

PREPARAÇÃO DE FILMES ELETROCATALÍTICOS DE ÓXIDOS DE Ni E Co POR CORRENTE PULSADA SIMPLES

Milena M. Guimarães, Antônio V. C. Braga, Dalva C. B. do Lago, Deborah V. Cesar, Lilian F. Senna*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão. Rua São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa, Sala 427, Maracanã, Rio de Janeiro - RJ

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este trabalho estudou a produção de filmes de óxidos de Ni e Co usando eletrodeposição por corrente pulsada (PC), com o objetivo de produzir eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER). Os filmes foram produzidos sobre substrato de cobre a partir de solução contendo os íons metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+}) e citrato de sódio (pH 10,5). Os resultados indicaram que a frequência de pulso (F) e a densidade de corrente anódica aplicada (j_{pa}) influenciaram as propriedades químicas, morfológicas e eletroquímicas do material. As melhores condições para acelerar o processo de OER foram obtidas quando maiores valores de j_{pa} ou de F foram usados na produção dos óxidos estudados.

Palavras-chave: Filmes de óxidos metálicos, eletrodeposição por corrente pulsada, reação de evolução de oxigênio.

ABSTRACT - This work studied the production of Ni and Co oxide films using pulsed current electrodeposition (PC), aiming to produce electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER). The films were produced onto copper substrates from a solution containing the metallic ions (Co^{2+} and Ni^{2+}) and sodium citrate (pH 10.5). The results indicated that the pulse frequency (F) and the applied anodic current density (j_{pa}) influenced the chemical, morphological, and electrochemical properties of the material. The best conditions to accelerate the OER process were obtained when higher j_{pa} or F values were used to produce the studied oxides.

Keywords: Metallic oxide films, pulsed current electrodeposition, oxygen evolution reaction.

Introdução

Reações de desprendimento de O_2 e H_2 são destaque atualmente, pois as demandas por energia limpa sustentável se tornaram essenciais devido às alterações climáticas e ao aquecimento global. No eletrodo usado para a reação de evolução de oxigênio (OER) são utilizados óxidos de metais nobres como Ru e Ir. Entretanto, o custo elevado destes materiais estimula sua substituição por outros com as mesmas características, porém com menor custo (1).

Óxidos de metais de transição apresentam propriedades eletrocatalíticas atrativas para a reação de OER (2). Os filmes destes óxidos produzidos a partir de técnicas eletroquímicas possuem vantagens tais como aderência ao substrato, menor temperatura de processamento, baixa espessura, homogeneidade e propriedades químicas e morfológicas específicas (3).

O presente trabalho teve como objetivo estudar a preparação de eletrocatalisadores formados por óxidos de Ni e Co sobre substrato de cobre, aplicando corrente pulsada simples (SPC). A técnica utilizada é pouco explorada na literatura para esta finalidade (4), o que demonstra as características inovadoras desse estudo.

Experimental

Preparação dos filmes eletrocatalisadores

Discos de cobre eletrolítico ($A = 2,54 \text{ cm}^2$), previamente polidos e limpos, foram usados como substrato na célula eletroquímica, juntamente com uma espiral de Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS), para a produção dos filmes de óxidos de Ni/Co a partir de uma solução de CoSO_4 0,10 mol L^{-1} , NiSO_4 0,05 mol L^{-1} e $\text{Na}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ 0,15 mol L^{-1} (pH = 10,5). Os ensaios em SPC foram realizados em duplicata, a partir de frequências de pulso (F) de 500 e 2000 Hz e um ciclo de trabalho (γ) de 50% (4). Os tempos de pulso aplicado (t_{on}) e desligado (t_{off}) e as densidades de corrente de pulso das etapas catódica (j_{pc}) e anódica (j_{pa}) foram calculados usando as Eqs. 1 e 2, respectivamente.

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (1) \quad j_m = \frac{j_p \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (2)$$

Os filmes metálicos foram depositados por SPC usando $j_{mc} = 20 \text{ A m}^{-2}$, sendo oxidados também por SPC, pela aplicação de $j_{ma1} = 58,94 \text{ A m}^{-2}$ ou $j_{ma2} = 7,86 \text{ A m}^{-2}$, nos respectivos valores de F.

Caracterização dos filmes de óxidos de Ni/Co

Os filmes foram analisados química e morfológicamente usando um sistema de espectrometria de energia dispersiva

de raios-X, EDS (EDS IFRX) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510LV. A caracterização eletroquímica das amostras foi realizada em KOH 0,10 mol L⁻¹ por Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), usando um potenciostato Autolab 302N. Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos similar àquela anteriormente descrita. As fases dos filmes depositados que apresentaram os melhores resultados eletroquímicos foram obtidas por difração de raios X, com radiação α -Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de 2θ de 10° a 90° e passo de $0,05^\circ$ (Bruker).

Resultados e Discussão

As curvas de PP dos filmes de óxidos de Ni e Co produzidos nas diferentes condições estudadas mostraram um aumento da densidade de corrente anódica (j_a) com o potencial, o que pode ser relacionado com a liberação de O₂ em meio alcalino (5): $4 \text{ OH}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{ e}^-$. Para a maioria das amostras, o aumento ocorreu a partir de $E = 0,4 \text{ V}_{\text{ESS}} (\approx 1,0 \text{ V}_{\text{EPH}})$, embora para a amostra J tenha sido verificado em $E = 0,22 \text{ V}_{\text{ESS}} (\approx 0,8 \text{ V}_{\text{EPH}})$. Com base nestes resultados, as amostras com maiores valores de j_a em $E = 0,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ (A, B e C), e aquela onde a reação de OER teve início em menores potenciais (J) foram selecionadas como promissoras. A Fig.1 apresenta a morfologia destas amostras.

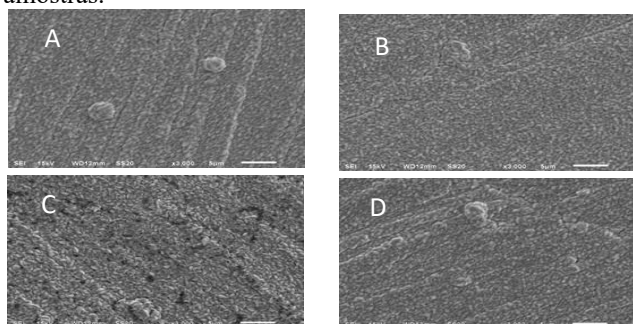


Fig. 1 – Morfologia superficial das amostras selecionadas. (A) Amostra A ($j_{\text{mc}} = 20 \text{ A m}^{-2}$, $F = 500 \text{ Hz}$); (B) Amostra B ($j_{\text{mc}} = 20 \text{ A m}^{-2}$, $F = 2000 \text{ Hz}$); (C) Amostra C ($j_{\text{mc}} = 20 \text{ A m}^{-2}$, $F = 500 \text{ Hz}$, seguida de $j_{\text{ma}} = 58,94 \text{ A m}^{-2}$, $F = 500 \text{ Hz}$) e (D) Amostra J ($j_{\text{mc}} = 20 \text{ A m}^{-2}$, $F = 2000 \text{ Hz}$, seguida de $j_{\text{ma}} = 7,86 \text{ A m}^{-2}$, $F = 2000 \text{ Hz}$).

As análises por MEV-EDS mostraram que as amostras A e B consistiam apenas da liga metálica, com morfologia nanométrica e grãos arredondados. Já as amostras C e J continham oxigênio e razões Co:Ni = 1,3 (36,76 % Co, 27,89 % Ni e 17,65 % O, em massa) e Co:Ni = 1,5 (35,39 % Co, 23,73 % Ni e 20,31 % O, em massa), respectivamente. A morfologia da amostra J era semelhante à das amostras A e B, enquanto que a amostra C apresentou grãos na forma de lentilhas.

As análises de EIE das amostras A, B, C e J, realizadas em tona de $E = 0,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$ (potencial relacionado ao início da

OER) originaram os diagramas de Nyquist da Fig. 2. O diâmetro do semicírculo do arco capacitivo relaciona-se com a resistência à transferência de carga (R_{TC}) da amostra no meio estudado (6). Logo, menor impedância na interface eletrodo/eletrolito reflete melhor difusão de oxigênio, eletrólito e espécies intermediárias (7), relaciona-se com menores valores de R_{TC} e maior atividade eletrocatalítica para OER. Entre as amostras selecionadas, C e J apresentaram arcos com menores diâmetros. Tais amostras apresentaram oxigênio em sua composição, sugerindo a presença de óxidos metálicos. Isso foi comprovado pelas análises de DRX, indicando a presença da liga Co-Ni, óxidos dos metais e da cobaltita de níquel.

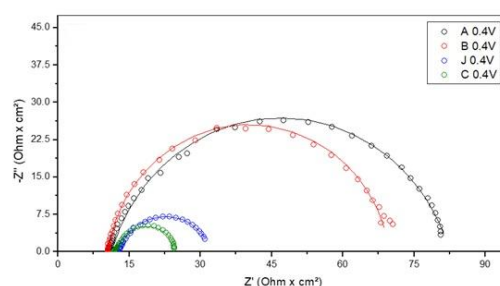


Fig. 2 – Diagramas de Nyquist das amostras C e J em solução de KOH mol L⁻¹, ao redor de $E = 0,4 \text{ V}_{\text{ESS}}$.

Conclusões

Até o momento, os resultados demonstraram que as amostras C e J apresentaram comportamento eletroquímico mais destacável, indicando-as como adequadas para estudos visando a OER.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UERJ, à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. J. Wang, J. Wen, J. Wang, B. Yang, L. Jiang, *Renew Sust. Energ. Rev.* **2024**, *203*, e114779.
2. Y. Yan, B.Y. Xia, B. Zhao, X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 17587-17603.
3. J. V. Arenas, L. A. Garcia, T. Treeratanaphitak, M. Pritzker, R. L. Sánchez, R. C. Sierra, *Electrochem. Acta*, **2012**, *65*, 234-243.
4. J. R. G. Cardim. Tese de Doutorado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.
5. J. R. Garcia, D. C. B. do Lago, D. V. Cesar, L. F. Senna, *Mat. Res.*, **2018**, *20* (supp.2), 748-757.
6. A. A. Al-Amiery; F. A. B. Kassim; A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, e19890.
7. M. B. Zakaria, M. H., M. Pramanik, C. Li, J. Tang, A. Aldalbahi, S. M. Alshehri, V. Malgras, Y. Yamauchi, *Chem.* **2015**, *10*, 1541-1545.