

## Aerogeles de carbono dopados con partículas de níquel: alta sensibilidad a la incorporación de hierro

González-Ingelmo, M., López, M., Blanco, C., Santamaría, R., Álvarez, P., Granda, M., Rocha, V.G.

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono-INCAR, CSIC, 33011-Oviedo, España

maria.ingelmo@incar.csic.es

Palabras clave: freeze-casting, catalizadores de níquel, influencia hierro, reacción de evolución de oxígeno.

### Introducción

Los óxidos de metales de transición, como el níquel, se presentan como una alternativa prometedora a los óxidos de metales nobles para catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) en medio alcalino. La identificación de sitios activos y mecanismos de reacción en estos compuestos de níquel es de especial interés debido a que su actividad se ve fuertemente influenciada por la incorporación de pequeñas cantidades de hierro. Estudios previos muestran que empleando como electrodo de trabajo un film de Ni(OH)<sub>2</sub> se observa un aumento de dos veces la actividad inicial tras la incorporación de hierro presente como impureza en el electrolito (KOH 1 M) [1]. Caracterizaciones mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) *in situ* han relacionado esta incorporación de hierro con cambios locales en el entorno del níquel que influyen en sus propiedades electrónicas y alteran su actividad catalítica. No obstante, el papel que desempeña el hierro sigue siendo objeto de debate, requiriendo más estudios para aclarar esta cuestión.

En este trabajo se ha empleado la tecnología freeze-casting para preparar aerogeles de grafeno como soporte para catalizadores basados en níquel. Las características de los materiales híbridos así obtenidos (baja carga de nanopartículas de níquel ultradispersas) los hace altamente influenciados a la incorporación de hierro y, por tanto, ideales para estudiar los efectos y el mecanismo de esta incorporación mediante análisis XAS.

### Experimental

El precursor de níquel NiOHx se obtuvo a partir de lactato de níquel (II) por precipitación con control de pH. 12 mg de este precursor se mezclaron con 20 g de una suspensión acuosa de óxido de grafeno (0.59%) preparado a partir de grafito mediante el método modificado de Tour [2]. La mezcla se procesa mediante la tecnología freeze-casting y posterior reducción térmica (650°C 1 h, N<sub>2</sub>) consiguiendo aerogeles de grafeno con nanopartículas de níquel homogéneamente distribuidas (rGO-Ni). Para los estudios de electrocatalisis, la muestra se dispersó en 50:50 vol% IPA/H<sub>2</sub>O con 0.02% de Nafion y se depositó sobre disco de grafito (0.1 mgcm<sup>-2</sup>) para formar un film. Como electrolito se utilizó KOH 1M con impurezas de Fe por debajo de 1 ppm. La actividad y estabilidad de los catalizadores para OER fueron estudiados mediante voltametría lineal (LSV) y cronopotenciometría (CP), respectivamente.

### Resultado y discusión

La concentración de níquel en la muestra rGO-Ni determinada mediante ICP-MS es del 4%. La caracterización mediante microscopía permite observar la estructura porosa del rGO así como la dispersión efectiva de las partículas de níquel que presentan un tamaño entre 15-40 nm (Figura 1a,b). Por otro lado, en relación al comportamiento electroquímico, rGO-Ni muestra un incremento de 10 veces la actividad inicial tras CP (desde 5 a 50 mAcm<sup>-2</sup> a 1.8 V vs RHE) en KOH 1M con impurezas de hierro (Figura 1c).

Este incremento en la actividad tras el método de acondicionamiento podría estar relacionado con la incorporación de hierro en la estructura del catalizador, tal y como se ha reportado en estudios previos [1]. Con el fin de comparar la activación de rGO-Ni con la que se da en un material de referencia se ensayó un film de Ni(OH)<sub>2</sub>. Como resultado se obtiene una mejora de 3.4 veces (de 10 a 34 mAcm<sup>-2</sup> a 1.8 V vs RHE) después de CP (Figura 1d).

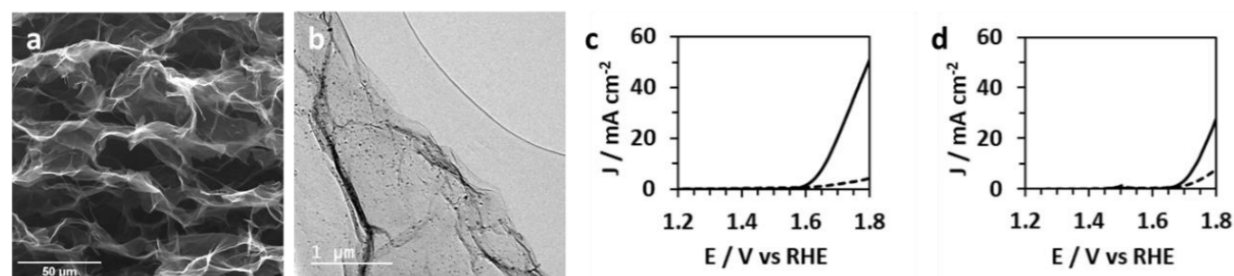


Figura 1. Imágenes SEM (a) y TEM (b) de rGO-Ni. Curvas LSV (1 mVs<sup>-1</sup>) de rGO-Ni (c) y Ni(OH)<sub>2</sub> (d) antes (línea punteada) y después (línea sólida) de CP (10 mAcm<sup>-2</sup> 12 h) usando como electrolito KOH 1M (<1ppm Fe).

Estos resultados confirman que nuestro catalizador es especialmente sensible a la incorporación de Fe y a la activación asociada. Esto podría relacionarse con una mayor accesibilidad de las impurezas de hierro debido a la alta dispersión del catalizador sobre la red porosa de carbono. Paralelamente se realizó el mismo experimento en KOH 1 M previamente purificado con el fin de eliminar las impurezas de Fe [3]. En este caso se obtuvo que rGO-Ni no experimenta mejora en la actividad, lo que corrobora que la activación no se debe sólo a cambios en la fase de níquel, sino que el hierro tiene un papel clave en la formación *in situ* de catalizadores eficientes.

### Conclusiones

En la búsqueda de sintetizar catalizadores eficientes para OER, este trabajo demuestra que el procesamiento por freeze-casting da lugar a materiales con nanopartículas altamente dispersas, y que debido a su pequeño tamaño estas son altamente sensibles a los cambios superficiales que ocurren durante la catálisis, convirtiéndolos en electrocatalizadores ideales para estudios fundamentales de análisis *in situ*.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (AEI/PID2019-104028RB-100), del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación del Principado de Asturias (PCTI-FICYT) a través de los fondos FEDER (IDI/2021/000015) V.G. Rocha amplía su agradecimiento al Gobierno de España (Subprograma Ramón y Cajal, RYC2018-024404-I) y M. González-Ingelmo al Gobierno del Principado de Asturias por la beca predoctoral (programa Severo-Ochoa, BP20-168). M. López agradece a la Agencia Estatal de Investigación su FPI (PRE2020-095966).

### Referencias

- [1] Farhat R, Dhainy J, Halaoui LI. OER catalysis at activated and codeposited NiFe-oxo/hydroxide thin films is due to postdeposition surface-Fe and is not sustainable without Fe in solution. ACS Catal. 2020;10(1):20-35.
- [2] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M., Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano, 2010; 4(8), 4806–4814.
- [3] Trotochaud L, Young SL, Ranney JK, Boettcher SW. Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. J Am Chem Soc. 2014;136(18):6744-6753.