

SÍNTESE DE FERRITAS POR ROTA SOL-GEL PROTEICO VOLTADAS AO ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Data de aceite: 03/06/2024

Emilly Cruz da Silva

Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN), Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (UFAM)
Manaus - Amazonas
<https://orcid.org/0000-0001-9755-4875>

Sidnei Cerqueira Dos Santos

Laboratório de Bioensaios e Bioprocessos (L@βio), Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa)
Marabá - Pará
<https://orcid.org/0000-0003-1169-256X>

Leandro Aparecido Pocrifka

Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN), Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (UFAM)
Manaus - Amazonas
<https://orcid.org/0000-0003-1156-0196>

RESUMO: Com o avanço das indústrias e as ações antropogênicas, tornaram-se incontáveis as preocupações quanto aos recursos voltados à geração e ao armazenamento de energia. Dessa forma, cientistas têm colaborado na produção de materiais eficientes para o armazenamento de energia. Este trabalho teve como objetivo

sintetizar e caracterizar as nanopartículas magnéticas de ferritas de cobalto e níquel pela rota sol gel proteico para aplicação em eletrodos, como dispositivos de armazenamento de energia. A síntese das ferritas de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 foi realizada com gelatina comercial e sais de ferro e níquel, respectivamente, seguida por calcinação a 500°C por 2 horas. Estudos físicos, morfológicos e estruturais foram realizados para caracterizar as propriedades das nanopartículas de ferritas e dos eletrodos produzidos com estes óxidos. Os resultados do padrão de DRX confirmaram a formação das ferritas. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que as nanopartículas de ferrita exibem uma estrutura porosa, formada por uma morfologia hexagonal. Além disso, as histereses magnéticas para ambos os materiais comprovam a suscetibilidade magnética. Foi possível observar que a síntese sol-gel, somada ao processo de calcinação, resultou em materiais mais cristalinos e melhor organizados. Estas características revelam capacidade de $82,58 \text{ mA h g}^{-1}$ para o eletrodo de NiFe_2O_4 , comparado com a $100,08 \text{ mA h g}^{-1}$ obtidos pelo eletrodo de CoFe_2O_4 .

PALAVRAS-CHAVE: Energia limpa, eletrodo, nanopartículas de cobalto e níquel

SYNTHESIS OF FERRITES BY PROTEIN SOL-GEL ROUTE FOR ENERGY STORAGE

ABSTRACT: With the advancement of industries and anthropogenic actions, concerns regarding the resources aimed at generating and storing energy have become countless. In this way, scientists have collaborated in the production of efficient materials for energy storage. This work aimed to synthesize and characterize cobalt and nickel ferrite nanoparticles via the protein sol gel route for application in electrodes, such as energy storage devices. The synthesis of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 ferrites was carried out with commercial gelatin and iron and nickel salts, respectively, followed by calcination at 500°C for 2 hours. Physical, morphological, and structural studies were carried out to characterize the properties of ferrite nanoparticles and electrodes produced with these oxides. The XRD pattern results confirmed the formation of ferrites. Scanning electron microscopy analysis showed that the ferrite nanoparticles exhibit a porous structure, formed by a hexagonal morphology. Furthermore, the magnetic hysteresis for both materials proves the magnetic susceptibility. It was possible to observe that the sol-gel synthesis, added to the calcination process, resulted in more crystalline and better organized materials. These characteristics reveal a capacity of $82.58 \text{ mA h g}^{-1}$ for the NiFe_2O_4 electrode, compared to $100.08 \text{ mA h g}^{-1}$ obtained by the CoFe_2O_4 electrode.

KEYWORDS: Clean energy, electrode, cobalt and nickel nanoparticles

INTRODUÇÃO

Os recursos energéticos renováveis sofrem a previsão de não-suprimento da demanda global vindoura (Smdani et al., 2023), tornando-se necessário o desenvolvimento sustentável de materiais voltados à geração e armazenamento de energia, como os dispositivos de armazenamento de energia (DAE).

Dispositivos de armazenamento de energia são compostos por materiais que, devido a todas as suas propriedades, podem armazenar uma determinada quantidade de energia para que seja utilizada em outras aplicações posteriores (Dubal et al., 2015). Os DAE podem ser aplicados em várias áreas, por exemplo, na confecção de eletrônicos portáteis, roupas e no setor de transporte, devido a sua alta ciclabilidade, longa vida útil e ao baixo custo de produção (Chen et al., 2018).

Os sistemas de armazenamento apresentam diferentes classificações: mecânico, químico, elétrico e eletroquímico. O sistema mecânico atualmente é o método dominante de armazenamento, no entanto, os capacitores eletroquímicos e baterias têm demonstrado grande potencial. Dentre os materiais utilizados para o armazenamento de energia, nanomateriais baseados em óxidos têm sido prepostos como materiais de eletrodo em vários sistemas eletroquímicos, isso acontece em razão de sua alta condutividade eletrônica, grande área superficial e inércia química (Jiang et al., 2012).

Existem diversas rotas de sínteses que podem ser aplicadas para preparar materiais com as características necessárias no ramo de energia, como as sínteses inorgânica,

hidrotermal e Pechini, e o método de combustão. No entanto, uma vez que buscamos somar aos preceitos da química verde, é necessário também visar meios menos agressivos de produzir o material. Surge assim o método de síntese sol-gel proteico, que apresenta valor de custo relativamente mais baixo do que os citados anteriormente e eficiência equiparável quanto a rendimentos e qualidade do material formado (Silva et al., 2018). O sol-gel é um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e que, sequencialmente, gera a formação de um material de fase mista composta por um sólido ocupado por um solvente em gel (da Silva et al., 2020).

Muitos trabalhos realizam essa síntese com precursores metálicos, dissolvidos em solução aquosa básica ou ácida dependendo da finalidade desejada. O agente quelante dessa reação normalmente é suprido com um composto de estrutura proteica como o ágar-ágar, a água de coco e a gelatina comercial. Como esperado, a estabilidade química é encontrada facilmente em óxidos de metais preciosos que geralmente são caros no mercado, portanto, há necessidade de materiais mais baratos, menos tóxicos e mais estáveis. Os óxidos de metais de transição têm sido amplamente estudados como material de eletrodo de pseudocapacitores, devido às suas propriedades, como alta área superficial, porosidade e estabilidade (El-Shafai et al., 2023; Sivakumar et al., 2021).

Diante do exposto, é extremamente viável aplicar o método sol-gel para que seja possível gerar um óxido metálico misto, com características controladas por meio do uso da temperatura de decomposição térmica. As principais vantagens do processamento sol-gel para aplicações ópticas e eletrônicas são: (i) temperatura ambiente da preparação do sol e processamento do gel; (ii) homogeneidade do produto; (iii) baixa temperatura de síntese; (iv) facilidade de fabricação de materiais multicomponentes; e (v) controle sobre o tamanho e a forma das partículas de pó, bem como a distribuição de tamanhos. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar as nanopartículas magnéticas de ferritas de cobalto e níquel pela rota sol gel proteico para aplicação em eletrodos, como dispositivos de armazenamento de energia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos óxidos

Para a síntese de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), foi adicionado 1 g de gelatina comercial sem sabor, 0,5 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,5 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), em 200 mL de água destilada, e 20 mL de solução de KOH ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para possibilitar a hidrólise da solução, o método foi adaptado de Silva et al. (2018). O procedimento foi o mesmo para o preparo de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), porém, utilizando 0,5 g do sal de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta mistura foi homogeneizada em temperatura de aproximadamente 50°C em constante agitação, durante 50 minutos. O material foi seco em uma estufa à temperatura de aproximadamente 100°C durante 24 horas, em seguida, foi realizada a etapa de calcinação a 500°C por 2 horas (Figura 1).

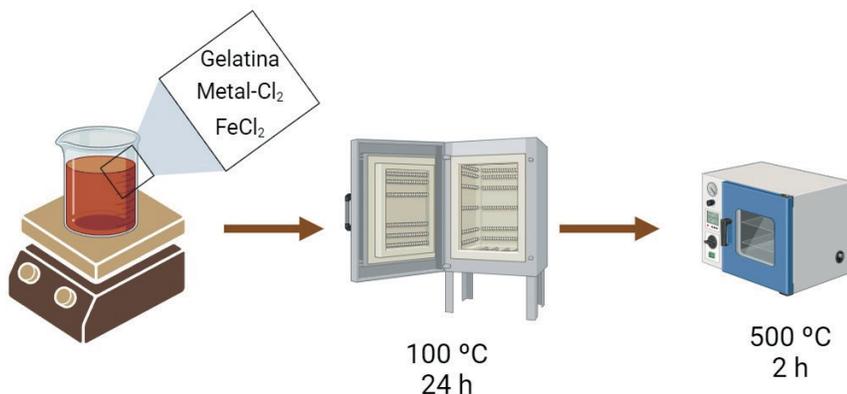


Figura 1. Procedimento experimental para obtenção das ferritas.

Preparo dos eletrodos

Para o preparo dos eletrodos, foi utilizado um substrato metálico de aço inox 304, nas medidas de 1,0 cm x 0,5 cm, previamente tratado por jateamento de sílica para remoção de impurezas. Os substratos foram lavados com água fervente, sonicados com álcool etílico e secos em estufa a 100°C por 2 horas. A tinta para o processo de deposição no eletrodo foi preparada na proporção 70:20:10 de material ativo (NiFe₂O₄ ou CoFe₂O₄), material condutor (Carbano Vulcan) e aglutinante (Nafion) em meio alcoólico, respectivamente, com o auxílio do banho ultrassônico. Foram preparados, para cada temperatura de síntese, 24 eletrodos para realização das triplicatas.

Técnicas de caracterização

Os óxidos obtidos foram caracterizados por difração de Raios-X, usando o X-Ray (Shimadzu, XRD 7000) e CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), com tamanho de passo de 0,05° e tempo de varredura de 2 s por passo. As propriedades magnéticas das nanopartículas sintetizadas foram medidas usando o VSM (Lakeshore), à temperatura ambiente e com ciclo de histerese desenhado com o campo magnético alternando entre -20000 G a 20000 G.

A caracterização morfológica dos óxidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo Vega3 Tescan. A preparação da amostra foi realizada a partir do depósito do pó calcinado em uma placa de silício, fixada a um suporte de alumínio. A amostra foi previamente metalizada em um equipamento de pulverização de ouro (SCD 050, Bal-Tec). Os voltamogramas cíclicos (VC) foram realizados em uma faixa de potencial entre -1,3 e -0,3 V em diferentes taxas de varredura, variando de 5 a 50 mV s⁻¹. Os ciclos de carga de descarga galvanostática (CDG) foram registrados em uma faixa de

potencial de -1,0 a 0,0 V, com densidade de corrente de 1 A g⁻¹, para calcular a capacidade específica dos eletrodos. Os espectros de eletroquímica de impedância foram coletados na faixa de frequências de 0,1 a 10.000 Hz em 10 mV. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato Autolab (PGSTAT, 302 N). A capacitância por voltametria cíclica foi calculada pela equação abaixo:

$$C = \int \frac{Q}{\Delta E \cdot m}$$

Onde C, é a capacitância dada em mAh g⁻¹, Q, é a carga voltamétrica (C) e ΔE é a janela do potencial em (V).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das amostras de CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄, tratadas a temperatura de 500°C, apresentaram picos estreitos e intensos (Figura 2A), que caracterizam maior cristalinidade nos materiais. Com o auxílio do software Mercury, foi identificada a presença da fase cristalina da ferrita de cobalto (CoFe₂O₄ - JCPDS 22-1086) e a fase cristalina da ferrita de níquel (NiFe₂O₄ - JCPDS 10-0325). As constantes de rede calculadas foram 8,481 Å para CoFe₂O₄ e 8,332 Å para NiFe₂O₄. Estes resultados estão de acordo com os padrões observados por Manohar *et al.* (2019), confirmando a obtenção de ferritas nanoestruturadas na forma de espinélio. Além disso, é importante salientar a ausência perceptível de fases de impureza nestes difratogramas, indicando alta porcentagem de pureza dos óxidos sintetizados.

Neste estudo, o óxido CoFe₂O₄ apresentou maior cristalinidade. Por meio da equação de Scherrer, o tamanho de cristalito do CoFe₂O₄ encontrado foi de 31 nm para o plano (3 1 1), referente ao pico mais intenso. Para o NiFe₂O₄, nas mesmas condições, o valor encontrado foi de 42 nm. Esses dados são relacionados a área superficial dos óxidos, observando que a menor área superficial é muito benéfica para o armazenamento de energia.

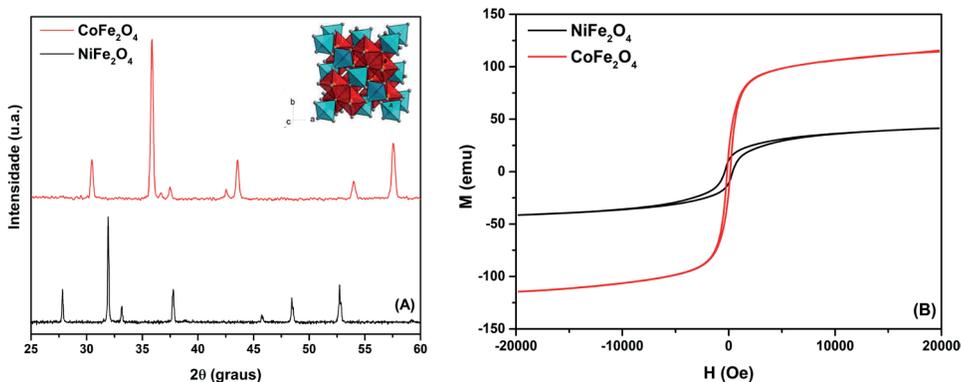


Figura 2. (A) Difratogramas e (B) Histereses magnéticas dos óxidos CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 depositados nos eletrodos.

A Figura 2(B) apresenta as histereses magnéticas para o conjunto de amostras de ferrita em pó. Através das medidas de magnetização, foi possível observar que os óxidos foram ferrimagnéticos do tipo duro, devido ao elevado valor de magnetização de saturação, 134 emu/cm^3 para CoFe_2O_4 e 48 emu/cm^3 para NiFe_2O_4 , mostrando que o óxido CoFe_2O_4 apresenta maior suscetibilidade magnética.

Sabe-se que a principal característica de ferritas, materiais ferrimagnéticos, é a suscetibilidade magnética. Essa grandeza física tem relação com a permissividade do óxido a um determinado campo magnético, podendo também ser extrapolado para uma maior interação com campos elétricos e, até mesmo, causar aumento da difusão entre as partículas, favorecendo aplicações como materiais de armazenamento de energia (Kennedy et al., 2018).

As estruturas do óxido NiFe_2O_4 (Figura 3A) e do CoFe_2O_4 (Figura 3B) obtidas por MEV exibiram uma organização morfológica hexagonal, corroborando com Sivakumar et al. (2021). Além disso, foi possível observar nas microestruturas que o óxido de CoFe_2O_4 se organiza melhor na superfície do que o NiFe_2O_4 , isso ocorre devido ao seu menor tamanho cristalino. Entende-se que materiais estruturalmente melhorados sejam benéficos para a interação com o eletrólito, levando em consideração que reações eletroquímicas são aprimoradas a partir da interação do material com o eletrólito, seja ele salino, básico ou ácido (Yang et al., 2016).

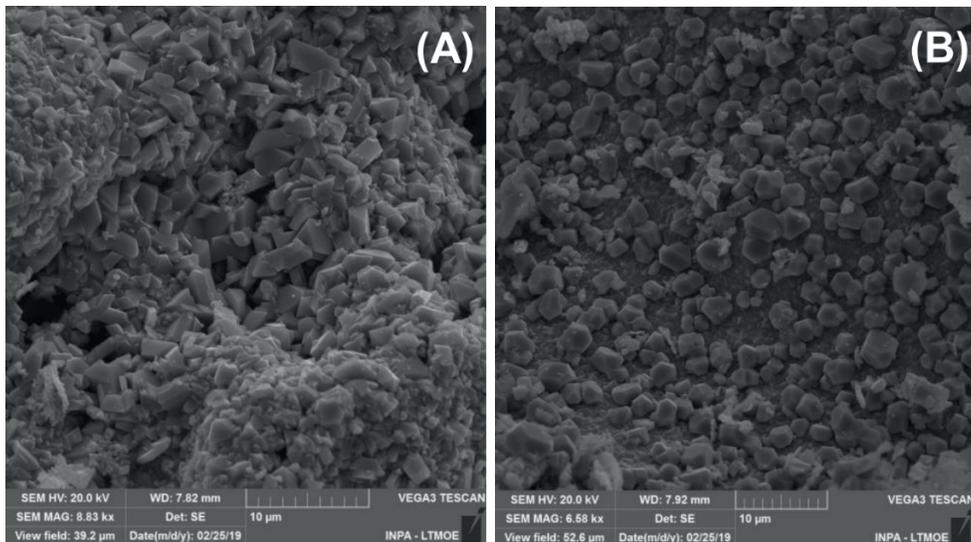


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos (A) NiFe_2O_4 e (B) CoFe_2O_4 . Magnificação de $10\ \mu\text{m}$.

Os perfis dos voltamogramas referentes aos óxidos NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 estão apresentados na Figura 4 (A e B). Os voltamogramas são levemente distintos para Ni e Co, com picos de oxidação e redução em $-1,00$ e $0,52$ V e em $-1,02$ e $0,58$ V, respectivamente.

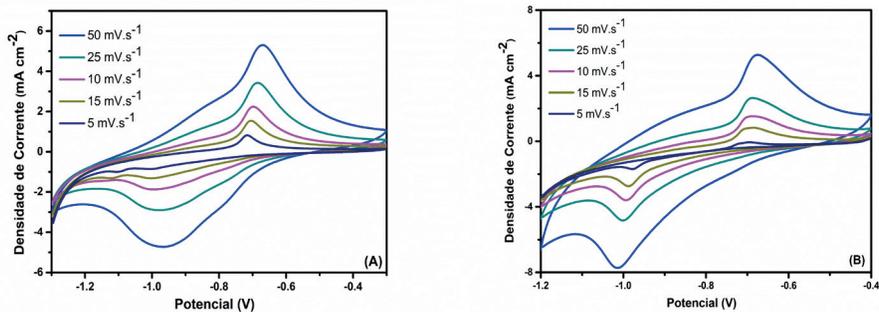


Figura 4. Curvas de voltametria cíclica realizadas no eletrólito de KOH 1M , em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de (A) NiFe_2O_4 e (B) CoFe_2O_4 .

O comportamento de ambos os eletrodos indica um armazenamento do tipo pseudocapacitor (Costa et al., 2020). O efeito de polarização do eletrodo do material em altas taxas aconteceu devido ao deslocamento dos picos com o aumento da taxa de varredura. O pico de redução corresponde à reação de conversão de Fe^{3+} e Ni^{2+} , e o pico de oxidação foi atribuído à oxidação de Fe e Ni para Fe^{3+} e Ni^{2+} , respectivamente, podendo ser deduzido para Fe e Co no segundo eletrodo. Utilizando a taxa de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, foi possível observar que o eletrodo de NiFe_2O_4 apresentou $82,58 \text{ mA h g}^{-1}$ comparado a $100,08 \text{ mA h g}^{-1}$ do CoFe_2O_4 , mostrando a capacidade de armazenamento superior da ferrita de cobalto, devido sua maior suscetibilidade magnética e menor área superficial.

As curvas de carga e descarga galvanostática dos eletrodos de NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 estão apresentadas na Figura 5(A). Os resultados de capacidade obtidos foram $6,74$ e $18,58 \text{ mA h g}^{-1}$ para os óxidos NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente. Estes dados corroboram com os observados na voltametria cíclica.

Através da análise dos gráficos de Nyquist, foram observados desempenho capacitivo para NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 (Figura 5B), com diferentes comportamentos e determinadas particularidades. O eletrodo contendo NiFe_2O_4 demonstra uma maior resistência de transferência de carga na região de alta frequência.

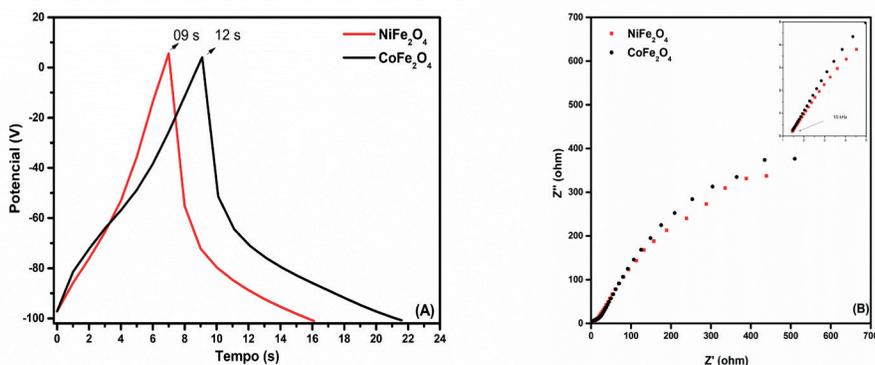


Figura 5. (A) Curvas de carga e descarga galvanostática realizadas no eletrólito de KOH 1 M , em densidade de corrente de 1 A g^{-1} , para os eletrodos de NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 ; (B) Gráfico de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') para os eletrodos de NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 em solução de KOH 1 M .

Apesar de demonstrar comportamentos capacitivos, os óxidos apresentaram diferentes inclinações por Nyquist, devido à diferença no nível de cristalinidade visto nas caracterizações anteriores. As caracterizações e aplicações dos nanomateriais mostram que suas propriedades físicas são importantíssimas para a aplicação como pseudocapacitores. Tais características resultaram em uma resposta de capacidade de $82,58 \text{ mA h g}^{-1}$ de NiFe_2O_4 , comparado a $100,08 \text{ mA h g}^{-1}$ do CoFe_2O_4 .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo das nanopartículas magnéticas de ferritas via rota sol gel proteico demonstrou que o óxido ferrimagnético de cobalto apresentou o melhor desempenho para aplicação em eletrodos, devido suas propriedades atenuadas. Esta pesquisa não só mostra a possibilidade de produzir ferritas através de uma rota mais simples e ecológica, como também estuda a obtenção de materiais com a estabilidade necessária para um bom desempenho como pseudocapacitor e a influência que as propriedades físicas têm sobre a resposta eletroquímica de diferentes óxidos. Dessa forma, este trabalho gerou informações importantes para subsidiar novas pesquisas científicas e tecnológicas envolvendo o uso de óxidos para o desenvolvimento de eletrodos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à instituição brasileira de financiamento à pesquisa FAPESP pelo apoio. Agradecemos ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (INPA) pelas imagens MEV. Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001.

REFERÊNCIAS

- Chen, H., Ling, M., Hencz, L., Ling, H.Y., Li, G., Lin, Z., Liu, G., Zhang, S., 2018. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chem Rev* 118, 8936–8982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
- Costa, J.C.M., Nascimento, M.C., Silva, E.C., Pereira, B.L., Passos, R.R., Pocrifka, L.A., 2020. Galvanostatic synthesis of MnO₂ in carbon cloth: an electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of Solid State Electrochemistry* 24, 1727–1733. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04532-2>
- da Silva, E., de Moraes, M., Brito, W., Passos, R., Brambilla, R., da Costa, L., Pocrifka, L., 2020. Synthesis of ZnO Nanoparticles by the Sol-Gel Protein Route: A Viable and Efficient Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ibuprofen. *J Braz Chem Soc.* <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200050>
- Dubal, D.P., Ayyad, O., Ruiz, V., Gómez-Romero, P., 2015. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem Soc Rev* 44, 1777–1790. <https://doi.org/10.1039/C4CS00266K>
- El-Shafai, N.M., Alamrani, N.A., Al-bonayan, A.M., Abu-Melha, S., El-Metwaly, N.M., El-Mehasseb, I., 2023. Building electrons clouds of redesigned copper oxide nanorods captured on the graphene oxide surface for supercapacitors and energy storage. *Surfaces and Interfaces* 38, 102757. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102757>
- Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., Lou, X.W.D., 2012. Recent Advances in Metal Oxide-based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Materials* 24, 5166–5180. <https://doi.org/10.1002/adma.201202146>

Kennedy, S., Roco, C., Déléris, A., Spoerri, P., Cezar, C., Weaver, J., Vandeburgh, H., Mooney, D., 2018. Improved magnetic regulation of delivery profiles from ferrogels. *Biomaterials* 161, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.01.049>

Silva, R.M., Raimundo, R.A., Fernandes, W. V., Torres, S.M., Silva, V.D., Grilo, J.P.F., Morales, M.A., Macedo, D.A., 2018. Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders. *Ceram Int* 44, 6152–6156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.248>

Sivakumar, N., Nagaraju, P., Alsahme, A., Alghamdi, A., Jayavel, R., 2021. Enhanced electrochemical performance of lanthanum ferrite decorated reduced graphene oxide nanocomposite electrodes prepared by in situ microwave irradiation for energy storage applications. *Int J Energy Res* 45, 5272–5282. <https://doi.org/10.1002/er.6146>

Smdani, G., Islam, M.R., Ahmad Yahaya, A.N., Bin Safie, S.I., 2023. PERFORMANCE EVALUATION OF ADVANCED ENERGY STORAGE SYSTEMS: A REVIEW. *Energy & Environment* 34, 1094–1141. <https://doi.org/10.1177/0958305X221074729>

Yang, P., Sun, P., Mai, W., 2016. Electrochromic energy storage devices. *Materials Today* 19, 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.007>