



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**KAUAN LEMOS GOMES**

**REVESTIMENTOS DE Ni-Mo OBTIDOS EM MEIO DE SOLVENTE EUTÉTICO  
COMO ELETROCATALISADOR NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE  
HIDROGÊNIO**

**FORTALEZA**  
**2022**

KAUAN LEMOS GOMES

REVESTIMENTOS DE Ni-Mo OBTIDOS EM MEIO DE SOLVENTE EUTÉTICO COMO  
ELETROCATALISADOR NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.

FORTALEZA

2022

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

---

- G614r Gomes, Kauan Lemos.  
Revestimentos de Ni-Mo obtidos em meio de solvente eutético como eletrocatalisador na reação de desprendimento de hidrogênio / Kauan Lemos Gomes. – 2022.  
38 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.
1. Eletrodeposição. 2. Eletrocatalise. 3. Ni-Mo. 4. Solvente eutético. I. Título.

CDD 540

---

KAUAN LEMOS GOMES

REVESTIMENTOS DE Ni-Mo OBTIDOS EM MEIO DE SOLVENTE EUTÉTICO COMO  
ELETROCATALISADOR NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química.

Aprovada em: 12 / 12 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. L.D. Francisco Belmino Romero  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Flávio e Lucélia.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me abençoar com o dom da vida.

Aos meus pais Francisco Flávio Gomes Florindo e Francisca Lucélia Lemos Gomes, pelo amor, educação e apoio que sempre me foi dado para seguir meus sonhos.

Ao meu tio Lusemberg Lemos, por ter me incentivado aos estudos e ter sido tão presente desde o início.

Aos amigos que fiz durante a graduação, por sempre terem me ajudado quando precisei.

À minha orientadora Adriana Nunes Correia, pela paciência, excelente orientação, e por ter aberto para mim não apenas as portas dos GELCORR, mas as portas da vida acadêmica.

Aos professores, Francisco Belmino Romero e Paulo Naftali da Silva Casciano, pelo conhecimento compartilhado e por participarem da banca examinadora.

Aos meus colegas de laboratório, em especial a Natalia Gomes, por serem bastante prestativos, descontraídos e sempre dispostos a ajudar.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

“Estou do lado de Aslam, mesmo que não haja Aslam. Quero viver como um narniano mesmo que Nárnia não exista.”

C. S. Lewis, 1953, p. 218

## RESUMO

O hidrogênio se apresenta como alternativa ao consolidado uso de combustíveis fósseis, devido à sua alta eficiência energética, e ao seu consumo isento de gás carbônico. Entretanto, a obtenção limpa de hidrogênio ainda é um desafio, visto que a eletrólise da água demanda um alto custo energético e necessita de eletrocatalisadores que possam reduzir este custo. Os eletrocatalisadores mais eficientes são preparados a partir de metais nobres, como platina e paládio, mas a escassez destes materiais e o seu alto custo o tornam inviáveis para o uso em alta escala, sendo necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores com eficiência próxima a partir de metais abundantes, como Fe, Ni e Co. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver revestimentos de Ni-Mo em meio eutético sobre superfície de cobre e avaliar sua atividade eletrocatalítica da reação de desprendimento de hidrogênio. Realizou-se ensaios de voltametria cíclica para a investigação eletroquímica das espécies iônicas de níquel e de molibdênio na proporção molar 16:1 em meio eutético, identificando processos de redução dos cátions metálicos em  $-0,95$  V, a 298 K, e em  $-1,0$  V *versus* Ag/AgCl/DES, a 343 K. Os revestimentos de Ni-Mo foram obtidos por cronoamperometria com controle de carga para uma espessura teórica de  $4\mu\text{m}$ , e apresentaram morfologia granular com trincas em sua superfície, sendo influenciada pela temperatura de eletrodeposição. Os ensaios de voltametria de varredura linear e espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que os revestimentos de Ni-Mo possuem a etapa de Volmer como etapa determinante no mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio, e que possuem alta eficiência eletrocatalítica, comparado com cobre comercial, aço carbono 1020 e revestimentos de Ni, sendo, portanto, o revestimento ideal para a redução dos custos energéticos na produção de hidrogênio.

**Palavras-chave:** eletrodeposição; eletrocatalise; Ni-Mo; solvente eutético.

## ABSTRACT

The hydrogen has been presented as an alternative to the consolidated use of fossil fuels, due to high energy efficiency, and consumption free of carbon dioxide. However, obtaining clean hydrogen is still a challenge, since the electrolysis of water demands a high energy cost and requires electrocatalysts that can reduce this cost. The most efficient electrocatalysts are prepared from noble metals, such as platinum and palladium, but the scarcity of these materials and their high cost make them unviable for use on a large scale, requiring the development of electrocatalysts with similar efficiency from metals abundant, such as Fe, Ni and Co. Thus, the objective of this work is to develop Ni-Mo coatings in eutectic mixture on a copper surface and to evaluate electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction. Cyclic voltammetry tests were carried out for the electrochemical investigation of the ionic species of nickel and molybdenum in a 16:1 molar ratio in eutectic mixture, identifying processes of reduction of metallic cations at  $-0.95$  V, at 298 K, and at  $-1.0$  V versus Ag/AgCl/DES, at 343 K. Ni-Mo coatings were obtained by chronoamperometry with load control for a theoretical thickness of  $4\mu\text{m}$ , and showed granular morphology with cracks on its surface, influenced by temperature of electrodeposition. Linear scanning voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy tests indicated that Ni-Mo coatings have the Volmer step as a determining step in the mechanism of the hydrogen evolution reaction, and that they have high electrocatalytic efficiency, compared to commercial copper, 1020 carbon steel and Ni coatings, thus being the ideal coating for reducing energy costs in hydrogen production.

**Keywords:** electroplating; electrocatalyses; Ni-Mo; deep eutectic solvent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – As cores e processos de obtenção do hidrogênio .....	15
Figura 2 – Representação esquemática do processo de eletrólise da água .....	16
Figura 3 – Representação esquemática da célula eletroquímica .....	25
Figura 4 - Voltamogramas cíclicos da superfície eletródica de cobre imersa na mistura eutética (DES), na solução 1 e na solução 2, a 298 K e a 343 K, apresentando os processos de redução dos cátions metálicos .....	30
Figura 5 - Micrografias de MEV com ampliação de 500x dos revestimentos Ni(T298), Ni(T343), NiMo(T298), NiMo(T343) e a superfície de cobre pré tratada.....	31
Figura 6 - Micrografias de MEV com ampliação de 10000x dos revestimentos Ni(T298), Ni(T343), NiMo(T298), NiMo(T343) e a superfície de cobre pré tratada.....	32
Figura 7 - Voltamogramas de varredura linear dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	33
Figura 8 - Retas de Tafel dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	34
Figura 9 - Diagramas de Nyquist dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> com diferentes potenciais, e inserção de ampliação do diagrama .....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Poder calorífico superior dos principais combustíveis a 25 °C e 1 atm .....	14
Tabela 2 - Reagentes utilizados para o preparo das soluções .....	24
Tabela 3 - Condições de obtenção dos revestimentos e sua nomenclatura adotada. ....	26
Tabela 4 - Teor de água na solução 2 após o preparo .....	28
Tabela 5 – Propriedades físicas do solvente eutético, da solução 1 e da solução 2.....	29
Tabela 6 – Parâmetros eletrocatalíticos dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	35
Tabela 7 - Resistência à polarização dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> em diferentes potenciais .....	37

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1 Hidrogênio como combustível e suas cores</b> .....	14
<b>1.2 Eletrólise da água</b> .....	15
<b>1.3 Reação de desprendimento de hidrogênio e seus mecanismos</b> .....	17
<b>1.4 Eletrodeposição de revestimentos em meio eutético</b> .....	19
<b>1.5 Revestimentos de Níquel-Molibdênio</b> .....	20
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	23
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	23
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	23
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	24
<b>3.1 Reagentes</b> .....	24
<b>3.2 Preparo das soluções</b> .....	24
<b>3.3 Instrumentação</b> .....	25
<b>3.4 Célula eletroquímica</b> .....	25
<b>3.5 Obtenção dos revestimentos</b> .....	26
<b>3.6 Teor de água, massa específica e viscosidade dinâmica</b> .....	26
<b>3.7 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	27
<b>3.8 Experimentos eletroquímicos</b> .....	27
<b>3.8.1 Voltametria cíclica</b> .....	27
<b>3.8.2 Voltametria de varredura linear</b> .....	27
<b>3.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica</b> .....	27
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
<b>4.1 Teor de água, massa específica e viscosidade dinâmica</b> .....	28
<b>4.2 Investigação eletroquímica dos cátions metálicos</b> .....	29
<b>4.3 Microestrutura dos revestimentos</b> .....	31
<b>4.4 Voltametria de varredura linear</b> .....	33
<b>4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica</b> .....	35
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	38
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	39

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Hidrogênio como combustível e suas cores

O crescente consumo de combustíveis fósseis têm se tornado cada vez mais uma preocupação global, tanto por ser um recurso energético não renovável, quanto pela emissão de gases poluentes responsáveis pelo efeito estufa, trazendo consequências econômicas e ambientais (YOLCULAR, 2009). Em virtude disso, o hidrogênio vem sendo apontado como o combustível do futuro, por conta de sua combustão isenta de gás carbônico, e devido sua flexibilidade energética (LAMEIRAS, 2019), apresentando maior poder calorífico superior comparado com os principais combustíveis, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Poder calorífico superior dos principais combustíveis a 25 °C e 1 atm

<b>Combustível</b>	<b>Poder calorífico superior / kJ g<sup>-1</sup></b>
Hidrogênio	141,86
Metano	55,53
Propano	50,36
Gasolina	47,5
Diesel	44,8
Metanol	19,96

Fonte: UNITED STATES. DEPARTMENT OF ENERGY, 2001.

Mesmo sendo o elemento químico mais abundante do universo, o hidrogênio não é encontrado em fontes naturais na sua forma molecular (H<sub>2</sub>) (SANTOS; OHARA, 2020); portanto, não é considerado uma fonte primária de energia, mas sim um vetor energético, por ser gerado a partir de outras fontes energéticas, como é o caso da energia elétrica (LAMEIRAS, 2019). A depender da fonte energética e do processo utilizado para obtenção deste combustível, o hidrogênio é classificado com uma cor simbólica, como é ilustrado na Figura 1.

O hidrogênio cinza é obtido a partir da reforma de gás natural ou da oxidação parcial de combustíveis fósseis, liberando de 10 a 20 quilogramas de dióxido de carbono por quilograma de hidrogênio produzido (SANTOS; OHARA, 2020), com tecnologia fortemente estabelecida, alta eficiência e baixo custo, é o principal método na geração de hidrogênio (BAYKARA, 2018). Visando diminuir a emissão destas grandes quantidades de CO<sub>2</sub> na

produção do hidrogênio cinza, acopla-se tecnologias de captura, uso, transporte e armazenamento do dióxido de carbono, tornando o hidrogênio azul. Outra forma de se produzir hidrogênio, desta vez sem a emissão de gás carbônico, é por meio da pirólise do gás natural, onde o hidrocarboneto submetido a altas temperaturas é decomposto em hidrogênio gasoso e carbono precipitado na sua forma elementar, que deve ser armazenado e administrado de forma ambientalmente correta, denominando, assim, o hidrogênio turquesa (HOLLADAY, 2009; SANTOS; OHARA, 2020).

Figura 1 – As cores e processos de obtenção do hidrogênio

Cor	Hidrogênio CINZA	Hidrogênio AZUL	Hidrogênio TURQUESA	Hidrogênio VERDE
Processo	Reforma de gás natural ou gaseificação	Reforma de gás natural ou gaseificação com captura de carbono	Pirólise	Eletrólise
Fonte	Carvão ou metano 	Carvão ou metano 	Metano 	Eletricidade renovável 

Fonte: Adaptado de SANTOS; OHARA, 2020.

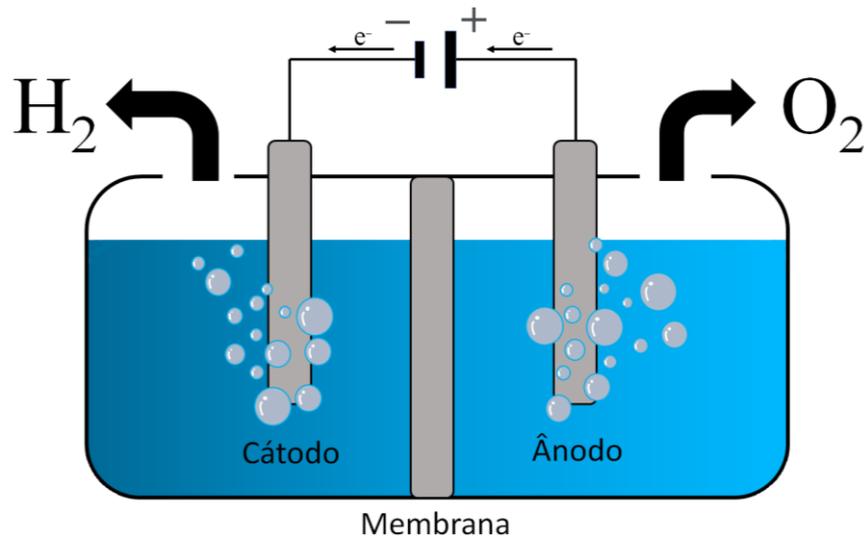
Entretanto, a opção mais sustentável continua sendo o hidrogênio verde, obtido a partir de fontes de energias renováveis e sem a emissão de carbono, por meio da eletrólise da água (LAMEIRAS, 2019; SANTOS; OHARA, 2020), processo que utiliza a eletricidade para decompor a água nos gases hidrogênio e oxigênio com alta pureza, mas que exige um alto consumo de energia, o que desencoraja a produção em larga escala, sendo assim necessário o desenvolvimento de materiais que possam ajudar a reduzir o custo atual do hidrogênio verde (WANG *et al*, 2014).

## 1.2 Eletrólise da água

A eletrólise da água, ilustrada na Figura 2, é um processo eletroquímico não espontâneo, onde a aplicação de uma força eletromotriz gera passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos, provocando a quebra da molécula da água, ocasionando simultaneamente a

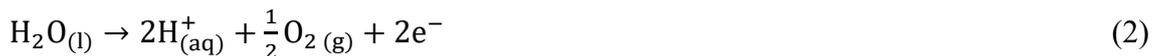
reação de desprendimento de hidrogênio, no cátodo, e a reação de desprendimento de oxigênio, no ânodo, convertendo energia elétrica em energia química (HOLLADAY *et al.*, 2009). As reações envolvidas na eletrólise da água estão descritas abaixo (WANG *et al.*, 2014).

Figura 2 – Representação esquemática do processo de eletrólise da água



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em meio ácido:



Em meio alcalino:



Reação global para ambas:



Para que a eletrodecomposição da água possa ocorrer, teoricamente é necessário o fornecimento de uma força eletromotriz mínima de  $-1,23 \text{ V}$  (versus eletrodo reversível de hidrogênio (ERH)) a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $1 \text{ atm}$ , determinado termodinamicamente a partir da variação de energia livre padrão ( $\Delta G^{\circ}$ ), equivalente a  $234,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Entretanto, como qualquer outra

reação química, é necessário um fornecimento de energia adicional para superar as barreiras de processos químicos e eletroquímicos, como a elevada energia de ativação para formação de intermediários, e a queda de tensão ôhmica, causada pela resistência do eletrólito de suporte e pelo desprendimento gasoso formado na superfície do eletrodo (ZHU *et al*, 2020).

O potencial que excede o potencial termodinâmico para que a eletrólise ocorra é definido como sobrepotencial ( $\eta$ ), e seu valor pode ser reduzido a depender do material utilizado nos eletrodos, que podem adsorver o reagente no substrato em uma menor situação energética favorável à transferência de carga, tornando-os eletrocatalisadores (GONZALES, 2000; ZHU *et al*, 2020). Metais nobres como a platina, paládio e rutênio são excelentes eletrocatalisadores, contudo o alto custo e a escassez destes metais tem dificultado sua utilização em materiais para aplicações práticas em larga escala. A solução atrativa tem sido o desenvolvimento de eletrocatalisadores com eficiência próxima a partir de metais como Ni, Fe, Co, Cr, Cu, W, Se, Sn e Mo, que diferente dos metais nobres, são encontrados em abundância, e não são inertes em meio ácido, sendo usados principalmente em meio alcalino (LI; BASHIR; LIU, 2017; THEERTHAGIRI *et al*, 2020).

### 1.3 Reação de desprendimento de hidrogênio e seus mecanismos

Segundo a literatura, o mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio, em meio ácido ou alcalino, pode ser descrito em uma sequência de duas etapas, que podem ser Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky (JAYABAL *et al*, 2017). No meio ácido, o próton recebe um elétron e é adsorvido na superfície do catalisador (etapa Volmer), em seguida o gás hidrogênio pode ser formado pela recombinação entre os átomos de hidrogênio adsorvidos (etapa Tafel), ou por meio da interação entre o átomo de hidrogênio adsorvido e o próton ao receberem um elétron (etapa Heyrovsky). As reações das etapas em meio ácido estão descritas a seguir (BODULLA; ASIRI, 2020).

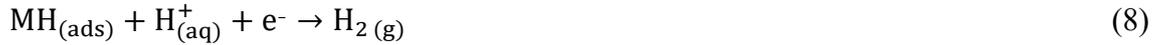
Etapa Volmer:



Etapa Tafel:



Etapa Heyrovsky:



Já no meio básico, a água se dissocia ao receber um elétron e o hidrogênio é adsorvido na superfície do catalisador (etapa Volmer), em seguida o gás hidrogênio pode ser formado através da recombinação entre os átomos de hidrogênio adsorvidos (etapa Tafel), ou através da interação entre o átomo de hidrogênio adsorvido e a água ao receberem um elétron (etapa Heyrovsky). As reações das etapas em meio alcalino estão descritas a seguir (BODULLA; ASIRI, 2020).

Etapa Volmer:



Etapa Tafel:



Etapa Heyrovsky:



O mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio pode ser determinado empiricamente por meio da equação de Tafel (Equação 12), que relaciona o sobrepotencial com a densidade de corrente ( $j$ ).

Equação de Tafel:

$$\eta = a + b \log j \quad (12)$$

As constantes  $a$  e  $b$  estão relacionadas com as propriedades intrínsecas da estrutura do material na superfície do eletrodo. O valor da inclinação de Tafel ( $b$ ) prediz qual a etapa determinante do mecanismo, pelos valores 30, 40 e 120 mV  $\text{dec}^{-1}$  para as etapas Heyrovsky, Tafel e Volmer, respectivamente. O valor de  $a$  representa o sobrepotencial necessário para atingir a densidade de corrente de 1 A  $\text{cm}^{-2}$  (WANG *et al*, 2014). Outro parâmetro importante que pode ser obtido a partir destas constantes é a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ), a densidade de corrente nas condições de equilíbrio, onde o sobrepotencial é zero e as correntes catódicas e

anódicas se igualam a  $10^{-a/b}$ , e está relacionado a transferência de carga entre o eletrocatalisador e o eletrólito, onde valores maiores são atribuídos a quando a reação acontece sobre superfícies de alto desempenho (LI *et al.*, 2018).

#### 1.4 Eletrodeposição de revestimentos em meio eutético

Um método atrativo para o desenvolvimento de eletrocatalisadores tem sido a eletrodeposição, que consiste na formação de um filme metálico sobre um determinado substrato pela redução ou oxidação de íons metálicos, contidos em uma solução eletrolítica, pela passagem de corrente elétrica (OJO; DHARMADASA, 2018). A eletrodeposição permite o controle de propriedades do material metálico como a composição química de fases e sua microestrutura, que dependem de parâmetros experimentais como composição da solução eletrolítica, temperatura, densidade de corrente e agitação da solução eletrolítica durante a eletrodeposição (PLETCHER; WALSH, 1990).

Entretanto, a eletrodeposição no meio aquoso possui algumas desvantagens, como um estreito intervalo eletroquímico, que dificulta a deposição de alguns cátions metálicos que possuem potenciais de redução fora dessa faixa. Outra desvantagem associada ao meio aquoso consiste na dificuldade de eletrodepositar revestimentos metálicos binários, já que poucos pares de cátions metálicos possuem potencial de redução suficientemente próximos, sendo necessário a adição de substâncias tensoativas e complexantes nos banhos de deposição para aproximar os potenciais de redução, gerando efluentes com alto teor de resíduos tóxicos, bastante prejudiciais ao meio ambiente (GAMBURG; ZANGARI, 2011; OJO; DHARMADASA, 2018; SANTO, 2018).

Nesta perspectiva, os líquidos iônicos, obtidos a partir da mistura de sais com temperatura de fusão menor que 100 °C, surgiram como alternativa aos solventes aquosos, por conta de seu amplo intervalo eletroquímico, capacidade de solvatação de sais, estabilidade térmica e elevada condutividade iônica. Mas possuem a desvantagem de ter uma síntese complexa, e de serem instáveis na presença de água; e como são bastante higroscópicos, sua estabilidade depende de aditivos tóxicos que podem causar problemas ambientais com o descarte inadequado (ENDRES; ZEIN; ABEDIN, 2006; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Para substituir os líquidos iônicos e sanar suas desvantagens, os solventes eutéticos (DES, da sigla em inglês, *Deep Eutectic Solvents*) foram desenvolvidos, preparados a partir da mistura de haleto quartenário de amônia com doadores de ligações de hidrogênio, como álcoois e ácidos carboxílicos, apresentando uma menor instabilidade na presença de água e sendo de

fácil preparo, garantindo as condições ideais para a eletrodeposição, como amplo intervalo eletroquímico, estabilidade térmica e alta condutividade iônica. (PAIVA, 2014; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

### 1.5 Revestimentos de Níquel-Molibdênio

No ramo da eletrodeposição, busca-se alternativas ao uso de materiais à base de cromo, pois mesmo devido à sua dureza, resistência à corrosão, passivação e boa aderência a diversas superfícies, o  $\text{Cr}^{6+}$  apresenta risco à saúde humana e ao meio ambiente. A opção viável seria o uso de materiais à base de molibdênio, visto que o cromo e o molibdênio pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica, logo espera-se que possuam propriedades semelhantes. A literatura apresenta a eletrodeposição em meio aquoso do molibdênio por mecanismo de codeposição induzida, já que este se reduz apenas na presença de metais indutores como Fe, Co e Ni, sendo o níquel a melhor escolha, devido à sua utilização na indústria, resistência à corrosão, ductibilidade e condutividade elétrica (CASCANO, 2009). Como discutido no subtópico anterior, os solventes eutéticos fornecem grandes vantagens para a eletrodeposição de revestimentos, mas ainda é uma linha de pesquisa recente; portanto, relativamente poucos trabalhos foram publicados acerca da eletrodeposição de Ni-Mo em meio eutético.

Golgovici *et al* estudaram a eletrodeposição de revestimentos de Ni-Mo em meio aquoso e em líquido iônico à base de cloreto de colina (cloreto de colina e ureia na proporção molar 1:2 adicionado de ácido cítrico) sobre espuma de níquel, a partir de soluções contendo  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para o meio aquoso, e  $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , para o meio de líquido iônico à base de cloreto de colina. Realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) para avaliar a morfologia e a composição química, voltametria de varredura linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a atividade eletrocatalítica dos revestimentos frente à reação de desprendimento de hidrogênio. Os revestimentos foram depositados de forma galvanostática, variando-se as condições de temperatura, densidade de corrente, tempo e composição da solução eletrolítica. Os revestimentos apresentaram estrutura granular, com teor de até 20% de Mo, obtido em meio aquoso, e com teor de até 32% de Mo, obtido em líquido iônico à base de cloreto de colina, sendo este controlado pela densidade de corrente aplicada e pela concentração de citrato, utilizado como agente complexante. A inclinação de Tafel, com valores entre 140 e 160  $\text{mV dec}^{-1}$ , sugeriu que os revestimentos seguem um mecanismo de reação de desprendimento de hidrogênio controlado pela etapa de reação de Volmer, possuindo

sobrepotencias para se atingir a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{10}$ ) com valores entre 695 e 820 mV, obtidos em líquido iônico à base de cloreto de colina, e com valores entre 811 e 990 mV, obtidos em meio aquoso. O fator rugosidade foi determinado pela razão entre a área real do revestimento, determinado por EIE, e a área geométrica do substrato onde foi depositado. Os revestimentos obtidos em meio aquoso apresentaram rugosidade entre 12,4 e 357, enquanto os revestimentos obtidos em líquido iônico à base de cloreto de colina apresentaram rugosidade entre 1214 e 1675 (GOLGOVICI *et al*, 2018).

Lu *et al* estudaram a eletrodeposição de revestimentos de Ni-Mo-Cu em solvente eutético (cloreto de colina e ureia na proporção molar 1:2) sobre espuma de níquel, a partir de solução contendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Realizou-se voltametria cíclica para determinar os parâmetros de eletrodeposição, MEV para avaliar a morfologia, e, por fim, voltametria de varredura linear e EIE para avaliar a atividade eletrocatalítica dos revestimentos frente à reação de desprendimento de hidrogênio, a cinética da reação e a área da superfície eletroquímica. Os resultados de voltametria cíclica apresentaram três processos catódicos, que seriam a redução do Cu (II), Cu (I) e a redução dos cátions metálicos de Ni e Mo, como também apresentaram quatro processos anódicos que seriam a oxidação do Cu, Cu (I), Ni e Mo, indicando que o cátion metálico de Mo também possui o mecanismo de codeposição induzida em solvente eutético. Os revestimentos foram obtidos por cronoamperometria na faixa de -1,1 a -1,3 V *versus* Ag a 343 K por uma hora. Os revestimentos apresentaram morfologia granular homogêneo, com o aumento de nódulos aglomerados nos revestimentos eletrodepositados a -1,3 V *versus* Ag, indicando que o potencial controla a microestrutura dos revestimentos. O fator rugosidade foi determinado pela razão entre a área real do revestimento, determinado por EIE, e a área geométrica do substrato, onde os revestimentos apresentaram valores de rugosidade entre 16,27 e 212,15. O revestimento depositado a -1,2 V *versus* Ag foi considerado o mais eficiente, apresentando sobrepotencial a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{10}$ ) de 93 mV, com inclinação de Tafel de  $175 \text{ mV dec}^{-1}$ , seguindo mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio controlado pela etapa de Volmer (LU *et al*, 2019).

Niciejewska *et al* estudaram a eletrodeposição de revestimentos de Ni-Mo em meio eutético (cloreto de colina e propileno glicol na proporção molar 1:2) sobre cobre, a partir de solução contendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , e avaliaram a resistência à corrosão dos revestimentos. Realizou-se voltametria cíclica para determinar os parâmetros de eletrodeposição, e realizou-se MEV e EDS para avaliar a microestrutura e composição. As voltametrias cíclicas foram realizadas no intervalo de -2,0 a +1,5 V *versus* Ag para cada

componente da solução individualmente, e em seguida para a solução com todos os componentes, e os voltamogramas apresentaram que a adição individual de cada componente influenciou o potencial de redução. Os voltamogramas também apresentaram que a solução individual contendo o cátion metálico de Mo em meio eutético apresentou processo anódico, mas não apresentou processo catódico, enquanto o voltamograma da solução contendo os cátions metálicos de Ni e Mo em meio eutético apresentou processo anódico e catódico, indicando que a redução isolada do cátion metálico de Mo não cria um produto sólido permanente ou uma camada aderente no eletrodo e por isso não apresenta um processo anódico que descreveria a oxidação, logo o cátion metálico de Mo necessita de um metal indutor para sua codeposição também em meio eutético. Os depósitos foram obtidos em diferentes potenciais (-0,5 a -0,9 V *versus* Ag) por cronoamperometria durante uma hora a 323 K. Os revestimentos apresentaram uniformidade e aderência com morfologia nodular, contendo teor de Mo entre 7,5% e 13,1% (NICIEJEWSKA *et al*, 2022).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino à base de Ni-Mo, eletrodepositados por cronoamperometria com controle de carga para uma espessura teórica de 4 $\mu$ m, sobre superfície de cobre em meio de mistura eutética contendo cloreto de colina e etilenoglicol na razão molar 1:2.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento eletroquímico das espécies  $\text{Ni}^{2+}$  e  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  em mistura eutética por meio da técnica de voltametria cíclica, para determinar os parâmetros de eletrodeposição dos revestimentos;
- Caracterizar morfologicamente e quimicamente os revestimentos de Ni e Ni-Mo por meio de MEV e EDS, respectivamente.
- Avaliar e comparar as propriedades eletrocatalíticas dos substratos de cobre comercial e de aço carbono 1020 e dos revestimentos de Ni e de Ni-Mo frente à reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino por meio de voltametria de varredura linear e EIE.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para o preparo da mistura eutética e das soluções utilizadas nos experimentos estão apresentadas na Tabela 2, com suas respectivas purezas e procedências.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para o preparo das soluções

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Cloreto de colina	$C_5H_{14}NOCl$	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	98%
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	99,8%
Cloreto de níquel (II) hexahidratado	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	NEON	97%
Molibdato de sódio dihidratado	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Vetec Química Fina	99,5%
Hidróxido de potássio	KOH	Vetec Química Fina	85%

Fonte: elaborado pelo autor.

#### 3.2 Preparo das soluções

O solvente eutético foi preparado misturando-se os reagentes cloreto de colina e etilenoglicol na proporção molar 1:2 respectivamente, sob aquecimento de 343 K até formação de líquido homogêneo e incolor (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

As soluções eletrolíticas utilizadas para a obtenção dos revestimentos de Ni (Solução 1) foram preparadas dissolvendo-se o sal  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  no solvente eutético recém preparado, para obter a concentração  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Ni^{2+}$ .

As soluções eletrolíticas utilizadas para a obtenção dos revestimentos de Ni-Mo (Solução 2) foram preparadas dissolvendo-se os sais  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  no solvente eutético recém preparado, para obter a concentração  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Ni^{2+}$  e  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  de  $[MoO_4]^{2-}$ .

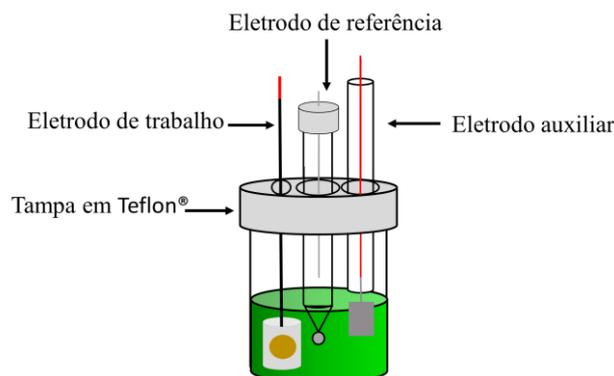
### 3.3 Instrumentação

Os reagentes foram pesados em balança modelo TB-215D (Denver instrument), com precisão de  $\pm 0,01$  mg. A mistura eutética foi aquecida em chapa aquecedora com agitação magnética modelo AM-10 (BIOMIXER). O preparo de soluções realizou-se com o auxílio de banho ultrassônico modelo 03350 (QUIMIS<sup>®</sup>) e agitação da já mencionada chapa aquecedora com agitação magnética. O teor de água na solução eletrolítica foi determinado com titulador Karl-Fisher 899 (*Coulometer* da Metrohm). As medidas de viscosidade dinâmica e massa específica foram realizadas em viscosímetro modelo SVM 3000 (Anton Paar's Stabinger). Os ensaios eletroquímicos foram realizados em potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT128N (Metrohm Chemie) conectado em computador utilizando o programa NOVA versão 2.1.5. Os ensaios eletroquímicos realizados a 343 K foram realizados com o auxílio de banho ultratermostático (CIENLAB). A morfologia dos revestimentos foi determinada por MEV por meio do microscópio FEI-Quanta 450 FEG.

### 3.4 Célula eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e de cronoamperometria foram realizados em célula eletroquímica de vidro com tampa em Teflon<sup>®</sup> com arranjo para três eletrodos, o eletrodo de trabalho de cobre (adquirido em comércio local) fabricado no laboratório com área exposta de  $0,28 \text{ cm}^2$ , o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência Ag/AgCl-DES, como ilustrado na Figura 4. Já nos ensaios eletroquímicos de voltametria de varredura linear e EIE foram utilizados o eletrodo de trabalho com revestimento depositado, o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência Hg/HgO/KOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Figura 3 – Representação esquemática da célula eletroquímica



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.5 Obtenção dos revestimentos

Após avaliação dos sistemas eletroquímicos por voltametria cíclica, determinou-se o potencial aplicado para eletrodeposição e obtenção dos revestimentos por cronoamperometria com controle de carga para espessura teórica de 4µm, observado na Tabela 3. A área exposta do substrato de cobre foi previamente tratada com polimento em lixa d'água de granulometria 100 e 400 mesh, com auxílio de uma politriz, até se obter superfície plana.

Tabela 3 - Condições de obtenção dos revestimentos e sua nomenclatura adotada.

Revestimentos	Solução	Temperatura / K	Potencial / V	Carga / C
Ni(T298)	1	298	-1,3	3,3
Ni(T343)	1	343	-1,0	3,3
NiMo(T298)	2	298	-1,2	3,4
NiMo(T343)	2	343	-0,95	3,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

A carga com a finalidade de eletrodepositar o revestimento com espessura teórica de 4 µm, foi determinada baseado na lei de Faraday, por meio da seguinte equação:

$$e = \frac{q \sum \left( \frac{f_i a_i}{n_i} \right)}{FA \sum (f_i d_i)} \quad (13)$$

em que  $e$  é a espessura teórica (4 µm),  $q$  é a carga elétrica,  $f_i$  é a fração teórica em átomos de cada revestimento (1 de Ni e 0 de Mo no revestimento de Ni, e 0,941 de Ni e 0,0588 de Mo no revestimento de Ni-Mo),  $a_i$  é a massa molar de cada elemento (58,69 g mol<sup>-1</sup> de Ni e 95,95 g mol<sup>-1</sup> de Mo),  $n_i$  é o número de elétrons envolvidos no processo de eletrodeposição de cada elemento (2 elétrons envolvidos na eletrodeposição do Ni<sup>2+</sup> e 6 elétrons envolvidos na eletrodeposição do Mo<sup>6+</sup>),  $F$  é a constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  é a área do eletrodo (0,28 cm<sup>2</sup>), e  $d_i$  é a massa específica de cada elemento (8,90 g cm<sup>-3</sup> de Ni e 10,2 g cm<sup>-3</sup> de Mo).

### 3.6 Teor de água, massa específica e viscosidade dinâmica

As medidas de teor de água na solução eletrolítica ao longo do tempo foram determinadas pelo método Karl-Fischer, com o titulador programado para realizar a análise com

4  $\mu\text{L}$  da amostra. A massa específica, e a viscosidade dinâmica das amostras foram determinadas pelo viscosímetro, injetando-se 5  $\mu\text{L}$  da amostra no equipamento.

### 3.7 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de MEV foram realizadas nas superfícies dos revestimentos obtidos por cronoamperometria nas condições citadas na Tabela 3, sendo estes cuidadosamente lavados com água destilada e secados lateralmente com auxílio de papel fino e absorvente.

### 3.8 Experimentos eletroquímicos

#### 3.8.1 Voltametria cíclica

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados no intervalo de  $-0,4\text{ V}$  até  $-1,4\text{ V}$  *versus* Ag/AgCl/DES com velocidade de varredura de  $25\text{ mV s}^{-1}$ , com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico dos íons, e identificar os valores de potenciais de redução para utilizar na eletrodeposição dos revestimentos.

#### 3.8.2 Voltametria de varredura linear

Experimentos de voltametria de varredura linear foram realizados em solução alcalina de KOH  $1\text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de  $-0,13\text{ V}$  até  $-0,68\text{ V}$  *versus* ERH, com velocidade de varredura de  $1\text{ mV s}^{-1}$ , com o objetivo de avaliar as propriedades eletrocatalíticas dos revestimentos, além do cobre (com área exposta de  $0,28\text{ cm}^2$ ), por ser apenas o substrato, e do aço carbono 1020 (com área exposta de  $0,14\text{ cm}^2$ ), utilizado em eletrolisadores alcalinos (PALHARES, 2016), como comparativos.

#### 3.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Experimentos de EIE foram realizados em solução alcalina de KOH  $1\text{ mol L}^{-1}$ , nos potenciais  $-0,126\text{ V}$ ;  $-0,176\text{ V}$  e  $-0,226\text{ V}$  *versus* ERH, sob perturbação de potencial com frequência entre 40 kHz e 6 mHz e com amplitude de sinal senoidal de 10 mV, com o objetivo de avaliar a resistência à polarização dos revestimentos, juntamente com o substrato de cobre e o substrato de aço.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Teor de água, massa específica e viscosidade dinâmica

A presença de água no solvente eutético afeta suas propriedades físico-químicas, como diminuição da massa específica, viscosidade dinâmica, tensão superficial e aumento da condutividade elétrica, influenciando na morfologia e na composição química dos revestimentos eletrodepositados (LUKACZYNSKA *et al*, 2019). Portanto, o teor de água na solução 2 foi determinado ao longo do tempo após o seu preparo, conforme consta na Tabela 4. Os valores obtidos foram considerados dentro do limite aceitável de 50 ppm, e, portanto, os ensaios eletroquímicos foram realizados com o preparo imediato do solvente e da solução eletrolítica, a fim de evitar instabilidade da solução por absorção de água.

Tabela 4 - Teor de água na solução 2 após o preparo

Tempo após o preparo da solução / h	Teor de água na solução 2 / ppm
0	56,96
72	53,96
408	55,93

Fonte: Elaborado pelo autor.

Visto que propriedades como massa específica e viscosidade dinâmica influenciam na formação do eletrodepósito, estas foram mensuradas em diferentes temperaturas, como apresenta a Tabela 5. Em relação aos valores de massa específica, as soluções eletrolíticas apresentam valores próximos, devido à alta proporção molar do sal de Ni em relação ao sal de Mo. Com o aumento da temperatura, observou-se a diminuição da massa específica, já que ocorre expansão térmica do volume da solução (PROTSENKO *et al*, 2015).

Em relação aos valores de viscosidade dinâmica, as soluções eletrolíticas apresentaram valores maiores em relação a mistura eutética, devido às maiores interações intermoleculares que são formadas entre o solvente e os íons, aumentando a resistência do fluido ao escoamento. Com o aumento da temperatura, ocorreu a diminuição da viscosidade dinâmica, devido ao enfraquecimento das forças intermoleculares em função de menor resistência ao transporte de massa, contribuindo para a eletrodeposição dos íons metálicos (ABBOTT *et al*, 2015; BRITO, 2016).

Tabela 5 – Propriedades físicas do solvente eutético, da solução 1 e da solução 2

<b>Solução</b>	<b>Temperatura K</b>	<b>Massa específica g cm<sup>-3</sup></b>	<b>Viscosidade dinâmica mPa s<sup>-1</sup></b>
DES	298,15	1,1157	42,857
	308,15	1,1099	28,895
	323,15	1,1014	17,569
	343,15	1,0903	10,127
	363,15	1,0792	6,4059
1	298,15	1,1527	64,204
	308,15	1,1466	40,787
	323,15	1,1379	23,080
	343,15	1,1264	12,226
	363,15	1,1143	7,1581
2	298,15	1,1577	66,350
	308,15	1,1507	42,295
	323,15	1,1421	23,759
	343,15	1,1303	12,677
	363,15	1,1179	7,3888

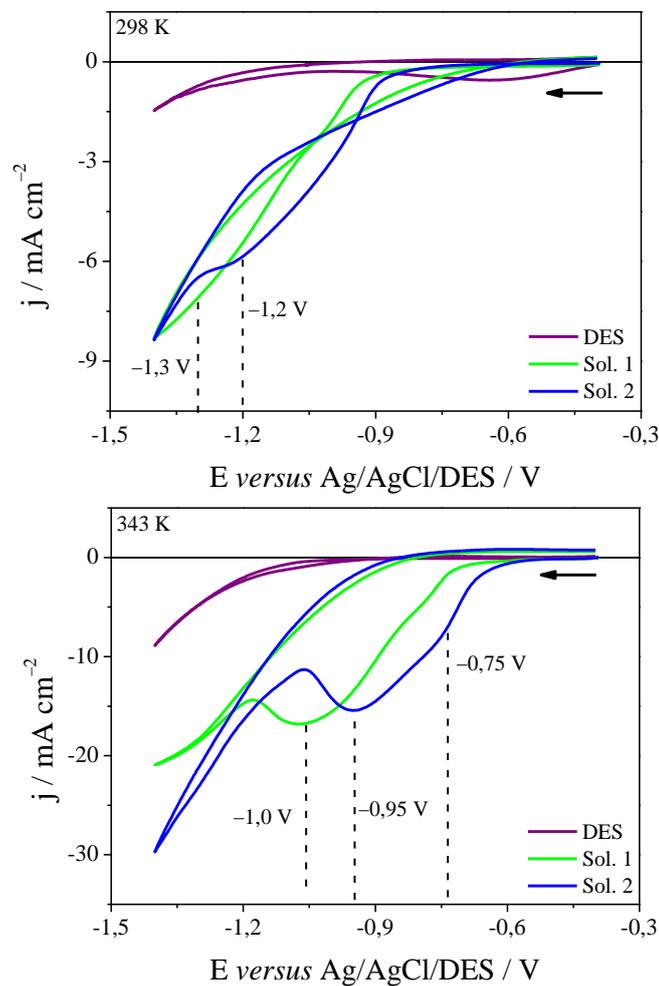
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2 Investigação eletroquímica dos cátions metálicos

A fim de se conhecer o comportamento eletroquímico das espécies envolvidas nas soluções eletrolíticas, realizou-se experimentos de voltametria cíclica na mistura eutética, na solução 1 e na solução 2, nas temperaturas de 298 K e 343 K, com velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de -0,4 V e -1,4 V, conforme ilustra a Figura 4. Os voltamogramas indicam que a superfície eletródica do substrato de cobre imersa na mistura eutética não tem um comportamento eletroquímico que possa interferir na análise dos perfis voltamétricos para os cátions metálicos. Em relação ao perfil voltamétrico obtido a partir da superfície eletródica imersa na solução 1, é possível observar processos catódicos que ocorrem em -1,3 V, a 298 K, e em -1,0 V, a 343 K, provavelmente associados a redução do cátion metálico de Ni. Já em relação ao perfil voltamétrico obtido a partir da superfície eletródica imersa na solução 2, pode ser observado um processo catódico em -1,2 V, a 298 K, e processos catódicos pouco definidos

a 343 K, na faixa entre  $-0,75$  V e  $-0,95$  V, indicando a redução dos cátions metálicos de Ni e de Mo, semelhante ao relatado por Niciejewska *et al*, que observou que estes processos em meio eutético eram bastante próximos, favorecendo a redução do revestimento metálico binário (NICIEJEWSKA *et al*, 2022). Diante dos processos catódicos observados, foram selecionados os potenciais aplicados para a obtenção dos revestimentos, listados na Tabela 3.

Figura 4 - Voltamogramas cíclicos da superfície eletródica de cobre imersa na mistura eutética (DES), na solução 1 e na solução 2, a 298 K e a 343 K, apresentando os processos de redução dos cátions metálicos



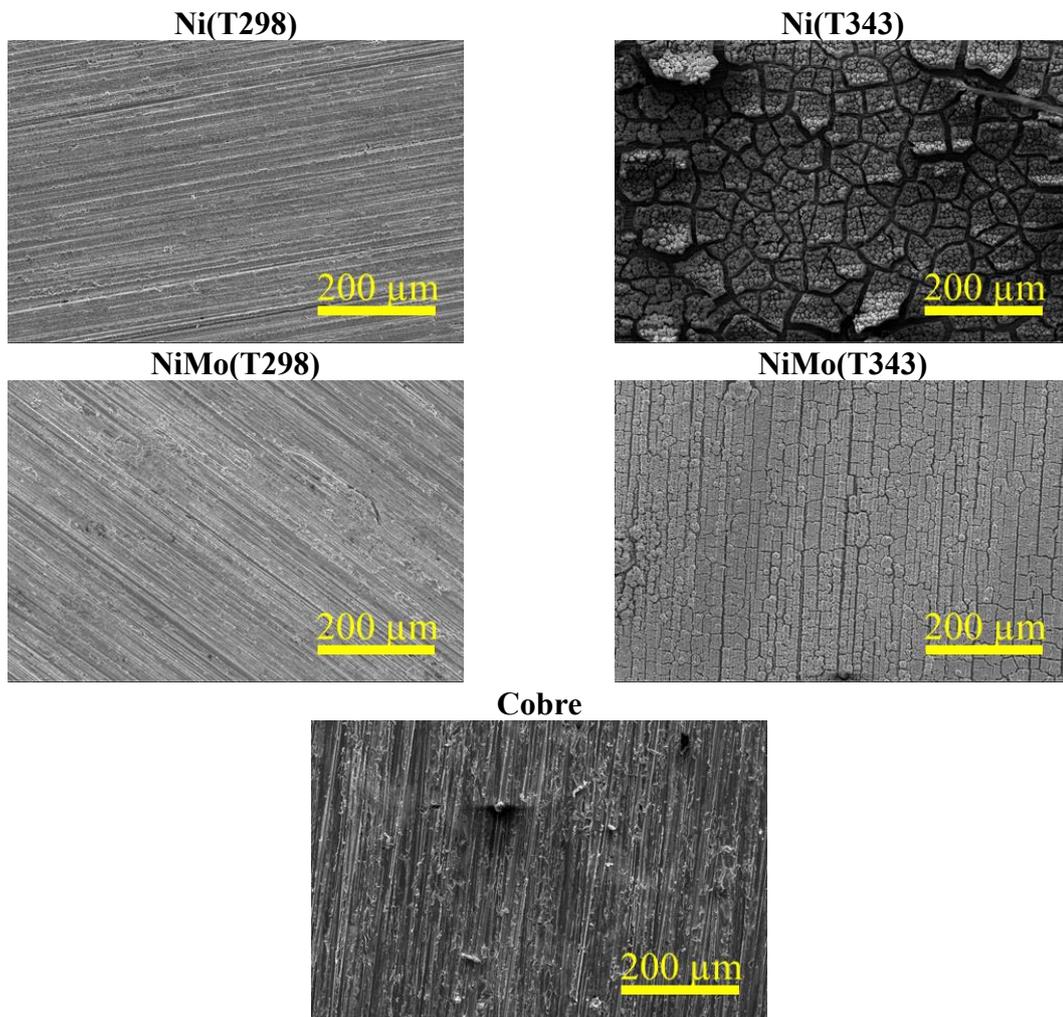
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao efeito da temperatura nos perfis voltamétricos, pode ser observado que maiores temperaturas deslocaram os processos eletroquímicos para potenciais menos negativos, além de provocar o aumento da densidade de corrente, devido à diminuição da energia necessária envolvida, e os processos eletroquímicos ocorrerem com maior velocidade, respectivamente (BEHM; JUSYS, 2006).

### 4.3 Microestrutura dos revestimentos

A morfologia dos revestimentos eletrodepositados por cronoamperometria nas condições listadas na Tabela 3, foram analisadas por MEV, juntamente com a superfície de cobre pré-tratada com lixamento.

Figura 5 - Micrografias de MEV com ampliação de 500x dos revestimentos Ni(T298), Ni(T343), NiMo(T298), NiMo(T343) e a superfície de cobre pré tratada

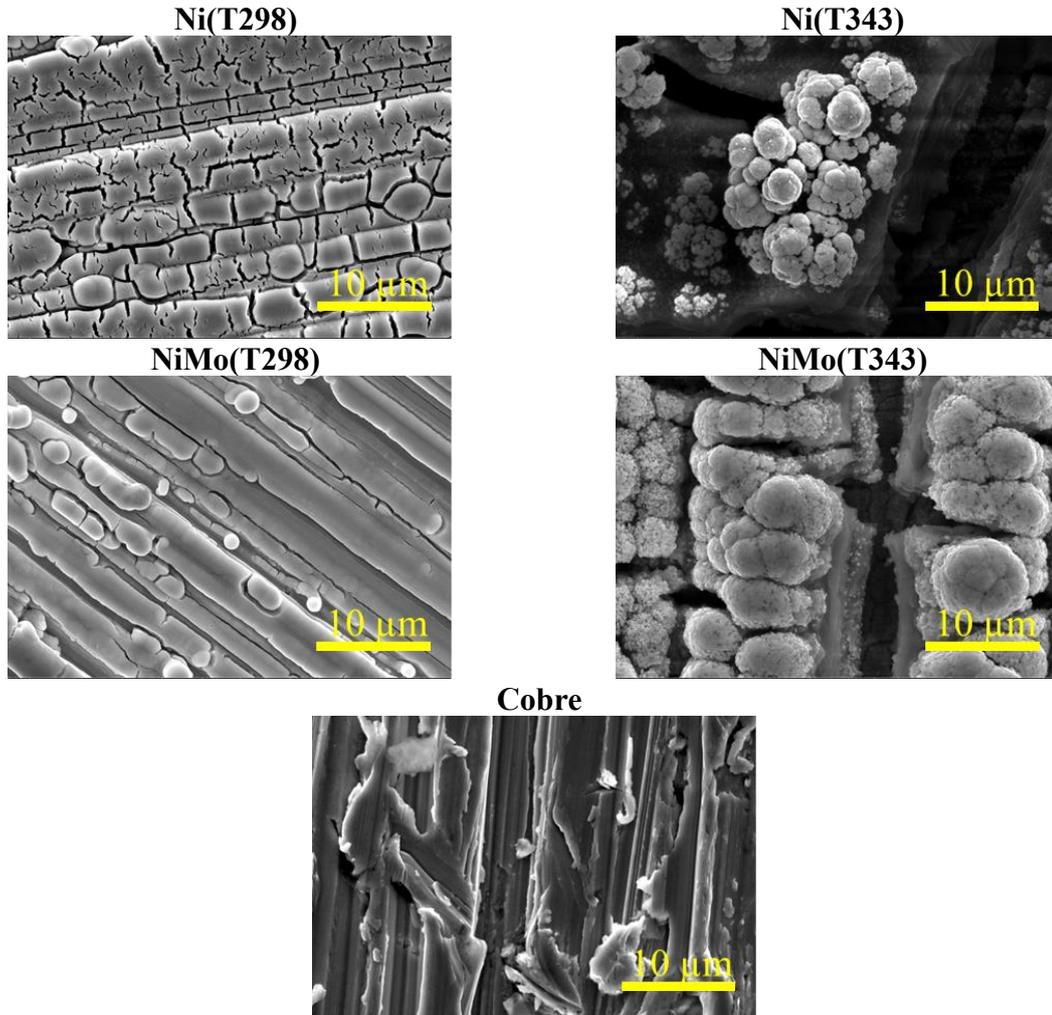


Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 5, com ampliação de 500x, é observado que os revestimentos obtidos a 298 K possuem as ranhuras bem definidas oriundas do polimento na superfície de cobre, indicando eletrodepósitos bastante superficiais. Já nos revestimentos obtidos a 343 K, não é tão explícito as características das mesmas ranhuras provenientes do polimento, possuindo maior espessura e a presença de trincas por toda sua superfície, sendo a temperatura determinante em suas morfologias. Também é observado que no revestimento NiMo(T343) houve a formação

regular de nódulos por toda sua superfície, enquanto no revestimento Ni(T343) houve a formação de nódulos apenas em alguns aglomerados específicos.

Figura 6 - Micrografias de MEV com ampliação de 10000x dos revestimentos Ni(T298), Ni(T343), NiMo(T298), NiMo(T343) e a superfície de cobre pré tratada



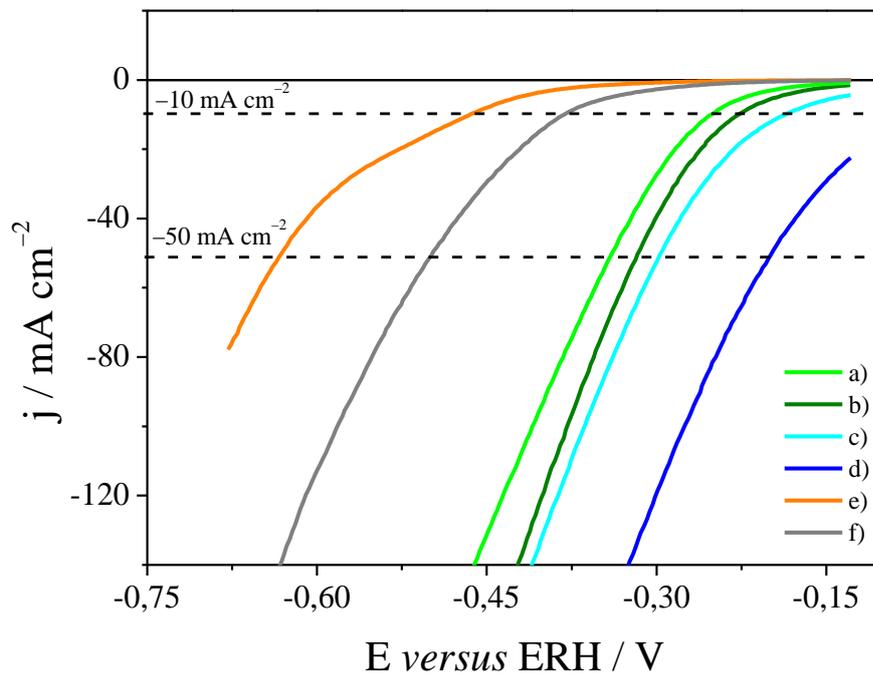
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 6, com ampliação de 10000x, pode ser observada a semelhança dos revestimentos obtidos a 298 K com a superfície de cobre. Além de haver ramificações de trincas no revestimento Ni(T298), enquanto no revestimento NiMo(T298) houve a formação de nódulos. Já para os revestimentos obtidos a 343 K, confirma-se a formação homogênea de nódulos no revestimento NiMo(T343), enquanto a formação de nódulos com diferentes tamanhos ocorreu em regiões específicas no revestimento Ni(T343); além de ser perceptível uma camada inferior presente nos vales gerados pelas trincas em ambos. A morfologia granular está de acordo com os revestimentos de Ni-Mo relatados por Golgovici *et al* e Niciejewska *et al* (GOLGOVICI *et al*, 2018; NICIEJEWSKA *et al*, 2022).

#### 4.4 Voltametria de varredura linear

A eficiência dos revestimentos, juntamente com o substrato de cobre e o substrato de aço, como eletrocatalisadores foi avaliada por meio de experimentos de voltametria de varredura linear em solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados estão presentes na Figura 7.

Figura 7 - Voltamogramas de varredura linear dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>



Fonte: Elaborado pelo autor.

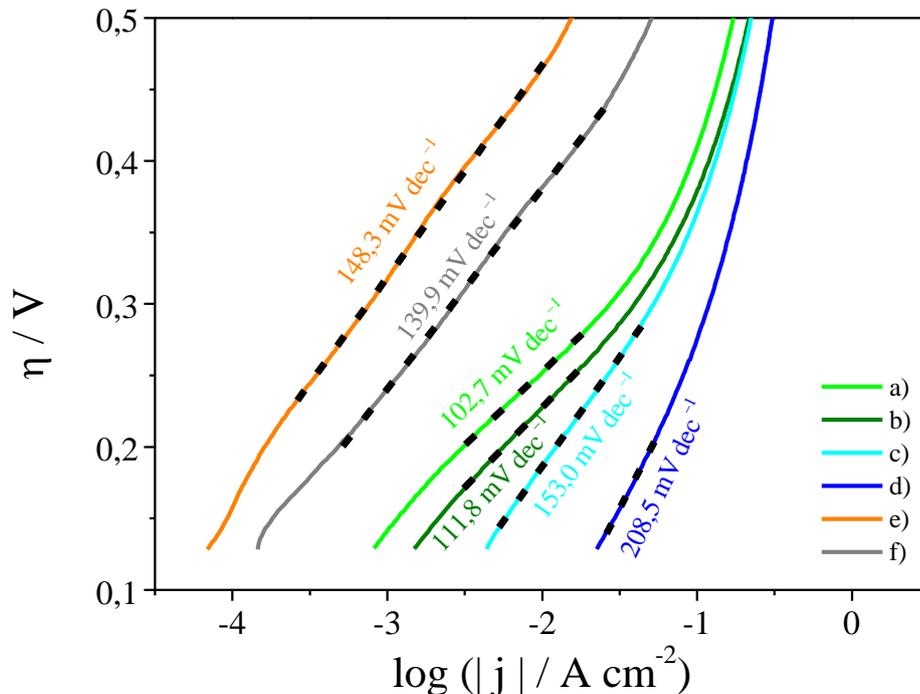
O comportamento presente na Figura 7 está associado à reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino, que, em potenciais cada vez mais negativos, a reação eletródica tem início com maior velocidade, impactando no aumento da densidade de corrente. Assim, o potencial necessário para atingir determinados valores de densidade de corrente pode ser utilizado como parâmetro para eletrocatalisadores. A densidade de corrente mais comumente utilizada como comparativo pela literatura é  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (ZHU *et al*, 2020), mas esse valor não abrange o comportamento eletrocatalítico do revestimento NiMo(T343) nas condições estabelecidas do experimento. Então, adotou-se o valor de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  como comparativo entre os eletrocatalisadores.

Segundo a Figura 7, o substrato de cobre e o substrato de aço apresentaram as menores eficiências eletrocatalíticas, visto que para atingirem a densidade de corrente com

valor de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , foram necessários os potenciais de  $-0,63 \text{ V}$  e  $-0,50 \text{ V}$ , respectivamente. Já os revestimentos de Ni(T298), Ni(T343) e NiMo(T298) necessitaram de  $-0,34 \text{ V}$ ;  $-0,32 \text{ V}$  e  $-0,30 \text{ V}$ , respectivamente, para atingirem a mesma densidade de corrente. E, por fim, o NiMo(T343) apresentou a maior eficiência eletrocatalítica dentre os materiais avaliados no experimento, sendo necessário o potencial de  $-0,20 \text{ V}$  para atingir a densidade de corrente comparativa de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A partir do ajuste linear dos voltamogramas, pela Equação 12, foram construídos os diagramas de Tafel, como apresenta a Figura 8.

Figura 8 - Retas de Tafel dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor

A inclinação de Tafel para os eletrodepósitos, juntamente com o substrato de aço e o substrato de cobre, estão mais próximos de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ , do que de  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  e  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ , indicando que a etapa determinante do mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio nestes materiais seja a etapa de Volmer.

Na Tabela 6 estão listados os parâmetros dos eletrocatalisadores analisados, como a inclinação de Tafel (b), densidade de corrente de troca ( $j_0$ ), e o sobrepotencial para atingir as densidades de corrente  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_1$ ),  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{10}$ ), e  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{50}$ ).

Tabela 6 – Parâmetros eletrocatalíticos dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>b</b> <b>mV dec<sup>-1</sup></b>	<b>j<sub>0</sub></b> <b>μA cm<sup>-2</sup></b>	<b>η<sub>1</sub></b> <b>mV</b>	<b>η<sub>10</sub></b> <b>mV</b>	<b>η<sub>50</sub></b> <b>mV</b>
Ni(T298)	102,7	34,70	143,5	253,4	341,3
Ni(T343)	111,8	92,09	-	229,0	316,8
NiMo(T298)	153,0	605,8	-	186,8	297,3
NiMo(T343)	208,5	5594	-	-	198,7
Cobre	148,3	7,084	318,7	465,5	631,1
Aço	139,9	19,00	240,2	381,5	499,0

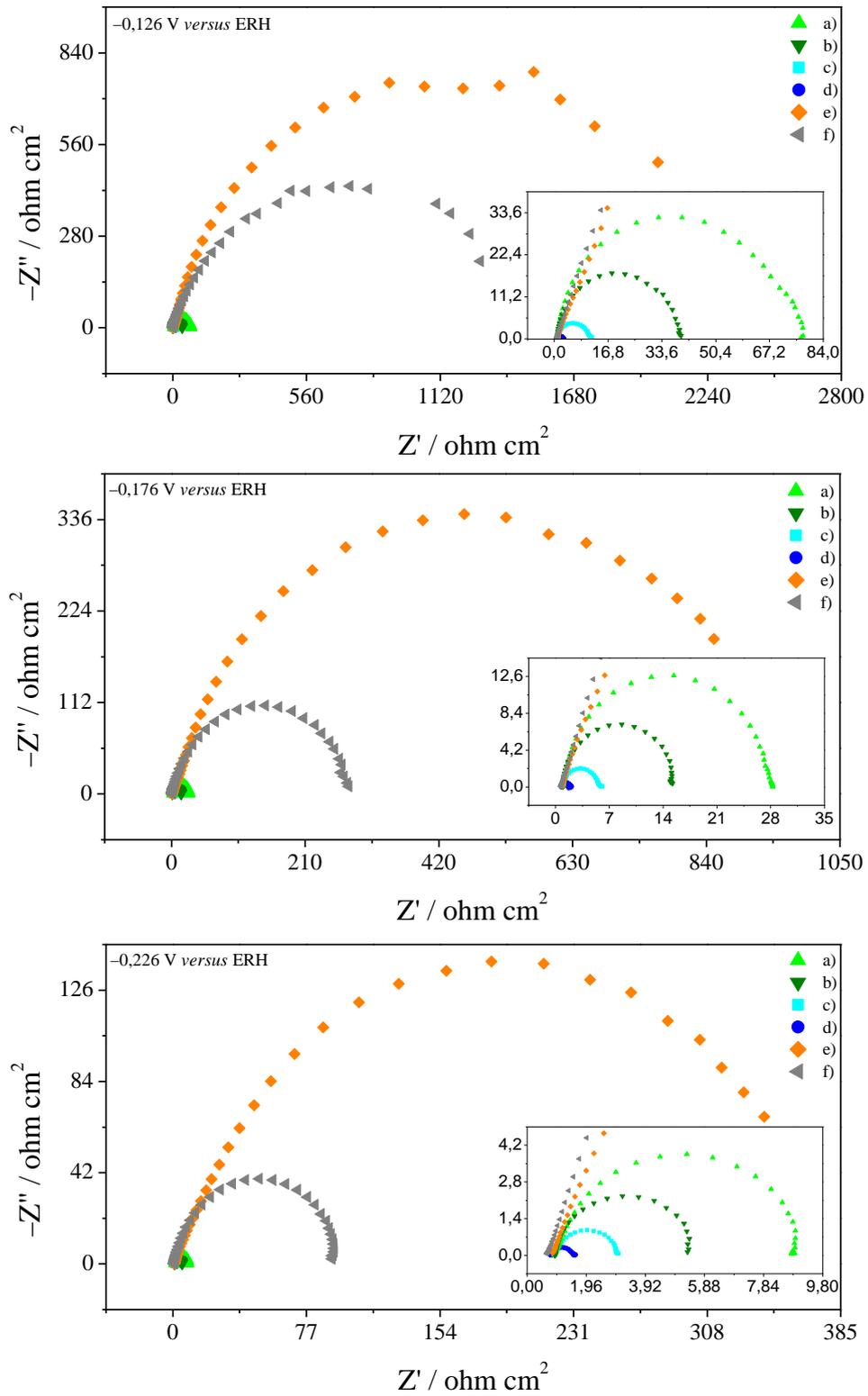
Fonte: Elaborado pelo autor

Segundo Golgovici *et al*, substrato de platina possui  $\eta_{10}$  com valor de 263 mV, e  $j_0$  com valor de 191  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Assim, os revestimentos apresentaram eficiência eletrocatalítica próxima à de um metal nobre. Em relação ao revestimento de Ni-Mo obtido em líquido iônico baseado em cloreto de colina por Golgovici *et al*, observou-se  $\eta_{10}$  com valor de 735 mV, e  $j_0$  com valor de 152  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ; portanto, os revestimentos apresentaram eficiência eletrocatalítica superior, sem adição de agentes complexantes como ácido cítrico (GOLGOVICI *et al*, 2018). Por fim, o revestimento de Ni-Mo-Cu obtido em meio eutético por Lu *et al* apresentou  $\eta_{10}$  com valor de 93 mV, e  $j_0$  com valor de 1300  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , superando a eficiência eletrocatalítica dos revestimentos e da platina.

#### 4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Ensaio de EIE foram realizados em uma série de potenciais, sendo selecionado para estudo os potenciais próximos dos valores de sobrepotencial a 10 mA cm<sup>-2</sup> encontrado para os revestimentos, como -0,126 V; -0,176 V e -0,226 V *versus* ERH. A Figura 9 apresenta os diagramas de Nyquist para os revestimentos, juntamente com o substrato de cobre e o substrato de aço, em solução de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Nota-se que o diâmetro dos arcos está associado em ordem crescente ao NiMo(T343), NiMo(T298), Ni(T343), Ni(T298), substrato de aço e substrato de cobre, para todos os potenciais. A diminuição do diâmetro do arco evidencia a diminuição da resistência à polarização ( $R_p$ ), impactando em maior taxa de desprendimento de hidrogênio (LU *et al*, 2019).

Figura 9 - Diagramas de Nyquist dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> com diferentes potenciais, e inserção de ampliação do diagrama



Fonte: Elaborado pelo autor

Com o tratamento eletroquímico de ajuste do arco, oferecido pelo software Nova 2.1.5, foram listados os valores de  $R_p$  na Tabela 7.

Tabela 7 - Resistência à polarização dos revestimentos Ni(T298) (a), Ni(T343) (b), NiMo(T298) (c), NiMo(T343) (d), substrato de cobre (e) e o substrato de aço (f) em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> em diferentes potenciais

Eletrocatalisadores	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$		
	-0,126 / V	-0,176 / V	-0,226 / V
Ni(T298)	76	27	8,1
Ni(T343)	39	14	4,5
NiMo(T298)	10	4,8	2,1
NiMo(T343)	2,1	1,2	0,72
Cobre	2300	970	380
Aço	1500	280	94

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os eletrocatalisadores apresentados, os revestimentos NiMo(T343) e NiMo(T298) possuem os menores valores de  $R_p$ , semelhante aos valores encontrados para os revestimentos de Ni-Mo-Cu estudados por Lu *et al.*, 12,85  $\Omega \text{ cm}^2$  com sobrepotencial 0 mV, e 6,69  $\Omega \text{ cm}^2$  com sobrepotencial 50 mV.

## 5 CONCLUSÕES

A investigação eletroquímica sugeriu que os processos de redução para os cátions metálicos de Ni e de Mo ocorreram em potenciais bastante próximos no meio eutético, na faixa entre  $-0,95\text{ V}$  e  $-0,75\text{ V}$  a  $343\text{ K}$  (não sendo tão evidente a  $298\text{ K}$ ), favorecendo a eletrodeposição do revestimento metálico binário. Os potenciais escolhidos para obtenção dos revestimentos de Ni-Mo foram  $-1,2\text{ V}$ , a  $298\text{ K}$ , e  $-0,95\text{ V}$  a  $343\text{ K}$ , enquanto que para obtenção dos revestimentos de Ni, foram escolhidos os potenciais  $-1,3\text{ V}$ , a  $298\text{ K}$ , e  $-1,0\text{ V}$ , a  $343\text{ K}$ .

As micrografias obtidas por MEV dos revestimentos de Ni-Mo eletrodepositados a  $343\text{ K}$  apresentaram morfologia granular e homogênea, caracterizada pela presença de trincas. A temperatura mostrou grande influência na formação dos eletrodepósitos, visto que a  $298\text{ K}$  os revestimentos apresentavam-se superficiais, enquanto a  $343\text{ K}$  os revestimentos apresentavam-se com mais de uma camada formada. A presença do sal precursor de molibdênio influenciou a formação mais homogênea de nódulos, enquanto nos revestimentos de Ni se apresentaram como aglomerados. Como complemento da caracterização dos revestimentos, torna-se necessário análises de EDS para determinação química quantitativa dos metais presentes.

Por meio dos experimentos de voltametria de varredura linear, os revestimentos de Ni-Mo e Ni apresentaram inclinação de Tafel com valores entre  $102,7$  e  $208,5\text{ mV dec}^{-1}$ , sugerindo que possuem a etapa de Volmer como etapa determinante na reação de desprendimento de hidrogênio. Além disso, os revestimentos de Ni-Mo apresentaram sobrepotenciais de  $198,7$  e  $297,3\text{ mV}$  para atingir a densidade de corrente de  $50\text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto os revestimentos de Ni apresentaram sobrepotenciais de  $316,8\text{ mV}$  e  $341,3\text{ mV}$  para atingir a mesma densidade de corrente já citada, frente ao substrato de cobre e ao substrato de aço, com sobrepotenciais de  $631,1\text{ mV}$  e  $499,0\text{ mV}$  respectivamente. Sendo assim, a temperatura foi determinante na eletrodeposição de revestimentos com menores sobrepotenciais. Por fim, os experimentos de EIE indicaram que os revestimentos de Ni-Mo apresentaram menores valores de resistência à polarização no potencial de  $-0,126\text{ V versus ERH}$ , como  $2,1\text{ }\Omega\text{ cm}^2$  e  $10\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ , comparados com os valores de resistência à polarização dos revestimentos de Ni,  $39\text{ }\Omega\text{ cm}^2$  e  $76\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ . Diante do exposto, os revestimentos de Ni-Mo obtidos em meio eutético sobre superfície de cobre apresentam-se como ideais para diminuir os custos energéticos da produção do hidrogênio verde.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P.; BALLANTYNE, A.; HARRIS, R. C.; JUMA, J. A.; RYDER, K. S.; FORREST, G. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 718-726, 2015.
- BAYKARA, S. Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10605-10614, 2018.
- BEHM, R. J.; JUSYS, Z. The potencial of model studies for the understanding of catalyst poisoning and temperature effects in polymer electrolyte fuel cell reactions. **Journal of Power Sources**, v. 154, p.327-342, 2006.
- BODULLA, R.; ASIRI, A. M. **Methods for Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications**. Springer Nature, 2020.
- BRITO, D. C. **A dependência entre coeficiente de difusão, temperatura e viscosidade do meio investigada através de medidas eletroquímicas**. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2016.
- CASCIANO, P. N. S. **Estudo de propriedades químicas e físicas de revestimentos de Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Ce, Brasil, 2014.
- ENDRES, F.; ZEIN, S.; ABEDIN, E. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 8, p. 2101-2116, Mar. 2006.
- GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. 1st ed. New York, NY: Springer; 2011.
- GOLGOVICI, F.; PUMNEA, A.; PETICA, A.; MANEA, A. C.; BRINCOVEANU, O.; ENACHESCU, M.; ANICAL, L. Ni–Mo alloy nanostructures as cathodic materials for hydrogen evolution reaction during seawater electrolysis. **Chemical Papers**, Springer Science and Business Media LLC, [S.L.], v. 72, n. 8, p. 1889-1903, 2018.
- GONZALES, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 262-266, 2000.
- 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.
- JAYABAL, S.; SARANYA, G.; WU J.; LIU Y.; GENG D.; MENG D. Understanding the high-electrocatalytic performance of two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets and their composite materials. **J Mater Chem**, v. 47, n. 5, p. 24540-24563, 2017.
- LAMEIRAS, F. L. **O hidrogênio como vetor de energia**. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Guerra, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2019.

LI, A.; SUN, Y.; YAO, T; HAN H. Earth-abundant transition-metal-based electrocatalysts for water electrolysis to produce renewable hydrogen. **Chem A Eur**, v. 69, n, 24, p. 18334-18355, 2018.

LI, F.; BASHIR S.; LIU, J. L. **Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Fuel Cells**. Springer Berlin Heidelberg, 2017.

LU, Y.; GENG, S.; WANG, S.; RAO, S.; HUANG, Y.; ZOU, X.; ZHANG, Y.; XU, Q.; LU, X. Electrodeposition of Ni-Mo-Cu coatings from roasted nickel matte in deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Elsevier BV [S.L.], v. 44, n. 12, p. 5704-5716, 2019.

LUKACZYNSKA, M.; CHERIGUI, A. M.; CEGLIA, A.; BERGH, K. V. D.; STRYCKER, J. D.; TERRY, H.; USTARROZ, J. Influence of Water Content and Applied Potential on the Electrodeposition of Ni Coatings from Deep Eutectic Solvents. **Electrochimica Acta**, v. 319, p. 690–704, 2019.

NICIEJEWSKA, A.; AJMAL, A.; PAWLYTA, M.; MARCZEWSKI M.; WINIARSKI J. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings from choline chloride and propylene glycol deep eutectic solvent plating bath. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 327-345, 2022.

OJO, A. A.; DHARMADASA, I. M. Electroplating of Semiconductor Materials for Applications in Large Area Electronics: A Review. **Coatings**, Basel, v. 8, p. 262, 2018.

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**, Washington, v. 2, n. 5, p. 1063-1071, 2014.

PALHARES, D. D. F. **Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, Brasil, 2016.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.

PROTSENKO, V. S.; KITYK, A. A.; SHAIĐEROV, D. A.; DANILOV, F. I. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier BV [S.L.], v. 212, n. 3, p. 716-722, 2015.

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.

SANTOS, V.; OHARA, A. **Desafios e Oportunidades para o Brasil com o Hidrogênio Verde**: Heinrich Böll Stiftung. Rio de Janeiro, RJ – Brasil, 2020.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. **Chemical Reviews**, Easton, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.

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.

UNITED STATES. DEPARTMENT OF ENERGY. Energy Technology Training Center. **Hydrogen fuel cell engines and related technologies: module 1: hydrogen properties**. Palm Desert: College of the Desert, Dec. 2001. Plano de aula. p. 47, color.

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.

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.

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, 2020.