+</sup> são instáveis em banhos aquosos, sendo necessário o auxílio de agentes complexantes, como por exemplo, o cianeto, para minimizar a precipitação de Hidróxidos de Ferro ou soluções ácidas com pH igual ou inferior a 3,5 (70). Todas essas soluções são extremamente prejudiciais ao meio ambiente gerando sérios problemas ambientais quando usados em larga escala.

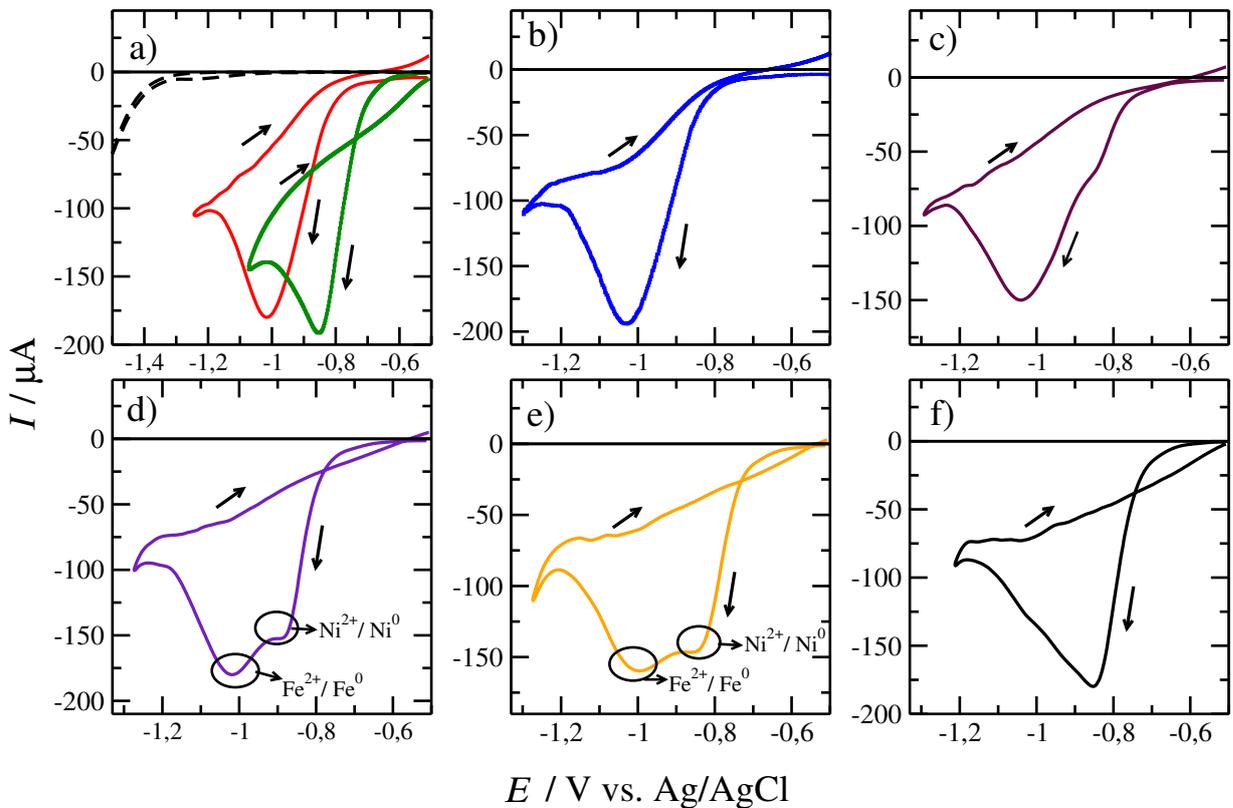
Para superar tais problemas, a utilização dos solventes eutéticos têm se mostrado uma excelente alternativa às soluções aquosas tradicionais para a eletrodeposição de metais e ligas (104, 111, 113, 114, 116, 59), uma vez que possuem excelentes propriedades. Dentre elas, podemos destacar, fácil preparo, condutividade iônica, estabilidade térmica, larga janela eletroquímica e boa solubilidade de sais metálicos (107, 108). Além disso, são biodegradáveis o que os classifica como uma excelente escolha para superar os banhos aquosos tradicionais (108, 106). Yanai e colaboradores (173) demonstraram que a eletrodeposição de filmes da liga Fe-Ni ocorreu com sucesso a partir da mistura eutética de cloreto de colina e etileno glicol na razão molar de 1:2.

Portanto, neste capítulo foi investigado a eletrodeposição dos revestimentos Fe, Ni e Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> sobre substrato de Cu usando a mistura eutética de cloreto de colina ureia. O efeito da concentração foi avaliado nas propriedades, morfológica, estrutural e magnética. Por fim, o desempenho electrocatalítico dos electrodepósitos foi investigado em solução alcalina.

### 5.3 Resultados e discussões

#### 5.3.1 Voltametria cíclica

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes soluções: (a)  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (linha vermelha) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (linha verde), (b)  $0,45 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $0,35 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (d)  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (e)  $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,35 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (f)  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0,45 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Em uma taxa de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

Os experimentos de voltametria cíclica foram utilizados para investigar a redução eletroquímica das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  sobre superfícies de Cu, bem como determinar os potenciais de trabalho, utilizados na eletrodeposição dos revestimentos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ . Inicialmente, foi realizada uma varredura na solução contendo apenas o solvente 1ChCl:2U, ou seja, sem adicionar os sais metálicos (linha tracejada) os resultados mostraram uma ampla janela eletroquímica com intervalo de potencial entre  $-0,5$  e  $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , como pode ser visto na Figura 26a. Além disso, os voltamogramas cíclicos obtidos individualmente nas soluções  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (linha vermelha) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (linha

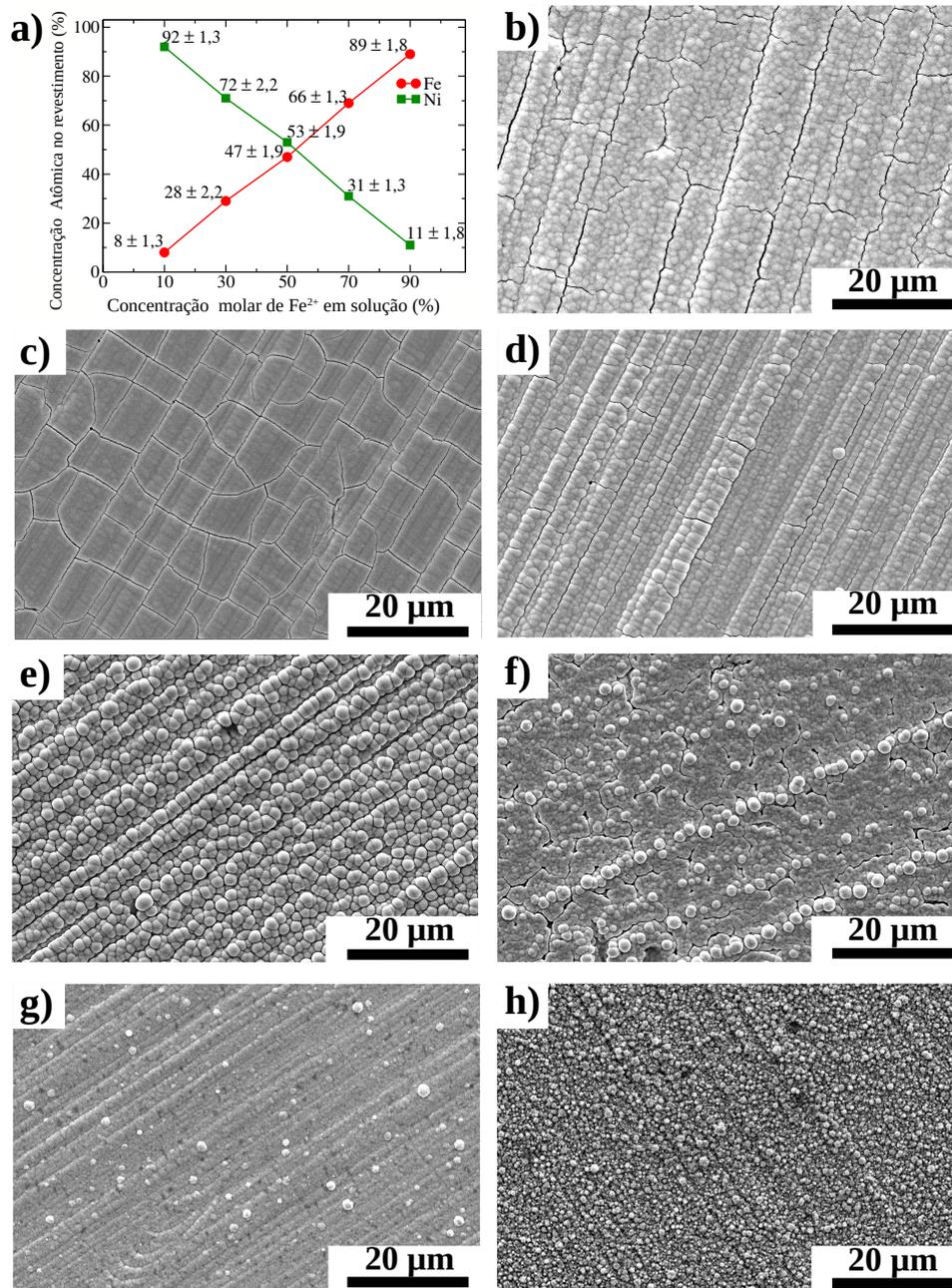
verde), mostraram que a redução eletroquímica das espécies  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$  ocorre em torno de  $-0,83$  V *vs.* Ag/AgCl, enquanto a redução das espécies  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  ocorrem em potenciais mais negativos em torno de  $-1,0$  V *vs.* Ag/AgCl. Já os voltamogramas cíclicos obtidos nas soluções contendo as diferentes proporções molares das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  são apresentados nas Figuras 26(b-f). Os resultados mostram que à medida que a concentração de espécies  $\text{Ni}^{2+}$  aumenta nas soluções ( $\geq 0,25$  mol L<sup>-1</sup>), um segundo pico de redução é identificado em torno de  $-0,85$  V *vs.* Ag/AgCl, que por sua vez está relacionado à redução eletroquímica das espécies  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ . Os valores dos potenciais de picos identificados em cada solução foi usado para eletrodepositar seu respectivo revestimento, todos os valores estão listados na Tabela 2.

### 5.3.2 Caracterização morfológica e química dos eletrodepósitos Fe, Ni e $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$

A Figura 27a mostra o gráfico da composição química dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  obtidos por EDS em função da concentração molar das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  nas soluções eletrolíticas usadas para eletrodepositar os materiais. Analisando os resultados é possível observar que a concentração de Fe nos eletrodepósitos foi sempre inferior à concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  nas soluções eletrolíticas correspondentes. Portanto, o metal mais nobre, neste caso o Ni, foi preferencialmente eletrodepositado, indicando que a eletrodeposição dos revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  na mistura eutética 1ChCl:2U segue o comportamento normal, ou seja, o metal mais nobre é eletrodepositado preferencialmente.

A Figura 27(b-h) mostra as micrografias obtidas por MEV para todos os eletrodepósitos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ . As imagens revelam que os eletrodepósitos ricos em Fe ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$  e  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$ ) apresentam superfícies com várias trincas conforme é mostrado na Figura 27(b-d). Esta morfologia, é característica da eletrodeposição de revestimentos a base de Fe, visto que também pode ser observado para revestimentos eletrodepositados em soluções aquosas ou eutéticas (174, 175, 124, 144, 173). Segundo os trabalhos de Patrícia Lammel e colaboradores (145) e também de N. Eliaz e colaboradores (146) a formação de trincas em superfícies eletrodepositadas pode estar relacionado ao alto estresse residual durante o processo de eletrodeposição devido a formação de bolhas de gás durante a redução eletroquímica do solvente. Uma vez que, Vieira e colaboradores (176) já demonstraram que para potenciais suficientemente negativos, ocorre à redução eletroquímica de íons colina ( $\text{Ch}^+$ ), grupos Hidroxilas oriundo do doador da ligação de Hidrogênio, que no caso do trabalho reportado foi o Etileno glicol (EG), ou água residual presente no DES.

Figura 27 – (a) Gráfico da composição química dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  em função da concentração molar das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. Micrografias obtidas por MEV dos eletrodepósitos: (b) Fe, (c)  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ , (d)  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$ , (e)  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ , (f)  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ , (g)  $\text{Fe}_8\text{Ni}_{92}$  e (h) Ni.



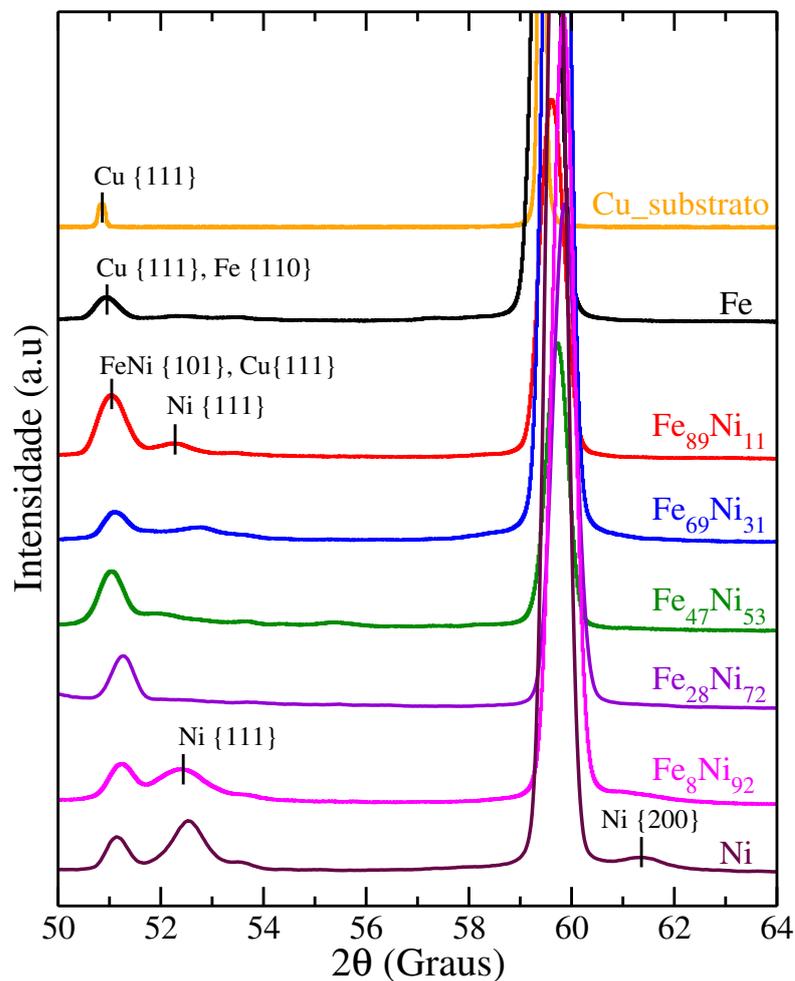
Fonte: Autor.

Por outro lado, à medida que são adicionadas concentrações Ni superiores à 31 %, a morfologia dos revestimentos muda para aglomerados de partículas esféricas, que é uma morfologia comum dos eletrodepósitos ricos em Ni (veja a Figura 27(e-g)). Além disso, o enriquecimento dos eletrodepósitos com Ni, faz com que os tamanhos dos aglomerados esféricos diminuam, conforme mostrado na Figura 27(f-g). Além disso, o revestimento com 100 % de

Ni (Figura 27h) apresentou micronódulos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície, esta morfologia está de acordo com os resultados já reportados na literatura para eletrodepósitos de Ni sintetizados em DES (59, 110, 116).

### 5.3.3 Caracterização estrutural dos eletrodepósitos Fe, Ni e $Fe_xNi_{100-x}$

Figura 28 – Difratomogramas de raios-X dos eletrodepósitos de Fe, Ni e  $Fe_xNi_{100-x}$  eletrodepositados em diferentes concentrações.



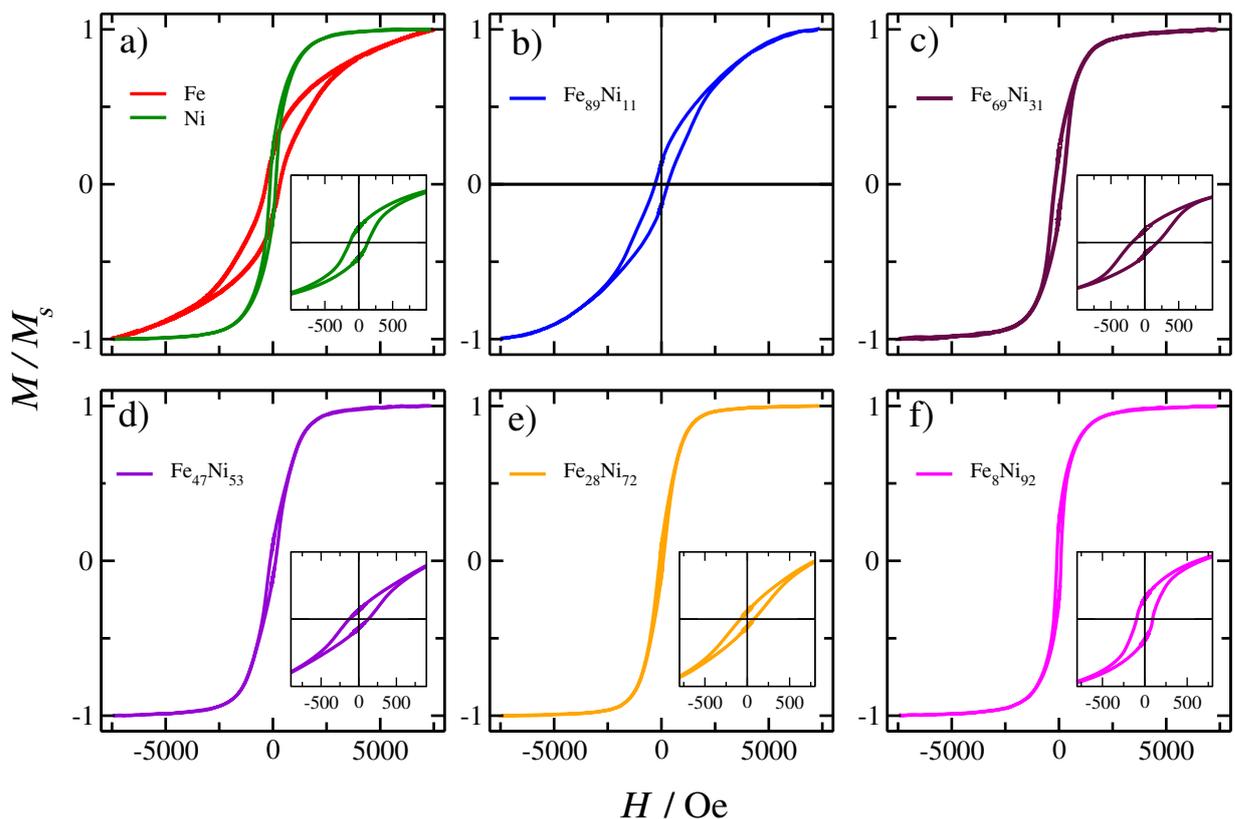
Fonte: Autor.

Os difratogramas de raios-X medidos para os eletrodepósitos Fe, Ni e  $Fe_xNi_{100-x}$  são apresentados na Figura 28. Em todos os difratogramas, é possível identificar picos localizados em ângulo  $2\theta$  em torno de 50 e 60 °, que foram indexados ao conjunto de planos cristalográficos {111} e {200}, respectivamente, sendo atribuídos à estrutura CFC referentes ao substrato Cu (ICSD n. 52256). No entanto, nenhum pico referente à estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe foi detectado,

provavelmente devido à fina espessura dos eletrodepósitos. Além disso, à medida que o teor de Ni aumenta nos eletrodepósitos, a largura de um pico localizado no ângulo  $2\theta$  em cerca de  $53^\circ$  aumenta, indicando fortemente a existência de uma sobreposição das fases CFC do Cu e CCC, atribuídas à liga Fe-Ni (ICSD n. 103555). Por outro lado, para as amostras ricas em Ni ( $\text{Fe}_8\text{Ni}_{92}$  e Ni), os difratogramas de raios-X revelaram picos em  $2\theta$  em torno de  $49, 52$  e  $61^\circ$ , que podem ser indexados ao conjuntos de planos cristalográficos  $\{111\}$  e  $\{200\}$ , referente a estrutura CFC do Ni, de acordo com a ficha ICSD n. 43397.

### 5.3.4 Caracterização magnética dos eletrodepósitos Fe, Ni e $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$

Figura 29 – Curvas de magnetização dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  (a–f). Inserção (d–f): ampliação das curvas para análise detalhado da histerese magnética.



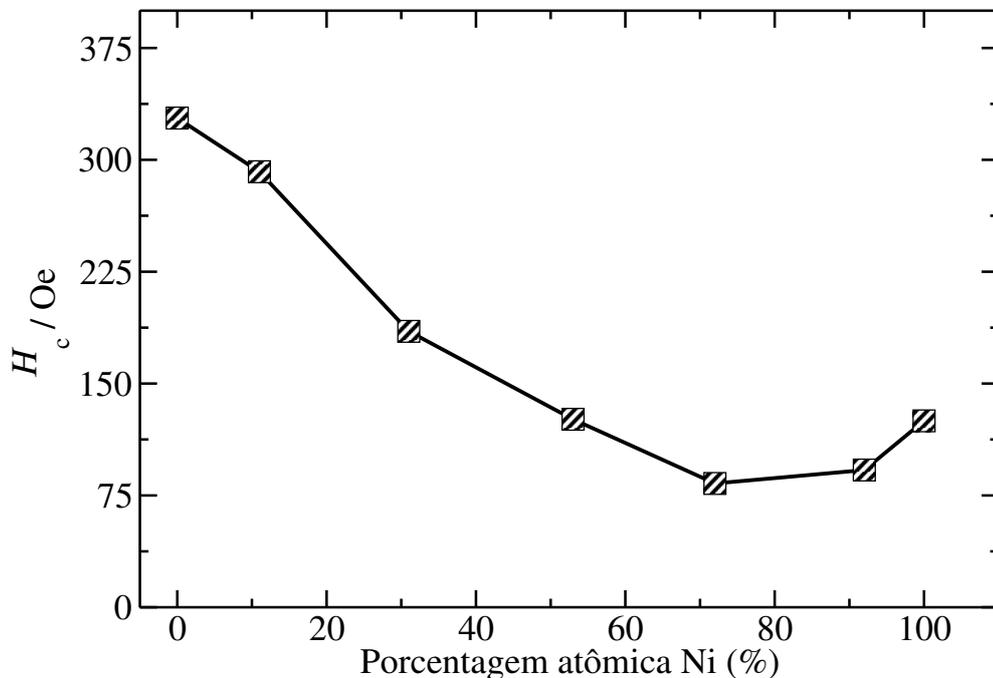
Fonte: Autor.

As propriedades magnéticas dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  foram investigadas a partir de curvas de histerese magnética, medidas à temperatura ambiente. A Figura 29 apresenta as curvas de histerese magnética para todos os materiais investigados. É importante observar que em todas as condições estudadas os eletrodepósitos exibem comportamento ferromagnético, pois todos possuem campo coercivo  $H_c$  considerável. Embora tais valores  $H_c$  sejam baixos, uma vez

que foram registrados valores de  $H_c$  de 328, 292, 185, 126, 83, 92 e 125 Oe, nos eletrodepósitos, Fe, Fe<sub>89</sub>Ni<sub>11</sub>, Fe<sub>69</sub>Ni<sub>31</sub>, Fe<sub>47</sub>Ni<sub>53</sub>, Fe<sub>28</sub>Ni<sub>72</sub>, Fe<sub>8</sub>Ni<sub>92</sub> e Ni, respectivamente. Tais resultados sugeriram que os revestimentos são materiais ferromagnéticos moles, típicos de filmes à base de Fe e Ni (41). Portanto, o processo de eletrodeposição de revestimentos Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> em solvente eutético 1ChCl:2U não modificou as propriedades magnéticas dos revestimentos observadas anteriormente em soluções aquosas (138).

Analisando detalhadamente as curvas histerese, foi possível identificar uma relação entre o valor de  $H_c$  e a concentração de Ni nos eletrodepósitos, como é mostrado na Figura 30. Isto é, à medida que a concentração de Ni aumenta nos eletrodepósitos, o valor de  $H_c$  diminuiu. Portanto, o crescimento gradual da concentração de Ni ocasiona mudanças significativas na coercividade dos eletrodepósitos Fe<sub>x</sub>Ni<sub>(100-x)</sub>. Este comportamento pode estar correlacionado ao processo de formação da liga Fe-Ni, visto que a incorporação de átomos de Ni na estrutura CCC do Fe, pode promover um número significativo de defeitos na estrutura cristalina do material, resultando em mudanças na ordenação dos domínios magnéticos e aumentando assim as perdas por histerese (138). Tais características sugerem a formação da fase Fe-Ni nestas condições.

Figura 30 – Relação entre concentração de Ni nos eletrodepósitos Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> e o  $H_c$ .



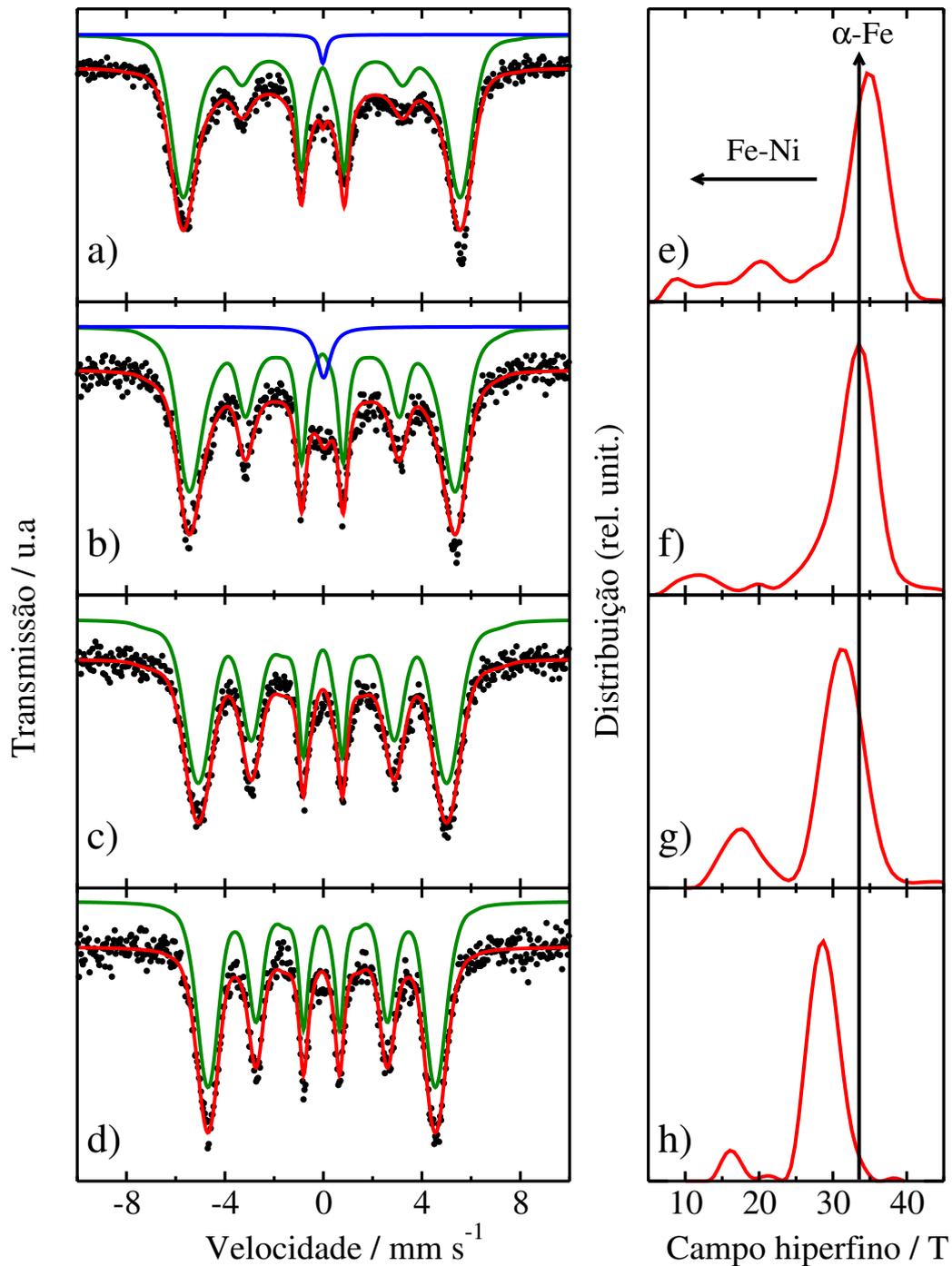
Fonte: Autor.

### 5.3.5 Caracterização por espectroscopia Mössbauer dos eletrodepósitos $Fe_xNi_{100-x}$

A Figura 31(a–d) mostra os espectros Mössbauer medidos à temperatura ambiente nos eletrodepósitos  $Fe_{89}Ni_{11}$ ,  $Fe_{69}Ni_{31}$ ,  $Fe_{47}Ni_{53}$ ,  $Fe_{28}Ni_{72}$ , juntamente com os seus melhores ajustes de dados, em que todos os espectros foram ajustados por uma distribuição dos campos magnéticos hiperfinos como é mostrado na Figura 31(e–h), indicando aleatoriedade do ambiente onde os átomos de Ferro estão localizados (151). Além disso, os valores dos parâmetros hiperfinos, deslocamento de isomérico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e campo magnético hiperfino  $B_{hf}$ , foram apresentados na Tabela 5. O espectro Mössbauer do eletrodepósito  $Fe_{89}Ni_{11}$  (Figure 31a), foi ajustado por uma distribuição de  $B_{hf}$ , com a maior probabilidade de  $B_{hf}$ , centrada em 34,6 T (Figura 31e). O crescimento dos valores de  $B_{hf}$ , em relação ao  $\alpha$ -Fe de 33 T nesta amostra é típico da fase Fe-Ni com baixas contrações de Ni. Que de acordo com Johnson e colaboradores (177), a liga Fe-Ni com concentração inferior a 25 % de Ni mantém a estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe, e os valores do  $B_{hf}$  em torno do átomo  $^{57}Fe$  cresceu 0,76 T para cada átomo de Níquel que substituiu o átomo de Ferro em um dos vértices da estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe (137). Entretanto, materiais com concentração de Níquel superiores a 30 %, como é o caso dos eletrodepósitos  $Fe_{69}Ni_{31}$ ,  $Fe_{47}Ni_{53}$ ,  $Fe_{28}Ni_{72}$ , os espectros de Mössbauer apresentaram distribuições de  $B_{hf}$  centradas em 33,1, 31,0 e 28,7 T, respectivamente. A redução do campo magnético hiperfino em relação ao  $\alpha$ -Fe de 33 T deve-se à formação de uma nova fase magnética atômica desordenada, que começou a se formar em torno de concentrações de Níquel superiores a 28 %, conforme explicado por Johnson e colaboradores (177). O valor de 33,1 T para o espectro da amostra  $Fe_{69}Ni_{31}$  indica o início da formação da fase magnética desordenada, na qual esta desordem é causada pela incorporação de átomos de Níquel ainda é muito baixa, portanto mantém a estrutura CCC do  $\alpha$ -Fe. Além disso, as distribuições de  $B_{hf}$  centradas em 31,0 e 28,7 T foram semelhantes aos valores relatados na literatura para a fase de *taenite* quimicamente desordenada na liga Fe-Ni (178, 179, 180), geralmente formada em composições em torno de  $Fe_{50}Ni_{50}$ , conforme relatado por Abdu e colaboradores (181). Portanto, é possível atribuir que os valores encontrados nas distribuições de  $B_{hf}$  são referentes a fase *taenite* da liga Fe-Ni quimicamente desordenada, caracterizando assim a formação da liga Fe-Ni rica em Níquel nos eletrodepósitos  $Fe_{47}Ni_{53}$  e  $Fe_{28}Ni_{72}$ .

Entretanto, os espectros Mössbauer dos eletrodepósitos  $Fe_{89}Ni_{11}$  e  $Fe_{69}Ni_{31}$ , apresentaram uma contribuição paramagnética caracterizada pela presença de um subespectro singlete, com  $\delta = 0,01$  e  $0,10 \text{ mm s}^{-1}$ , respectivamente, indicando a presença de átomos de Ferro em uma

Figura 31 – Espectros de Mössbauer dos eletrodépósitos (a)  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ , (b)  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$ , (c)  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ , (d)  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ . Distribuição de campos magnéticos hiperfino dos eletrodépósitos (e)  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ , (f)  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$ , (g)  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ , (h)  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ .



Fonte: Autor.

estrutura CFC (151). Tal comportamento foi atribuído ao processo de difusão dos átomos de Ferro para a estrutura CFC do substrato Cu durante o processo de eletrodeposição, formando assim uma solução sólida de Cu-Fe (Ferro na matriz de Cobre). Como já foi observado no Capítulo 3 para eletrodépósitos com alto teor de Fe. Além disso, é interessante notar que os

Tabela 5 – Parâmetros Mössbauer dos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  obtidos a partir do ajuste hiperfino.

Amostra	Parâmetros Mössbauer					
	Ajuste	$B_{hf}$ (max) / T	$\delta$ / $\text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ / $\text{mm s}^{-1}$	$I_{2,5}/I_{1,6}$	$\theta$ ( $^\circ$ )
$\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$	Distribuição	34,6	0,06	0,03	0,06	17,8
	Singleto	–	0,02	–	–	–
$\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{32}$	Distribuição	33,1	0,07	0,01	0,33	39,1
	Singleto	–	0,19	–	–	–
$\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$	Distribuição	31,0	0,09	0,02	0,35	40,0
$\text{Fe}_{29}\text{Ni}_{71}$	Distribuição	28,7	0,04	0,01	0,38	42,1

valores de  $\delta$  calculados nas distribuições de  $B_{hf}$  das amostras de  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  estão variando entre 0,01 a 0,11  $\text{mm s}^{-1}$ , assim como os valores de  $\Delta$  foram bastante próximos a zero. Esses valores são compatíveis com os calculados por Kozlovskiy e colaboradores (137) para liga Fe-Ni eletrodepositada a partir de eletrólitos aquosos. Além disso, a localização do  $B_{hf}$  na faixa de 28,7 a 37,0 T indica que nos eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , não ocorreu a formação de óxidos de Ferro magneticamente ordenados, que em sistemas aquosos é facilmente formado devido os valores baixos pH da solução.

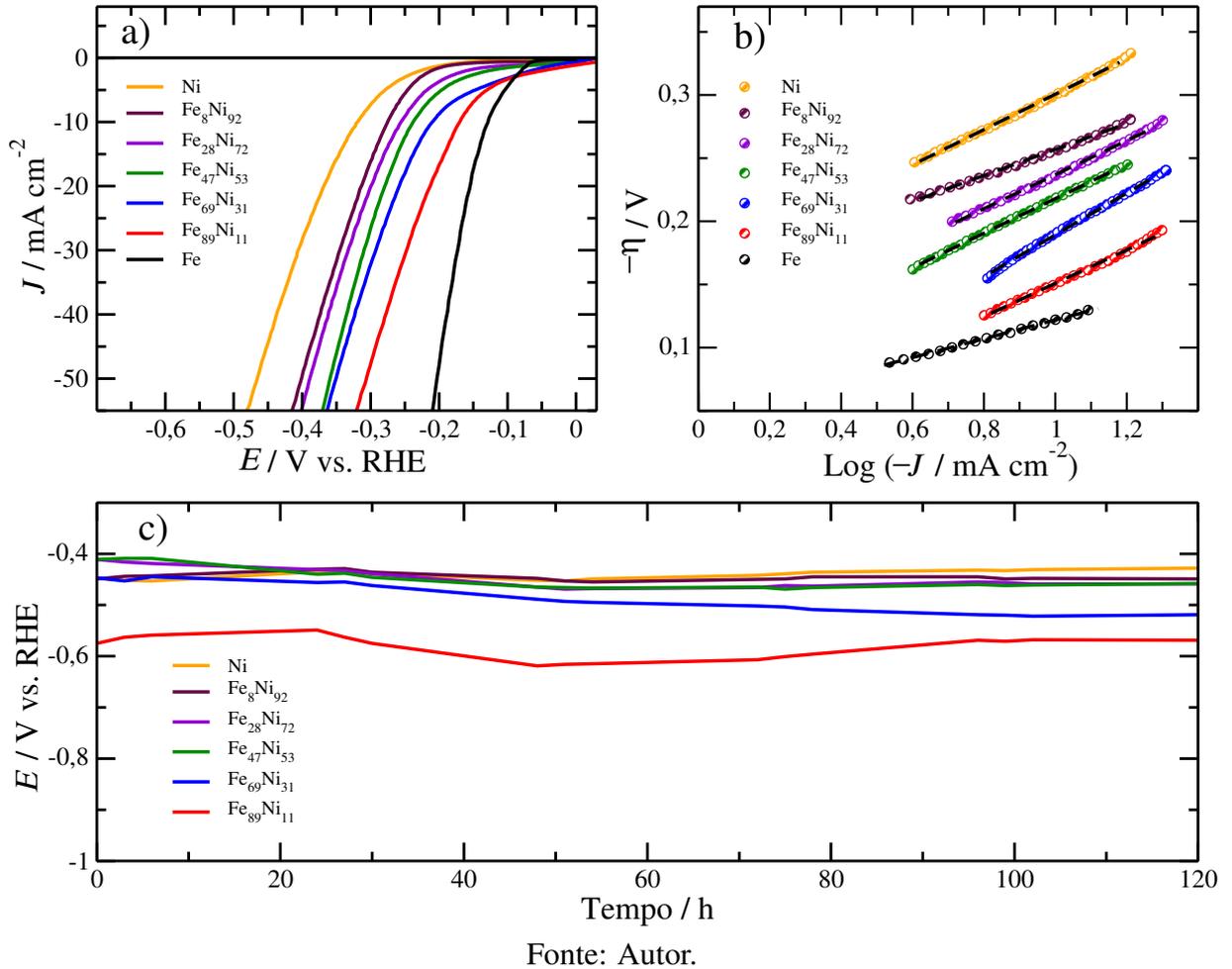
Além disso, gostaríamos de destacar um ponto importante observado nos revestimentos  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$ , que foi a alteração nas intensidades das linhas de absorção dois e cinco dos seus respectivos espectros Mössbauer. Esta região do espectro carregava informações sobre a orientação dos momentos magnéticos (153). A textura magnética (orientações preferenciais) em materiais ferromagnéticos é caracterizada por espectroscopia Mössbauer a partir da razão das intensidades da segunda e quinta linha para a primeira e sexta linha e que dependem do ângulo ( $\theta$ ) entre o feixe de raios gama incidentes e a orientação do campo magnético hiperfino na amostra, ou seja,  $I_{2,5} / I_{1,6} = 4\sin^2\theta / 3(1+\cos^2\theta)$ . Os valores calculados para os eletrodepósitos analisados estão listados na Tabela 5, em que os resultados sugerem a existência de textura magnética, com os momentos magnéticos orientados na mesma direção do eixo de propagação dos raios gama incidente. No entanto, apenas os eletrodepósitos  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$  e  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$  que apresentaram estrutura CCC apresentaram textura magnética relevante. Visto que, os demais eletrodepósitos  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$  e  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$  apresentaram baixo grau de orientação como é mostrado na Tabela 5, tais resultados podem ser explicados pela presença da fase *taenite* quimicamente desordenada, que influencia diretamente na ordenação dos domínios magnéticos dos materiais.

### 5.3.6 Aplicação dos eletrodepósitos Fe, Ni e $Fe_xNi_{100-x}$ como eletrocatalisadores da HER

A eletrólise da água é um processo eletroquímico que consiste basicamente na decomposição das moléculas de água e produção dos gases Hidrogênio e Oxigênio, sendo que a HER ocorre no cátodo, enquanto a OER é realizada no ânodo (35). As curvas de LSV foram usadas para avaliar a atividade eletrocatalítica dos eletrodepósitos Fe, Ni e  $Fe_xNi_{100-x}$  como eletrocatalisadores da HER em solução alcalina de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , como é mostrado na Figura 32a. Os resultados mostram que os valores dos sobrepotenciais necessários para estabelecer uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^2$  nos eletrocatalisadores  $Fe_xNi_{100-x}$  são comparáveis e em alguns casos superiores a outros materiais a base de Ferro ou Níquel reportado na literatura, como é mostrado na Tabela 6. É importante notar que os eletrocatalisadores Fe e  $Fe_{89}Ni_{11}$  apresentam um excelente desempenho, uma vez que os valores de sobrepotencial nesses materiais são comparáveis ou inferiores a alguns catalisadores de metais não preciosos já estudados na literatura, conforme é mostrado na Tabela 6. Portanto, é possível observar que a adição crescente de Ferro nas ligas binárias Fe-Ni ocasionou uma diminuição nos valores de sobrepotencial, indicando que a incorporação do elemento químico Ferro nos eletrocatalisadores melhorou a atividade eletrocatalítica do material. De acordo com o estudo de Shang e colaboradores (172), a incorporação do elemento químico Ferro às ligas bimetálicas Fe-Ni, proporciona um número elevado de sítios ativos disponíveis para HER. Os autores mostraram que a inserção do Ferro na liga binária melhorou as propriedades de HER. Sendo que, o revestimento Fe:Ni com razão molar 3:1 apresentou alta atividade eletrocatalítica e excelente estabilidade para eletrólise da água. Além disso, Tang e colaboradores (130) mostraram a partir de cálculos computacionais de DFT que a energia livre para a adsorção do Hidrogênio sobre a superfície eletrocatalítica  $Fe_{0,50}Co_{0,50}P$  foi menor do que a calculada para o eletrocatalisador CoP, revelando que a incorporação de sítios de Ferro reduz a energia livre de adsorção do  $H_2$  sobre a superfície do material. Portanto, a adição de Ferro no eletrocatalisador melhorou seu desempenho eletrocatalítico para HER.

Os gráficos de Tafel obtidos a partir das curvas de LSV dos eletrocatalisadores  $Fe_xNi_{100-x}$  são mostrados na Figura 32b, bem como seus respectivos dados eletrocatalíticos de inclinação Tafel ( $b$ ) e densidade de corrente de troca ( $J_0$ ) estão listados na Tabela 6. Para o eletrocatalisador Fe, a inclinação de Tafel correspondente foi  $74,4 \text{ mV dec}^{-1}$ , sugerindo que HER neste material foi controlado principalmente pelo mecanismo de Volmer-Heyrovsky com a etapa determinante sendo a reação de Heyrovsky. No entanto, conforme a composição química do

Figura 32 – (a) Curvas de polarização dos eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ , avaliados em uma taxa de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução alcalina de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. (b) inclinação de Tafel, (c) teste de estabilidade dos eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  em operação contínua por 120 horas em  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Níquel aumenta nos eletrocatalisadores, os valores de inclinação de Tafel sofreram um aumento significativo, chegando à  $124,5 \text{ mV dec}^{-1}$  para a amostra  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ . Além disso, para os outros eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  e Ni, os valores calculados de  $b$  foram superiores (veja a Tabela 6), indicando que a reação de Volmer foi a etapa determinante da HER nestes materiais. Portanto, a redução dos valores de inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores ricos em Fe indica que a cinética da HER nos sítios de Ferro foi mais rápida, sugerindo que a atividade eletrocatalítica dos materiais é melhorada com a adição de Ferro. Além disso, as densidades de corrente de troca  $J_0$  para esses eletrocatalisadores foram calculadas e estão listadas na Tabela 6. Sendo que, o eletrodeposição  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$  apresentou o maior valor de densidade de corrente de troca entre todos os materiais investigados com  $J_0 = 0,62 \text{ mA cm}^{-2}$ , indicando que este eletrocatalisador apresenta alta cinética de transferência de carga para a HER. Por fim, a Tabela 6, apresenta todos

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH a 298,15 K para a HER e comparação com vários catalisadores analisados em soluções alcalinas.

Eletrocatalisador	$b / \text{mV dec}^{-1}$	$J_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$\eta$ (em $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) / mV	Referência
Fe	74,4	0,31	111	Autor
$\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$	124,5	0,62	152	Autor
$\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$	150,8	0,61	191	Autor
$\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{56}$	136,8	0,25	220	Autor
$\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$	134,7	0,17	236	Autor
$\text{Fe}_8\text{Ni}_{92}$	105,0	0,03	256	Autor
Ni	140,1	0,07	301	Autor
FeP	82		32	(142)
FeNi-P	82		102	(156)
NiFe	112		139	(128)
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	60		201	(143)
$\text{Fe}_{1,0}\text{Co}_{1,1}\text{Ni}_{1,4}\text{NC}$	168		175	(183)
MoS <sub>2</sub> -Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	61		98	(184)
CoP/CC	55		103	(130)

os parâmetros eletrocatalíticos calculados para os eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ . Tais resultados foram comparáveis e às vezes superiores a outros materiais eletrocatalíticos baseados em metais de transição reportados anteriormente na literatura, conforme é mostrado na Tabela 6.

A estabilidade dos eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  frente a HER foi avaliada em um teste de operação contínuo, em que os materiais eletrodepositados foram submetidos a uma densidade de corrente constante de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 120 horas, como é mostrado na Figura 32c. Durante os testes, a forte evolução de bolhas do gás  $\text{H}_2$  sobre a superfície do eletrodepósito Fe ocasionou seu desprendimento do substrato, mostrando que este material não apresenta estabilidade mecânica. Por outro lado, os eletrodepósitos Ni,  $\text{Fe}_8\text{Ni}_{92}$ ,  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ ,  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_{31}$  e  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$  apresentaram excelente estabilidade mecânica e eletrocatalítica, uma vez que mantêm os valores de sobrepotencial estáveis ao longo de todo o teste de operação contínua. Além do mais, de acordo com O'Brien e colaboradores (182), a incorporação de Níquel na estrutura da liga proporciona ao material uma maior resistência à corrosão em soluções alcalinas concentradas. Mostrando que estes materiais apresentam propriedades fundamentais para aplicações como eletrocatalisadores da HER, indicando perspectivas favoráveis para aplicações em escala industrial.

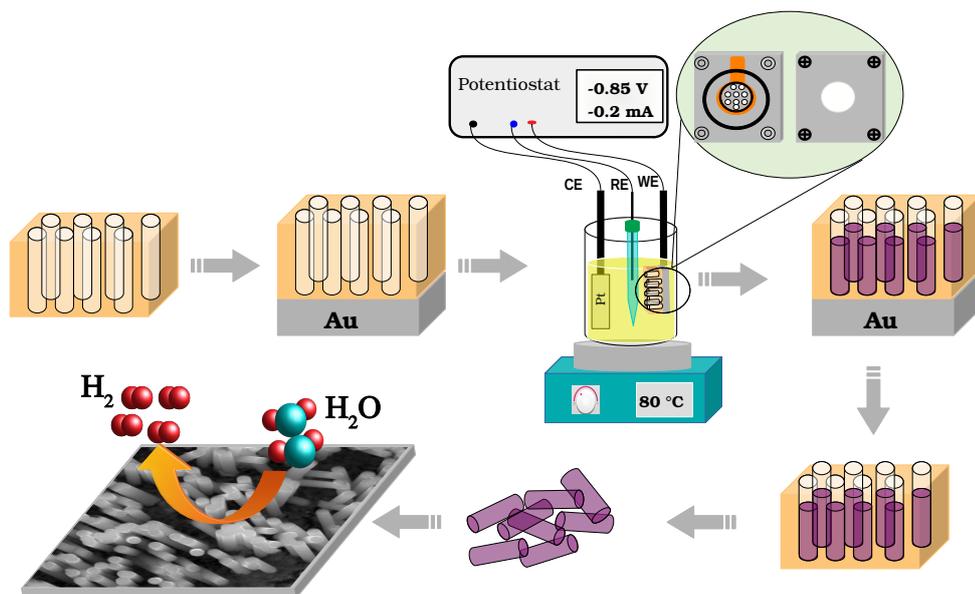
## 5.4 Conclusão

Os revestimentos Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  foram eletrodepositados com sucesso sobre superfícies de Cu a partir da mistura eutética de cloreto de colina e ureia. As análises de espectroscopia Mössbauer e DRX revelaram que a fase Fe-Ni foi formada apenas nos eletrodepósitos  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$  e  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ . Além disso, todos os revestimentos estudados foram caracterizados como materiais magnéticos moles. Os ensaios eletrocatalíticos demonstraram que os revestimentos de Fe, Ni e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  apresentam bom desempenho como eletrocatalisadores da HER em solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. Entretanto, o eletrocatalisador Fe não apresentou estabilidade mecânica durante os testes de operação contínua por 120 h. Em contraste, todos os demais eletrocatalisadores  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  e Ni permaneceram estáveis durante as 120 horas de duração do teste. Portanto, o solvente eutético composto de cloreto de colina e ureia mostraram ser uma promissora alternativa para eletrodeposição de materiais a base de Ferro, visto que é uma solução eletrolítica ambientalmente amigável, não sendo necessário a utilização de agentes complexantes.

## 6 CRESCIMENTO ELETROQUÍMICO DOS NANOFIOS DA LIGA $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ EM SOLVENTE EUTÉTICO CLORETO DE COLINA E UREIA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADORES DA HER

Neste capítulo, foi a fabricação dos nanofios magnéticos da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  via eletrodeposição a partir da mistura eutética cloreto de colina e ureia, utilizando como modelo membranas de policarbonato com diâmetros de 100 e 200 nm. A morfologia das nanoestruturas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, os resultados comprovam que nanofios cresceram de forma homogênea seguindo a orientação dos poros. As análises de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer confirmaram a formação da liga Fe-Co. Além disso, as curvas de histerese magnética demonstraram que os nanofios apresentam anisotropia magnética com o eixo de fácil magnetização que é paralelo à direção de crescimento do material. Por fim, os nanofios foram usados como eletrocatalisadores da HER. Os resultados indicam que o material apresenta boa atividade eletrocatalítica, uma vez que foi necessário cerca de 420 mV para atingir a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo compatível com outros eletrocatalisadores a base de metais não nobres. Portanto, o processo de eletrodeposição usando a mistura eutética de cloreto colina e ureia como solução eletrolítica mostrou ser um método eficiente para a fabricação de nanoestruturas.

### 6.1 *Graphical abstract*



## 6.2 Introdução

O desenvolvimento e a aplicação de materiais magnético nanoestruturados e unidimensional (1D), tais como, nanofios, nanofibras e nanotubos, têm atraído a atenção dos pesquisadores, por conta de suas excelentes propriedades eletrônicas, optoeletrônicas, magnéticas, eletroquímicas e mecânicas (132, 133, 134, 135). Essas características tornam tais materiais promissores para diferentes aplicações tecnológicas, como armazenamento de dados, spintrônica, nanobiologia (185, 186), eletrocatalise (142), supercapacitores (187). Nesse contexto, os nanofios da liga Fe-Co apresentam-se como um material interessante, uma vez que conseguem reunir todas essas características. Além disso, pode ser sintetizado por diferentes processos (188). Com destaque para produção de nanofios, via eletrodeposição em modelos nanoporosos, como membranas de policarbonato (189) ou modelos de óxidos de alumínio (190), que é uma metodologia simples e barata de fabricar nanofios (134). No entanto, os nanofios fabricados em modelos de óxidos de alumínio são submetidos a um processo de remoção em soluções extremamente alcalinas. Por outro lado, o processo de remoção das membranas de policarbonato é em solventes orgânicos, que é um meio bastante amigável ao material, proporcionando nanofios com paredes lisas e altamente orientadas.

As mudanças climáticas já podem ser percebidas em todo o mundo, principalmente pela elevação da temperatura média do planeta (2). Sendo que, o uso crescente de fontes energéticas não renováveis, tais como os derivados de combustíveis fósseis é a principal fonte geradora dos gases causadores do efeito estufa. Portanto, busca por novas fontes de energia que sejam limpas, sustentáveis e com capacidade de substituir os combustíveis fósseis na matriz energética mundial é um dos grandes desafios de toda a comunidade científica (191). Nesse contexto, a produção de Hidrogênio via eletrólise da água é uma alternativa promissora para descarbonização da matriz energética mundial, visto que, o Hidrogênio combustível apresenta alta densidade energética, além de ser ecologicamente correta se a eletricidade utilizada no processo derivar de fontes limpas e renováveis (192). A eficiência do processo de produção de Hidrogênio via eletrólise da água está diretamente relacionada aos materiais utilizados como eletrocatalisadores. Dentre as atuais alternativas propostas na literatura, os eletrocatalisadores produzidos a base de metais de transição e suas ligas têm ganhado destaque (34). Entre eles, a liga Fe-Co tem apresentado excelentes propriedades eletrocatalíticas e estabilidade em meio alcalino (193, 194, 195). No entanto, tais revestimentos apresentam baixa área superficial, além de procedimentos experimentais complicados e de alto custo. Nesse sentido, a produção de

nanoestruturas via eletrodeposição é uma excelente alternativa, uma vez que possuem uma grande área superficial (196).

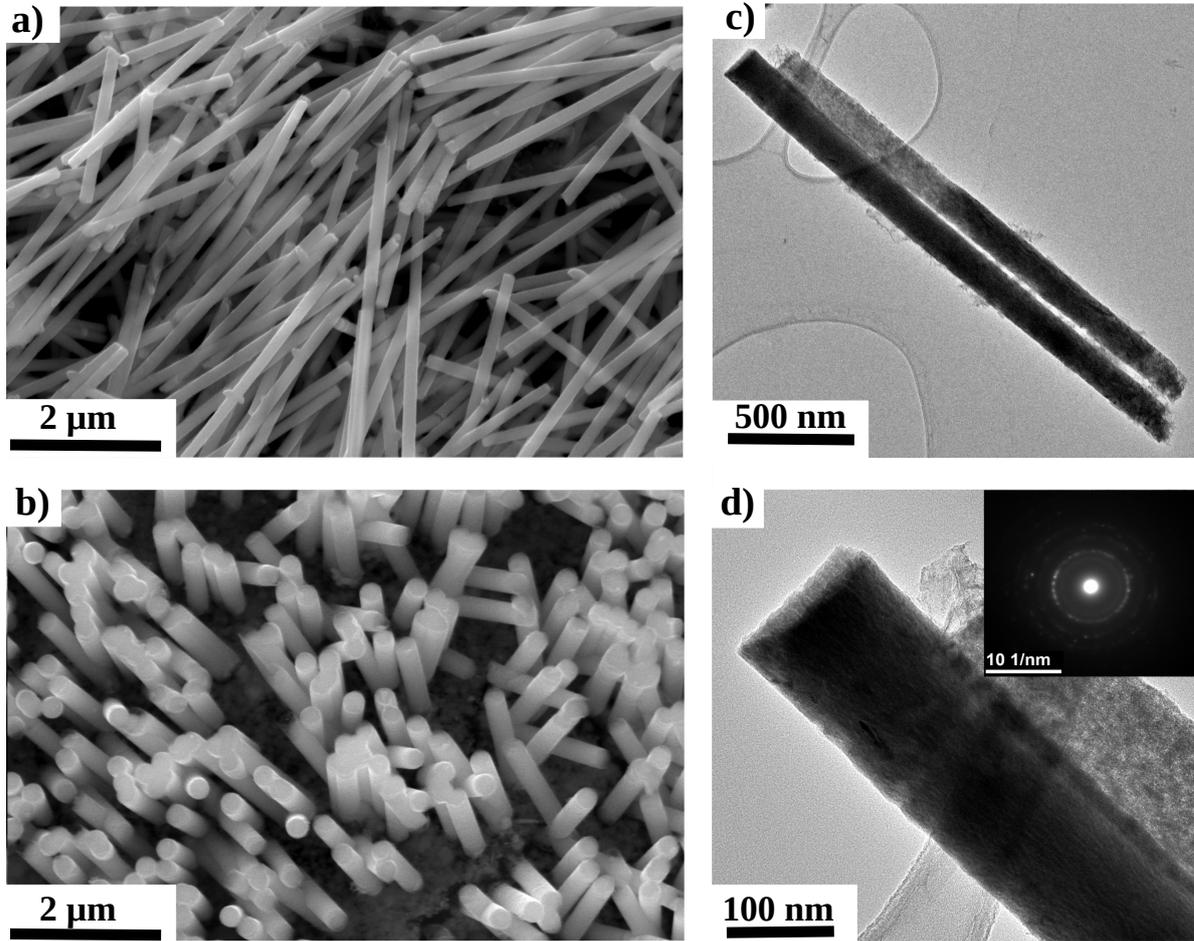
A eletrodeposição em sistemas aquosos é o método mais utilizado para a obtenção de nanofios da liga Fe-Co. Porém, para eletrodepositar metais de transição, como Ferro e Cobalto, se faz necessário o uso de banhos de ácidos ou agentes complexantes, que na maioria dos casos são extremamente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse contexto, o uso de solventes eutéticos é uma alternativa promissora para substituir às soluções aquosas tradicionais. Visto que o processo de eletrodeposição de metais e ligas nos DES ocorre sem uso de agentes complexantes, além de utilizar produtos químicos menos agressivos e ambientalmente amigáveis, como é caso do cloreto de colina e ureia (197, 106), além de apresentar baixo custo em comparação com os líquidos iônicos. Portanto, o presente trabalho investigou a eletrodeposição de nanofios da liga Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub> em membranas de policarbonato com diâmetros de 100 e 200 nm, usando a mistura eutética de cloreto de colina e ureia como eletrólito. Além disso, foi investigado as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas do material, bem como a aplicação deste como eletrocatalizador da HER.

### 6.3 Resultados e discussões

#### 6.3.1 Caracterização morfológica

A Figura 33 mostra as micrografias obtidas por MEV dos nanofios da liga Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub> crescidos por eletrodeposição em modelos de 100 e 200 nm de diâmetro. As análises dimensionais foram realizadas em 20 nanofios por imagem usando software *ImageJ*, de modo que para as amostras Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub>@100nm foram encontrados comprimentos médios de  $3,4 \pm 0,72 \mu\text{m}$  e  $139,1 \pm 12 \text{ nm}$  de diâmetro médio. Entretanto, para as amostras Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub>@200nm foram encontrados comprimentos médios de  $1,2 \pm 0,26 \mu\text{m}$  e  $225,3 \pm 17 \text{ nm}$  de diâmetro médio. A redução no comprimento médio de Fe<sub>57</sub>Co<sub>43</sub>@200nm pode estar relacionada ao maior volume dos poros do modelo, uma vez que massas iguais foram depositadas em ambos os modelos. Os resultados de EDS mostram que a razão atômica dos elementos constituintes da liga Fe e Co, sofreram redução em comparação com a razão molar das espécies Fe<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> presentes no eletrólito de trabalho, como pode ser observado na Tabela 7. Este comportamento já era esperado, visto que o Cobalto é o metal mais nobre e conseqüentemente, é depositado preferencialmente, conforme relatado em outros trabalhos (144, 149). Além disso, as análises TEM e *selected area electron diffraction*

Figura 33 – Micrografias dos nanofios obtidos por MEV (a)  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  e (b)  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  (c) Micrografias obtida por TEM para a amostra  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  (d) imagem de alta resolução e inserção imagem de SAED.



Fonte: Autor.

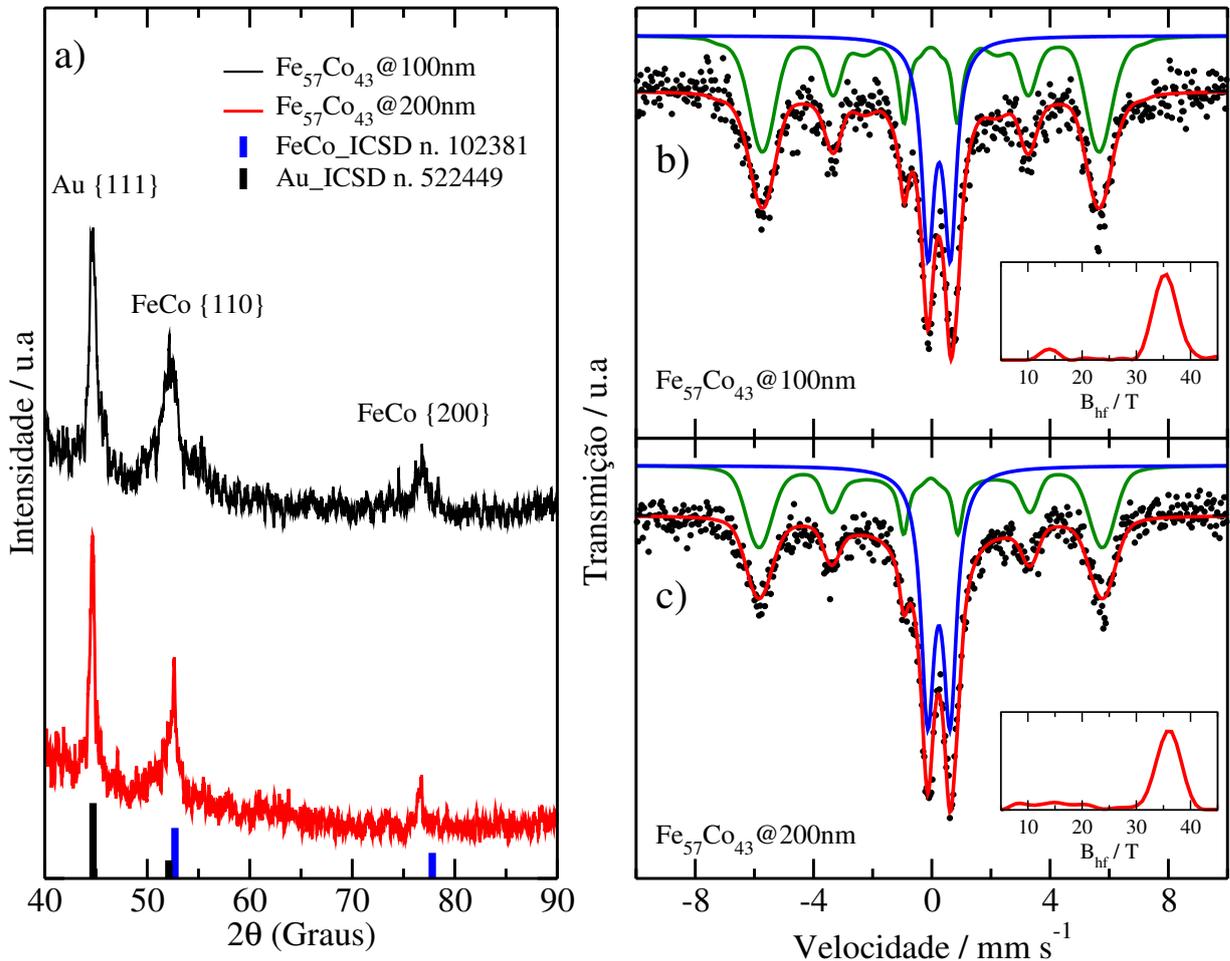
Tabela 7 – Tabela da composição química obtidos por EDS dos nanofios fabricados em modelos de 100 e 200 nm.

Amostra	Composição por EDS		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	Fe/Co
	Fe (at. %)	Co (at. %)		
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$	$57,3 \pm 4,7$	$42,3 \pm 4,7$	2,3	1,3
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$	$57,1 \pm 3,9$	$42,9 \pm 3,9$	2,3	1,3

(SAED) foram realizadas nas amostras  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$ , a fim de investigar a morfologia e cristalinidade dos nanofios em mais detalhes. As análises TEM da Figura 33(c–d) confirmam a homogeneidade das nanoestruturas com paredes uniformes e diâmetro de 152 nm. A imagem SAED apresentada na Figura 33d, revela que os nanofios estudados são materiais policristalinos, indicando que os fios não apresentam um plano cristalográfico preferencial de crescimento.

### 6.3.2 Caracterização estrutural e espectroscopia Mössbauer

Figura 34 – Difratomogramas de raios-X e espectros de Mössbauer dos nanofios  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  eletrodepositados em modelos de 100 e 200 nm.



Fonte: Autor.

Os difratogramas de raios-X da Figura 34 confirmam a formação da estrutura CCC correspondente à fase Fe-Co (ICSD n.102381), em ambas as amostras, com picos característicos em torno de 52,1 e 77,5 °, que são indexados ao conjunto de planos cristalográficos {110} e {200}, respectivamente. Além disso, o pico identificado em torno de 44,5 ° podem ser atribuídos à fase do substrato Au (ICSD n. 522449). Além do mais, a Figura 34(b-c) apresenta os espectros de Mössbauer obtidos para as amostras  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm, juntamente com seus melhores ajustes de dados. Sendo que os resultados identificam uma distribuição do campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) centrado no 35 T, típico da liga ferromagnética Fe-Co (154), confirmando assim a formação da estrutura cristalina de interesse. Além disso, uma fase paramagnética também é identificada, caracterizada por um dubleto central em ambos os

Tabela 8 – Parâmetros Mössbauer dos nanofios  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm obtidos a partir do ajuste hiperfino.

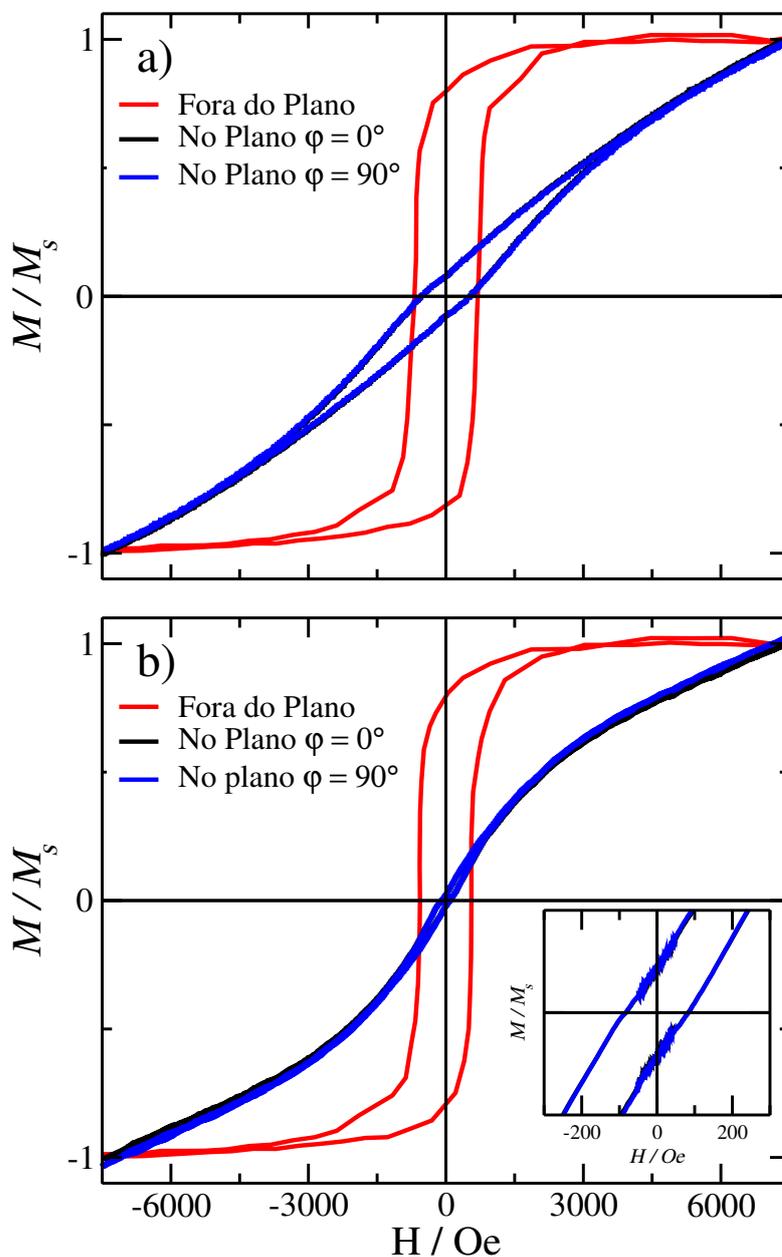
Amostra	Parâmetros Mössbauer				
	Ajuste	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$I_{2,5}/I_{1,6}$	$\theta$ (°)
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm	Distribuição	0,07	0	0,34	39,5
	Dubleto	0,36	0,76		
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm	Distribuição	0,08	0	0,35	39,6
	Dubleto	0,35	0,76		

espectros de Mössbauer. Os resultados numéricos dos parâmetros hiperfinos para as amostras foram listados na Tabela 8. A análises mostraram que os parâmetros hiperfinos, divisão quadrupolar ( $\Delta$ ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ), medidos na distribuição do campo magnético hiperfino e dubleto para as duas amostras, são semelhantes, assim como os valores de  $B_{hf}$ . Portanto, a variação do diâmetro nesta escala não influencia nas propriedades dos nanofios. Szostko e colaboradores (135) estudaram a origem da fase paramagnética (dubleto) em nanofios à base de Fe. Segundo os autores, o dubleto reflete um processo espontâneo de oxidação superficial dos fios ou oxidação do contorno de grão devido ao processo de crescimento em ambientes não livres de oxigênio. Esse processo de oxidação é difícil de controlar em sistemas de eletrodeposição sem atmosfera controlada, ou seja, em condições ambientes (198). Além disso, os valores de  $\delta$  e  $\Delta$  calculados nos dupletos sugerem que tal camada superficial de óxido é compatível com o óxido superparamagnético  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (199). A identificação por espectroscopia Mössbauer da oxidação superficial em nanofios à base de Fe crescidos por eletrodeposição foi relatada também em vários outros trabalhos (135, 198, 200, 137, 136).

### 6.3.3 Caracterização magnética

A Figura 35 apresenta as curvas de histerese magnéticas normalizadas, obtidas nas amostras  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm à temperatura ambiente. Especialmente, para o estudo dos nanofios as curvas foram obtidas com o campo magnético aplicado ao longo de duas orientações diferentes, perpendicular ao eixo do nanofio, ou seja, no plano do substrato, e com o campo paralelo ao eixo do nanofio, ou seja, perpendicular ao plano do substrato. A partir de então foi possível confirmar a existência de uma anisotropia magnética perpendicular ao eixo de crescimento do material. A anisotropia magnética que é perpendicular ao substrato é atribuída predominantemente à anisotropia de forma do nanofio. As curvas sugerem um

Figura 35 – Curvas de histerese magnéticas normalizadas obtidas para os nanofios: (a)  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm e (b)  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm. As curvas obtidas com o campo magnético aplicado ao longo de duas orientações.



Fonte: Autor.

comportamento magnético isotrópico no plano do substrato, visto que quando o campo aplicado é perpendicular ao nanofio, as curvas de magnetização exibem a mesma forma para quando o campo aplicado é paralelo ao nanofio e perpendicular ao substrato. Sendo que, ao longo do eixo de fácil magnetização, ou seja, a direção de crescimento dos nanofios, as curvas revelam que os valores de campos coercivos estão em torno de 682 e 548 Oe para as amostras  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm, respectivamente, além disso, a razão de quadratura é de 0,79 para ambas as

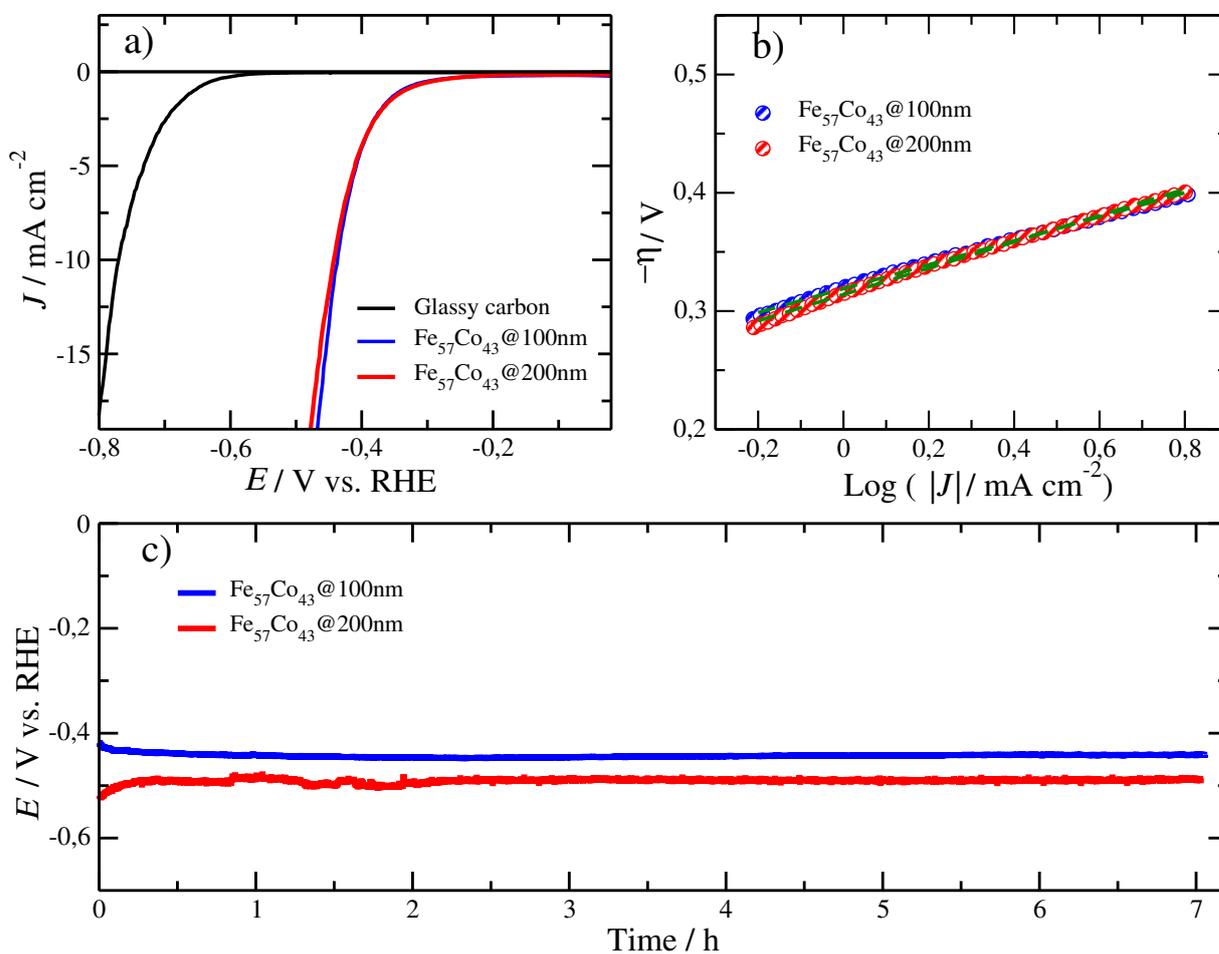
amostras. Os valores moderados do campo coercivo, bem como sua redução com o aumento do diâmetro dos fios pode estar relacionado à anisotropia magnética do material que sofre variações a medida que as tensões e defeitos provenientes do processo de fabricação dos nanofios Co-Fe são alteradas. Portanto, essas alterações levam a uma desordem estrutural nos nanofios, influenciando assim na anisotropia magnética do material (201). A coercividade e quadratura verificadas para as curvas no plano do substrato, são significativamente menores, independentemente da orientação no plano, e esses resultados são semelhantes aos relatados por Song e colaboradores para nanofios  $\text{Co}_7\text{Fe}_3$  produzidos por eletrodeposição em soluções aquosas (149).

#### **6.3.4 Atividade eletrocatalítica dos nanofios $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ em HER.**

A atividade eletrocatalítica dos nanofios  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$  quando aplicados como eletrocatalisadores da HER foi avaliado, conforme é mostrado na Figura 36. Para fins de comparação, o eletrodo de carbono vítreo foi avaliado nas mesmas condições. Como esperado, os eletrodos revestidos com os nanofios apresentaram bom desempenho como eletrocatalisadores da HER, pois a partir da modificação foi possível reduzir em 335 mV, o sobrepotencial necessário para atingir uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  em relação ao eletrodo liso de carbono vítreo. Este resultado sugere que os eletrocatalisadores investigados são materiais eletricamente ativos com abundância de sítios disponíveis para ocorrer a redução eletroquímica da molécula de  $\text{H}_2$ . No entanto, as curvas LSV revelam que o diâmetro dos nanofios não afeta significativamente a atividade eletrocatalítica do material, uma vez que os eletrocatalisadores  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$  requerem sobrepotenciais de 417 e 422 mV, respectivamente, para atingir  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esses resultados são semelhantes aos relatados anteriormente em outros eletrocatalisadores de metais não nobres produzidos a partir de uma tinta eletrocatalítica à base de Nafion e aplicados em soluções alcalinas, conforme é mostrado na Tabela 9.

Além disso, o mecanismo da HER foi determinado a partir dos gráficos de Tafel, conforme mostrado na Figura 36b. Os valores calculados de inclinação de Tafel nos eletrocatalisadores  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$  foram 101 e 111  $\text{mV dec}^{-1}$ , respectivamente, sugerindo que o mecanismo do processo HER é o mecanismo de Volmer-Heyrovsky, sendo que, a etapa determinante da reação é a etapa de Heyrovsky. Por fim, a estabilidade dos materiais eletrocatalíticos foi avaliada em operação contínua, utilizando medidas cronoamperométricas com uma densidade de corrente aplicada de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  por um período de 7 horas ininterruptas,

Figura 36 – Desempenho eletrocatalítico dos nanofios  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@100\text{nm}$  e  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}@200\text{nm}$ : (a) curvas LSV, (b) gráficos de Tafel, (c) testes de estabilidade registrados à  $10\text{ mA cm}^{-2}$  por 7 horas.



Fonte: Autor.

como é mostrado na Figura 36c. O teste de estabilidade mostrou que os eletrodos montados a partir de uma tinta eletrocatalítica baseada em nanofios, suportou com sucesso o processo de eletrólise da água, mantendo os valores de sobrepotenciais catódicos quase inalterados, o que indicar excelente durabilidade e desempenho do material quando aplicado como eletrocatalisadores da HER. Tais resultados experimentais demonstram o potencial promissor para aplicação dos nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  como material eletrocatalítico, em soluções alcalinas.

## 6.4 Conclusão

A fabricação dos nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  via eletrodeposição em membranas de policarbonatos, utilizando a mistura eutética de cloreto de colina e ureia como eletrólito foi bem sucedida. Os resultados mostram que os nanofios crescem de forma controlada sem coalescência e seguindo o modelo da membrana, e apresentam uma estrutura policristalina. As análises de

Tabela 9 – Comparação do desempenho eletrocatalíticos nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  com outros eletrocatalisadores reportado na literatura, que também foram testados em soluções alcalinas de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH.

Eletrocatalisador	Massa ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	$b$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$\eta$ em $10 \text{ mA cm}^{-2}$ (mV)	Referência
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @100nm	0,353	101	417	Autor
$\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ @200nm	0,353	111	422	Autor
FeCo@CMS	0,510	438	550	(194)
Ni2P	0,212	81	512	(202)
CoCoO/ZnFe2O4MOF-400	0,707	146	380	(203)
Ag@Zn/NCF-600	0,253	125	417	(204)
NiFe@BC-600	0,353	140	500	(205)

DRX e espectroscopia Mössbauer identificaram a formação da liga Fe-Co com estrutura CCC, mostrando que a fase desejada foi obtida com sucesso em todas as amostras. O estudo das propriedades magnéticas do material revelou uma forte anisotropia magnética perpendicular ao eixo de crescimento do material. Os resultados eletrocatalíticos mostraram que os nanofios quando usados como eletrocatalisadores da HER apresentam bom desempenho, uma vez que se obteve a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  em sobrepotenciais de cerca de 420 mV. Além disso, o material apresentou boa estabilidade e durabilidade quando submetido ao teste de operação contínua, visto que apresentou baixas variações no sobrepotencial. Por fim, podemos concluir que o solvente eutético 1ChCl:2U pode ser usado como uma solução eletrolítica para sintetizar via eletrodeposição nanofios magnéticos da liga Fe-Co, além de ser um solvente ambientalmente amigável.

## 7 CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho investigou a eletrodeposição de revestimentos magnéticos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  e  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  sobre superfícies de Cu a partir da mistura eutética de cloreto de colina e ureia. Além disso, também foi investigado a fabricação e caracterização dos nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  produzidos via eletrodeposição em membranas de policarbonato usando a mesma mistura eutética de cloreto de colina e ureia. Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram aplicados como eletrocatalisadores da reação de desprendimento de Hidrogênio. A partir de então as seguintes conclusões podem ser listadas.

- Os revestimentos metálicos a base de Fe foram eletrodepositados com sucesso sobre substrato de Cu a partir de uma mistura eutética de cloreto de colina e ureia na proporção molar 1:2, sem a necessidade da utilização de agentes complexantes;
- A liga magnética Fe-Co foi formada apenas nas seguintes amostras  $\text{Fe}_{87}\text{Co}_{13}$ ,  $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ ,  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{56}$ , ou seja, a obtenção da liga Fe-Co em processos de eletrodeposição no solvente eutético 1ChCl:2U depende da concentração dos metais Fe e Co;
- Os eletrodepósitos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  apresentaram bom desempenho eletrocatalítico, com destaque para os eletrocatalisadores com concentração de Cobalto superior a 36 %, que exibiram boa estabilidade mecânica e durabilidade quando submetidos aos testes de operação contínua, ou seja, os revestimentos ricos em Cobalto apresenta maior estabilidade e durabilidade do que o Ferro;
- Os revestimentos metálicos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  foram produzidos com sucesso sobre superfícies de Cu por meio do processo de eletrodeposição utilizando a mistura eutética de cloreto de colina e ureia. Sendo que a obtenção da liga magnética Fe-Ni ocorreu apenas nos eletrodepósitos  $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{53}$ ,  $\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{72}$ . Assim como para os revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$ , a formação da liga Fe-Ni depende da concentração de Fe e Ni no solvente 1ChCl:2U;
- A aplicação dos revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  como eletrocatalisadores da HER revelaram que os materiais apresentam bom desempenho eletrocatalítico em solução alcalina de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH, embora o Níquel apresente uma atividade eletrocatalítica inferior ao Ferro sua incorporação proporcionou ao material maior estabilidade e durabilidade como foi mostrado nos testes de operação contínua;
- A fabricação dos nanofios da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$  em membranas de policarbonato via eletrodeposição na mistura eutética de cloreto de colina e ureia foi bem sucedida, visto que os nanofios cresceram de forma controlada e sem coalescência. Além disso, o material

apresentou bom desempenho eletrocatalítico quando foi utilizado como eletrocatalisador da HER;

- O solvente eutético cloreto de colina e ureia, se mostrou uma alternativa ideal para eletrodepositar materiais a base de Fe, Co e Ni em diferentes concentrações, uma vez que neste solvente a eletrodeposição destes metais acontece de forma eficiente sem a necessidade de agentes complexantes, além dos solventes serem biodegradáveis deixando assim o processo ambientalmente correto;
- Por fim, os revestimentos magnéticos estudados neste trabalho mostraram ser materiais promissores para aplicações como eletrocatalisadores para produção de Hidrogênio verde. Sendo que, o revestimento de Ferro puro foi o mais eficiente, no entanto este não apresenta estabilidade, sendo assim de extrema importância a incorporação dos elementos Co e Ni a composição do revestimento. Dentre todos os materiais investigados podemos concluir que os revestimentos  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  é material mais indicado para aplicação em HER, visto que, com 11 % Ni o material já apresenta uma excelente estabilidade durante os teste de operação contínua, característica essa fundamental para um aplicação em larga escala.

## REFERÊNCIAS

- 1 IRENA(2020). **Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5 °C Climate Goal**: International renewable energy agency. Abu Dhabi, 2020.
- 2 IPCC2018. **Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty**: [Masson-delmotte, V., P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. In Press.
- 3 IPCC2007. **Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**: [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 4 EIA(2019). **Energy Information Administration, Annual energy outlook 2019: with projections to 2050**: United States Energy Information Administration. Janeiro de 2019.
- 5 Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Matriz Energética e Elétrica**. <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acessado: 12-02-2021.
- 6 SILVA, V. D. **Desenvolvimento de nanofibras eletrocatalíticas por *Solution Blow Spinning* para a reação de evolução do oxigênio**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil, 2019.
- 7 ECYCLE. **O que é hidrogênio e quais suas características?** <<https://www.ecycle.com.br/hidrogenio/>>. Acessado: 10-07-2021.
- 8 ESCOPO(2020). **Hidrogênio – Uma aposta para um futuro sustentável**: Escopo Energia. Rio de Janeiro, RJ - Brasil, 2020.
- 9 SANTOS, H. L. S. D. **Estudo da Eletrodeposição dos sistemas Mo-Zn-Cu E Ni-Mo-Cu com aplicação na reação de desprendimento de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, Brasil, 2018.
- 10 DAINICHI Machine and Engineering Co.,Ltd. **Hydrogen energy engineering**. <<https://www.dainichikikai.co.jp/en/hydrogenenergy/>>. Acessado: 05-05-2021.
- 11 SANTOS, V.; OHARA, A. **Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde**: Heinrich Böll Stiftung. Rio de Janeiro, RJ - Brasil, 2020.
- 12 YOLCULAR, S. Hydrogen production for energy use in european union countries and turkey. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, Taylor & Francis, v. 31, p. 1329–1337, 2009.
- 13 Hydrogen Council (2017). **Hydrogen scaling up – a sustainable pathway for the global energy transition**. Novembro de 2017.

- 14 GZH Mundo. **UE está comprometida com emissão zero de carbono em 2050, diz Merkel.** <<https://gauchazh.clicrbs.com.br/mundo/noticia/2021/04/ue-esta-comprometida-com-emissao-zero-de-carbono-em-2050-diz-merkel-cknszx2hz000301j0ifrrcw9.html>>. Acessado: 09-07-2021.
- 15 Hydrogen Council (2020). **Path to hydrogen competitiveness: A cost perspective.** Janeiro de 2017.
- 16 Veronica Smink, BBC News Mundo. **Uma aposta para o futuro.** <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-56604972>>. Acessado: 22-06-2021.
- 17 Molly Burgess, H2 View. **Hydrogen amongst Joe Biden's clean energy plans for the US.** <<https://www.h2-view.com/story/hydrogen-amongst-joe-bidens-clean-energy-plans-for-the-us/>>. Acessado: 25-07-2021.
- 18 Government of Chile. **National Green Strategy Chile.** <[https://energia.gob.cl/sites/default/files/national\\_green\\_hydrogen\\_strategy\\_-\\_chile.pdf](https://energia.gob.cl/sites/default/files/national_green_hydrogen_strategy_-_chile.pdf)>. Acessado: 18-07-2021.
- 19 Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE. **Atlas Brasileiro de Energia Solar.** São José dos Campos - Brasil, 2017.
- 20 Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Brasil tem cerca de 12% das reservas mundiais de água doce do planeta.** <<https://www.ana.gov.br/noticias-antigas/brasil-tem-cerca-de-12-das-reservas-mundiais-de-a.2019-03-15.1088913117>>. Acessado: 14-03-2021.
- 21 Siamig. **Startups desenvolvem tecnologia para atender futura demanda pelo hidrogênio combustível.** <<http://www.siamig.com.br/noticias/startups-desenvolvem-tecnologia-para-atender-futura-demanda-pelo-hidrogenio-combustivel>>. Acessado: 19-04-2021.
- 22 Canal Energia. **Eletrobras e Cepel assinam acordo com Siemens para domínio do ciclo do hidrogênio verde.** <<https://www.canalenergia.com.br/noticias/53168906/eletrobras-e-cepel-assinam-acordo-com-siemens-para-dominio-do-ciclo-do-hidrogenio-verde>>. Acessado: 03-04-2021.
- 23 LAMEIRAS, F. L. **O hidrogênio como vetor de energia.** Dissertação (Mestrado) — Escola Superior de Guerra, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2019.
- 24 Pedro Reis, Portal Energias Renováveis. **Conheça as principais vantagens e desvantagens da energia hidráulica.** <<https://www.portal-energia.com/energia-hidrica-vantagens-e-desvantagens/>>. Acessado: 15-04-2021.
- 25 BloombergNEF. **1H 2021 Hydrogen Levelized Cost Update.** <[https://www.linkedin.com/posts/martin-tengler-25701a29\\_1h-2021-hydrogen-levelized-cost-update-activity-6785521378348167168-DmJB](https://www.linkedin.com/posts/martin-tengler-25701a29_1h-2021-hydrogen-levelized-cost-update-activity-6785521378348167168-DmJB)>. Acessado: 25-07-2021.
- 26 Ademilson Ramos, União Nacional da Bioenergia - UDOP. **Maior usina de hidrogênio verde do mundo será construída no Ceará; investimento de US\$ 5,4 bilhões.** <<https://www.udop.com.br/noticia/2021/03/30/maior-usina-de-hidrogenio-verde-do-mundo-sera-construida-no-ceara-investimento-de-us-5-4-bilhoes.html>>. Acessado: 02-07-2021.

- 27 Samuel Quintela, Diário do Nordeste. **Hidrogênio verde: Empresa australiana deve assinar memorando com Complexo do Pecém nesta semana.** <<https://diariodonordeste.verdesmares.com.br/negocios/hidrogenio-verde-empresa-australiana-deve-assinar-memorando-com-complexo-do-pecem-nesta-semana-1.3106970>>. Acessado: 18-07-2021.
- 28 Governo do Estado do Ceará. **Hub de Hidrogênio Verde do Ceará é apresentado em evento virtual internacional.** <<https://www.ceara.gov.br/2021/06/08/hub-de-hidrogenio-verde-do-ceara-e-apresentado-em-evento-virtual-internacional/>>. Acessado: 25-07-2021.
- 29 Governo do Estado do Ceará. **Atlas Eólico e Solar do Ceará.** <<http://atlas.adece.ce.gov.br/User?ReturnUrl=%2F>>. Acessado: 17-05-2021.
- 30 Governo do Estado do Ceará. **Governo do Ceará e Qair Brasil assinam acordo.** <<https://www.ceara.gov.br/2021/07/06/governo-do-ceara-e-qair-brasil-assinam-acordo-para-desenvolvimento-de-projetos-de-energias-renovaveis-com-investimento-de-us-695-bilhoes-e-geracao-de-2-600-empregos/>>. Acessado: 28-07-2021.
- 31 HOSTERT, L.; NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Nanocatalysts for hydrogen production from borohydride hydrolysis graphene-derived thin films with Ag- and Ni-based nanoparticles. **J. Mater. Chem. A**, v. 6, p. 22226–22233, 2018.
- 32 ZHENG, Y.; JIAO, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. Advancing the electrochemistry of the hydrogen-evolution reaction through combining experiment and theory. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 1, p. 52–65.
- 33 POPCZUN, E. J.; MCKONE, J. R.; READ, C. G.; BIACCHI, A. J.; WILTROUT, A. M.; LEWIS, N. S.; SCHAAK, R. E. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 25, p. 9267–9270, 2013.
- 34 THEERTHAGIRI, J.; LEE, S. J.; MURTHY, A. P.; MADHAVAN, J.; CHOI, M. Y. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 24, n. 1, p. 100805, 2020. ISSN 1359-0286.
- 35 SUEN, N.-T.; HUNG, S.-F.; QUAN, Q.; ZHANG, N.; XU, Y.-J.; CHEN, H. M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, p. 337–365, 2017.
- 36 ZHU, J.; HU, L.; ZHAO, P.; LEE, L. Y. S.; WONG, K.-Y. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chem. Rev.**, American Chemical Society, v. 120, n. 2, p. 851–918, 2020. ISSN 0009-2665.
- 37 FAN, X.; PENG, Z.; YE, R.; ZHOU, H.; GUO, X. M<sub>3</sub>C (M: Fe, Co, Ni) Nanocrystals Encased in Graphene Nanoribbons: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7407–7418, 2015.
- 38 NAVARRO-FLORES, E.; CHONG, Z.; OMANOVIC, S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 226, n. 2, p. 179 – 197, 2005.

- 39 LU, Y.; GENG, S.; WANG, S.; RAO, S.; HUANG, Y.; ZOU, X.; ZHANG, Y.; XU, Q.; LU, X. Electrodeposition of NiMoCu coatings from roasted nickel matte in deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 5704–5716, 2019.
- 40 "VO, T.-G.; HIDALGO, S. D. S.; CHIANG, C.-Y. "Controllable electrodeposition of binary metal films from deep eutectic solvent as an efficient and durable catalyst for the oxygen evolution reaction". **"Dalton Trans."**, "48", p. "14748–14757", "2019".
- 41 TORABINEJAD, V.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ASSAREH, S.; ALLAHYARZADEH, M.; ROUHAGHDAM, A. S. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 841–859, 2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816327311>>.
- 42 BUDMAN, E. Alkaline noncyanide zinc plating. **Metal Finishing**, v. 93, n. 2, p. 60–64, 1995.
- 43 IEA2019. **The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities**: International Energy Agency - IEA. Junho de 2019.
- 44 Hyundai. **Carros movidos a hidrogênio: tudo o que precisa saber**. <<https://blueacademy.hyundai.pt/artigo/carros-movidos-a-hidrogenio/>>. Acessado: 24-06-2021.
- 45 Engi. **Como vão funcionar os carros movidos a hidrogênio**. <<https://www.alemdaenergia.com.br/como-vaofuncionar-os-carros-movidos-a-hidrogenio/>>. Acessado: 22-06-2021.
- 46 Olhar Digital. **Toyota Mirai bate recorde e percorre mais de 1 mil km com tanque de hidrogênio**. <<https://olhardigital.com.br/2021/06/04/carros-e-tecnologia/toyota-mirai-recorde/>>. Acessado: 29-06-2021.
- 47 TAHIR, M.; PAN, L.; IDREES, F.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J.-J.; WANG, Z. L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. **Nano Energy**, Elsevier, v. 37, p. 136–157, 2017.
- 48 TIAN, J.; LIU, Q.; ASIRI, A. M.; SUN, X. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0–14. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 136, n. 21, p. 7587–7590, 2014.
- 49 WANG, M.; WANG, Z.; GONG, X.; GUO, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573–588, 2014. ISSN 1364-0321.
- 50 HOLLADAY, J.; HU, J.; KING, D.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009. ISSN 0920-5861.
- 51 BODDULA, R.; ASIRI, A. M. *et al.* **Methods for Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications**. [S.l.]: Springer Nature, 2020.
- 52 MOHAMMED-IBRAHIM, J.; SUN, X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting—A review. **Journal of Energy Chemistry**, Elsevier, v. 34, p. 111–160, 2019.

- 53 ZHU, J.; HU, L.; ZHAO, P.; LEE, L. Y. S.; WONG, K.-Y. Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 120, n. 2, p. 851–918, 2019.
- 54 GE, Z.; FU, B.; ZHAO, J.; LI, X.; MA, B.; CHEN, Y. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. **Journal of Materials Science**, Springer, p. 1–24, 2020.
- 55 ZHAO, G.; RUI, K.; DOU, S. X.; SUN, W. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: a review. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 43, p. 1803291, 2018.
- 56 YU, P.; WANG, F.; SHIFA, T. A.; ZHAN, X.; LOU, X.; XIA, F.; HE, J. Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: a focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**, Elsevier, v. 58, p. 244–276, 2019.
- 57 WANG, J.; XU, F.; JIN, H.; CHEN, Y.; WANG, Y. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. **Adv. Mater.**, v. 29, p. 1605838, 2017.
- 58 ZERADJANIN, A. R.; GROTE, J.-P.; POLYMEROS, G.; MAYRHOFER, K. J. A critical review on hydrogen evolution electrocatalysis: Re-exploring the volcano-relationship. **Electroanalysis**, v. 28, n. 10, p. 2256–2269, 2016.
- 59 WANG, S.; ZOU, X.; LU, Y.; RAO, S.; XIE, X.; PANG, Z.; LU, X.; XU, Q.; ZHOU, Z. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 15673–15686, 2018.
- 60 "MURTHY, A. P.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J.; MURUGAN, K. "highly active mos<sub>2</sub>/carbon electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction – insight into the effect of the internal resistance and roughness factor on the tafel slope". **"Phys. Chem. Chem. Phys."**, "The Royal Society of Chemistry", "19", p. "1988–1998", "2017".
- 61 LI, Y.; WANG, H.; XIE, L.; LIANG, Y.; HONG, G.; DAI, H. MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 133, n. 19, p. 7296–7299, 2011.
- 62 A.J. Bard and L.R. Faulkner and J. Leddy and C. G. Zoski. **Fundamentals and applications: Fundamentals and Applications**. Wiley New York: [s.n.], 1980.
- 63 CAO, C. **Principles of electrochemistry of corrosion**. [S.l.]: Chemistry and Industry Press, 2008.
- 64 SHI, Y.; ZHANG, B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. **Chemical Society Reviews**, The Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 6, p. 1529–1541, 2016.
- 65 ZOU, X.; ZHANG, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 15, p. 5148–5180, 2015.
- 66 NICKELL, R. A.; ZHU, W. H.; PAYNE, R. U.; CAHELA, D. R.; TATARCHUK, B. 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.

- 67 BALEJ, J. Determination of the oxygen and hydrogen overvoltage in concentrated alkali hydroxide solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 10, n. 6, p. 365–374, 1985.
- 68 JIANG, J.; ZHANG, A.; LI, L.; AI, L. Nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 278, p. 445–451, 2015.
- 69 CHEN, C.; YANG, Z.; LIANG, W.; YAN, H.; TUO, Y.; LI, Y.; ZHOU, Y.; ZHANG, J. Ultra-small co/coox nanoparticles dispersed on n-doped carbon nanosheets for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. **Journal of Energy Chemistry**, Elsevier, v. 55, p. 345–354, 2021.
- 70 LOWENHEIM, F. A. **Electroplating**. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, 1978.
- 71 DAI, Q.; BERMAN, D.; VIRWANI, K.; FROMMER, J.; JUBERT, P.-O.; LAM, M.; TOPURIA, T.; IMAINO, W.; NELSON, A. Self-Assembled Ferrimagnet–Polymer Composites for Magnetic Recording Media. **Nano Lett.**, v. 10, p. 3216–3221, 2010.
- 72 MASSEBOEUF, A.; MARTY, A.; BAYLE-GUILLEMAUD, P.; GATEL, C.; SNOECK, E. Quantitative observation of magnetic flux distribution in new magnetic films for future high density recording media. **Nano Lett.**, v. 9, p. 2803–2806, 2009.
- 73 QUAN, Z.; ZHANG, X.; LIU, W.; LI, X.; ADDISON, K.; GEHRING, G. A.; XU, X. Enhanced Room Temperature Magnetoresistance and Spin Injection from Metallic Cobalt in Co/ZnO and Co/ZnAlO Films. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 5, p. 3607–3613, 2013.
- 74 LI, F.; ZHAN, Y.; LEE, T.-H.; LIU, X.; CHIKAMATSU, A.; GUO, T.-F.; LIN, H.-J.; HUANG, J. C. A.; FAHLMAN, M. Modified Surface Electronic and Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  Thin Films for Spintronics Applications. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 16947–16953, 2011.
- 75 ZHOU, D.; ZHOU, M.; ZHU, M.; YANG, X.; YUE, M. Electrodeposition and magnetic properties of FeCo alloy films. **J. Appl. Phys.**, v. 111, p. 07A319, 2012.
- 76 SHAO, I.; ROMANKIW, L.; BONHOTE, C. Stress in electrodeposited CoFe alloy films. **J. Cryst. Growth**, v. 312, p. 1262–1266, 2010.
- 77 MEHRIZI, S.; SOHI, M. H.; EBRAHIMI, S. S. Study of microstructure and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline CoFeNiCu thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 4757 – 4763, 2011.
- 78 ROZLIN, N. N.; ALFANTAZI, A. M. Nanocrystalline cobalt-iron alloy Synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering: A**, v. 550, p. 388–394, 2012.
- 79 KHANEGHAHI, S. F.; SHARAFI, S. Magnetic and structural properties of nanostructured  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{100-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0, 10$ ) powders prepared by mechanical alloying process. **Adv. Powder Technol.**, v. 25, p. 211–218, 2014.
- 80 WAN, Y.; CUI, T.; XIAO, J.; XIONG, G.; GUO, R.; LUO, H. Engineering carbon fibers with dual coatings of FeCo and CuO towards enhanced microwave absorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 334–341, 2016.

- 81 REISS, G.; HÜTTEN, A. Applications beyond data storage. **Nature Materials**, v. 4, p. 725–726, 2005.
- 82 KOZLOVSKIY, A.; ZDOROVETS, M.; KADYRZHANOV, K.; KOROLKOV, I.; RUSAKOV, V.; NIKOLAEVICH, L.; FESENKO, O.; BUDNYK, O.; YAKIMCHUK, D.; SHUMSKAYA, A.; KANIUKOV, E. FeCo nanotubes: possible tool for targeted delivery of drugs and proteins. **Applied Nanoscience**, v. 9, p. 1091–1099, 2019.
- 83 ONG, P.; MAHMOOD, S.; ZHANG, T.; LIN, J.; RAMANUJAN, R.; LEE, P.; RAWAT, R. Synthesis of FeCo nanoparticles by pulsed laser deposition in a diffusion cloud chamber. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1909–1914, 2008.
- 84 CHANG, W.; LIN, C.; CHANG, H.; CHIU, C.; CHEN, S. Magnetic property enhancement by sputtering magnetically soft films Co, Fe and Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> on PrFeB-type permanent magnet ribbons. **Surf. Coat. Technol.**, v. 200, p. 3366–3369, 2006.
- 85 CAO, D.; CHENG, X.; FENG, H.; JIN, C.; ZHU, Z.; PAN, L.; WANG, Z.; WANG, J.; LIU, Q. Investigation on the structure and dynamic magnetic properties of feco films with different thicknesses by vector network analyzer and electron spin resonance spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 917–922, 2016.
- 86 PHUA, L.; PHUOC, N.; ONG, C. Investigation of the microstructure, magnetic and microwave properties of electrodeposited Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(x=0.2-0.76) films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 132–139, 2012.
- 87 LIAO, S. High moment CoFe thin films by electrodeposition. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 23, p. 2981–2983, 1987.
- 88 LIU, X.; EVANS, P.; ZANGARI, G. Electrodeposited Co-Fe and Co-Fe-Ni alloy films for magnetic recording write heads. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 36, p. 3479–3481, 2000.
- 89 FIGUEREDO, V. C. N.; TRAPE, A. Z. O uso de cianeto na produção de bijuterias e folheados: proposta de investigação sobre a saúde das trabalhadoras em domicílio no município de limeira. **Rev. ciênc. méd.**, v. 16, p. 97–107, 2007.
- 90 FIGUEIREDO, V. C. N. Morbidades referidas por trabalhadoras que produzem joias folheadas em limeira, sp. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 32, n. 124, 2011.
- 91 Antonio Rodrigues, Diario do Nordeste. **National Green Strategy Chile**. <<http://blogs.diariodonordeste.com.br/cariri/cidades/juazeiro-do-norte/ministerio-publica-firma-tac-com-empresas-produtoras-de-bijuterias-e-joias-em-juazeiro-do-norte/12927>>. Acessado: 18-07-2020.
- 92 VIJAYAKUMAR, J.; MOHAN, S.; KUMAR, S. A.; SUSEENDIRAN, S.; 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. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 10208 – 10214, 2013.
- 93 LIU, X.; ZANGARI, G.; SHEN, L. Electrodeposition of soft, high moment Co-Fe-Ni thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 5410–5412, 2000.
- 94 ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S.; KÖNIG, U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. **Transactions of the IMF**, v. 86, n. 4, p. 196–204, 2008.

- 95 DUPONT, J.; FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 16, p. 4228–4229, 2002.
- 96 ABBOTT, A. P.; FRISCH, G.; RYDER, K. S. Electroplating using ionic liquids. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 43, p. 335–358, 2013.
- 97 SIMKA, W.; PUSZCZYK, D.; NAWRAT, G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5307–5319, 2009. ISSN 0013-4686.
- 98 ENDRES, F.; ABEDIN, S. Z. E. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 2101–2116, 2006.
- 99 LIU, J.; SUN, I. Electrochemical study of the properties of indium in room temperature chloroaluminate molten salts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, p. 140–145, 1997.
- 100 ABEDIN, S. Z. E.; SAAD, A.; FARAG, H.; BORISENKO, N.; LIU, Q.; ENDRES, F. Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 8, p. 2746 – 2754, 2007.
- 101 TRAORE, Y.; LEGEAI, S.; DILIBERTO, S.; ARRACHART, G.; PELLET-ROSTAING, S.; DRAYE, M. New insight into indium electrochemistry in a Tf<sub>2</sub>N-based room-temperature ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 532 – 540, 2011.
- 102 ENDRES, F. Ionic liquids: Solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors. **ChemPhysChem**, v. 3, p. 144–154, 2002.
- 103 ROMERO, A.; SANTOS, A.; TOJO, J.; RODRÍGUEZ, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 268–273, 2008. ISSN 0304-3894.
- 104 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Special Issue In Honour of David Schiffrin**, v. 599, n. 2, p. 288–294, 2007.
- 105 ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chem. Commun.**, p. 70–71, 2003.
- 106 ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids Versatile Alternatives to Ionic Liquids . **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.
- 107 ZHANG, Q.; VIGIER, K. D. O.; ROYER, S.; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: syntheses properties and applications. **Chem. Soc. Rev.**, The Royal Society of Chemistry, v. 41, p. 7108–7146, 2012.
- 108 PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AROSO, I.; MARTINS, M.; REIS, R. L.; DUARTE, A. R. C. Natural deep eutectic solvents solvents for the 21st century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, 2014.
- 109 YADAV, A.; PANDEY, S. Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 59, n. 7, p. 2221–2229, 2014.

- 110 WINIARSKI, J.; CIEŚLIKOWSKA, B.; TYLUS, W.; KUNICKI, P.; SZCZYGIEL, B. Corrosion of nanocrystalline nickel coatings electrodeposited from choline chloride: ethylene glycol deep eutectic solvent exposed in 0,05 m NaCl solution. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 331 – 339, 2019.
- 111 VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 344 – 352, 2016.
- 112 PEREIRA, N. M.; PEREIRA, C. M.; ARAÚJO, J. P.; A, A. F. S. Electrodeposition of Mn and Mn-Sn Alloy Using Choline Chloride-Based Ionic Liquids. **J Electrochem Soc**, v. 104, p. D489–D492, 2007.
- 113 CAO, X.; XU, L.; SHI, Y.; WANG, Y.; XUE, X. Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent. **Electrochimica Acta**, v. 295, p. 550–557, 2019.
- 114 ABBOTT, A. P.; AZAM, M.; RYDER, K. S.; SALEEM, S. Study of silver electrodeposition in deep eutectic solvents using atomic force microscopy. **Transactions of the IMF**, v. 96, n. 6, p. 297–303, 2018.
- 115 COJOCARU, P.; MAGAGNIN, L.; GOMEZ, E.; VALLÉS, E. Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires. **Materials Letters**, v. 65, p. 3597–3600, 2011.
- 116 RAO, S.; ZOU, X.; WANG, S.; LU, Y.; SHI, T.; HSU, H.-Y.; XU, Q.; LU, X. Electrodeposition of Ni-Cu alloy films from nickel matte in deep eutectic solvent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 232, p. 6–15, 2019.
- 117 LI, R.; DONG, Q.; XIA, J.; LUO, C.; SHENG, L.; CHENG, F.; LIANG, J. Electrodeposition of composition controllable ZnNi coating from water modified deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 366, p. 138–145, 2019.
- 118 SARAVANAN, G.; MOHAN, S. Electrodeposition of Fe-Ni-Cr alloy from deep eutectic system containing choline chloride and ethylene glycol. **Int J Electrochem Sci**, v. 6, p. 1468–1478, 2011.
- 119 ABBOTT, A. P.; TTAIB, K. E.; FRISCH, G.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 4269–4277, 2009.
- 120 GOLGOVICI, F.; PUMNEA, A.; PETICA, A.; MANEA, A. C.; BRINCOVEANU, O.; ENACHESCU, M.; ANICAI, L. Ni–Mo alloy nanostructures as cathodic materials for hydrogen evolution reaction during seawater electrolysis. **Chemical Papers**, v. 72, p. 1889–1903, 2018.
- 121 HAMMONS, J. A.; MUSELLE, T.; USTARROZ, J.; TZEDAKI, M.; RAES, M.; HUBIN, A.; TERRY, H. Stability, Assembly, and Particle/Solvent Interactions of Pd Nanoparticles Electrodeposited from a Deep Eutectic Solvent. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 27, p. 14381–14389, 2013.
- 122 MAMME, M. H.; CHERIGUI, E. A. M.; DOLGIKH, O.; USTARROZ, J.; SIMILLION, H.; TERRY, H.; DECONINCK, J. A Finite Element Simulation of the Electrochemical Growth of a Single Hemispherical Silver Nucleus. **Electrochim. Acta**, v. 197, p. 307 – 317, 2016.

- 123 USTARROZ, J.; KE, X.; HUBIN, A.; BALS, S.; TERRY, H. New insights into the early stages of nanoparticle electrodeposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 3, p. 2322–2329, 2012.
- 124 SIDES, W.; KASSOUF, N.; HUANG, Q. Electrodeposition of Ferromagnetic FeCo and FeCoMn Alloy from Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvent. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, p. D77–D85, 2019.
- 125 LIU, X.; ZANGARI, G.; SHEN, L. Electrodeposition of soft, high moment Co-Fe-Ni thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 9, p. 5410–5412, 2000.
- 126 LI, M.; WANG, Z.; REDDY, R. G. Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 123, p. 325–331, 2014.
- 127 YANAI, T.; SHIRAIISHI, K.; WATANABE, Y.; OHGAI, T.; NAKANO, M.; SUZUKI, K.; FUKUNAGA, H. Magnetic Fe-Co films electroplated in a deep-eutectic-solvent-based plating bath. **Journal of Applied Physics**, v. 117, p. 17A925, 2015.
- 128 LUO, Q.; PENG, M.; SUN, X.; LUO, Y.; ASIRI, A. M. Efficient electrochemical water splitting catalyzed by electrodeposited nife nanosheets film. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 41, n. 21, p. 8785–8792, 2016.
- 129 ULLAL, Y.; HEGDE, A. C. Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10485 – 10492, 2014.
- 130 TANG, C.; GAN, L.; ZHANG, R.; LU, W.; JIANG, X.; ASIRI, A. M.; SUN, X.; WANG, J.; CHEN, L. Ternary Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>P nanowire array as a robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst with Pt-like activity: experimental and theoretical insight. **Nano letters**, ACS Publications, v. 16, n. 10, p. 6617–6621, 2016.
- 131 FRIEBEL, D.; LOUIE, M. W.; BAJDICH, M.; SANWALD, K. E.; CAI, Y.; WISE, A. M.; CHENG, M.-J.; SOKARAS, D.; WENG, T.-C.; ALONSO-MORI, R.; DAVIS, R. C.; BARGAR, J. R.; NORSKOV, J. K.; NILSSON, A.; BELL, A. T. Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, p. 1305–1313, 2015.
- 132 ZHOU, G.; XU, L.; HU, G.; MAI, L.; CUI, Y. Nanowires for electrochemical energy storage. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 119, n. 20, p. 11042–11109, 2019.
- 133 GHOSH, R.; GIRI, P. K. Silicon nanowire heterostructures for advanced energy and environmental applications: a review. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 28, n. 1, p. 012001, 2016.
- 134 ZHANG, Y.; CUI, C.; YANG, W.; KANG, L.; GUO, M. Study on the tb-dy-fe-co magnetic nanowires prepared by aao template. **Materials Letters**, Elsevier, v. 237, p. 314–318, 2019.
- 135 KALSKA-SZOSTKO, B.; KLEKOTKA, U.; OLSZEWSKI, W.; SATUŁA, D. Multilayered and alloyed fe-co and fe-ni nanowires physicochemical studies. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 484, p. 67–73, 2019.

- 136 KOZLOVSKIY, A.; ZHANBOTIN, A.; ZDOROVETS, M.; MANAKOVA, I.; OZERNOY, A.; KISELEVA, T.; KADYRZHANOV, K.; RUSAKOV, V.; KANYUKOV, E. Mössbauer research of Fe/Co nanotubes based on track membranes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 381, p. 103 – 109, 2016.
- 137 STUDY of Ni/Fe nanotube properties. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 381, p. 103 – 109, 2016. ISSN 0168-583X.
- 138 MANSOURI, N.; BENBRAHIM-CHERIEF, N.; CHAINET, E.; CHARLOT, F.; ENCINAS, T.; BOUDINAR, S.; BENFEDDA, B.; HAMADOU, L.; KADRI, A. Electrodeposition of equiatomic feni and feco nanowires: Structural and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 493, p. 165746, 2020.
- 139 BEHRENS, S.; BÖNNEMANN, H.; MATOUSSEVITCH, N.; GORSCHINSKI, A.; DINJUS, E.; HABICHT, W.; BOLLE, J.; ZINOVEVA, S.; PALINA, N.; HORMES, J. *et al.* Surface engineering of co and feco nanoparticles for biomedical application. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 18, n. 38, p. S2543, 2006.
- 140 ORTIZ, G. F.; TIRADO, J. L. Oxidized feconi alloys as novel anode in li-ion batteries. **Electrochemistry communications**, Elsevier, v. 13, n. 12, p. 1427–1430, 2011.
- 141 JING, Y.; SOHN, H.; KLINE, T.; VICTORA, R. H.; WANG, J. P. Experimental and theoretical investigation of cubic FeCo nanoparticles for magnetic hyperthermia. **J. Appl. Phys.**, v. 105, p. 07B305, 2009.
- 142 HAO, J.; YANG, W.; ZHANG, Z.; TANG, J. Metal organic frameworks derived  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$  nanocubes for electrochemical hydrogen evolution. **Nanoscale**, v. 7, p. 11055–11062, 2015.
- 143 YUAN, F.; CHENG, X.; WANG, M.; NI, Y. Controlled synthesis of tubular ferrite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Fe, Co, Ni) microstructures with efficiently electrocatalytic activity for water splitting. **Electrochimica Acta**, v. 324, p. 134883, 2019.
- 144 LU, W.; JIA, M.; LING, M.; XU, Y.; SHI, J.; FANG, X.; SONG, Y.; LI, X. Phase evolution and magnetic properties of FeCo films electrodeposited at different temperatures. **J. Alloys Compd.**, v. 637, p. 552–556, 2015.
- 145 LAMMEL, P.; RAFAILOVIC, L. D.; KOLB, M.; POHL, K.; WHITEHEAD, A. H.; GRUNDMEIER, G.; GOLLAS, B. Analysis of rain erosion resistance of electroplated nickel-tungsten alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 2545 – 2551, 2012.
- 146 ELIAZ, N.; SRIDHAR, T.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2893–2904, 2005.
- 147 OBRADOVIĆ, M.; STEVANOVIĆ, R.; DESPIĆ, A. Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 552, p. 185–196, 2003.

- 148 GHAFERI, Z.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M.; EDRIS, H. Characterization of nanocrystalline Co-W coatings on Cu substrate, electrodeposited from a citrate-ammonia bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 497–505, 2011.
- 149 SONG, Y.; LU, W.; XU, Y.; SHI, J.; FANG, X. Growth of single-crystalline Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 179–184, 2015.
- 150 MAKLAKOV, S. S.; MAKLAKOV, S. A.; RYZHIKOV, I. A.; AMELICHEV, V. A.; POKHOLOK, K. V.; LAGARKOV, A. N. Mössbauer study of disordering in thin sputtered FeCo-SiO<sub>2</sub> and FeCo films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. 33–37, 2012.
- 151 CRESPO, P.; MENÉNDEZ, N.; TORNERO, J.; BARRO, M.; BARANDIARÁN, J.; ESCORIAL, A. G.; HERNANDO, A. Mössbauer spectroscopy evidence of a spinodal mechanism for the thermal decomposition of f.c.c. FeCu. **Acta Materialia**, v. 46, p. 4161–4166, 1998.
- 152 WILLIAMS, J.; BLYTHE, H.; FEDOSYUK, V. An investigation of electrodeposited granular CuFe alloyed films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 155, p. 355–357, 1996.
- 153 FROLOV, K. V.; ZAGORSKII, D. L.; LYUBUTIN, I. S.; CHUEV, M. A.; PERUNOV, I. V.; BEDIN, S. A.; LOMOV, A. A.; ARTEMOV, V. V.; SULTYANOV, S. N. Magnetic and structural properties of Fe–Co nanowires fabricated by matrix synthesis in the pores of track membranes. **JETP Letters**, v. 105, p. 319–326, 2017.
- 154 CASULA, M. F.; CONCAS, G.; CONGIU, F.; CORRIAS, A.; FALQUI, A.; SPANO, G. Near Equiatomic FeCo Nanocrystalline Alloy Embedded in an Alumina Aerogel Matrix: Microstructural Features and Related Magnetic Properties. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 23888–23895, 2005.
- 155 DICKSON, F. J. B. D. P. E. **Mössbauer spectroscopy**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1986.
- 156 YAN, Q.; WEI, T.; WU, J.; YANG, X.; ZHU, M.; CHENG, K.; YE, K.; ZHU, K.; YAN, J.; CAO, D.; WANG, G.; PAN, Y. Self-Supported FeNi-P Nanosheets with Thin Amorphous Layers for Efficient Electrocatalytic Water Splitting. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 6, p. 9640–9648, 2018.
- 157 CABÁN-ACEVEDO, M.; STONE, M. L.; SCHMIDT, J. R.; THOMAS, J. G.; DING, Q.; CHANG, H.-C.; TSAI, M.-L.; HE, J.-H.; JIN, S. Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite type cobalt phosphosulphide. **Nature Materials**, v. 14, p. 1245–1251, 2015.
- 158 WANG, J.; CUI, W.; LIU, Q.; XING, Z.; ASIRI, A. M.; SUN, X. Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 2, p. 215–230, 2016.
- 159 LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; DAI, H. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 6, p. 2013–2036, 2013.

- 160 WEINBERG, D. R.; GAGLIARDI, C. J.; HULL, J. F.; MURPHY, C. F.; KENT, C. A.; WESTLAKE, B.; PAUL, A.; ESS, D. H.; MCCAFFERTY, D. G.; MEYER, T. J. Proton-coupled electron transfer. **Chemical reviews**, NIH Public Access, v. 107, n. 11, p. 5004, 2007.
- 161 MCCRORY, C. C.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 45, p. 16977–16987, 2013.
- 162 WALTER, M. G.; WARREN, E. L.; MCKONE, J. R.; BOETTCHER, S. W.; MI, Q.; SANTORI, E. A.; LEWIS, N. S. Solar water splitting cells. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 2010.
- 163 WANG, J.; YANG, N.; TANG, H.; DONG, Z.; JIN, Q.; YANG, M.; KISAILUS, D.; ZHAO, H.; TANG, Z.; WANG, D. Accurate control of multishelled  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow microspheres as high-performance anode materials in lithium-ion batteries. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 125, n. 25, p. 6545–6548, 2013.
- 164 YAN, X.; TIAN, L.; LI, K.; ATKINS, S.; ZHAO, H.; MUROWCHICK, J.; LIU, L.; CHEN, X.  $\text{FeNi}_3/\text{NiFeOx}$  nanohybrids as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. **Advanced Materials Interfaces**, Wiley Online Library, v. 3, n. 22, p. 1600368, 2016.
- 165 WANG, Q.; SHANG, L.; SHI, R.; ZHANG, X.; WATERHOUSE, G. I.; WU, L.-Z.; TUNG, C.-H.; ZHANG, T. 3d carbon nanoframe scaffold-immobilized  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  nanoparticle electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries' cathodes. **Nano Energy**, Elsevier, v. 40, p. 382–389, 2017.
- 166 LIU, G.; LI, P.; ZHAO, G.; WANG, X.; KONG, J.; LIU, H.; ZHANG, H.; CHANG, K.; MENG, X.; KAKO, T. *et al.* Promoting active species generation by plasmon-induced hot-electron excitation for efficient electrocatalytic oxygen evolution. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 138, n. 29, p. 9128–9136, 2016.
- 167 XIONG, X.; JI, Y.; XIE, M.; YOU, C.; YANG, L.; LIU, Z.; ASIRI, A. M.; SUN, X.  $\text{MnO}_2$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires array: An efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction with enhanced activity. **Electrochemistry Communications**, Elsevier, v. 86, p. 161–165, 2018.
- 168 XU, W.; LYU, F.; BAI, Y.; GAO, A.; FENG, J.; CAI, Z.; YIN, Y. Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction. **Nano Energy**, Elsevier, v. 43, p. 110–116, 2018.
- 169 REIER, T.; OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (oer) on ru, ir, and pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials. **Acs Catalysis**, ACS Publications, v. 2, n. 8, p. 1765–1772, 2012.
- 170 LOUIE, M. W.; BELL, A. T. An investigation of thin-film ni–fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 33, p. 12329–12337, 2013.
- 171 SOLMAZ, R.; KARDAŞ, G. Electrochemical deposition and characterization of nife coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 54, n. 14, p. 3726–3734, 2009.

- 172 SHANG, X.; QIN, J.-F.; LIN, J.-H.; DONG, B.; CHI, J.-Q.; LIU, Z.-Z.; WANG, L.; CHAI, Y.-M.; LIU, C.-G. 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**, Elsevier, v. 523, p. 121–132, 2018.
- 173 YANAI, T.; AKIYOSHI, T.; YAMAGUCHI, T.; TAKASHIMA, K.; MORIMURA, T.; NAKANO, M.; FUKUNAGA, H. Effect of primary amines on magnetic properties of fe-ni films electroplated in a des-based plating bath. **AIP Advances**, AIP Publishing LLC, v. 8, n. 5, p. 056106, 2018.
- 174 GHAFERI, Z.; SHARAFI, S.; BAHROLOLOOM, M. Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited fecow alloy. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 355, p. 766–773, 2015.
- 175 TAVOOSI, M.; BARAHIMI, A. Corrosion behavior of amorphous–nanocrystalline fe–ni–cr electrodeposited coatings. **Surfaces and Interfaces**, Elsevier, v. 8, p. 103–111, 2017.
- 176 VIEIRA, L.; SCHENNACH, R.; GOLLAS, B. In situ pm-irras of a glassy carbon electrode/deep eutectic solvent interface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 19, p. 12870–12880, 2015.
- 177 JOHNSON, C.; RIDOUT, M.; CRANSHAW, T. The mössbauer effect in iron alloys. **Proceedings of the Physical Society (1958-1967)**, IOP Publishing, v. 81, n. 6, p. 1079, 1963.
- 178 RODRÍGUEZ, V. P.; ROJAS-AYALA, C.; MEDINA, J. M.; CABRERA, P. P.; QUISPE-MARCATOMA, J.; LANDAURO, C.; TAPIA, J. R.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; PASSAMANI, E. Fe<sub>50</sub>ni<sub>50</sub> synthesized by high energy ball milling: A systematic study using x-ray diffraction, exafs and mössbauer methods. **Materials Characterization**, Elsevier, v. 149, p. 249–254, 2019.
- 179 GUITTOUM, A.; LAYADI, A.; BOURZAMI, A.; TAFAT, H.; SOUAMI, N.; BOUTARFAIA, S.; LACOUR, D. X-ray diffraction, microstructure, mössbauer and magnetization studies of nanostructured fe<sub>50</sub>ni<sub>50</sub> alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 320, n. 7, p. 1385–1392, 2008.
- 180 JR, E. L.; DRAGO, V. A new process to produce ordered fe<sub>50</sub>ni<sub>50</sub> tetrataenite. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 187, n. 1, p. 119–124, 2001.
- 181 ABDU, Y.; ANNERSTEN, H.; ERICSSON, T.; NORDBLAD, P. Field-induced local magnetic moments in  $\gamma$  (fcc) fe–ni anti-invar alloys. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Elsevier, v. 280, n. 2-3, p. 243–250, 2004.
- 182 O'BRIEN, T. F.; BOMMARAJU, T. V.; HINE, F. Overview of the chlor-alkali industry. In: **Handbook of Chlor-Alkali Technology**. [S.l.]: Springer, 2005. p. 37–74.
- 183 KHALID, M.; HONORATO, A. M.; FILHO, G. T.; VARELA, H. Trifunctional catalytic activities of trimetallic feconi alloy nanoparticles embedded in a carbon shell for efficient overall water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 18, p. 9021–9031, 2020.
- 184 YANG, Y.; ZHANG, K.; LIN, H.; LI, X.; CHAN, H. C.; YANG, L.; GAO, Q. Mos<sub>2</sub>–ni<sub>3</sub>s<sub>2</sub> heteronanorods as efficient and stable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2357–2366, 2017.

- 185 PARKIN, S. S.; HAYASHI, M.; THOMAS, L. Magnetic domain-wall racetrack memory. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 320, n. 5873, p. 190–194, 2008.
- 186 REICH, D.; TANASE, M.; HULTGREN, A.; BAUER, L.; CHEN, C.; MEYER, G. Biological applications of multifunctional magnetic nanowires. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 93, n. 10, p. 7275–7280, 2003.
- 187 LI, M.; YANG, S. Hybrids of nickel manganate nanosheets and nanoflowers on reduced graphene oxide for supercapacitors. **Materials Letters**, Elsevier, v. 277, p. 128270, 2020.
- 188 BARRIGÓN, E.; HEURLIN, M.; BI, Z.; MONEMAR, B.; SAMUELSON, L. Synthesis and applications of iii–v nanowires. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 119, n. 15, p. 9170–9220, 2019.
- 189 SCHÖNENBERGER, C.; ZANDE, B. Van der; FOKKINK, L.; HENNY, M.; SCHMID, C.; KRÜGER, M.; BACHTOLD, A.; HUBER, R.; BIRK, H.; STAUFER, U. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 101, n. 28, p. 5497–5505, 1997.
- 190 LEE, W. The anodization of aluminum for nanotechnology applications. **Jom**, Springer, v. 62, n. 6, p. 57–63, 2010.
- 191 WU, W.; LV, X.; WANG, J.; XIE, J. Integrating agi/agbr biphasic heterostructures encased by few layer h-bn with enhanced catalytic activity and stability. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 496, p. 434–445, 2017.
- 192 AMORIM, I.; XU, J.; ZHANG, N.; XIONG, D.; THALLURI, S. M.; THOMAS, R.; SOUSA, J. P.; ARAÚJO, A.; LI, H.; LIU, L. Bi-metallic cobalt-nickel phosphide nanowires for electrocatalysis of the oxygen and hydrogen evolution reactions. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 358, p. 196–202, 2020.
- 193 WANG, Z.; ZHANG, S.; LV, X.; BAI, J.; YU, W.; LIU, J. Electrocatalytic hydrogen evolution on iron-cobalt nanoparticles encapsulated in nitrogenated carbon nanotube. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 44, n. 31, p. 16478–16486, 2019.
- 194 LIU, H.; YANG, D.-H.; WANG, X.-Y.; ZHANG, J.; HAN, B.-H. N-doped graphitic carbon shell-encapsulated feco alloy derived from metal–polyphenol network and melamine sponge for oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 581, p. 362–373, 2021.
- 195 DU, B.; MENG, Q.-T.; SHA, J.-Q.; LI, J.-S. Facile synthesis of feco alloys encapsulated in nitrogen-doped graphite/carbon nanotube hybrids: efficient bi-functional electrocatalysts for oxygen and hydrogen evolution reactions. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 5, p. 3409–3414, 2018.
- 196 WANG, Y.; JIAN, C.; HE, X.; LIU, W. Self-supported molybdenum selenide nanosheets grown on urchin-like cobalt selenide nanowires array for efficient hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 45, n. 24, p. 13282–13289, 2020.
- 197 SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep eutectic solvents (dess) and their applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014.

- 198 KALSKA-SZOSTKO, B.; WYKOWSKA, U.; SATUŁA, D. Magnetic nanowires (fe, fe-co, fe-ni): magnetic moment reorientation in respect of wires composition. **Nukleonika**, v. 60, 2015.
- 199 YUN, H. G.; WOO, S. I.; CHUNG, J. S. Study of iron/mordenite catalysts by mössbauer and ferromagnetic resonance spectroscopy for carbon monoxide hydrogenation. **Applied catalysis**, Elsevier, v. 68, n. 1, p. 97–116, 1991.
- 200 KALSKA-SZOSTKO, B.; KLEKOTKA, U.; SATUŁA, D. Core-shell magnetic nanowires fabrication and characterization. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 396, p. 1855–1859, 2017.
- 201 CAO, L.; QIU, X.; DING, J.; LI, H.; CHEN, L. The effects of composition and thermal treatment on the magnetic properties of fe 100-x co x nanowire arrays based on aao templates. **Journal of materials science**, Springer, v. 41, n. 8, p. 2211–2218, 2006.
- 202 YANG, L.; ZHU, X.; FENG, C.; ZHANG, J.; LIU, R.; ZHONG, Y.; YUAN, X.; XIANG, B. Synthesis of ternary nicop nanowire alloy and its enhanced electrochemical catalytic activity. **Materials Research Express**, IOP Publishing, v. 6, n. 11, p. 1150b3, 2019.
- 203 LIU, W.; ZHOU, Y.; BAO, J.; WANG, J.; ZHANG, Y.; SHENG, X.; XUE, Y.; GUO, C.; CHEN, X. Co-coo/znf<sub>2</sub>o<sub>4</sub> encapsulated in carbon nanowires derived from mofs as electrocatalysts for hydrogen evolution. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 561, p. 620–628, 2020.
- 204 DENG, Y.; LIU, H.; WEI, X.; DING, L.; JIANG, F.; CAO, X.; ZHOU, Q.; XIANG, M.; BAI, J.; GU, H. One-dimensional nitrogen-doped carbon frameworks embedded with zinc-cobalt nanoparticles for efficient overall water splitting. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 585, p. 800–807, 2021.
- 205 ADEGBEMIGA, Y. B.; ULLAH, N.; XIE, M.; HUSSAIN, S.; OLUIGBO, C. J.; YASEEN, W.; KUMAR, A. J.; XU, Y.; XIE, J. Ni<sub>3</sub>fe nanoparticles enclosed by b-doped carbon for efficient bifunctional performances of oxygen and hydrogen evolution reactions. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 835, p. 155267, 2020.

## 8 APÊNDICE A

### 8.1 Permissão dos direitos autorais



**Fe-Co coatings electrodeposited from eutectic mixture of choline chloride-urea: Physical characterizations and evaluation as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction**

**Author:** Francisco G.S. Oliveira, F. Bohn, Adriana N. Correia, Igor F. Vasconcelos, Pedro de Lima-Neto

**Publication:** Journal of Alloys and Compounds

**Publisher:** Elsevier

**Date:** 15 January 2021

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

---

#### Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

**BACK** **CLOSE WINDOW**

### Permissão dos direitos autorais para as Figuras:

#### *Graphical abstract*

**Figura 18**

**Figura 19**

**Figura 20**

**Figura 21**

**Figura 22**

**Figura 23**

**Figura 24**

**Figura 25**