

NANOMATERIAIS BIFUNCIONAIS BASEADOS EM HIDROXÍDOS DUPLOS LAMELARES TRIMETÁLICOS DE NiVCe 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 $\text{Ni}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{Ce}_{0,05}\text{-LDH}$, caracterizado pela reflexão do plano 003 ($\theta = 10,5^\circ$). As imagens obtidas por HRTEM exibem a presença de NPs na faixa de 2-3 nm. A atividade eletrocatalítica do $\text{Ni}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{Ce}_{0,05}\text{-LDH}$ 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 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, 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

n nanopartícula pura a carga específica máxima foi de 712 C g^{-1} a 5 A g^{-1} , retendo 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 do gráfico do potencial versus log (J) foi obtida para o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e o hidróxido trimetálico. O $\text{Ni}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$ exibiu uma inclinação de tafel de 45 mV dec^{-1} , enquanto o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ foi de 46 mV dec^{-1} , indicando a boa performance dos eletrocatalisadores para a evolução de oxigênio (OER). A cinética de reação do $\text{Ni}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$ exibiu a melhor performance dentre os eletrocatalisadores medidos, o que pode significar uma transferência de carga amplificada devido à inserção dos metais.

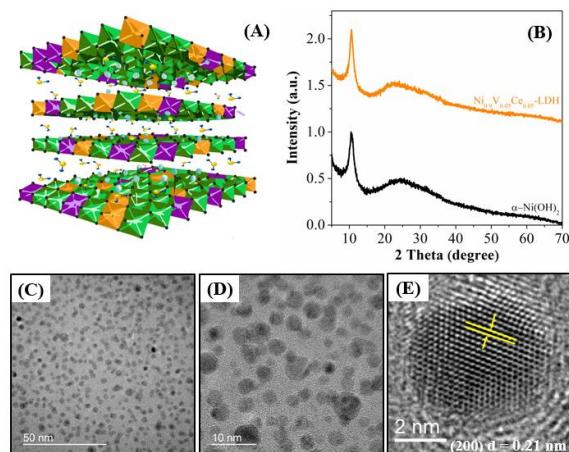


Figura 1: (A) Esquema representando a vista lateral do hidróxido trimetálico (B) Difratogramas do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$. Imagens TEM (C-D) e HRTEM (E) Para as nanopartículas de trimetálicas de $\text{Ni}_{0.80}\text{V}_{0.10}\text{Ce}_{0.10}\text{-LDHs}$ depositado em folhas de óxido de grafeno.

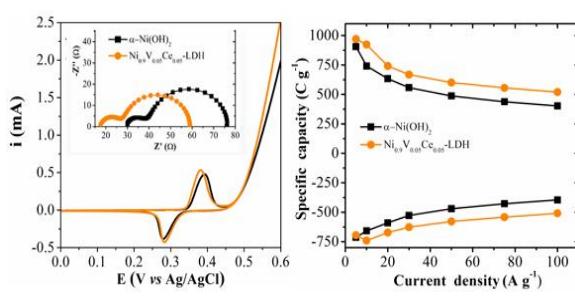


Figura 2: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO modificados após 100 ciclos redox, em KOH 1.0 mol L⁻¹ e velocidade de varredura = 50 mV s⁻¹ e os diagramas de Nyquist do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$. (B) Capacidade de carga específica em 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.

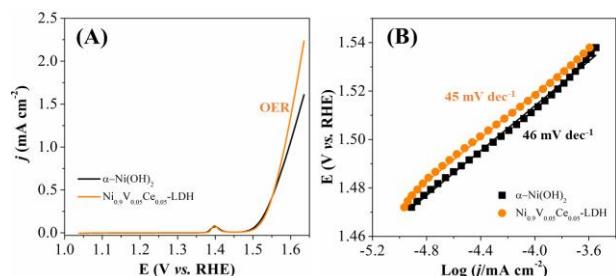


Figura 3. (A) Curvas LSV em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ após de 100 de VC, em solução de KOH 1M. (B) Gráfico de Tafel para o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$.

Conclusões

A estabilização do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ através da incorporação de íons Ce^{+3} e $\text{V}^{+3/4/+5}$, gerando hidróxidos trimetálicos (NiVCe-LDH) melhorou significativamente as propriedades eletroquímicas do nanomaterial. De fato, o $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$, 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 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}\text{-LDH}$, 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.