

NANOMATERIAIS BIFUNCIONAIS BASEADOS EM HIDROXIDOS DUPLOS LAMELARES TRIMETÁLICOS DE NiV_{0,05}Ce ATUANDO EM ARMAZENAMENTO E CONVERSÃO DE ENERGIA

Irlan S. Lima¹

Josué M. Gonçalves¹, Abner de Siervo²

Lúcio Angnes^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo

²Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas

irlan.santos@usp.br; luangnes@iq.usp.br (LA)

Objetivos

O objetivo do projeto desenvolvido foi a síntese de nanomateriais eletroativos de alta performance baseados em hidróxido de níquel, preparados pelo método sol-gel, aplicando a estratégia de incorporação de cátions metálicos para avaliar os efeitos sinérgicos e seus potenciais como eletrodos em dispositivos de armazenamento e geração de energia.

Métodos e Procedimentos

A síntese das nanopartículas foi realizada segundo uma adaptação do método Tower[1]. O acetato de níquel, acetato de cério e o cloreto de vanádio foram solubilizados em 25 ml de glicerina em 50 °C com diferentes proporções, mas sempre totalizando 4,82 mmols. Foi adicionado sob constante agitação 9,64 mmols de KOH solubilizado em 18 ml de álcool n-butílico, em temperatura ambiente. Utilizou-se eletrodos de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com íons fluoreto, denominado FTO, como plataforma para fixação dos sóis preparados. Os filmes contendo as nanopartículas foram obtidos por spin – coating e submetidos a uma rotação de 3000 rpm, após esses procedimentos os eletrodos foram mantidos sob vácuo a uma temperatura de 80 °C durante 2 horas e 30 minutos. Para a caracterização física foi aplicada a difratometria de raios-X e a

microscopia eletrônica de varredura (TEM), além da Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos de FTO modificados foi aplicado a Voltametria Cíclica (CV), Voltametria de varredura linear (LSV), Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e carga-descarga galvanostática (GCD).

Resultados

O difratograma obtido confirma a formação do Ni_{0,95}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH, caracterizado pela reflexão do plano 003 ($2\theta = 10,5^\circ$). As imagens obtidas por HRTEM exibem a presença de NPs na faixa de 2-3 nm. A atividade eletrocatalítica do Ni_{0,95}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH foi mostrada por VC e EIS, o diagrama de Nyquist após 100 ciclos redox revelou dois semicírculos. O primeiro é o processo em alta frequência correspondente à conversão Ni²⁺/Ni³⁺, enquanto o segundo processo em menor frequência é conectado à Reação de Evolução de Oxigênio (OER). Como evidência do bom desempenho, a impedância do segundo processo diminuiu, indicando aumento da atividade eletrocatalítica ao longo dos ciclos voltamétricos. O eletrodo modificado com as NPs trimetálicas exibiu excelente comportamento atuando como eletrodo positivo do tipo bateria, com a retenção de carga de 55% a 100 A g⁻¹ e a carga específica máxima de 740 C g⁻¹ a 10 A g⁻¹. Enquanto que para a

nanopartícula pura a carga específica máxima foi de 712 C g⁻¹ a 5 A g⁻¹, restando apenas 55,4 % da capacidade específica em 100 A g⁻¹. Para confirmar a performance eletrocatalítica das nanopartículas preparadas, foram realizados experimentos de LSV. A inclinação de Tafel derivada da LSV e calculada pelo gráfico do potencial versus log (J) foi obtida para o α -Ni(OH)₂ e o hidróxido trimetálico. O Ni_{0,95}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH exibiu uma inclinação de Tafel de 45 mV dec⁻¹, enquanto o α -Ni(OH)₂ foi de 46 mV dec⁻¹, indicando a boa performance dos eletrocatalisadores para a evolução de oxigênio (OER). A cinética de reação do Ni_{0,95}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH exibiu a melhor performance dentre os eletrocatalisadores medidos, o que pode significar uma transferência de carga amplificada devido a inserção dos metais.

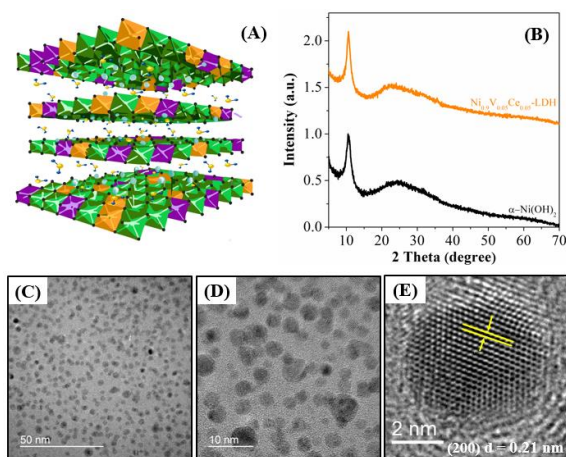


Figura 1: (A) Esquema representando a vista lateral do hidróxido trimetálico (B) Difractogramas do α -Ni(OH)₂ e Ni_{0,9}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH. Imagens TEM (C-D) e HRTEM (E) Para as nanopartículas de trimetálicas de Ni_{0,80}V_{0,10}Ce_{0,10}-LDHs depositado em folhas de óxido de grafeno.

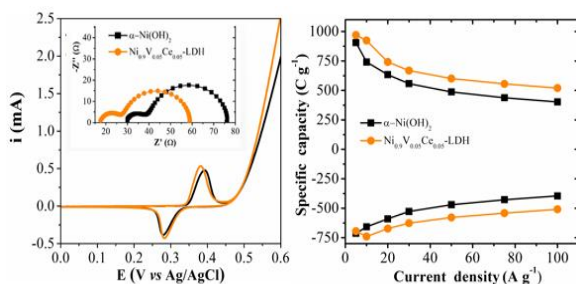


Figura 2: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados após 100 ciclos redox, em KOH 1.0 mol L⁻¹ e velocidade de varredura = 50 mV s⁻¹ e os diagramas de Nyquist do α -Ni(OH)₂ e Ni_{0,9}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH. (B) Capacidade de carga específica em função da densidade de corrente (5, 10, 20, 30, 50, 75 e 100 A g⁻¹) em KOH 1.0 mol L⁻¹ do hidróxido puro e trimetálico.

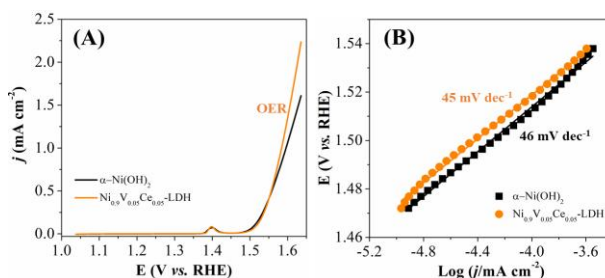


Figura 3: (A) Curvas LSV em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ após de 100 de VC, em solução de KOH 1M. (B) Gráfico de Tafel para o α -Ni(OH)₂ e Ni_{0,9}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH.

Conclusões

A estabilização do α -Ni(OH)₂ através da incorporação de íons Ce³⁺ e V^{+3/+4/+5}, gerando hidróxidos trimetálicos (NiV-Ce-LDH) melhorou significativamente as propriedades eletroquímicas do nanomaterial. De fato, o Ni_{0,9}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH, exibiu a maior capacidade de carga em 10 A g⁻¹, com cerca de 712 C g⁻¹ e apresentou excelente retenção de carga na faixa de 5 a 100 A g⁻¹ de 55%. Além disso, a boa atividade eletrocatalítica dos materiais foi confirmada pela inclinação de Tafel de 45 mV dec⁻¹ para o Ni_{0,9}V_{0,05}Ce_{0,05}-LDH, exibindo uma performance excelente. Os hidróxidos trimetálicos obtidos apresentam uma excelente perspectiva referente a aplicação de dispositivos de geração e armazenamento de energia.

Referências Bibliográficas

1. O. F. J. Tower. *Phys. Chem.* **1924**, **28**, 176-178.
2. J. M. Gonçalves, M. I. da Silva, H. E. Toma, L. Angnes, P. R. Martins, K. Araki. *Journal of Materials Chemistry A*, **2020**.
3. J. M. Gonçalves, T. A. Matias, K. C. F. Toledo and K. Araki, *Water Oxidation Catalysts*, **2019**, **74**, 63.