

AValiação Eletroquímica de Eletrodos Modificados de Grafeno Induzido à Laser para Produção de Oxigênio

LUCAS DA SILVA RODRIGUES¹; MARCELY ECHEVERRIA OLIVEIRA²;
BRUNO VASCONCELLOS LOPES³; JESSICA HELISA HAUTRIVE ROSSATO⁴;
MÁRCIA TSUYAMA ESCOTE⁵; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO⁶

¹Discente de Engenharia de Materiais / UFPel – lucasdasilva.r@icloud.com

²Discente de Ciência e Engenharia de Materiais / UFPel – marcelyecheverria@gmail.com

³Discente de Ciência e Engenharia de Materiais / UFPel – lopesbruno13@gmail.com

⁴Discente de Nanociências e Materiais Avançados / UFABC – jhelisahr@gmail.com

⁵Docente CECS / UFABC – marcia.escote@ufabc.edu.br

⁶Docente CDTec / UFPel – neftali@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Com os efeitos das mudanças climáticas cada vez mais evidentes, tem-se tornado uma emergência global a mudança da matriz energética mundial visando a menor emissão de poluentes na atmosfera (GONZÁLEZ et al., 2016). Dentro deste escopo, os gases hidrogênio e oxigênio tem um importante papel, tanto pela sua combustão que não é poluente, quanto o seu uso industrial e hospitalar, como é o caso do oxigênio em especial (WBOC, 2021).

A eletrólise da água é um vasto campo de estudo, pois atualmente são utilizados metais nobres como Pt, Ir e Ru onde o custo elevado se torna uma barreira para a ampla adoção dessa tecnologia. (ANANTHARAJ et al., 2016)

Dentro desses contextos, surge o grafeno induzido à laser (LIG) onde o baixo custo, rápida obtenção e elevada qualidade são fatores positivos para a ampla adoção dessa tecnologia (YE; JAMES; TOUR, 2018), assim como também os níquelatos de terras raras (RNiO₃, R = terras raras) que são uma classe de materiais que tem ganhado notoriedade pelas suas características eletrônicas e magnéticas que podem ser otimizadas pela sua composição. (CATALANO et al., 2018).

Trabalhos recentes na literatura demonstraram tanto a aplicação do LIG na eletrólise da água (ZHANG et al., 2017), como também a atividade catalítica dessa classe de materiais (PETRIE et al., 2016).

Este trabalho tem como avaliar a utilização do LIG como substrato para a deposição de partículas de LaNiO₃ e a resposta eletroquímica em do sistema na reação para obtenção de oxigênio.

2. METODOLOGIA

Síntese do substrato de grafeno

A obtenção do grafeno foi por meio da metodologia amplamente utilizada pelo grupo de pesquisa por meio da aplicação de laser de CO₂ na fita polimérica kapton® (poliimida) em condições descritas em trabalhos anteriores (RODRIGUES et. al., 2020).

Síntese e caracterização do material ativo

O material ativo a ser avaliado foi o Niquelato de Lantânio (LaNiO_3) obtido por meio de eletrofição em trabalhos recentes do grupo de pesquisa (RAMIREZ, 2019).

Onde os respectivos nitratos de Ni e La são dissolvidos em solventes orgânicos na presença de polivinilpirrolidona, em seguida a solução é homogeneizada e tem sua viscosidade fixada em 700cP. Após o processo de eletrofição o material obtido passa por tratamento térmico para eliminação da fração orgânica e obtenção da fase desejada.

A morfologia do material foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL FESEM JMS-6701F) e sua estrutura através de difração de raios-x (DRX) (Stoe STADI-P $K_{\alpha 1} = \text{Mo}$).

Preparo dos eletrodos e medidas eletroquímicas

Para o preparo dos eletrodos foi depositado pelo método *drop casting* uma solução de LaNiO_3 disperso em água deionizada, até o completo recobrimento da área ativa do eletrodo ($0,25\text{cm}^2$) equivalente a 0,1mg de material.

Todas as medidas foram realizadas na configuração de 3 eletrodos, onde o eletrodo de trabalho é o eletrodo a ser analisado, eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl (KCL sat.) e contra elétrico de Pt, utilizando KOH 2M como eletrólito em temperatura ambiente (25°C).

Foram empregadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (IVIUM CompactStat.h), voltametria linear (VL) e cíclica (VC) (Metrohm Autolab PGSTAT302N).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos dados obtidos a partir da análise de DRX na figura 1, é possível concluir que o a síntese via eletrofição se mostrou assertiva em sintetizar o material e obter a estrutura perovskita de acordo com outros trabalhos desenvolvidos com metodologias semelhantes (GARCÍA-MUÑOZ et al., 1992; HU et al., 2015).

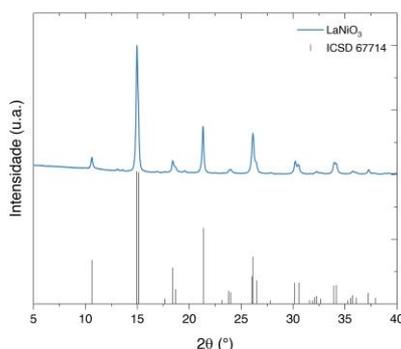


Figura 01 – Difratograma de raios-x da amostra eletrofiada LaNiO_3 .

Em relação a obtenção do substrato de LIG na figura 2a, como reportado em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo próprio autor RODRIGUES et al., (2020) como pela literatura em geral, a síntese via indução à laser tem se mostrado eficiente em obter grafeno de elevada porosidade, área superficial e qualidade

estrutural RODRIGUES et al., (2019). Além disso é possível observar na figura 2b que o método de *drop casting* recobriu completamente a superfície do eletrodo.

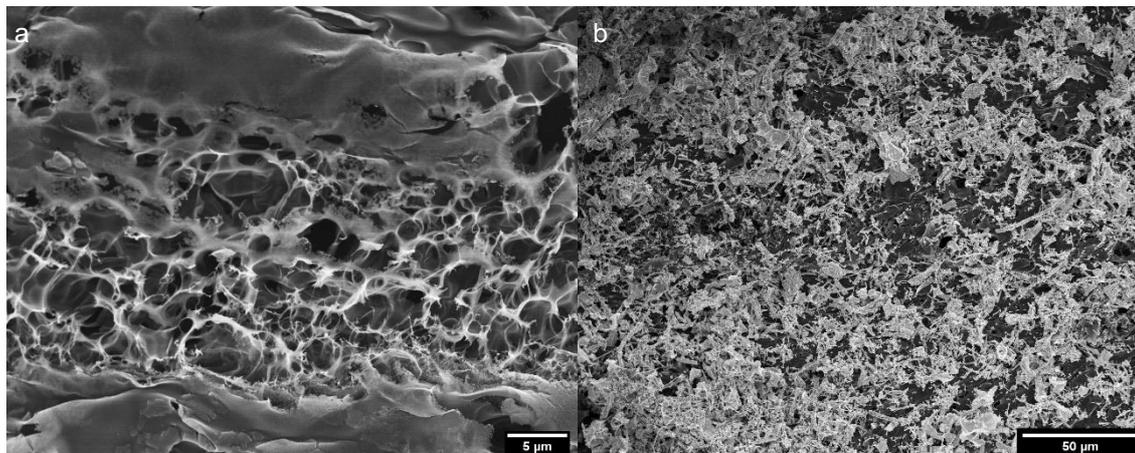


Figura 02 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras LIG e LaNiO_3 depositada no eletrodo respectivamente.

Quanto aos resultados eletroquímicos, na figura 3a, podemos observar que os eletrodos diferem quanto a resistência ôhmica, e que a deposição do material modificou seu comportamento elétrico (PETROVIC, 2020). Já na figura 3b, podemos claramente observar o processo de oxirredução do Níquel coerente com o reportado por SAKTHIVEL et. al. (2015), além disso na figura 3c, a partir de 1,6V podemos observar o aumento da corrente, que é atribuído ao processo da reação de evolução de oxigênio, onde oxigênio gasoso é produzido na superfície do eletrodo modificado devido a atividade catalítica do LaNiO_3 (SOARES et al., 2012).

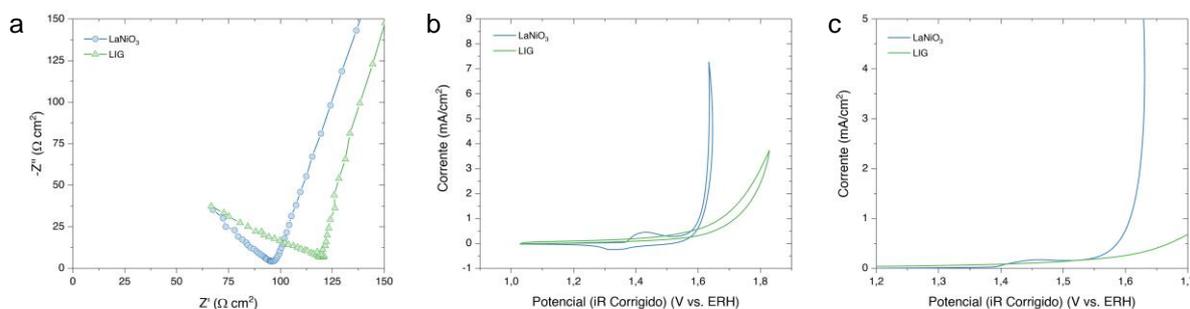


Figura 03 – a) Diagrama de Nyquist na região de alta frequência obtido a partir da EIE. b) Voltamograma cíclico utilizando a taxa de varredura de 10mV/s. c) Voltamograma linear utilizando a taxa de varredura de 5mV/s.

4. CONCLUSÕES

No presente estágio do trabalho a abordagem de utilizar-se o método de indução à laser para obter um substrato condutor de preparo rápido e baixo custo para deposição de materiais catalíticos, neste caso em especial para a produção de oxigênio.

Tanto o processo de deposição quanto os testes eletroquímicos iniciais mostraram uma boa resposta eletroquímica de acordo com o reportado na literatura.

Nas próximas etapas se espera otimizar o preparo do eletrodo visando a obtenção de melhores resultados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANANTHARAJ, S. et al. Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 12, p. 8069–8097, 2016.
- CATALANO, S. et al. Rare-earth nickelates $RNiO_3$: thin films and heterostructures. **Reports on Progress in Physics**, v. 81, n. 4, p. 046501, 1 abr. 2018.
- GARCÍA-MUÑOZ, J. L. et al. Neutron-diffraction study of $RNiO_3$ ($R=La,Pr,Nd,Sm$): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. **Physical Review B**, v. 46, n. 8, p. 4414–4425, 1992.
- GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.
- HU, L. et al. $LaNiO_3/NiO$ hollow nanofibers with mesoporous wall: a significant improvement in NiO electrodes for supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 3, p. 629–637, 2015.
- PETRIE, J. R. et al. Enhanced Bifunctional Oxygen Catalysis in Strained $LaNiO_3$ Perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 8, p. 2488–2491, 2016.
- PETROVIC, S. **Electrochemistry Crash Course for Engineers**. [s.l.: s.n.].
- RODRIGUES, L. DA S. et al. NANOCOMPÓSITO CONDUTOR A PARTIR DE CELULOSE E GRAFENO INDUZIDO POR LASER. In: **XXVIII Congresso de Iniciação Científica**. Anais Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2019.
- RODRIGUES, L. DA S. et al. DISPOSITIVO DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADO EM CELULOSE E GRAFENO OBTIDO POR INDUÇÃO À LASER. In: **XXIX Congresso de Iniciação Científica**. Anais...Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2020.
- SAKTHIVEL, M.; BHANDARI, S.; DRILLET, J. F. On activity and stability of rhombohedral $LaNiO_3$ catalyst towards ORR and OER in alkaline electrolyte. **ECS Electrochemistry Letters**, v. 4, n. 6, p. A56–A58, 2015.
- SOARES, C. O. et al. High surface area $LaNiO_3$ electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 5, p. 325–332, 2012.
- WBOC. **Global Industrial Oxygen Market 2020-2024: Size, Share, Emerging Trends, Demand, Revenue and Forecasts Research**. 05 jul. 2021. Acessado em 09 ago. 2021. Online. Disponível em: <https://www.wboc.com/story/44242379/global-industrial-oxygen-market-2020-2024-size-share-emerging-trends-demand-revenue-and-forecasts-research>
- YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 7, p. 1609–1620, 2018.
- ZHANG, J. et al. Efficient Water-Splitting Electrodes Based on Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 32, p. 26840–26847, 16 ago. 2017.