

## Catalizadores bifuncionales de níquel-hierro soportados sobre óxido de grafeno para la electrólisis del agua

López, M., González-Ingelmo, M., Ruiz Esquiús, J., Blanco, C., González, Z., Menéndez, R., Santamaría, R., Rocha, V.G

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

miriam.lopez@incar.csic.es

Palabras clave: electrólisis del agua, catalizadores bifuncionales, óxido de grafeno, níquel-hierro.

### Introducción

El hidrógeno como vector energético sostenible puede producirse mediante la electrólisis del agua utilizando una fuente de energía renovable. Durante este proceso se consideran dos reacciones principales: la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de evolución de hidrógeno (HER), las cuales requieren aportación de energía por encima de sus requisitos termodinámicos, por lo que es importante encontrar catalizadores adecuados que reduzcan este consumo [1]. Algunos metales de transición como el níquel y el hierro han demostrado una excelente actividad catalítica y estabilidad. Además, el óxido de grafeno es un soporte ideal para aplicaciones electroquímicas debido a ser un material hidrofílico bidimensional con gran conductividad eléctrica y área superficial [2]. Este trabajo tiene como objetivo preparar catalizadores bifuncionales de níquel-hierro soportados en óxido de grafeno, mediante dos rutas en medio acuoso, así como demostrar su actividad catalítica y su estabilidad para OER y HER.

### Experimental

La suspensión de óxido de grafeno se preparó a partir de grafito mediante el método modificado de Tour [3].

1. En una primera ruta, colaje por congelación direccional ("freeze casting"), se sintetiza el precursor de las nanopartículas de NiFe mediante co-precipitación con control de pH de lactato de níquel (II) y nitrato de hierro (III). Este precursor se agrega a la suspensión de óxido de grafeno para lograr un 10% en peso. La suspensión se vierte en un molde aislante de teflón con base conductora que se congela direccionalmente. La muestra se seca por liofilización, y el aerogel resultante se reduce térmicamente a 650°C.
2. La segunda ruta de preparación se hace por reacción hidrotérmica. A 30 mL de la suspensión de óxido de grafeno (0,6 wt%), se añaden 0,348 g de nitrato de níquel (II), 0,162 g de nitrato de hierro (III), 0,296 g de fluoruro de amonio y 0,480 g de urea. La suspensión se vierte en un reactor autoclave de teflón, se calienta a 120°C durante 6 h. Una vez enfriado, el precipitado se centrifuga, se lava, se congela y se liofiliza.

Para la electroquímica se prepara una tinta con el catalizador y se deposita en un disco de grafito (0,1 mg cm<sup>-2</sup>). Se emplea una celda de tres electrodos con KOH 1M, un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el disco de grafito con la tinta depositada como electrodo de trabajo. Se realiza voltamperometría de barrido lineal (LSV) y cronopotenciometría (CP) para verificar la actividad y la estabilidad del catalizador. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante FE-SEM y su cuantificación mediante ICP-MS.

### Resultado y discusión

Los aerogeles preparados por "freeze-casting" son muy ligeros (0,004 g cm<sup>-3</sup>), mecánicamente estables, flexibles y con canales orientados de un ancho de 20-30 μm. Además, al procesarse en medio acuoso, se consigue una dispersión homogénea del precursor de níquel-hierro que se refleja en la obtención de nanopartículas NiFe (15-40 nm) sobre la red de óxido de grafeno reducido (Figura 1.a). De acuerdo con ICP-MS, el ratio NiFe es (83:17) y el porcentaje total de partículas en el aerogel corresponde al 11% en peso. En la ruta hidrotérmica, se obtuvieron Hidróxidos Dobles Laminares de níquel-hierro (NiFe LDH) que utilizan el flake de óxido de grafeno para crecer formando varias estructuras en forma de flor perfectamente distribuidas por toda la red (Figura 1.b). El tamaño promedio de los NiFe LDH es 1-3 μm, mayor que el de las nanopartículas presentes en el aerogel. El ratio de NiFe y su concentración verificados por ICP-MS correlacionan bien con los valores esperados (78:22, 14 wt.%).

Para HER, el catalizador hidrotérmico tiene un sobrepotencial menor (416 mV frente a 437 mV del aerogel) a -10 mA cm<sup>-2</sup> (Figura 1.c). Para OER, la actividad del catalizador hidrotérmico también es superior a la del aerogel, con un sobrepotencial de 310 mV frente a 400 mV a 10 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente (Figura 1.d). Ambos catalizadores son estables para OER y HER (12 h, 10 mA cm<sup>-2</sup>).

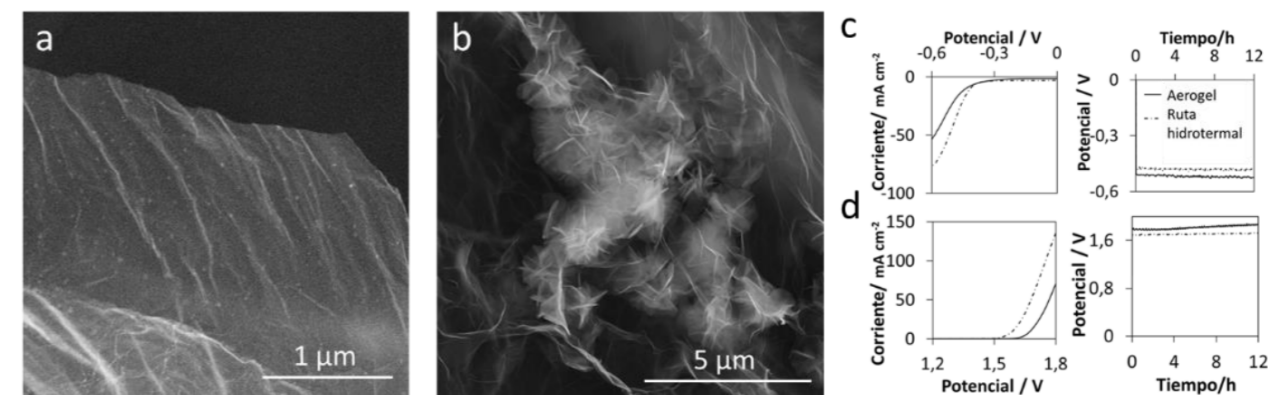


Figura 2. Imágenes FE-SEM de los catalizadores (a, b) y pruebas electroquímicas (LSV y CP) para HER (c) y para OER (d).

### Conclusiones

Las rutas de síntesis en medios acuosos permiten un control en la cantidad de NiFe y su distribución homogénea en óxido de grafeno. A pesar de la poca cantidad de catalizador existente, ambos catalizadores presentan un buen sobrepotencial y estabilidad, especialmente en el caso de OER, por lo que podrían ser materiales interesantes para la electrólisis del agua. Además, se puede corroborar cómo la cristalinidad de los LDH obtenidos por el método hidrotérmico hace que sean catalizadores más electroquímicamente activos.

### Agradecimientos

AEI (PRE2020-095966, RYC2018-024404-I, PID2019-104028RB-100R); Principado de Asturias (FICYT)-European Union (FEDER) (IDI/2021/000015) (BP20-168).

### Referencias

- [1] Görlin, M., Halldin Stenlid, J., Koroidov, S., Wang, H. Y., Börner, M., Shipilin, M., Kalinko, A., Murzin, V., Safonova, O. v., Nachttegaal, M., Uheida, A., Dutta, J., Bauer, M., Nilsson, A., Diaz-Morales, O., Key activity descriptors of nickel-iron oxygen evolution electrocatalysts in the presence of alkali metal cations, *Nature Communications*, 2020; 11(1).
- [2] Costa Bassetto, V., Mensi, M., Oveisi, E., Girault, H. H., & Lesch, A., Print-Light-Synthesis of Ni and NiFe-Nanoscale Catalysts for Oxygen Evolution, *ACS Applied Energy Materials*, 2019; 2(9), 6322–6331.
- [3] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitiskii, 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.