



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA DA COSTA ROMEIRO

**CONTROLE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ÓPTICAS E ELETROCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES
OBTIDOS POR AQUECIMENTO COM MICRO-ONDAS**

Uberlândia-MG
2018

FERNANDA DA COSTA ROMEIRO

**CONTROLE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ÓPTICAS E ELETROCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES
OBTIDOS POR AQUECIMENTO COM MICRO-ONDAS**

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química,
como parte dos requisitos para
obtenção do título de doutor em
Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Renata Cristina de Lima

Co-Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Uberlândia-MG
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R763c Romeiro, Fernanda da Costa, 1989-
2018 Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas / Fernanda da Costa Romeiro. - 2018.
137 f. : il.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.
Coorientador: Edson Nossol.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.787>
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Hidrogênio como combustível - Teses. 3. Cinética química - Teses. 4. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. I. Lima, Renata Cristina de. II. Nossol, Edson, . III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 81/PPQUI.

DATA: 22/06/2018

DISCENTE: Fernanda da Costa Romeiro

MATRÍCULA: 11423QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas.

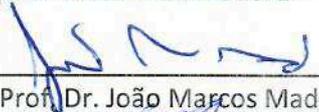
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

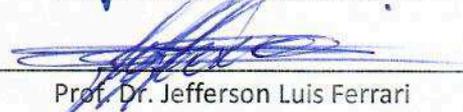
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese de nanoestruturas com propriedades ópticas, elétricas e magnéticas

Às quatorze horas do dia vinte e dois de junho do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores João Marcos Madurro, da(o) do Instituto de Química da UFU, Jefferson Luis Ferrari, do Instituto de Química da UFU, Luciana Gaffo Freitas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Márcia Tsuyama Escote, da Universidade Federal do ABC e Renata Cristina de Lima, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O MESMO

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 19 horas e 05 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. João Marcos Madurro


Profª Dra. Luciana Gaffo Freitas


Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari


Profª Dra. Márcia Tsuyama Escote


Orientador(a): Profª Dra. Renata Cristina de Lima

Agradecimentos

Agradeço a Deus e ao universo por tudo.

Aos meus pais, Carlos César e Amasilde, às minhas irmãs Karla e Camila por todo apoio, carinho e incentivo sempre.

A Prof^a. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, pela amizade, paciência e pela confiança depositada em mim durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Edson Nossol pela co-orientação, pelos conselhos e pela confiança.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e os demais colaboradores do LIEC/UFSCar por terem concedido o laboratório para realização das medidas de microscopia eletrônica.

Ao Prof. Dr. Noélio Dantas e Profa. Dra. Anielle C. Almeida por conceder a utilização da estrutura do LNMIS do Instituto de Física-UFU.

Aos Dr. Jie Zhang e Prof. Dr. Alan Bond pela co-orientação durante o doutorado sanduíche na Universidade de Monash-Austrália.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química pela colaboração com o trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Química Inorgânica pela boa convivência e incentivo durante a concretização deste trabalho e as amigadas que me deram todo o suporte na Austrália.

A todos os meus amigos que sempre me acompanharam ao longo de minha trajetória acadêmica.

A CAPES pela bolsa concedida.

Obrigada!

PUBLICAÇÕES

F. C. Romeiro, M. A. Rodrigues, L. A. J. Silva, A. C. Catto, L. F. Da Silva, E. Longo, E. Nossol, R. C. Lima. “rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method”, *Applied Surface Science*, 423, 743-751, 2017.

S. C. S. Lemos, F. C. Romeiro, L. F. De Paula, R. F. Gonçalves, A. P. De Moura, M. M. Ferrer, E. Longo, A. O. T. Patrocinio, R. C. Lima, “Effect of Er³⁺ ions on the phase formation and properties of In₂O₃ nanostructures crystallized upon microwave heating”, *Journal of Solid State Chemistry*, 249, 58-63, 2017.

P. G. Freire, R. H. O. Montes, F. C., Romeiro, S. C. S. Lemos, R. C. Lima, E. M. Richter, R. A. A. Munoz. “Morphology of ZnO nanoparticles bound to carbon nanotubes affects electrocatalytic oxidation of phenolic compounds”, *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 223, 557-565, 2016.

F. C. Romeiro, J. Z. Marinho, S. C. S. Lemos, A. P. de Moura, P. G. Freire, L. F. da Silva, E. Longo, R. A. A. Munoz, R. C. Lima. “Rapid synthesis of Co, Ni co-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 230, 343–349, 2015.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aspectos gerais da evolução de O ₂ e H ₂	1
1.2. Materiais Semicondutores.....	3
1.3. Óxido de zinco (ZnO).....	6
1.4. Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	8
1.5. Óxido de cobalto (II) CoO e óxido de cobalto (II, III) Co ₃ O ₄	10
1.6. Materiais carbonáceos.....	12
1.6.1. Grafeno.....	14
1.7. Nanocompósitos.....	16
1.8. Fotoluminescência (FL).....	18
1.9. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM).....	21
2.0 A eletroquímica de evolução de O ₂ e H ₂	24
2. OBJETIVOS.....	26
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM).....	27
3.2. Obtenção das amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO- TiO ₂ , rGO-TiO ₂ -ZnO.....	29
3.2.1. Obtenção das amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO.....	29
3.2.2. Obtenção das amostras de TiO ₂ puro e nanocompósitos de rGO-TiO ₂	30
3.2.3. Obtenção das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO.....	32
3.2.4. Preparação dos filmes de nanocompósitos rGO-ZnO, rGO-TiO ₂ , rGO-TiO ₂ -ZnO.....	34
3.3. Preparação dos compósitos de CoO _x @NC.....	34
3.3.1. Preparação dos eletrodos modificados com compósitos de CoO _x @NC.....	35
3.4. Técnicas de caracterização empregadas para a análise dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO ₂ e rGO-TiO ₂ -ZnO.....	35
3.4.1. Difração de raios X (DRX).....	35
3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV- FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	35
3.4.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e visível (UV-vis).....	36
3.4.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier.....	36

3.4.5. Espectroscopia Raman.....	37
3.4.6. Fotoluminescência (FL).....	37
3.4.7. Caracterização eletroquímica.....	37
3.5. Técnicas de caracterização empregadas para a análise dos compósitos de de CoO _x @NC.....	38
3.5.1. Difração de raios X (DRX).....	38
3.5.2. Técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	38
3.5.3. Caracterização eletroquímica dos compósitos de CoO _x @NC.....	39
3.6. Estudo eletroquímico.....	39
3.6.1. Voltametria cíclica.....	39
3.6.2. Voltametria de varredura linear.....	40
3.6.3. Cronoamperometria.....	40
3.6.4. Técnica de Impedância.....	41
3.6.5. Eletrodo de disco rotativo.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Estudo das propriedades estruturais e ópticas dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO ₂ e rGO-TiO ₂ -ZnO.....	43
4.1.1. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO-ZnO..	67
4.1.2. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO- TiO ₂ ..	72
4.1.3. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO-TiO ₂ - ZnO.....	75
4.2. Nanopartículas de CoO _x Incorporados em Nanobastões de Carbono Dopado com Nitrogênio (CoO _x @NC).....	79
4.2.1. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de (CoO _x @NC).....	82
5. CONCLUSÕES.....	92
6. REFERÊNCIAS	95

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do <i>band gap</i> entre as bandas de valência e de condução em metais, semicondutores e isolantes.....	4
Figura 2: Relação entre a estrutura de bandas dos semicondutores e os potenciais redox de alguns semicondutores.....	6
Figura 3: Estrutura cristalina do ZnO. As esferas em azul representam os átomos de zinco, e em amarelo são os átomos de oxigênio.	7
Figura 4: Estruturas Cristalinas do TiO ₂ (a) Anatase (b) brookita (c) rutilo.....	9
Figura 5: (a) Estrutura cúbica do CoO (b) estrutura do tipo espinélio para o Co ₃ O ₄ (apenas a metade da cela unitária está exibida).....	12
Figura 6: (a) estrutura do nanotubo de carbono (b) estrutura do nanotubo de carbono de parede múltipla e (c) estrutura do fulereno.....	14
Figura 7: (a) Representação esquemática de uma folha de grafeno (b) esquerda: a estrutura eletrônica do grafeno ligado ao sp ² e à direita: zoom do ponto Dirac onde as bandas de valência e de condução se tocam.....	15
Figura 8: Representação esquemática da reação de esfoliação química do grafite <i>bulk</i> para a obtenção de grafeno.	16
Figura 9: Mecanismos de excitação e emissão envolvidos no fenômeno luminescente.	19
Figura 10. Diagrama de bandas contendo os níveis de transições de entre as bandas de valência para (a) óxido de zinco e (b) dióxido de titânio.....	21
Figura 11: Espectro eletromagnético.....	22
Figura 12: Representação esquemática da incidência de radiação no método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	23
Figura 13: Representação esquemática do sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado na preparação dos materiais sintetizados.....	28
Figura 14: Acessórios utilizados no sistema HM. [1] parte superior do reator, [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento, [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.	28
Figura 15: Fluxograma representativo da obtenção das amostras de ZnO e das amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO.....	30
Figura 16: Fluxograma representativo da obtenção das amostras de TiO ₂ e das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂	32
Figura 17: Fluxograma representativo da obtenção das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO	33

Figura 18: Difractogramas de raios X para o GO, rGO, ZnO e amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	44
Figura 19: Difractogramas de raios X para para as amostras de GO, rGO, TiO ₂ e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ obtidos no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	46
Figura 20: Difractogramas de raios X para as amostras de GO, ZnO, TiO ₂ e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO obtidos no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas	47
Figura 21: Espectros na região do Infravermelho das amostras de nanocompósitos de (a) rGO-ZnO (b) rGO-TiO ₂ e (c) rGO-TiO ₂ -ZnO obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	48
Figura 22: Espectros Raman das amostras GO, ZnO e amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas...	52
Figura 23: Espectros Raman das amostras GO, TiO ₂ e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ obtidas no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	53
Figura 24: Espectros no Infravermelho (a) e Raman (b) das amostras de GO, ZnO, TiO ₂ puros e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	54
Figura 25: Imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras de (a-b) ZnO puro (c-d) 8rGO-ZnO e nanocompósitos de (e-f) 16rGO-ZnO e imagens obtidas por MET para as amostras (g-h) 8rGO-ZnO e (i-j) 16rGO-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	56
Figura 26: Imagens obtidas por MEV para as amostras de (a-b) TiO ₂ puro e nanocompósitos de (c-d) 8rGO-TiO ₂ e (e-f) 16rGO-TiO ₂ obtidas no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	57
Figura 27: Imagens obtidas por MEV para as amostras de nanocompósitos de (a-b) 16rGO-TiO ₂ -ZnO(1-1/2), (c-d) 16rGO-TiO ₂ -ZnO(1-1), (e-f) 16rGO-TiO ₂ 16rGO-TiO ₂ -ZnO(1-2) obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas..	58
Figura 28: Espectro de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de ZnO puro.....	59
Figura 29: Espectro de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de 16rGO-TiO ₂	60

Figura 30: Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) das amostras de ZnO puro e amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	63
Figura 31: Diagrama esquemático do provável mecanismo envolvido na transferência de elétrons dos diferentes níveis de energia do ZnO para o rGO nos compósitos de rGO-ZnO.	63
Figura 32: Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) das amostras de TiO ₂ puro e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ obtidas no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	65
Figura 33: Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) das amostras de ZnO puro e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	66
Figura 34: (a) Voltamogramas cíclicos do FTO, da amostra de GO, ZnO puro e dos nanocompósitos de rGO-ZnO em tampão fosfato, pH =7 (b) resultados de nyquist obtidos para a amostra de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO. Eletrólito: 1.0 mmol L ⁻¹ ferro/ferrocianeto em 0.1 mol L ⁻¹ KCl.....	68
Figura 35: Representação esquemática de (a) processo de transferência de elétrons (b) mecanismo para oxidação da água no filme eletrocatalisador rGO-ZnO.....	69
Figura 36: Voltamogramas cíclicos em soluções aquosas a diferentes valores de pH (7, 10, 12, 13 e 14) (medido em $i = 25 \mu\text{A}$) (a) ZnO puro e nanocompósitos de (b) 8rGO-ZnO e (c) 16rGO-ZnO e (d) bolhas de gás O ₂ formadas na superfície do filme de 16rGO-ZnO durante a aplicação de potencial igual a 1,40 V..	70
Figura 37: Testes cronoamperométricos para (a) filmes de ZnO puro e nanocompósitos de (b) 8rGO-ZnO (c) 16rGO-ZnO durante 4 h de eletrólise a um potencial aplicado de 1,40 V (vs. Ag/AgCl). ..	71
Figura 38: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do filme de nanocompósito de 16rGO-ZnO (a) antes, (b) após o teste cronoamperométrico.	72
Figura 39: Voltamogramas cíclicos do FTO, da amostra de GO, TiO ₂ puro e dos nanocompósitos de rGO- TiO ₂ em tampão fosfato, pH =7..	73
Figura 40: Voltamogramas cíclicos das amostras de TiO ₂ puro e dos nanocompósitos de rGO- TiO ₂ em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , pH =14.....	74
Figura 41: Testes cronoamperométricos para filmes de TiO ₂ puro e nanocompósitos de 8rGO-TiO ₂ e 16rGO- TiO ₂ durante 4h de cronoamperometria a um potencial aplicado de 1,40 V (vs. Ag/AgCl).	75

Figura 42: Voltamogramas cíclicos do FTO e das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO em tampão fosfato, pH =7.....	76
Figura 43: Voltamogramas cíclicos do FTO e das amostras dos nanocompósitos de rGO-TiO ₂ -ZnO em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , pH =14. ...	77
Figura 44: Testes cronoamperométricos para filmes de nanocompósitos de 16rGO-TiO ₂ -ZnO (1-1/2), 16rGO-TiO ₂ -ZnO (1-1) e 16rGO-TiO ₂ -ZnO (1-2) durante 4 h de eletrólise a um potencial aplicado de 1,40 V (vs. Ag/AgCl).	78
Figura 45: Difratoogramas de raios X para as amostras de CoO _x @NC obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.....	80
Figura 46: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das estruturas de CoO _x @NC-300 (a,b), CoO _x @NC-400 (c,d), CoO _x @NC-500 (e-f), CoO _x @NC-600 (g,h). (i) Distribuição de tamanho médio de partícula em função da temperatura de calcinação. Imagens de microscopia de varredura utilizando detector de alto ângulo em campo claro (j) e campo escuro (k) e o correspondente mapeamento dos elementos N (11), C (12), O (13) e Co (14) de um mesmo nanobastão de CoO _x @NC-400°C... ..	82
Figura 47: (a) Voltamogramas de varredura linear obtidos usando eletrodos de carbono vítreo modificados com amostras de CoO _x @NC obtidas em diferentes temperaturas de calcinação para avaliar a evolução de moléculas de oxigênio (b) Inclinações de tafel para as amostras de CoO _x @NC obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.	84
Figura 48: Medidas eletroquímicas do eletrodo de carbono vítreo modificado com a amostra de CoO _x @NC-400 (a) Voltametria cíclica que mostra os processos redox dos íons cobalto. (b) Cronoamperometria com um potencial aplicado de 1,57 V vs. RHE por 4 h. (c) Voltammogramas de varredura linear antes e depois da cronoamperometria d) Voltammogramas de RRDE obtidos para a detecção de O ₂ gerada no eletrodo de disco modificado, taxa de varredura de 5 mV s ⁻¹ , com potencial constante de -0,3 V sendo aplicado ao eletrodo do anel, taxa de rotação: 52,4 rad s ⁻¹ . Todas as medidas foram conduzidas em meio de NaOH 1,0 M.....	86
Figura 49: (a) Voltamogramas de varredura linear obtidos usando eletrodos de carbono vítreo modificados com amostras de CoO _x @NC (b) Inclinações de tafel para as amostras de CoO _x @NC obtidas em diferentes temperaturas de calcinação para avaliar o processo de evolução de H ₂	88
Figura 50: Evolução eletrocatalítica de hidrogênio pelo eletrodo de carbono vítreo modificado CoO _x @NC-400. O gráfico inserido mostra os processos de oxidação/ redução que ocorrem durante a evolução de hidrogênio.....	89

Figura 51: (a) Cronoamperometria do eletrodo modificado de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ com um potencial aplicado de -0.44 V vs. RHE durante 4 h. (b) Voltammogramas de varredura linear para evolução de moléculas de H_2 de eletrodos modificados $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ antes e depois da eletrólise..... 90

Figura 52: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ (a, b) após eletrólise para evolução de moléculas de O_2 a um potencial aplicado de $1,72$ V vs. RHE durante um tempo de 2000s e (c, d) após a eletrólise de evolução de moléculas de H_2 em um potencial aplicado de $-0,57$ V vs. RHE durante 2000s.....91

Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados cristalográficos das estruturas cristalinas do TiO ₂	9
Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese das amostras puras de ZnO, TiO ₂ e dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO ₂ , rGO-TiO ₂ -ZnO.....	29
Tabela 3: Tabela de posição das bandas e estiramentos na região do infravermelho para as amostras de nanocompósitos de (a) rGO-ZnO (b) rGO-TiO ₂ e (c) rGO-TiO ₂ -ZnO obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	49
Tabela 4: Valores de energia de <i>band gap</i> para as amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO ₂ e rGO-TiO ₂ -ZnO.....	61
Tabela 5: Valores de inclinação de tafel e de resistência à transferência de carga para as amostras de nanocompósitos de 16rGO-ZnO, 16rGO-TiO ₂ e 16rGO-TiO ₂ -ZnO em pH neutro.....	79

Lista de Símbolos e Abreviações

Å – Angstrom

BV – banda de valência

BC – banda de condução

DRX – Difração de raios X

E_{gap} – energia de *band gap*

FL – Fotoluminescência

GO – “*Graphene oxide*” Óxido de grafeno

HAADF-STEM – Microscopia eletrônica de transmissão utilizando detector anular de alto ângulo

HAADF-STEM-EDS – Microscopia eletrônica de transmissão utilizando detector anular de alto ângulo/espectroscopia de raios X por dispersão em energia

HC – hidrotérmico convencional

HM – hidrotérmico de micro-ondas

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

rGO – “*Reduced graphene oxide*” Óxido de grafeno reduzido

RHE – “*Reversible hydrogen electrode*” Eletrodo de hidrogênio reversível

TCNQ- tetracianoquinodimetano

UV-Vis – Ultravioleta e visível

Resumo

“Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas.”

Amostras de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) puro e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO foram preparadas por meio do método hidrotérmico de micro-ondas (HM). Em condições hidrotérmicas de micro-ondas, pode-se observar que houve a redução do óxido de grafeno (GO) para o óxido de grafeno reduzido (rGO). Imagens de MEV mostraram que em todas as amostras de nanocompósitos, as nanopartículas dos óxidos estão bem dispersas nas folhas do rGO. A espectroscopia Raman apresentou os modos vibracionais ativos da estrutura wurtzita do ZnO, GO e anatase do TiO₂ confirmando a obtenção dos compósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO. Foi observado que os valores de *band gap* dos nanocompósitos diminuíram em relação aos óxidos puros. Os nanocompósitos de rGO-TiO₂ e 16rGO-TiO₂-ZnO contendo maior quantidade de rGO apresentaram dois valores de *band gap* relacionados à formação de ligações químicas entre Ti-O-C. A introdução do GO na estrutura promoveu uma diminuição da intensidade da emissão fotoluminescente em comparação com os óxidos puros, sugerindo que a transferência de elétrons dos óxidos para as folhas de rGO diminuiu a recombinação eletrônica nos nanocompósitos. Os filmes dos nanocompósitos apresentaram alta densidade de corrente e boa estabilidade frente à evolução de moléculas de oxigênio, resultantes da interação eletrônica entre as nanopartículas de ZnO e TiO₂ com as folhas de rGO. A presença de rGO nos nanocompósitos aumentou a separação de carga nos pares elétron/buraco, promovendo um maior efeito eletrocatalítico na oxidação das moléculas de água. Nanopartículas de CoO_x@NC foram sintetizadas com sucesso pelo tratamento térmico do precursor de Co(TCNQ)₂ a diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados de DRX mostraram a possível formação de uma mistura das fases cúbica de CoO e do tipo espinélio de Co₃O₄. As imagens de microscopia revelaram que as nanopartículas de cobalto estão distribuídas homogeneamente nas estruturas de haste de carbono. O nanocompósito CoO_x@NC obtido a 400 °C exibiu a melhor atividade catalítica para a evolução de oxigênio e de hidrogênio no meio alcalino, com alta estabilidade e alta densidade de corrente atribuída ao efeito sinérgico da matriz de carbono e do óxido de cobalto.

Palavras-Chave: ZnO; hidrotérmico de micro-ondas; TiO₂; óxido de grafeno, óxido de cobalto, nanocompósitos.

Abstract

" Control of the structural, optical and electrocatalytic properties of semiconducting oxides nanocomposites obtained by microwave heating."

Samples of pure ZnO and TiO₂ and nanocomposites of rGO-ZnO, rGO-TiO₂ and rGO-TiO₂-ZnO were successfully prepared by microwave assisted hydrothermal method. In microwave hydrothermal conditions, the reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO). FE-SEM images showed that the nanoparticles become well dispersed on the rGO sheets. The Raman spectroscopy showed the active vibrational modes of the ZnO, GO and TiO₂ anatase wurtzite structure, confirming the obtaining of the nanocomposites of rGO-ZnO, rGO-TiO₂ and rGO-TiO₂-ZnO. In relation to the band gap value of the pure ZnO and TiO₂, the band gap values of the nanocomposites decreased. The nanocomposites of rGO-TiO₂ and 16rGO-TiO₂-ZnO containing greater amount of rGO showed two band gap values, which may be related to the formation of chemical bonds between Ti-O-C. The introduction of GO promoted a decrease in the intensity of photoluminescence emission compared to pure oxides, suggesting that the transfer of electrons from the oxides to the rGO sheets decreases the electron recombination in the nanocomposites. The resulting nanocomposites exhibited high current density and stability which were resulted from the electronic interaction between the ZnO and TiO₂ nanoparticles with the rGO sheets. The presence of rGO in the nanocomposites increased the charge separation of the electron hole-pair, resulting in a greater electrocatalytic effect in the water oxidation. In addition to these results, small CoO_x@NC nanoparticles was successfully synthesized by thermal treatment of Co(TCNQ)₂ at different calcination temperatures. The results of XRD showed the possible formation of a mixture of phases related to the cubic CoO structure and to the spinel-type Co₃O₄ phase. The microscopy images revealed that cobalt nanoparticles were homogeneously distributed in the carbon rod structures. The CoO_x@NC nanocomposite obtained at 400°C exhibited the higher activity for oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction in alkaline media, with high stability and current density attributed to the synergistic effect of the carbon matrix and cobalt oxide.

Keywords: ZnO, microwave hydrothermal, TiO₂, graphene oxide, cobalt oxide, nanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais da evolução de O₂ e H₂

O planeta terra, desde o início do século XX, tem sofrido com a exploração de seus recursos naturais, com a poluição da atmosfera e com a degradação do solo. O aumento da preocupação com o meio ambiente e com o esgotamento dos combustíveis fósseis fez com que a energia se tornasse um dos maiores problemas que a humanidade poderá enfrentar nos próximos anos. Dessa forma, a necessidade de mudar a matriz energética mundial, combater o uso indiscriminado de combustíveis fósseis e utilizar fontes de energia renováveis e menos poluentes têm adquirido interesse nos últimos anos pela comunidade científica (LUND, *et al.*, 2015). O gás hidrogênio é um grande portador de energia, ambientalmente amigável e é considerado uma fonte de energia renovável para a produção de eletricidade por meio do uso de células combustíveis (JACOBSON, *et al.*, 2005).

O estudo sobre a geração de hidrogênio a partir de processo fotocatalítico (FUJISHIMA, *et al.*, 1972) despertou o interesse de diversos grupos de pesquisas em universidades, centros de pesquisa e indústria, no estudo e desenvolvimento de materiais baseados no TiO₂, buscando ampliar suas aplicações. O processo se baseia na quebra das moléculas (*water splitting*) de H₂O em gases O₂ e H₂ envolvendo a oxidação de H₂O e redução dos íons H⁺, respectivamente (GIORDANO, *et al.*, 2016). Das duas semi-reações envolvidas na quebra das moléculas de água, a produção de moléculas de O₂ envolve significativo rearranjo molecular e, portanto, é um processo cineticamente mais lento que as reações de produção de moléculas de H₂ (SARTOREL, *et al.*, 2012). As semi-reações referentes ao processo de *water splitting* estão descritas pelas equações químicas 1-3:



Assim, grandes esforços têm sido dedicados a encontrar catalisadores eficientes para diminuir o consumo de energia e acelerar a cinética das reações de oxidação da água e que apresentem baixo custo, alta velocidade, estabilidade e seletividade de forma

sustentável com impactos ambientais mínimos (YU, *et al.*, 2015). Diversos electrocatalisadores baseados em cobalto, ferro, níquel, dentre outros, foram apresentados previamente por C. MCCRORY, *et al.* 2015 em que sobrepotenciais da ordem de 0,33–0,5 V a uma corrente de 10 mA cm⁻² foram necessários para a reação electrocatalítica de produção de moléculas de O₂ em pH alcalino. Por outro lado, valores de sobrepotenciais menores que 0,1 V a uma corrente de 10 mA cm⁻² em soluções ácidas ou alcalinas foram observados para a evolução de moléculas de H₂.

Dessa forma, a busca por novos materiais que possam ser aplicados com a finalidade de quebrar a molécula de H₂O visando a produção de gases de interesse, tais como H₂ têm sido estudados. O uso de semicondutores que apresentem valores de *band gap* (E_{gap}) que excedam o potencial de oxidação das moléculas de H₂O (~1,23 eV) (OSTERLOH, 2008) têm atraído cada vez mais atenção. Dentre os óxidos metálicos semicondutores que estão sendo empregados, o óxido de irídio (IrO₂) e o óxido de rutênio (RuO₂) têm sido empregados para aumentar o desempenho catalítico visando aumentar a produção de O₂ em baixos sobrepotenciais tanto em meio alcalino como em meio ácido (LEE, *et al.*, 2012). Entretanto, esses catalisadores apresentam alto custo e não são encontrados em abundância na natureza (SARTOREL, *et al.*, 2012). Outros óxidos como Fe₂O₃ (LEE *et al.* 2015), MnO₂ (TAKASHIMA, *et al.*, 2011) e Co₃O₄ (Zhao, *et al.*, 2015) também estão sendo aplicados com essa finalidade.

Uma forma de melhorar os resultados apresentados por todos esses óxidos é combinar suas propriedades já estabelecidas na literatura com outros óxidos ou mesmo materiais carbonáceos para a formação de nanocompósitos (GARINO, *et al.*, 2016; ZHANG, *et al.*, 2014). A investigação da interação de grafeno, por exemplo com outros materiais tem atraído atenção devido à modificação das propriedades elétricas, ópticas e estruturais já existentes nos materiais puros o que influencia no desempenho dos dispositivos já conhecidos (WANG, *et al.*, 2012; HE, *et al.*, 2014). Portanto, a busca por métodos de síntese simples e eficientes, nos quais há a possibilidade de formação rápida de nanocompósitos com controle da morfologia e do tamanho das partículas formadas e que possibilitem uma melhora em suas propriedades constitui-se uma linha de pesquisa científica interessante.

Na busca por esses novos materiais, várias metodologias e técnicas de preparação têm sido desenvolvidas com o objetivo de obter materiais nanocompósitos, dentre as quais estão o método de sol-gel (SANCHEZ, *et al.*, 1999; MANSOUR, *et al.*, 2015) que se baseia em uma rota de síntese de materiais onde ocorre a transição do sistema sol para

um sistema gel. As reações do precursor permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). No método hidrotérmico convencional (HC) (LI, *et al.*, 2015) o solvente é aquecido de forma indireta, ou seja, por transmissão de calor, a qual aquece primeiro o reator que, por conseguinte aquece a solução. Neste caso, o material começa a aquecer a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o óxido a ser processado hidrotermicamente. Já o método hidrotérmico de micro-ondas (HM) (RAMADOSS, *et al.* 2013) é um processo considerado simples, facilmente controlado, a temperatura de reação é baixa e a radiação de micro-ondas permite com que a solução contendo os precursores seja aquecida do seu interior e o calor seja transferido para toda vizinhança (ROMEIRO, *et al.*, 2015; LIMA, *et al.*, 2008). Outra forma de obtenção de nanocompósitos é utilizando o método solvotermal (YOUN, *et al.*, 2015), em que o processo é similar ao hidrotérmico convencional ou ao método hidrotérmico de micro-ondas, porém o solvente utilizado é orgânico. O método hidrotérmico de micro-ondas empregado nesse trabalho para a síntese de nanocompósitos tem se mostrado eficiente na síntese de diversos materiais, proporcionando bom controle sobre a forma e tamanho das partículas. Além disso é possível obter materiais em baixas temperaturas e curto tempo de síntese quando comparado às outras técnicas de obtenção de nanomateriais, as quais demandam horas e altas temperaturas de síntese como por exemplo o método hidrotérmico convencional (LI, *et al.*, 2015; YU, *et al.*, 2008).

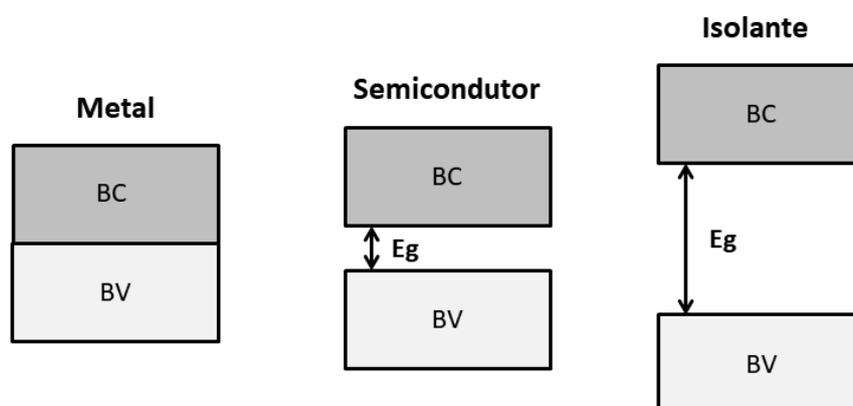
1.2. Materiais semicondutores

Semicondutores são sólidos cristalinos, definidos como o arranjo regular de átomos numa configuração periódica, que apresentam condutividade elétrica intermediária, entre condutores e isolantes (Figura 1). Nos semicondutores a condutividade é causada pelos elétrons que transitam entre a banda de valência (BV) e de condução (BC), enquanto nos condutores existem sempre bandas de energia semipreenchidas, portanto não há uma quantidade mínima de energia necessária para libertar seus elétrons (LEÃO, A. F., 2009).

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos são aqueles em que o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente ao material puro. Nesse caso, a concentração de elétrons na banda de condução varia com o aumento da temperatura, o que faz sua condutividade

depender fortemente da temperatura (LEÃO, A. F., 2009). Quando as características elétricas desses materiais são ditadas pela presença de impurezas, que mesmo presentes em baixas concentrações, introduzem elétrons e buracos na estrutura, o semicondutor é chamado de extrínseco. À temperatura de $T = 0$ K, os semicondutores possuem sua banda de valência (BV) totalmente preenchida e a banda de condução (BC) vazia, assim como um material isolante.

Figura 1. Representação esquemática do *band gap* entre as bandas de valência e de condução em metais, semicondutores e isolantes.



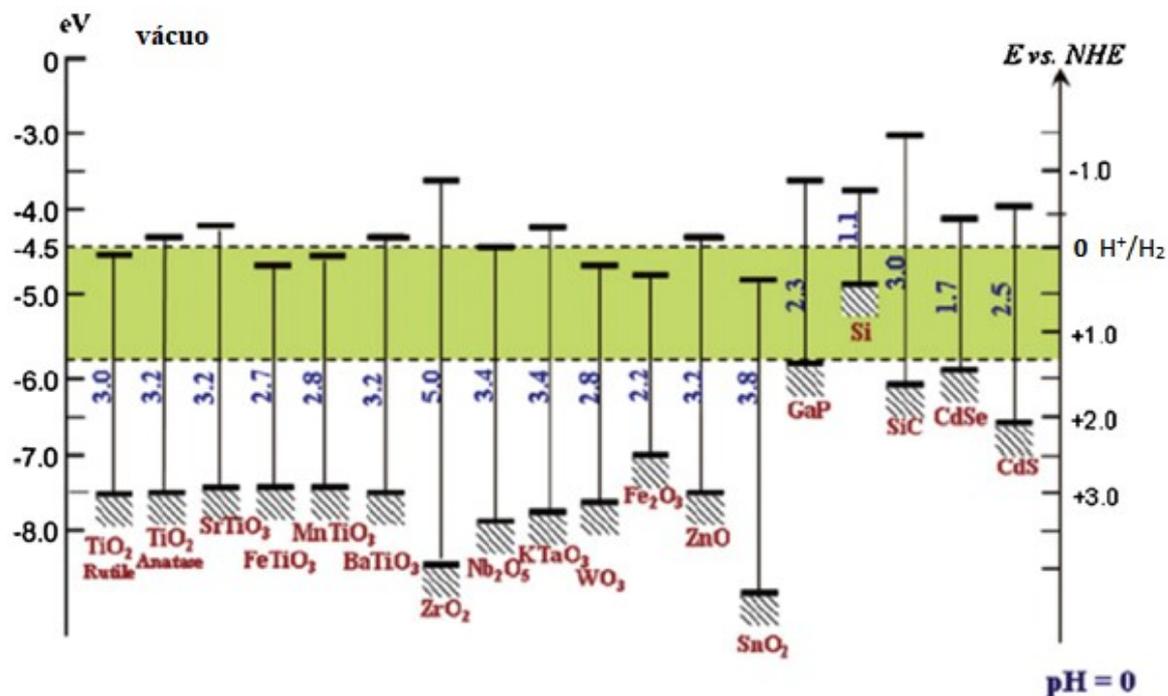
Fonte: A autora (2018).

A estrutura eletrônica de um semicondutor desempenha um papel fundamental no processo de quebra completa das moléculas de água. Quando energia incidente é superior à energia de *band gap* do material semicondutor, elétrons e buracos são gerados nas bandas de condução e de valência, respectivamente. O *band gap* de um semicondutor pode ser considerado de dois tipos: direto e indireto. O *band gap* direto é aquele em que o vetor de onda do nível mais alto da BV coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, permitindo a transição direta de elétron apenas pela absorção de fótons. Quando os níveis mencionados das bandas não coincidem no mesmo momento, o processo de fotoexcitação depende também da interação do elétron com um fônon (quantum de vibração da rede cristalina) para transferência de momento, o elétron passa por um estado intermediário, e nesse caso tem-se um semicondutor com *band gap* indireto (BACARO, *et al.*, 2018).

Os elétrons e buracos gerados podem recombinar na superfície do semicondutor liberando energia na forma de calor/fótons ou quando migram na superfície do semicondutor sem recombinação promovem reações redox em que moléculas de água são

reduzidas e oxidadas para a divisão total em moléculas de H₂ e O₂, por exemplo (SILVA, P. M. 2013). Nem todos os semicondutores atendem aos requisitos de intervalo de banda e posição da banda para o *splitting* da água. A Figura 2 apresenta níveis de energia de *band gap* de diversos materiais semicondutores. Os potenciais redox das bandas de condução e de valência refletem a habilidade do sistema para produzir reações de oxidação e redução na superfície dos semicondutores. Para que as reações redox ocorram, os materiais semicondutores devem apresentar o nível inferior da banda de condução mais negativo do que o potencial redox da H⁺/H₂O (0 V vs. NHE), enquanto que o nível de topo da banda de valência ser mais positivo do que o potencial redox de O₂/H₂O (1,23 V vs. NHE) (KUDO, *et al.*, 2009). Entretanto, para a maioria dos catalisadores de semicondutores a separação e transferência de portadores de carga é limitada e essa é a principal razão para a baixa atividade de *splitting* da água. De acordo com a equação de Nerst, a eletrólise da água requer um mínimo de energia de 1,23 V, para adquirir essa energia, o semicondutor deve absorver luz com energia maior que 1,23 eV (WANG; LING, *et al.*, 2014). Dessa forma, o valor mínimo de *band gap* teórico para a separação das moléculas de água é de 1,23 eV o que corresponde à um comprimento de onda de 1100 nm (OSTERLOH, 2008; KUDO, *et al.*, 2009). Entretanto, na prática, energia maior que o limite teórico é necessária devido à perda de energia durante o processo de quebra das moléculas de água (WANG; LING, *et al.*, 2014).

Figura 2. Relação entre a estrutura de bandas dos semicondutores e o potencial redox de alguns semicondutores.



Fonte: Adaptado de (JING, *et al.*, 2010).

1.3. Óxido de Zinco (ZnO)

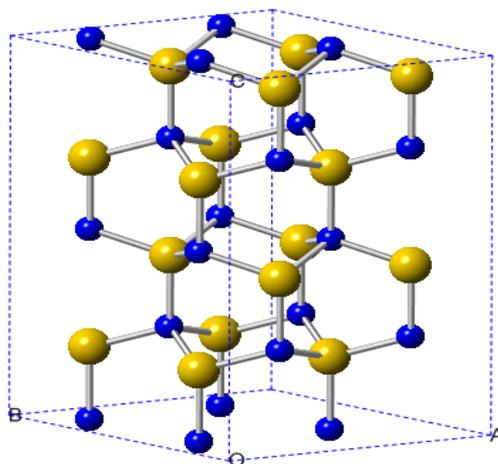
Dentre os diversos óxidos estudados atualmente o óxido de zinco (ZnO) é um dos materiais de grande importância tecnológica e de interesse crescente em muitas aplicações por apresentar uma série de propriedades físico-químicas que os materiais produzidos a partir dele possuem, entre elas a fotoluminescência (MARINHO *et al.*, 2012), propriedades fotocatalíticas (LEE, *et al.*, 2016), eletroquímicas (ROMEIRO, *et al.*, 2015) e magnéticas, (GUGLIERI, *et al.*, 2014; ROMEIRO, *et al.*, 2013) assim como suas aplicações em células solares (ANTA, *et al.*, 2012).

O ZnO pertence à classe de semicondutores da família II-VI e cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (Figura 3) e também nas estruturas do tipo blenda de zinco e sal de rocha. Apenas a estrutura cristalina do tipo wurtzita é termodinamicamente estável a temperatura ambiente (OZGUR *et al.*, 2005). O ZnO na fase hexagonal do tipo wurtzita, apresenta os parâmetros de rede $a=b \neq c$ e $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$, sendo $a=3,252 \text{ \AA}$ e $c=5,206 \text{ \AA}$ na razão $c/a=1,633$ e pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_{3mc}$ (OZGUR *et al.*, 2005). Além disso, esse composto é considerado um

semicondutor do tipo n, apresenta um *band gap* direto em torno de 3,37 eV em temperatura ambiente, grande energia de excitação (60 meV) e alta estabilidade térmica e mecânica à temperatura ambiente o que o torna atraente para uso em eletrônica, optoeletrônica e tecnologia a laser (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, *et al.*, 2014).

A estrutura wurtzita é composta por duas subredes hexagonais compactas, onde as camadas ocupadas por átomos de zinco se alternam com as camadas ocupadas por átomos de oxigênio em torno do eixo c (Figura 3). Em cada subrede inclui quatro átomos por célula unitária e todos os átomos do grupo II (Zn) estão coordenados por quatro átomos do grupo VI (O) e vice-versa, formando tetraedros. Assim sendo, 50% dos sítios tetraédricos são ocupados por átomos de zinco e os outros 50% são ocupados por átomos de oxigênio (OZGUR *et al.*, 2005).

Figura 3. Estrutura cristalina do ZnO. As esferas em azul representam os átomos de zinco, e em amarelo são os átomos de oxigênio.



Fonte: A autora (2018).

O óxido de zinco é considerado um semicondutor intrínseco do tipo-n devido a defeitos nativos presentes em sua estrutura sendo que esses defeitos, conhecidamente, afetam as propriedades desse material. Defeitos tais como zinco intersticial, (Zn_i) e vacâncias de oxigênio (Vo) foram relacionados à sua não estequiometria e condutividade do tipo-n por meio de estudos teóricos (ERHART, *et al.*, 2006), mas ainda há controvérsias sobre qual defeito contribui para determinada propriedade (OBA, *et al.*, 2011). Existem outros inúmeros tipos de defeitos na estrutura do ZnO, dentre os quais estão vacâncias de oxigênio monopositivas (V_o^{\bullet}), e dipositivas ($V_o^{\bullet\bullet}$), vacâncias de zinco

(V_{Zn} , V_{Zn}^- e V_{Zn}^{2-}), zinco intersticial (Zn_i , Zn_i^{**} , Zn_i^{\bullet}), oxigênio intersticial (O_i , O_i^- , O_i^{2-}), antisítio de zinco e antisítio de oxigênio (OBA, *et al.*, 2011). O defeito atômico V_O bem como o antisítio de zinco e Zn_i são defeitos doadores, sendo que esse último é considerado o defeito majoritário na estrutura do ZnO. Já os defeitos aceptores são V_{Zn} , O_i e antisítios de oxigênio (OBA, *et al.*, 2011).

1.4. Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é considerado um semicondutor de *band gap* largo que tem atraído interesse devido às suas propriedades únicas, tais como fotoatividade, grande área superficial, não-toxicidade e baixo custo (AUVINEN, *et al.*, 2013). O TiO₂ pode ser encontrado em três polimorfos cristalinos: anatase, brookita e rutilo (Figura 4). As celas unitárias da anatase e do rutilo podem ser descritas por um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro. O TiO₂ anatase apresenta uma estrutura tetragonal em que quatro arestas são partilhadas por um octaedro, e íons O²⁻ estão dispostos em posições equatoriais o que geram uma simetria D_{2h}. Além disso, cada átomo de oxigênio está rodeado por três átomos de titânio. A fase rutilo apresenta estrutura tetragonal em que dois vértices opostos de um octaedro TiO₆ são compartilhados para formar uma cadeia linear ao longo da direção [001]. Nesse caso, as cadeias são ligadas através de ligações nos vértices. O TiO₂ na fase brookita possui uma estrutura ortorrômbica onde octaedros partilham três arestas, bem como os vértices (KAPLAN, *et al.*, 2016; LANDMANN, *et al.*, 2012). Devido a fortes distorções na fase brookita todos os comprimentos e ângulos de ligação no octaedro TiO₆ são diferentes o que leva a uma simetria local C₁ (LANDMANN, *et al.*, 2012). A fase rutilo é a mais estável em altas temperaturas, enquanto as fases anatase e brookita são metaestáveis e podem ser transformadas na fase rutilo quando aquecido a altas temperaturas (KAPLAN, *et al.*, 2016). Na Tabela 1 estão resumidos os dados cristalográficos das fases anatase, brookita e rutilo.

al., 2011; HURUM, *et al.*, 2006). A obtenção da fase anatase se torna difícil devido ao fato que a mesma pode ser convertida para a fase rutilo quando sintetizada em altas temperaturas. Adicionalmente, a fase brookita é frequentemente observada como uma segunda fase obtida durante a síntese da fase anatase do TiO_2 (ZHAO, *et al.*, 2013; SILVA JUNIOR, *et al.*, 2015). Dessa forma, se torna desejável uma rota sintética de obtenção de TiO_2 anatase em baixas temperaturas em que não ocorra essa transformação de fases.

A estrutura do TiO_2 cristalino apresenta defeitos associados à não-estequiometria entre os átomos de Ti e de O (1:2) quando tratado em condições de alta temperatura e vácuo ou reduzido em atmosfera de H_2 . Dentre os defeitos encontrados nesse material podem ser citados as vacâncias de oxigênio (V_{O}), vacâncias de Ti (V_{Ti}) ou titânio intersticial (Ti_i). As vacâncias de oxigênio (V_{O}) podem atuar como sítios ativos e também como doadores de elétrons aos átomos de Ti^{4+} que são reduzidos a Ti^{3+} intersticial na estrutura (MORGAN, *et al.*, 2010) de acordo com as equações 4 e 5 em equilíbrio:



Onde O_o designa átomos de oxigênio em sítios regulares do oxigênio na estrutura regular do dióxido de titânio, da mesma forma, Ti_{Ti} designa átomos de titânio em sítios regulares da estrutura de referência e a forma Ti_i^{3+} representa íons que ocupam posições intersticiais na rede (BRANDÃO, F. D. 2008).

1.5. Óxido de cobalto (II) CoO e óxido de cobalto (II, III) Co_3O_4

O cobalto é um metal de transição com número atômico 27, configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ e quimicamente, este elemento apresenta estados de oxidação de $1+$ a $6+$, tendo como mais estáveis os estados $2+$ e $3+$ (MOURA, *et al.*, 2006). O elemento cobalto pode ser encontrado fazendo parte de diferentes materiais tais como hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ e o óxidos de cobalto (II) CoO , óxido de cobalto (II, III) Co_3O_4 , óxido de cobalto (III) Co_2O_3 . As fases mais estáveis são a estrutura cúbica para a estequiometria CoO e na estrutura cúbica do tipo espinélio para a estequiometria Co_3O_4 . (a estrutura do tipo corundum para o óxido Co_2O_3 é metaestável) (HEINZ, *et al.*, 2013).

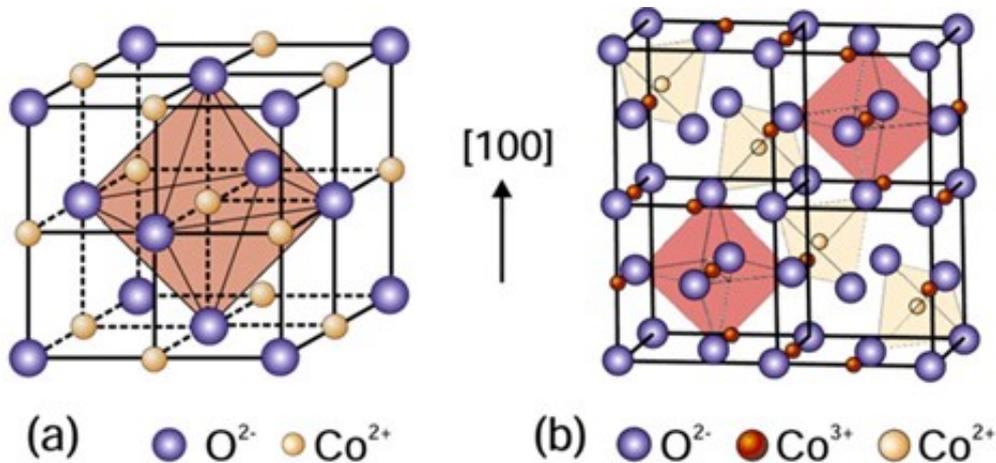
A estrutura cúbica do CoO apresenta grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com parâmetro de rede $a=4,544 \text{ \AA}$ e é estruturalmente considerada a forma mais simples do óxido de cobalto,

possuindo átomos de Co^{2+} octaedralmente coordenado por átomos de oxigênio (GREENWALD, 1953). A estrutura do tipo espinélio consiste de uma célula cúbica de face centrada de empacotamento denso e grupo espacial $Fd3m$ (parâmetro de rede $a=8.08$ Å) e fórmula geral $(\text{A}^{2+})(\text{B}^{3+})_2\text{O}_4$, em que a célula unitária consiste em 32 átomos de oxigênio, 8 átomos A e 16 átomos B. Na estrutura do Co_3O_4 , os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros, e os cátions Co^{2+} estão coordenados por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica, enquanto os cátions Co^{3+} estão coordenados por seis íons de oxigênio nos vértices de um octaedro (MORAES, *et al.*, 2013). A ocupação ocorre de forma parcial em ambos os sítios tetraédrico e octaédrico, em que, $1/8$ de tetraédrico e $1/2$ dos locais octaédricos estão ocupados. Uma representação esquemática das estruturas cúbica do CoO e do tipo espinélio do Co_3O_4 está apresentada na Figura 5. Como importantes semicondutores de óxido de metal de transição, o óxido de cobalto(II), CoO , apresenta um *band gap* de 2,4 eV, enquanto o Co_3O_4 apresenta um valor de *band gap* em torno de 1,48 e 2,19 eV (GULINO, *et al.*, 2003).

Condições especiais de síntese são necessárias para obter a fase cúbica do CoO devido à atividade química do íon Co^{2+} (BARAKAT, *et al.*, 2008). A fase cúbica do CoO pode ser utilizada como precursor da estrutura do tipo espinélio Co_3O_4 , onde os íons Co^{2+} se movem dos sítios octaédricos da fase cúbica do CoO para a metade dos sítios octaédricos (Co^{3+}) e um oitavo dos sítios tetraédricos (Co^{2+}) da fase spinélio Co_3O_4 . As estruturas cúbica do CoO e do tipo espinélio para o Co_3O_4 estão ilustradas na Figura 5.

O Co_3O_4 apresenta características promissoras para aplicação em processos catalíticos, sensor de gás e armazenamento de energia. A catálise depende da superfície exposta de um material. Assim, diferentes orientações de cristal, com composição e morfologia variadas têm diferentes atividades catalíticas para uma reação (SU, *et al.*, 2014). Para o composto Co_3O_4 a família de planos $\{111\}$ apresenta a maior atividade catalítica para evolução de moléculas de oxigênio, bem como para a reação de redução de oxigênio (SU, *et al.*, 2014).

Figura 5. (a) Estrutura cúbica do CoO (b) estrutura do tipo espinélio para o Co_3O_4 (apenas a metade da cela unitária está exibida).



Fonte: (HEINZ, *et al.*, 2013).

1.6. Materiais carbonáceos

O átomo de carbono tem seis elétrons e os mesmos estão distribuídos em seus orbitais: ($1s^2$), ($2s^2$) e ($2p^2$) (AMSLER, M. et al. 2013). No plano tridimensional o orbital $2p$ tem capacidade para acomodar seis elétrons: dois no eixo x , dois no eixo y e dois no eixo z . O estado energético do carbono é instável e ele pode formar ligações com outros átomos que tenham elétrons disponíveis. No entanto, os elétrons do átomo de carbono naturalmente podem ser redistribuídos e formar os chamados orbitais híbridos, dando origem aos alótropos de carbono. Os orbitais dos alótropos de carbono têm influência sobre as propriedades das estruturas. Se cada carbono ligado apresenta uma hibridação sp^3 , podemos dizer que os átomos não estão no mesmo plano. No caso da hibridação sp^2 , todos os átomos estão no mesmo plano e o material pode ser condutor. As ligações entre átomos de carbono podem ser classificadas como: ligações σ (sigma) e ligações π (pi). A ligação σ é formada por dois orbitais atômicos, simétricos à rotação relativa ao eixo da ligação. Esta ligação é forte, rígida e os elétrons estão localizados. A ligação π não é forte e os elétrons estão deslocalizados, fato esse importante para a mobilidade eletrônica.

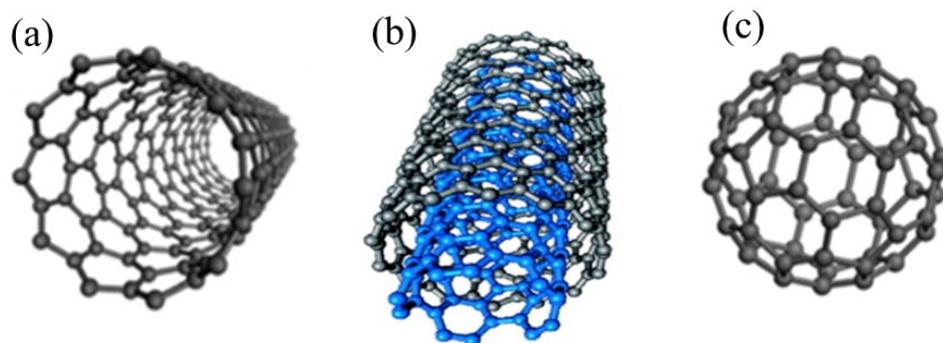
O elemento carbono é amplamente conhecido por apresentar-se em diversas formas alotrópicas, apresentar baixo custo, possuir grande abundância na terra e ter a capacidade de formar diferentes compostos químicos. Além disso, materiais derivados de carbono apresentam diferentes estruturas e importantes propriedades físicas, químicas, mecânicas e óticas. Devido a essas importantes características algumas nanoestruturas

alotrópicas do carbono, tais como nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno podem ser empregados em diversas aplicações (ZARBIN, *et al.*, 2013).

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas formadas por átomos de carbono com ligações de hibridização sp^2 . Os nanotubos de carbono podem ser obtidos pelo enrolamento de uma única folha de grafeno (NTC de única camada) (IJIMA, *et al.*, 1993), ou pelo enrolamento de muitas folhas de grafeno formando cilindros concêntricos (NTC de múltiplas camadas) (IJIMA, 1991). Essas estruturas tubulares são utilizadas como reforço em vários materiais que necessitam de elevada dureza e são considerados ideais para aplicações desde fibras ultrafortes (ERICSON, *et al.*, 2004) até *displays* de emissão de campo (MILNE, *et al.*, 2004), entrega de medicamentos (BIANCO, *et al.*, 2003) e transporte de proteínas (SHI KAM, *et al.*, 2005). A conformação da rede hexagonal do nanotubo com respeito ao seu eixo é geralmente mencionada como sua quiralidade, em que o vetor quiral define a direção de enrolamento da folha. Nanotubos de carbono com diferentes quiralidades podem ter propriedades diferentes, tais como atividades óticas, força mecânica e condutividade elétrica. De maneira geral os nanotubos podem ser classificados como *armchair*, *zigzag* e quirais (HERBST, *et al.*, 2004).

Um outro material composto de átomos de carbono ligados entre si formando 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, em que os átomos de carbono ocupam os 60 vértices é o fulereno C_{60} . Nessa estrutura, a ligação também é sp^2 como no grafite, mas apresenta uma curvatura devido aos pentágonos. A presença de pentágonos na estrutura do fulereno é essencial, introduzindo curvatura e, portanto, permitindo o fechamento da estrutura. No estado sólido, a estrutura cristalina do C_{60} é cúbica, com uma distância mínima entre vizinhos C_{60} - C_{60} de 10,02 Å e um diâmetro de aproximadamente 0,71 nanômetros (GEORGAKILAS, *et al.*, 2015). Na Figura 6 estão apresentadas as estruturas dos nanotubos de carbono com parede simples, múltipla e a estrutura do fulereno.

Figura 6. Representação esquemática das estruturas de (a) nanotubo de carbono (b) nanotubo de carbono de parede múltipla e (c) fulereno.



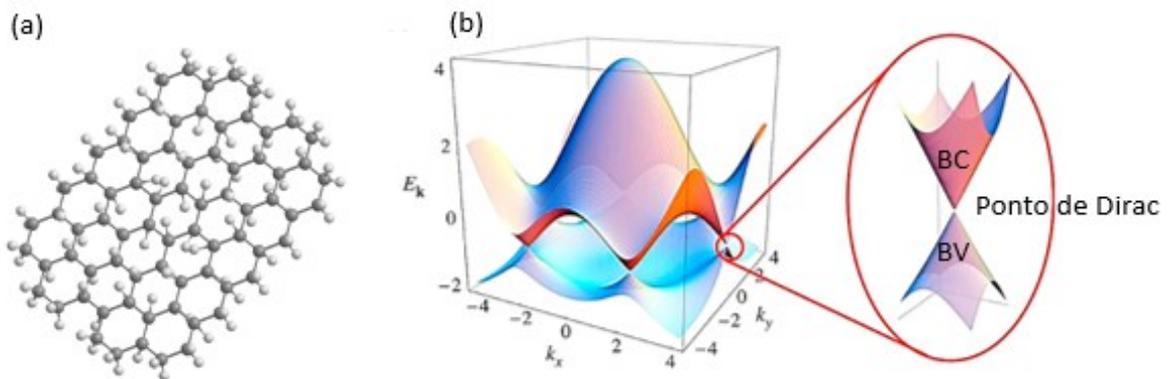
Fonte: Adaptado de (USMANI, *et al.*, 2017; MA, *et al.*, 2014).

1.6.1. Grafeno

Desde que foi esfoliado pela primeira vez, em 2004, pelos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov (NOVOSELOV, *et al.*, 2004), o grafeno vem despertando interesse de pesquisadores do mundo todo, devido às suas propriedades notáveis. Os respectivos cientistas utilizaram o método de *peeling* de um pedaço de grafite para isolar algumas folhas de grafeno com o auxílio de uma fita adesiva (NOVOSELOV, *et al.*, 2004). O grafeno é constituído por uma única camada de átomos de carbono que compõe o grafite, em que tal camada apresenta um átomo de carbono de espessura. Sua estrutura hexagonal formada pelos átomos de carbono (Figura 7a) implica que a ligação química entre eles apresenta hibridização sp^2 , formando três orbitais híbridos e um orbital p perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 , que é responsável pelas ligações π - π . Este elétron do orbital p que se localiza em um orbital perpendicular ao plano do grafeno, é responsável por sua ótima condutividade elétrica, o que permite, por exemplo, sua aplicação em eletrodos condutores transparentes (ZHU, *et al.*, 2010). Além disso o grafeno apresenta características, tais como: grande área superficial ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta mobilidade intrínseca ($200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (ZHU, *et al.*, 2010; MOROZOV, *et al.*, 2008), além de ser um semicondutor de *band gap* zero, em que as bandas de valência e de condução se tocam em alguns pontos dos cones de Dirac como representado na Figura 7b (GEIM, *et al.*, 2007; NETO, *et al.*, 2009). Uma importante previsão teórica para o grafeno, confirmada experimentalmente, é a de que os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa nos chamados pontos de

Dirac, ou seja, agem efetivamente como “partículas relativísticas” sem massa. (DARTORA, *et al.*, 2015).

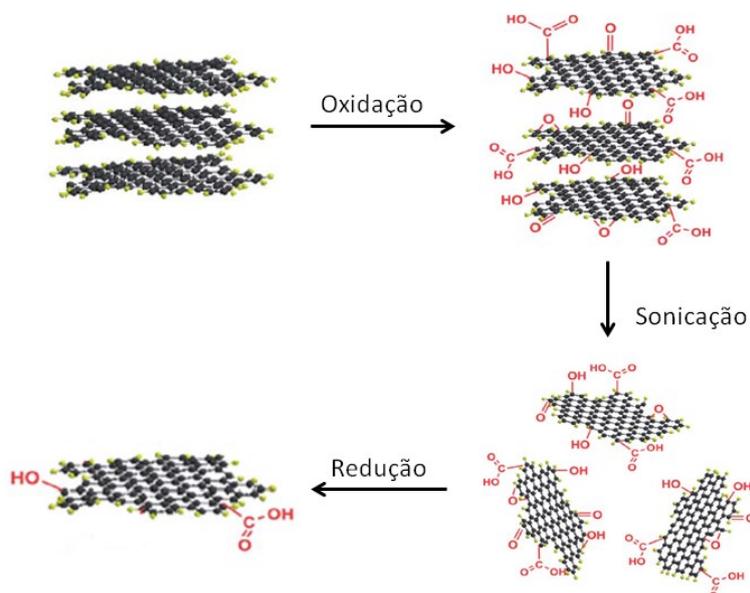
Figura 7. (a) Representação esquemática de uma folha de grafeno (b) esquerda: a estrutura eletrônica do grafeno ligado ao sp^2 e à direita: zoom do ponto Dirac onde as bandas de valência e de condução se tocam.



Fonte: A autora (2018) e adaptado de (NETO, *et al.*, 2009).

Tendo em vista as inúmeras propriedades e possíveis aplicações do grafeno, o método de obtenção do mesmo com qualidade estrutural e com controle do número de camadas se torna um fator crucial. Dentre os métodos que se destacam na sua obtenção encontram-se o método de *peeling* do grafite, descrito anteriormente, que proporciona a obtenção de um material com qualidade estrutural, porém baixo rendimento. Também existe o método de deposição química a vapor (*chemical vapor deposition-CVD*), que consiste na deposição de carbono sobre a superfície de metais e/ou ligas metálicas, possibilita o crescimento de monocamadas com baixo número de defeitos, porém o custo é muito elevado. Atualmente o método de esfoliação do grafite *bulk* está sendo amplamente empregado, e consiste em sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução de folhas de grafite, produzindo grandes quantidades de grafeno, porém com vários grupamentos oxigenados (Figura 8) (ZARBIN, *et al.*, 2013; DOMINGUES, S. H. 2013). Nesse caso, em contraste com a estrutura perfeita do grafeno, as folhas apresentam defeitos e alguns grupos funcionais como hidroxilas, epóxidos, grupos carbonilo e carboxílico situados nas bordas das folhas.

Figura 8. Representação esquemática da reação de esfoliação química do grafite *bulk* para a obtenção de grafeno.



Fonte: Adaptado de (FU, *et al.*, 2014).

Inúmeras aplicações em potencial do grafeno em diversas áreas estão sendo estudadas decorrentes de suas interessantes propriedades. Dispositivos armazenadores de energia, como por exemplo baterias recarregáveis de lítio (WANG, *et al.*, 2011), supercapacitores (LIU, *et al.*, 2013), preparação de eletrodos transparentes condutores para utilização em *touch screens*, LED's e células solares flexíveis (LI, *et al.*, 2009), biosensores (BO, *et al.*, 2011), e uma das maiores promessas para esse material é a síntese de nanocompósitos (STANKOVICH, *et al.*, 2006).

1.7. Nanocompósitos

A nanoestrutura de um material é um importante fator no desenvolvimento de novas propriedades e proporciona oportunidades únicas para criar combinações de materiais revolucionários na área de nanociência e nanotecnologia. Dentro desse contexto, os nanocompósitos são materiais em que pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas. O interesse pelos nanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes compostos tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os materiais componentes (MORAES, *et al.*, 2014).

A definição de material nanocompósito tem se ampliado ao longo dos anos para englobar uma grande variedade de sistemas, tais como materiais unidimensionais, bidimensionais, tridimensionais e amorfos, feitos de componentes distintamente diferentes e misturados em escala nanométrica (OKPALA., 2013). A classe de materiais nanocompósitos orgânico/inorgânico está atualmente em crescente pesquisa e o seu foco está na habilidade de controlar as estruturas em nanoescala via abordagens sintéticas inovadoras (OKPALA., 2013). Materiais de carbono, tais como os nanotubos de carbono e o grafeno têm sido empregados como materiais base para a obtenção de nanocompósitos devido às suas altas condutividades e grande área superficial. A melhora da atividade catalítica foi reportada por B. H. R. Suryanto, *et. al* (2013), que sintetizaram via método *layer-by-layer* nanocompósitos de grafeno/ Co_3O_4 , onde as partículas de Co_3O_4 forneceram sítios catalíticos ativos para produção de oxigênio e o grafeno promoveu o fluxo rápido de elétrons gerados durante a produção de O_2 .

Uma atividade fotocatalítica superior foi observada para nanocompósitos de TiO_2/rGO em comparação com as nanopartículas de TiO_2 puro e com base nas medidas de fotoluminescência e de resposta de fotocorrente, a atividade fotocatalítica melhorada de TiO_2/rGO foi atribuída principalmente às excelentes propriedades de captura e transporte de elétrons do rGO (LIANG, *et al.*, 2014). Nanocompósitos de grafeno-ZnO preparados pelo método solvotermal apresentaram boa capacitância quando comparada ao óxido de grafeno e rGO, mostrando que o material híbrido possui atividades promissoras para aplicação em supercapacitores de alta performance (SARANYA, *et al.*, 2016). Nanocompósitos de rGO- TiO_2 preparados pelo método hidrotérmico foram aplicados em diodos visando a melhoria no desempenho do dispositivo e propriedades de transporte (DAS, *et al.*, 2015). De acordo com os autores, a incorporação de rGO levou a uma melhora no transporte de carga.

Materiais compósitos de NiFe/rGO foram sintetizados pelo método solvotermal em uma etapa em que partículas de NiFe foram depositadas uniformemente na superfície do rGO (YOUN, *et al.*, 2015). Os materiais apresentaram bom desempenho para a evolução de moléculas de O_2 com um valor de sobrepotencial de 245 mV. Segundo os autores, o material de NiFe/rGO exibiu efeito sinérgico entre as nanoplaquetas de NiFe e as folhas de rGO, o que promoveu alta condutividade elétrica e grande área superficial.

Nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encapsuladas por folhas de óxido de grafeno reduzido foram obtidas pela redução do óxido de grafite por partículas de ferro metálico sob condições

ambiente (XU, *et al.*, 2018). O compósito apresentou estável performance cíclica quando aplicado como um ânodo em uma célula de bateria de lítio.

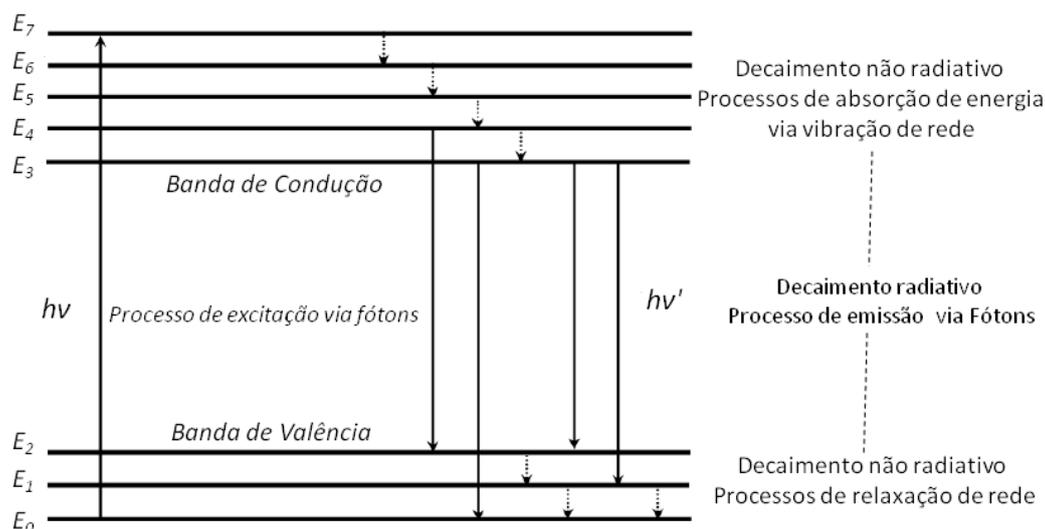
Além do estudo das propriedades eletrocatalíticas dos materiais nanocompósitos, propriedades fotoluminescentes também têm sido investigadas. A fotoluminescência é uma técnica eficaz na caracterização óptica de materiais, incluindo nanocompósitos pois fornece informações importantes de defeitos e formação de novos estados intermediários na região do *band gap* da maioria dos semicondutores.

1.8. Fotoluminescência (FL)

Os materiais luminescentes são fundamentais em nosso cotidiano, apresentando diversas aplicações tecnológicas interessantes tais como, telas de televisores e computadores, LEDs, lasers, componentes de fibras-ópticas, e painéis eletrônicos (MAZZO, T. M. 2011).

A luminescência trata-se da capacidade que algumas substâncias apresentam em emitir radiação eletromagnética, resultante da excitação de seus átomos, moléculas ou cristais. Esta radiação é emitida principalmente na região do visível do espectro eletromagnético, mas também pode ser observada no ultravioleta próximo e infravermelho e resultam da transição de um estado eletronicamente excitado para um estado de mais baixa energia (BLASSE, *et al.*, 1994; SANTOS, *et al.*, 1992). A energia cedida pelos elétrons nesse processo pode ser absorvida por outros elétrons ou ser emitida na forma de luz (MAZZO, T. M. 2011). Ao retornar ao estado fundamental os elétrons podem perder energia através de emissões radiativas (fótons com energia inferior às do feixe de excitação) ou não radiativa (relaxamento térmico), no qual a energia é perdida na forma de vibrações. A Figura 9 ilustra uma representação esquemática dos mecanismos de excitação e de emissão para um material hipotético com distintos níveis de energia. A luminescência pode ser classificada segundo sua origem, sendo alguns dos modos de excitação possíveis: quimiluminescência, bioluminescência, termoluminescência, eletroluminescência ou ainda pela incidência de luz (laser) conhecida como fotoluminescência (SANTOS, *et al.*, 1992).

Figura 9. Mecanismos de excitação e emissão envolvidos no fenômeno luminescente.



Fonte: (OLIVEIRA, L. H. 2012).

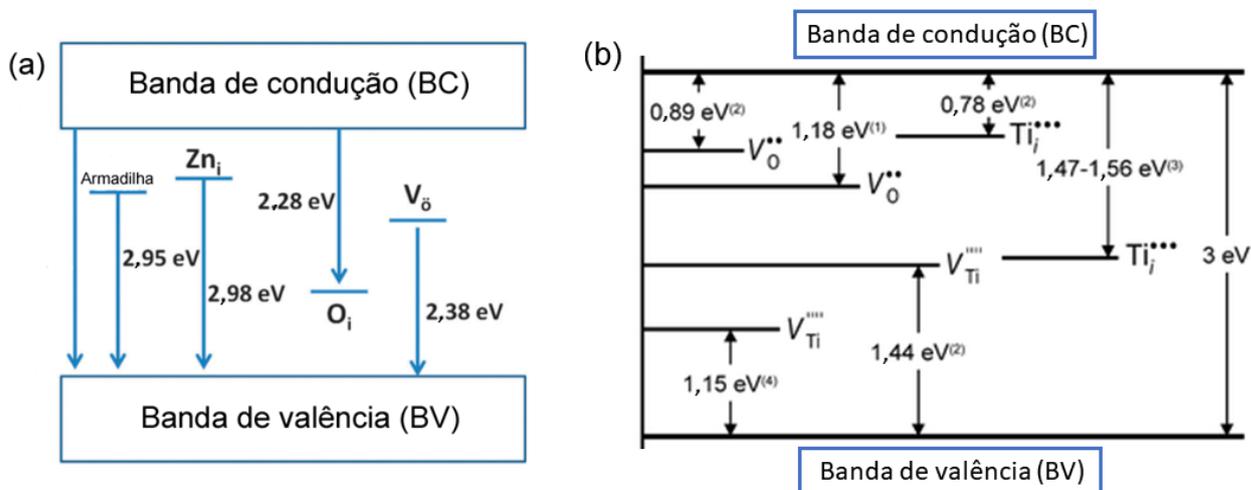
No presente trabalho, o estudo do comportamento óptico dos materiais no estado sólido foi baseado no fenômeno da fotoluminescência, sendo que esta abrange tanto fluorescência como a fosforescência. No primeiro caso (fluorescência) a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin eletrônico (estado singlete) e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida relativamente curto de 10^{-5} a 10^{-8} segundos, levando a uma emissão rápida. A lâmpada fluorescente é um exemplo de fenômeno de fluorescência em que a lâmpada só permanece acesa ao ocorrer a descarga elétrica. No momento em que a lâmpada é desligada, a emissão de energia fluorescente cessa. Os estados excitados envolvidos na fosforescência possuem tempo de vida curto ($< 10^{-5}$ segundos), entretanto, uma mudança no spin eletrônico acompanha a emissão de fosforescência e o tempo de vida dos estados excitados é mais longo, frequentemente na ordem de segundos ou minutos (MAZZO, T. M. 2011; OLIVEIRA, L. H. 2012). Nesse caso, mesmo depois que o fornecimento de energia parou, a substância fosforescente continua por algum tempo emitindo luz visível, como por exemplo algumas tomadas elétricas e interruptores que são feitos de um plástico que recebe a adição de substâncias fosforescentes.

Quando um elétron da banda de valência recebe uma energia maior ou correspondente à do *gap* do material, o mesmo é transferido para a banda de condução deixando no seu lugar de origem um buraco, ou seja, um nível incompleto. Se a estrutura cristalina do sólido em questão não contém defeitos nem impurezas, o elétron volta à

banda de valência com a emissão de radiação eletromagnética. Se a rede apresentar algumas impurezas que originem níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, um elétron de um nível de energia de impureza inferior pode preencher o buraco na banda de valência e um elétron da banda de condução pode preencher um nível de energia de impureza superior, com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa, na região visível do espectro (FERREIRA, M. J., 2008).

Os trabalhos existentes na literatura reportam que os óxidos de zinco e de titânio apresentam uma banda larga de emissão na região do visível do espectro eletromagnético (LEUNG, *et al.*, 2004; TANG, *et al.*, 1993; ANDELMAN, *et al.*, 2005; ZHANG, *et al.*, 2000). A fotoluminescência nestes materiais se dá por meio da recombinação radiativa de par elétron-buraco nos níveis energéticos existentes entre a BV e a BC e que está associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina. Dentre os defeitos estruturais na banda do óxido de zinco estão as vacâncias de oxigênio monopositivas (V_O^+), e dipositivas (V_O^{++}), vacâncias de zinco (V_{Zn} , V_{Zn}^- e V_{Zn}^{2-}), zinco intersticial (Zn_i , Zn_i^+ , Zn_i^{2+}), oxigênio intersticial (O_i , O_i^- , O_i^{2-}), antisítio de zinco e antisítio de oxigênio (DJURIŠIĆ *et al.*, 2006). Em amostras de TiO_2 , diferentes espécies de defeitos intrínsecos podem ser encontrados, tais como titânio intersticial (Ti_i) ou vacância de oxigênio (V_O) e que foram relacionadas à emissão na região do visível (SANTARA, *et al.*, 2013). De acordo com H. Y. JIN, *et. al* (2015), as emissões fotoluminescentes na região do vermelho têm forte correlação com a presença de íons Ti_i^{3+} na estrutura do TiO_2 , e as emissões na região do verde estão relacionadas com vacâncias de oxigênio. Na figura 10 (a) está apresentado um diagrama esquemático de bandas, indicando alguns dos possíveis defeitos pontuais encontrados no óxido de zinco, os símbolos sobrescritos • indicam uma carga efetiva positiva (+1), V_O representam vacâncias de oxigênio, Zn_i indica zinco intersticial e O_i se refere à oxigênio intersticial. Na Figura 10 (b) está representado o diagrama de bandas para o TiO_2 , em que os símbolos $Ti_i^{•••}$, $V_{Ti}^{••••}$ e $V_O^{••}$ estão relacionados à titânio trivalente intersticial, vacância de titânio, vacância de oxigênio duplamente ionizado, respectivamente.

Figura 10. Diagrama de bandas contendo os níveis de transições de entre as bandas de valência para (a) óxido de zinco e (b) dióxido de titânio.



Fonte: Adaptado de (KURIAKOSE *et al.*, 2014) e (NOWOTNY, 2008).

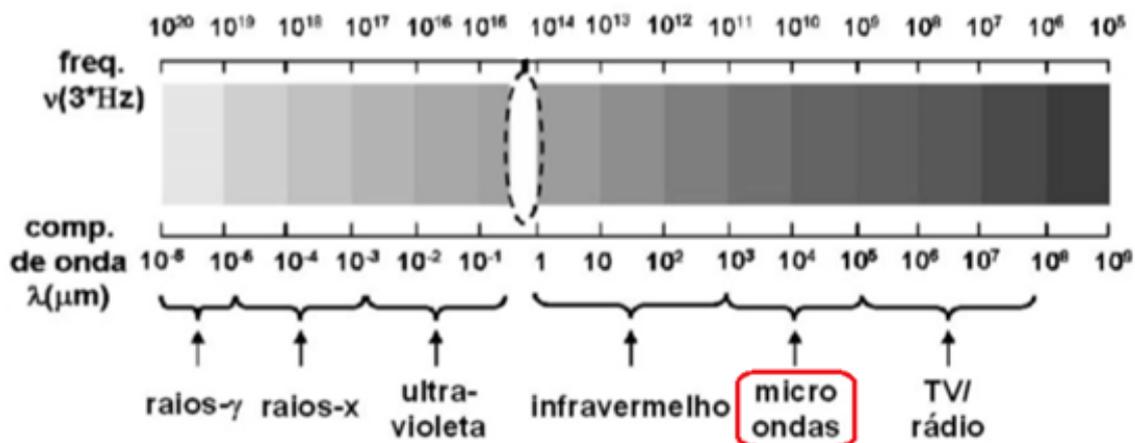
Recentemente, a fotoluminescência de nanocompósitos tem sido descrita na literatura (ZHAO, *et al.*, 2012; WILLIAMS *et al.*, 2009; WANG, *et al.*, 2012). De acordo com o trabalho de C. CHENG, *et al.* (2014) foi observado que a emissão na região do verde do ZnO para investigar a interação de transferência de carga com o TiO₂ na amostra de TiO₂-ZnO. Segundo os autores, devido à interface formada entre o ZnO e o TiO₂ houve uma diminuição da intensidade fotoluminescente quando comparada à amostra de ZnO puro. A fotoluminescência de materiais híbridos de rGO-ZnO também têm sido estudados. O efeito do rGO na fotoluminescência de nanocompósitos de rGO-ZnO pode ser relacionado à inibição da recombinação dos pares elétron buraco fotoinduzidos e nesse caso ocorre uma diminuição da intensidade fotoluminescente (KUMAR, *et al.*, 2016). Similarmente, nanocompósitos de rGO-TiO₂ apresentaram uma diminuição da intensidade fotoluminescente em relação à amostra pura de TiO₂. Esse comportamento dos nanocompósitos foi atribuído ao efeito sinérgico entre o rGO e o TiO₂, em que o rGO atua como um caminho intermediário no processo de transporte de elétrons (WANG, *et al.*, 2012).

1.9. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes, cuja região no espectro eletromagnético se situa na faixa de comprimento de onda entre 1 mm e 1 m e

frequências entre 0,3 e 300 GHz, encontrando-se na região do espectro eletromagnético entre o infravermelho e as ondas de rádio, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11. Espectro eletromagnético.

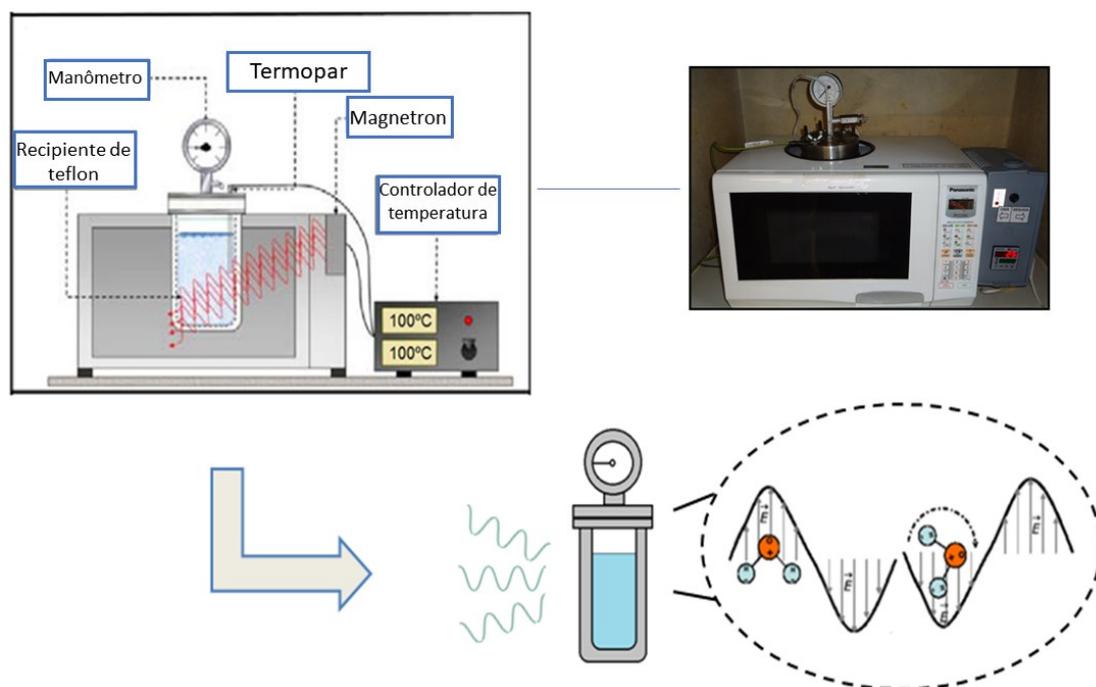


Fonte: Adaptado de (MICHA *et al.*, 2011).

A tecnologia das micro-ondas foi associada ao processo hidrotérmico como fonte de aquecimento na síntese de pós cerâmicos (KOMARNENI *et al.*, 1992), o que oferece vantagens quanto à redução do tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição atmosférica, além de promover a formação de partículas com distribuição homogênea (LI, *et al.*, 2013). No aquecimento por micro-ondas a radiação permite que o material seja aquecido volumetricamente, ou seja, o aquecimento do material ocorre do interior do material e dele é transferido para toda vizinhança, possibilitando a aplicação de altas taxas de aquecimento. Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é alcançado devido ao aquecimento localizado da solução (LI, *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2008).

Nesse sistema a radiação eletromagnética interage com os dipolos induzidos e/ou permanentes das moléculas do solvente e das partículas dispersas, dessa forma, essas moléculas do meio reacional orientam-se na mesma direção do campo elétrico dessas ondas, resultando na rotação das partículas e conseqüentemente num rápido aquecimento do meio (KINGSTON *et al.*, 1988), como está representado na Figura 12.

Figura 12. Representação esquemática da incidência de radiação no método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: Adaptado de (SCZANCOSKI, *et al.*, 2009).

Em decorrência das vantagens que o método hidrotérmico de micro-ondas apresenta em relação ao método hidrotérmico convencional, por exemplo, vários trabalhos vêm sendo relatados na literatura sobre a síntese e obtenção de nanoestruturas de diversos materiais, tais como Fe_2O_3 , (HU, *et al.*, 2008) e BiFeO_3 (LI, *et al.*, 2013). Entretanto, a preparação de nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO por este método ainda é limitado. R. Kumar *et. al* (2016) utilizaram o referido método de síntese para demonstrar que, por meio do uso de micro-ondas durante o tratamento hidrotérmico (130 °C por 30 min), foi possível obter nanocompósitos de grafeno-ZnO com diferentes morfologias: microcubos, nanoagulhas e nanoflocos. As imagens de microscopia mostraram que as folhas de grafeno foram decoradas com as partículas de ZnO. S. Wu, *et. al* (2017) sintetizaram nanocompósitos de nanotubos de carbono-SnO₂ por esse método em uma temperatura de 180°C e em um tempo de síntese de 10 minutos. Os autores observaram que a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos apresentou melhor resultado devido ao efeito de separação dos pares elétron-buraco.

Nanocompositos de óxido de grafeno reduzido e Mn_3O_4 foram sintetizados com êxito através do método hidrotérmico de micro-ondas. A integração dessas nanoestruturas resultou em um forte efeito sinérgico entre os dois materiais, levando,

conseqüentemente, a um composto híbrido com maior capacitância específica em comparação com as nanopartículas de Mn_3O_4 puro (LI; SENG, *et al.*, 2013). Os autores L. Noerochim, *et. al* (2013) obtiveram pelo método hidrotérmico de micro-ondas de grafeno/ MoO_3 em dois passos. O grafeno foi primeiramente preparado pelo método hidrotérmico de microondas e depois misturado a uma solução de MoO_3 para se obter o compósito de grafeno/ MoO_3 . O compósito apresentou a combinação de folhas de grafeno empilhadas e nanocintos de MoO_3 com largura de 200-500 nm e comprimento de 5 -10 μm . As medidas de carga-descarga mostraram que os materiais híbridos podem ser usados para aplicação em bateria recarregável de lítio.

O método de síntese de materiais nanocompósitos semicondutores é de extrema importância para a obtenção de materiais com alta atividade, estabilidade e eficiência decorrente de suas possíveis aplicações, em diversas áreas tais como células solares, fotocatalise e *water splitting*. Portanto, o método hidrotérmico de micro-ondas apresenta-se como uma rota viável e eficiente para a obtenção de diversos materiais de interesse incluindo nanocompósitos com óxido de grafeno reduzido e semicondutores para aplicação eletroquímica de evolução de O_2 e H_2 .

2.0. A eletroquímica de evolução de O_2 e H_2

O desenvolvimento de energia sustentável atraiu grande atenção da comunidade científica, que tenta buscar fontes de energia renováveis para remediar os problemas causados pela liberação de poluentes gasosos a partir de combustíveis fósseis (DRESSELHAUS, *et al.*, 2001; KUDO, *et al.* 2009). O processo de divisão das moléculas de H_2O (*water splitting*) eletrocataliticamente para produzir moléculas de hidrogênio e oxigênio está sendo considerado uma das técnicas mais atraentes para produzir energia limpa. No entanto, no processo global de quebra das moléculas de água em O_2 e H_2 , a evolução de moléculas de O_2 requer rearranjos moleculares significativos para ocorrer a quebra de ligações O-H para a formação de ligações O-O (LEI, *et al.*, 2014; SARTOREL, *et al.*, 2012). Dessa forma, são necessários eletrocatalisadores eficientes para melhorar a eficiência energética dos processos eletrocatalíticos descritos. De fato, as demandas de energia motivaram o desenvolvimento de dispositivos promissores para conversão de energia com baixo custo, que operam em menor potencial com maior seletividade e alta estabilidade catalítica (YIN, *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2015).

Os materiais à base de óxido de cobalto surgiram como catalisadores promissores não nocivos devido às valências variáveis do átomo de cobalto e estruturas micro-nano ajustáveis (BERGMANN, *et al.*, 2015). Entre a diversidade de materiais à base de cobalto empregados para a divisão de água, atenção especial tem sido focada na síntese do CoO e do Co₃O₄. De acordo com os estudos de A. J. Esswein, *et. al* (2009) as nanopartículas de Co₃O₄ demonstraram um desempenho catalítico que depende fortemente da morfologia das partículas e melhoram em função da área superficial do catalisador. H. Y. Jin, *et. al* (2015) sintetizaram os materiais CoO_x@CN por simples tratamento térmico. Esses materiais mostraram alta atividade eletrocatalítica para a produção de H₂, em meio alcalino, o que pode estar relacionado à alta condutividade do material de carbono, ao efeito sinérgico do cobalto metálico e do óxido de cobalto e à estabilidade das nanopartículas de Co encapsuladas em carbono dopado com nitrogênio.

Utilizando cálculo da teoria do funcional da densidade, J. H. Lee, *et. al* (2014), a atividade química frente à evolução de moléculas de O₂ por meio de heteroestruturas de TiO₂ anatase na superfície de filme de titanato de estrôncio (SrTiO₃) foi avaliada. O processo de evolução de moléculas de oxigênio pode ser fortemente melhorado devido aos dipolos induzidos em resposta à carga das espécies adsorvidas durante os processos intermediários da reação. Nanocristais de TiO₂ dopados com ferro, cobalto e cobre foram obtidos por meio do método hidrotérmico a uma temperatura de síntese de 225 °C durante 24h (ROY, *et al.*, 2014). Foi observado pelos autores que com a dopagem do TiO₂ houve uma redução no valor de sobrepotencial frente ao processo de evolução de moléculas de O₂ quando comparado ao TiO₂ puro. Além disso, o estudo mostrou que os níveis de energia gerados entre as bandas de valência e de condução foram importantes no desempenho dos nanocristais de TiO₂ para a eletrólise da água.

Também foram obtidas nanofolhas porosas de MoO₂ crescidas sobre folha de níquel por meio de síntese química e posterior tratamento térmico. Esse eletrocatalisador se apresentou estável e bifuncional para o processo de quebra de moléculas de água, em que um valor de sobrepotencial de 1,53 V para alcançar a corrente de 10 mA cm⁻² em meio básico foi obtido (JIN, Y.; 2016). P. R. Deshmukh, *et. al* (2017) investigaram a performance eletroquímica e fotoeletroquímica frente à quebra de moléculas de água por meio de catalisadores de nanobastões de ZnO. Seus estudos mostraram que os nanobastões de ZnO apresentaram alta capacitância de 29.36 mF cm⁻² e boa estabilidade ao longo de 3000 ciclos em potenciais aplicados negativos e positivos em pH neutro.

Além disso, a amostra apresentou boa eficiência de conversão fotoelétrica frente à quebra de moléculas de água.

Por outro lado, nanocompósitos de TiO₂ dopados com enxofre dispersos na superfície de rGO dopado com enxofre (S-TiO₂/S-rGO) foram estudados por M. H. Elbakkay, *et. al* (2018). De acordo com os autores, os nanocompósitos apresentaram boa atividade fotoeletroquímica frente à quebra de moléculas de água. Esse resultado foi relacionado à melhora na transferência de carga e à diminuição da recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados, devido à interação dos materiais componentes. De acordo com os resultados de A. Han, *et. al* (2015), eletrocatalisadores de Ni₂P apresentaram boa atividade catalítica para oxidação da água com valores de sobrepotencial de ~400 mV para os nanofios de Ni₂P e ~500 mV para nanopartículas de Ni₂P a uma densidade corrente de 10 mA cm⁻² em meio básico. Os resultados mostraram que nanofios de Ni₂P foram mais ativos para o processo eletrocatalítico em que um valor de *onset potential* de 1,54 V foi observado para esse material.

Além de todos esses estudos visando o uso de óxidos na eletrocatalise da quebra da molécula de água, o emprego de materiais carbonáceos também vem sendo estudado. Recentemente, A. Ali *et. al* (2018) mostrou que o uso de eletrodo composto de nanotubos de carbono de múltiplas paredes sem modificação superficial, livre de metais, e com baixo custo apresentou expressiva atividade catalítica.

Tudo isso mostra a importância que esse processo eletrocatalítico tem recebido pela comunidade científica. Sabendo que parâmetros estruturais e superficiais, tais como a fase estrutural, composição, tamanho e morfologia das partículas influenciam as propriedades catalíticas dos nanomateriais, torna-se importantíssimo o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a síntese e caracterização envolvendo nanocompósitos de óxidos semicondutores e materiais carbonáceos e o estudo de suas propriedades eletrocatalíticas frente ao processo de oxidação das moléculas de água.

O presente trabalho teve como objetivos específicos:

- Sintetizar nanoestruturas de ZnO, TiO₂ e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-ZnO-TiO₂ usando o método hidrotérmico de micro-ondas (HM).

- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), UV-visível, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais puros e dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-ZnO-TiO₂.
- Investigar a atividade eletroquímica dos materiais frente à oxidação de moléculas de água por meio de voltametria cíclica, medidas de impedância e cronoamperometria.
- Estudar o efeito do GO na formação bem como nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-ZnO-TiO₂.
- Investigar a atividade eletrocatalítica de nanopartículas de CoO_x incorporadas em nanobastões de carbono dopado com nitrogênio (CoO_x@NC) obtidos por tratamento térmico de Co(TCNQ)₂ em diferentes temperaturas de calcinação (300, 400, 500 e 600 °C) frente à evolução de moléculas de O₂ e H₂. Essas amostras foram testadas na Universidade de Monash-Austrália durante o período de doutorado sanduíche.
- Estudar o efeito do material carbonáceo na formação bem como nas propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos de CoO_x@NC.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Método hidrotérmico de micro-ondas (HC)

Neste trabalho, o sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic – 2,45 GHz, 800 W) (VOLANTI, *et al.*, 2007). O forno de micro-ondas convencional teve seu painel eletrônico de programação totalmente desativado e o funcionamento do magnetron sendo diretamente operado por um controlador externo de temperatura, o que permitiu um melhor controle e desempenho deste sistema durante as sínteses. Nesse sistema os componentes metálicos do equipamento (parafusos, tampa de aço inox) foram devidamente aterrados, com a finalidade de evitar a formação de arcos voltaicos que possam resultar em danos ao equipamento. Quanto ao reator, o mesmo é constituído por três partes principais, tais como: válvula de segurança, manômetro de segurança e célula

reacional. A válvula de segurança é responsável por manter a segurança do operador, enquanto o manômetro, construído com aço inoxidável, tem a finalidade de fornecer o valor da pressão interna dentro do reator. A célula reacional, quase totalmente construída por teflon, possui a capacidade de suportar altas temperaturas além de ser um excelente isolante elétrico. O teflon é um material transparente à ação das micro-ondas (ROMEIRO, F. C., 2014). As Figuras 13 e 14 ilustram o sistema hidrotérmico de micro-ondas e os componentes utilizados, respectivamente.

Figura 13. Representação esquemática do sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado na preparação dos materiais sintetizados.



Fonte: A autora (2018).

Figura 14. Acessórios utilizados no sistema HM. [1] Parte superior do reator, [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento, [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.



Fonte: (ROMEIRO, 2014).

3.2. Obtenção das amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-TiO₂-ZnO

O método empregado para a preparação das nanoestruturas de ZnO puro, TiO₂ puro e os nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-TiO₂-ZnO foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os reagentes precursores utilizados na obtenção do material desejado estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese das amostras puras de ZnO, TiO₂ e dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-TiO₂-ZnO.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência	Pureza
Acetato de zinco	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Aldrich	99,0 %
Etanol	C ₂ H ₆ O	Vetec	99,9 %
Isopropóxido de titânio	(C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	Aldrich	97,0 %
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	85,0 %
Óxido de grafite	-	CN Shangai	-
Ácido nítrico	HNO ₃	Synth	-

Fonte: A autora (2018).

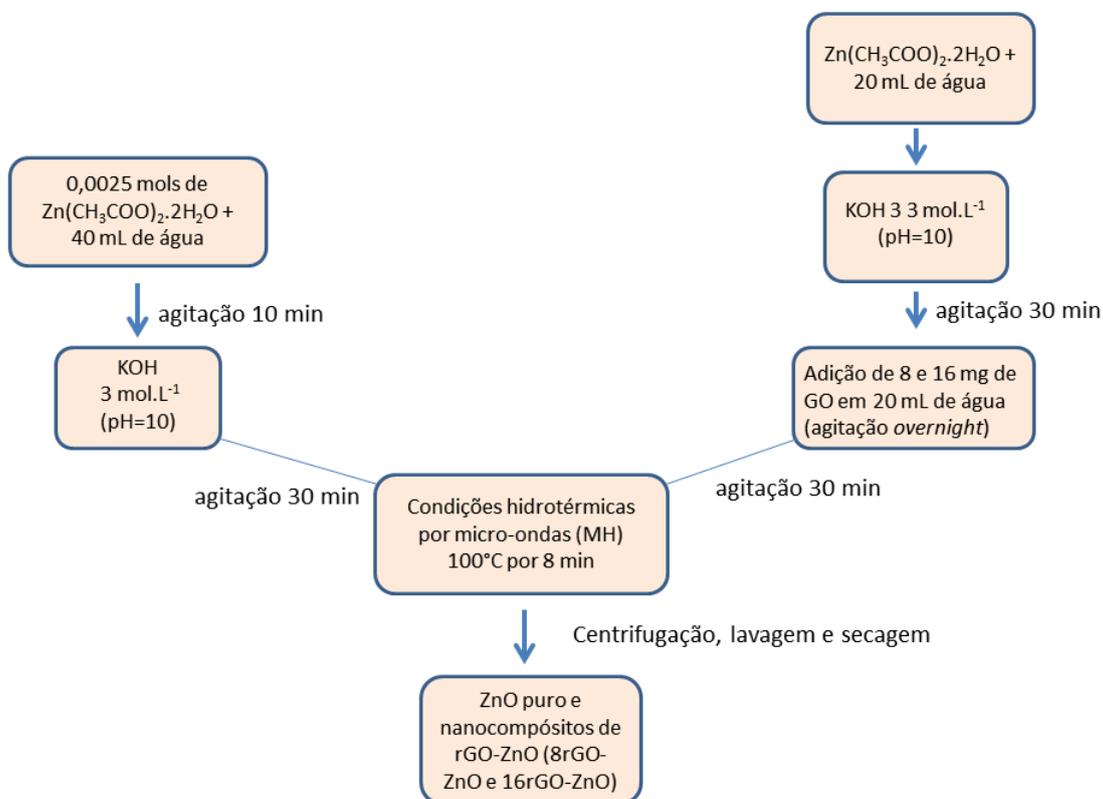
3.2.1. Obtenção das amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO

As amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO foram sintetizadas sob condições hidrotérmicas usando radiação por micro-ondas (2,45 GHz). A amostra de ZnO puro foi obtida adicionando 0,0025 mols de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O em 40 mL de água. Esta solução foi colocada sob constante agitação até completa dissolução do acetato de zinco. A esta solução foi adicionada solução de hidróxido de potássio (KOH) 3,0 mol L⁻¹ até alcançar pH = 10. Para o preparo das amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO, quantidades específicas de óxido de grafite (8,0 e 16,0 mg) foram adicionados à 20 mL de água com posterior agitação *overnight*. Depois de agitadas, as dispersões foram submetidas à banho de ultrassom durante 30 min de forma a obter uma dispersão com coloração marrom de óxido de grafeno. Em seguida, essa dispersão de GO foi adicionada às suspensões de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O preparadas em 20 mL de água destilada em meio básico pela adição de KOH 3,0 mol L⁻¹ (pH = 10), de forma que a solução final contivesse 40 mL de solução aquosa.

As soluções coloidais preparadas foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno e colocadas em um reator. Em seguida, esse reator foi selado e aquecido à 100 °C durante um tempo de 8 min com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em estufa à 60 °C. Com o intuito de facilitar o entendimento na apresentação dos resultados, essas amostras de nanocompósitos foram chamadas de 8rGO-ZnO e 16rGO-ZnO.

A Figura 15 apresenta um fluxograma da síntese das amostras preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Figura 15. Fluxograma representativo da obtenção das amostras de ZnO e das amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO.



Fonte: A autora (2018).

3.2.2. Obtenção das amostras de TiO₂ puro e nanocompósitos de rGO-TiO₂

Primeiramente, para a síntese do TiO₂ puro, foi preparada uma solução ácida em que foram adicionados 3 mL de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ em 40 mL de etanol até que o pH atingisse um valor igual a 2,0. As amostras de TiO₂ puro e nanocompósitos de rGO-TiO₂ foram obtidos em meio ácido de forma a estabilizar a formação de TiO₂ anatase.

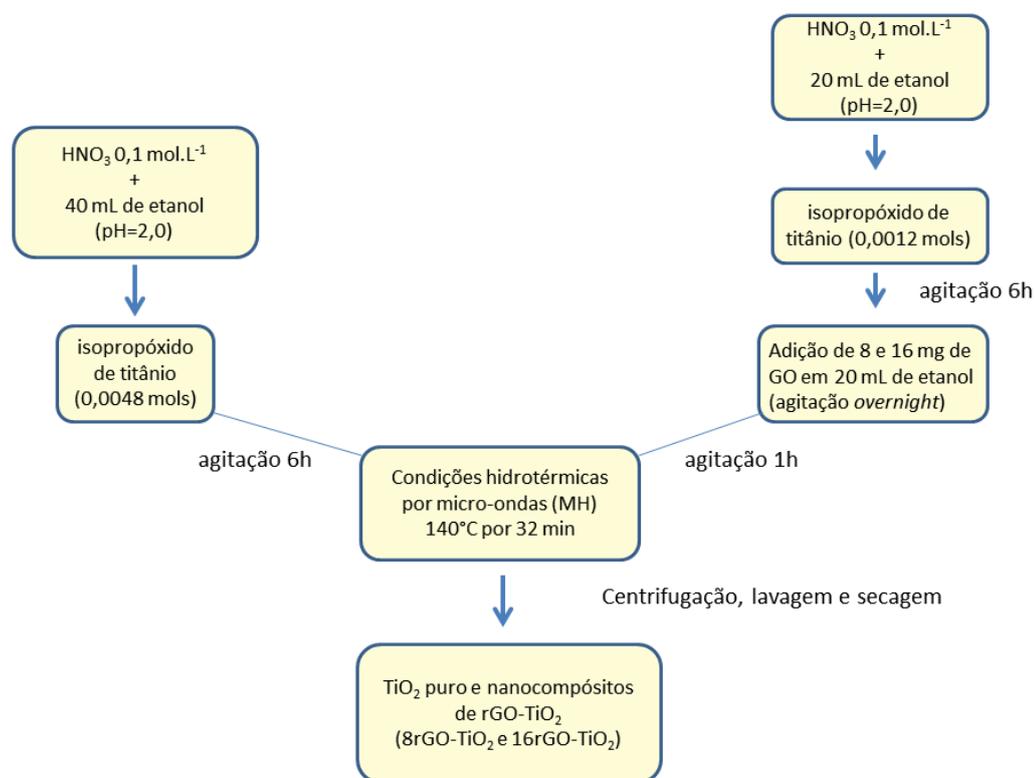
Posteriormente foram adicionados lentamente à essa solução ácida 0,0048 mols de isopropóxido de titânio-TTIP ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$). Depois de todo o isopropóxido de titânio ser adicionado, essa dispersão foi submetida à intensa agitação por 6 h até completa dissolução das partículas brancas em uma dispersão homogêna branca.

Para a obtenção das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂, soluções ácidas de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ em 20 mL de etanol foram primeiramente preparadas (pH = 2). Posteriormente, houve a adição lenta de 0,0012 mols do reagente isopropóxido de titânio a essa solução ácida e subsequente agitação durante 6 h. Para o preparo das dispersões de óxido de grafeno, 8,0 e 16 mg de óxido de grafite foram adicionados à 20 mL de etanol e agitadas por um período *overnight* e ultrassonicadas por 30 minutos.

Terminados os preparos de ambas as dispersões, as mesmas foram misturadas, agitadas por 1 h e transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno e colocadas em um reator. Em seguida esse reator foi selado e aquecido à 140 °C durante um tempo de 32 minutos com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O tempo de síntese foi definido por planejamento fatorial (2ⁿ). Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60 °C.

No fim das sínteses foram obtidas amostras de TiO₂ puro e nanocompósitos contendo 8,0 mg e 16 mg de rGO. Com o intuito de facilitar o entendimento na apresentação de resultados, essas amostras de nanocompósitos foram chamadas de 8rGO-TiO₂ e 16rGO-TiO₂. A Figura 16 apresenta um fluxograma da síntese das amostras preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Figura 16. Fluxograma representativo da obtenção das amostras de TiO_2 e das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO_2 .



Fonte: A autora (2018).

3.2.3. Obtenção das amostras de nanocompósitos de $\text{rGO-TiO}_2\text{-ZnO}$

Os nanocompósitos de $\text{rGO-TiO}_2\text{-ZnO}$ foram sintetizados de forma a se obter uma variação na proporção entre TiO_2 e ZnO de 1-1/2, 1-1 e 1-2 na estrutura do compósito, em que a quantidade do precursor de óxido de grafite permaneceu fixa em 16 mg para todas as amostras.

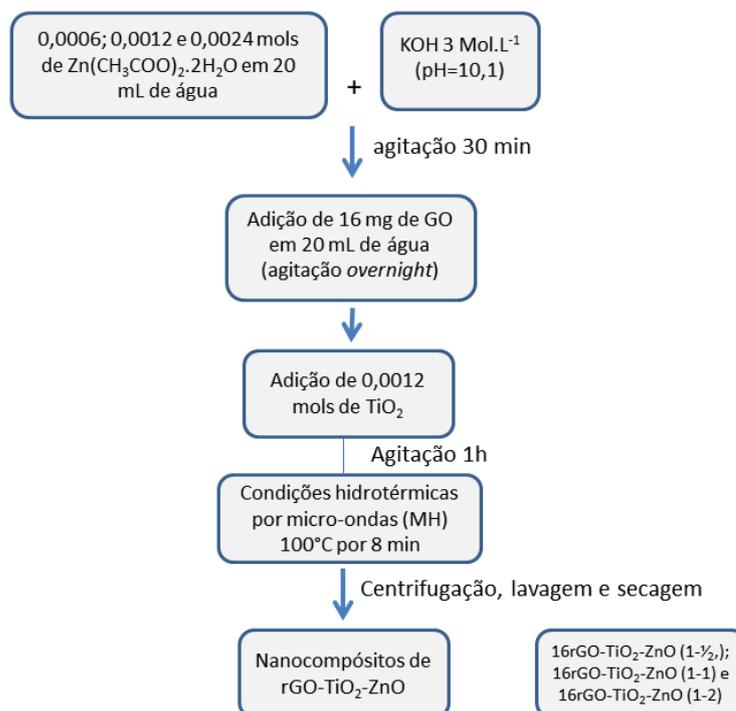
Inicialmente 16 mg de óxido de grafite foram dispersos em 20 mL de água destilada e submetidos à agitação *overnight*. As amostras de $\text{rGO-TiO}_2\text{-ZnO}$ foram obtidas adicionando-se as quantidades de 0,0006; 0,0012 e 0,0025 mols de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 20 mL de água separadamente. Estas soluções foram colocadas sob constante agitação até completa dissolução do acetato de zinco. A esta solução de acetato de zinco foi adicionada solução de hidróxido de potássio (KOH) 3,0 mol L⁻¹ até alcançar pH de valor em torno de 10. Terminadas as agitações, as dispersões de GO foram adicionadas às suspensões de acetato de zinco. Enquanto essa solução era agitada, 0,1 g (0,0012 mols) de TiO_2 puro previamente sintetizado (como descrito no procedimento

anterior) foi adicionado em igual quantidade para a síntese de todas as amostras. Essas suspensões foram agitadas durante um período de 1h e posteriormente transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno e colocadas em um reator. Em seguida esse reator foi selado e aquecido à 100° C durante um tempo de 8 min com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60°C.

Foram obtidas amostras de nanocompósitos contendo 16mg de rGO e diferentes proporções de TiO₂ e ZnO. Com o intuito de facilitar o entendimento na apresentação dos resultados, essas amostras de nanocompósitos foram chamadas de 16rGO-TiO₂-ZnO (1- $\frac{1}{2}$); 16rGO-TiO₂-ZnO (1-1) e 16rGO-TiO₂-ZnO (1-2).

A Figura 17 apresenta um fluxograma da síntese das amostras preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Figura 17. Fluxograma representativo da obtenção das amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO.



Fonte: A autora (2018).

3.2.4. Preparação dos filmes dos nanocompósitos rGO-ZnO, rGO-TiO₂, rGO-TiO₂-ZnO

Os filmes nanocompósitos foram preparados utilizando o método interfacial (SALVATIERRA, *et al.*, 2010). Nesse processo de obtenção de filme foram adicionados 3,0 mg dos respectivos nanocompósitos em 20 mL de água sob forte agitação magnética durante 30 minutos. Após a agitação magnética, a dispersão foi mantida sob banho de ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, a mistura resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de tolueno. O sistema de duas fases foi mantido sob forte agitação magnética por 24 h. Após 24 h a agitação magnética foi interrompida e uma fina camada de filme de nanocompósito transparente foi obtida na interface água/tolueno. A parte aquosa do sistema bifásico foi trocado três vezes com água destilada. O filme formado na interface foi retirado com pipeta e posteriormente colocado em um béquer contendo substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e água. O filme automontado foi retirado do béquer com a suspensão dos substratos, os quais foram secos à uma temperatura de 70 °C durante 2 h.

3.3. Preparação dos compósitos de CoO_x@NC

Para a preparação dos compósitos de CoO_x@NC, misturou-se 10 mL de solução de acetonitrila contendo boro-hidreto de tetrabutylamônio 20 mol L⁻¹ (Bu₄NBH₄) com 10 mL de solução de acetonitrila contendo 10 mmol L⁻¹ de tetracianoquinodimetano (TCNQ) sob agitação constante. Após este procedimento, adicionou-se gota a gota 5,0 mL de Co(NO₃)₂ 10 mol L⁻¹ em acetonitrila à solução anterior. Um precipitado sólido verde escuro foi formado como resultado da reação 6:



Após constante agitação durante 30 minutos, a solução foi centrifugada a 8000 rpm e o produto sólido verde escuro de Co(TCNQ)₂ foi recolhido, lavado com acetonitrila e água e seco a 60 °C. O precursor Co(TCNQ)₂ foi calcinado a 300, 400, 500 e 600°C durante 1 hora sob um fluxo de gás N₂. Para a conveniência da discussão dos resultados as amostras calcinadas a diferentes temperaturas (T = 300, 400, 500 e 600 °C) são indicadas como CoO_x@NC-T, em que T representa a temperatura de calcinação das amostras. A título de comparação o TCNQ também foi calcinado a uma temperatura de

500 °C durante 1 hora sob um fluxo de gás N₂ para obter carbono dopado com N, sem qualquer teor de cobalto.

3.3.1. Preparação dos eletrodos modificados com compósitos de CoO_x@NC

Previamente, os eletrodos de carbono vítreo foram polidos com suspensões de Al₂O₃ de 0,3 µm em uma superfície de polimento até se obter um acabamento de espelho. Posteriormente, os eletrodos foram sonicados, enxaguados com água deionizada e depois secos sob gás nitrogênio. Foram preparadas dispersões diferentes contendo os materiais de CoO_x@NC com a concentração de 1 mg mL⁻¹ e uma alíquota de 3 µL de cada amostra foi colocada sobre um substrato de carbono vítreo e seca no ar à temperatura ambiente, levando a um concentração de catalisador de ~0,042 mg cm⁻² na superfície do carbono vítreo. Uma mistura de água e etanol (3:1) foi utilizada como solvente para preparar as dispersões.

3.4. Técnicas de caracterização empregadas para a análise dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO.

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

Para investigar a estrutura e cristalinidade dos pós de ZnO e TiO₂ puros e dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO obtidos pelo método de aquecimento hidrotérmico de micro-ondas, medidas de difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação CuKα (λ = 1,5406 Å) em um intervalo de 5 a 70° no modo 2θ, com passo de 0,02° e com acumulação de 1s/ponto.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As morfologias dos pós das amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo TESCAN, BrnoKohoutovice, República Tcheca operada a 10 kV. Para essa série de amostras também foram realizadas análises de microscopia de transmissão eletrônica (MET) dos nanocompósitos com um microscópio FEI Tecnai G2TF20 operando a 25 kV em diferentes ampliações. Medidas de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) foram realizadas usando sistema OXFORD, operado a 20 kV.

As imagens de MEV-EC foram realizadas por meio do grupo de química de materiais da Universidade Federal do Paraná. As imagens de MET foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

As morfologias das amostras de TiO₂, e dos nanocompósitos de rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3- TESCAN operado a 20 kV. Os equipamentos se encontram no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A distribuição média do tamanho das partículas de ZnO e dos nanocompósitos de rGO-ZnO foram obtidas por meio da contagem das partículas (em torno de 100 partículas) das imagens de microscopia eletrônica utilizando o programa *Image J*.

3.4.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo reflectância difusa com um comprimento de onda na faixa de 200-800 nm. Utilizou-se sulfato de bário (BaSO₄) como material de referência.

3.4.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourrier

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 380 cm⁻¹. As análises das amostras foram feitas no estado sólido (pó), com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

3.4.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas obtidas, identificação dos tipos de ligações, obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina a curto alcance e identificação das bandas relacionadas ao material carbonáceo nos nanocompósitos. Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier para as amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO foram realizadas à temperatura ambiente com um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha) equipado com laser de Nd-YAG, λ de 532 nm, operado em 100 mW com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} realizadas no do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná.

As medidas de Raman das amostras de TiO_2 , e dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 e rGO- TiO_2 -ZnO foram realizadas no equipamento de Raman LabRAM HR Evolution, equipado com um laser de λ igual a 532 nm, operado em 50% de potência na faixa de 70 a 3500 cm^{-1} . Especificamente, essas medidas de Raman foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.6. Fotoluminescência (FL)

As medidas de fotoluminescência das amostras de GO, ZnO, TiO_2 puros e dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO- TiO_2 e rGO- TiO_2 -ZnO foram realizadas no equipamento de Raman LabRAM HR Evolution, equipado com um laser de λ igual a 325 nm, operado em 5% de potência na faixa de 330 a 1000 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Especificamente, essas medidas de fotoluminescência foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.7. Caracterização eletroquímica

As análises de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria foram realizadas com um potenciostato Autostático PGSTAT12 equipado com uma célula convencional de três eletrodos de um compartimento que contém o eletrodo de filme de nanocompósito de trabalho, um fio de platina como um contraeletrodo e um eletrodo de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) como eletrodo de referência. A atividade electrocatalítica para a oxidação da água foi medida em tampão de fosfato de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). Para as medidas de voltametria cíclica em diferentes valores de pH (pH=10, 12, 13 e 14) foi

utilizado KOH 3 mol L⁻¹ para o ajuste dos valores de pH (LEI, *et al.*, 2014). As medidas de voltametria cíclica foram obtidas a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ na faixa de potencial de 0,4 a 1,4 V.

As medidas de cronoamperometria foram realizadas aplicando-se um potencial fixo de 1,4 V durante um período de 4 h, utilizando tampão de fosfato de 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) como eletrólito. Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados usando um potenciostato Autolab PGSTAT128N com módulo FRA2. Todas as experiências eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.5. Técnicas de caracterização empregadas para a análise dos compósitos de de CoO_x@NC

A síntese das amostras de compósitos de CoO_x@NC bem com suas caracterizações por DRX e MET foram realizadas por parceiros de laboratório na Universidade de Monash-Austrália. Como atividades desenvolvidas por mim durante o período de doutorado sanduíche, essas amostras de CoO_x@NC foram testadas eletroquimicamente visando a evolução de moléculas de O₂ e H₂.

3.5.1. Difração de raios X (DRX)

Para investigar as nanoestruturas de CoO_x@NC obtidas pelo tratamento térmico do precursor de tetracianoquinodimetano-Co(TCNQ)₂ a diferentes temperaturas de calcinação (300, 400, 500 e 600 °C), medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas com um sistema de difração de raios X Bruker AXS operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA com radiação CuK α .

3.5.2. Técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens de microscópio eletrônico de transmissão para todas as amostras de CoO_x@NC foram coletadas usando um instrumento FEI Tecnai G2 T20 TWIN TEM para identificar as morfologias das amostras. Para identificar a distribuição elementar do material de CoO_x@NC-400, imagens de escaneamento de campo escuro utilizando detector anular de alto ângulo (*high-angle annular dark field scanning*) (HAADF-STEM) e microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro utilizando detector anular de alto ângulo/espectroscopia de raios X por dispersão em energia (HAADF-STEM- EDS) foram obtidas para as amostras de CoO_x@NC.

3.5.3. Caracterização eletroquímica dos compósitos de CoO_x@NC

As medidas voltamétricas das amostras de CoO_x@NC de foram realizadas a 20 ± 2 ° C em uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos conectada a uma estação de trabalho eletroquímica CHI 760E (CH Instruments, Austin, Texas, EUA). A célula eletroquímica padrão de três eletrodos inclui um eletrodo de carbono vítreo (GC) como eletrodo base de trabalho, fio de platina (Pt) como o contra-eletrodo e um como eletrodo de referência foi utilizado o Hg/HgO (NaOH 1,0 M, pH= 14).

Os potenciais medidos vs. Hg/HgO foram convertidos em valores de eletrodo de hidrogênio reversível (*Reversible Hydrogen Electrode-RHE*) de acordo com a equação de Nernst 7:

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059.pH + E^{\circ}_{Hg/HgO} \quad (7)$$

Onde o valor considerado de pH foi igual a 14, e o valor de $E^{\circ}_{Hg/HgO}$ considerado igual a 0.098 V.

Um eletrodo de disco de anel giratório (*Rotating Ring Disk Electrode-RRDE-3A*) (ALS Co., Japão) foi conectado à estação de trabalho eletroquímica. Um eletrodo de trabalho de disco de carbono vítreo com 4,0 mm de diâmetro que contém um anel de platina (Pt) (5,0 mm) foi utilizado para avaliar eletroquimicamente a amostra de CoO_x@NC obtida à 400°C. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol.L⁻¹ (pH=14) como eletrólito.

3.6. Estudo eletroquímico

3.6.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica amplamente utilizada em eletroquímica e eletroanalítica. Um dos arranjos possíveis para implantação da VC é constituído por um sistema de três eletrodos. Os três eletrodos são o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo. Nesta técnica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é variado entre o valor inicial até um limite superior ou inferior de potencial, em que o potencial do eletrodo de trabalho é controlado em relação ao eletrodo de referência. Durante a varredura de potencial, a corrente gerada pelo sistema

flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A técnica de voltametria cíclica é usada principalmente para investigar a natureza de um processo redox que ocorre em uma interface eletrodo/eletrólito. Um voltamograma cíclico pode fornecer informações sobre o potencial redox, potencial de pico catódico, potencial de pico anódico, pico de separação/reversibilidade e cinética (GUO, *et al.*, 2015).

3.6.2. Voltametria de varredura linear

A voltametria de varredura linear (*Linear sweep voltammetry*-LSV) é um método voltamétrico em que a corrente de um eletrodo de trabalho é medida enquanto o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é varrido linearmente no tempo (NAHIR, *et al.*, 1994). A oxidação ou redução de espécies é registrada como um pico. O aparato experimental utilizado na voltametria de varredura linear pode empregar, da mesma forma que para a voltametria cíclica, três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência.

As reações de oxidação/redução ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho e à medida que as moléculas na superfície do eletrodo de trabalho sofrem processos de oxidação/redução, elas se afastam da superfície e novas moléculas entram em contato com a superfície do eletrodo de trabalho. O fluxo de elétrons dentro ou fora do eletrodo promove a corrente. A corrente é uma medida direta da taxa em que os elétrons estão sendo trocados através da interface eletrodo-eletrólito. Quando esta taxa se torna maior do que a taxa na qual a massa da espécie oxidante ou redutora pode se difundir do eletrólito para a superfície do eletrodo, a corrente atinge um patamar ou exibe um pico.

O eletrodo de referência possui um potencial de redução conhecido. O eletrodo auxiliar tenta manter o eletrodo de referência com um certo potencial de redução e, para isso, promove o equilíbrio de carga do eletrodo de trabalho.

3.6.3. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica em que o potencial do eletrodo de trabalho é fixado e a estabilidade da corrente em função do tempo durante o processo reacional é monitorada. Uma vez que a corrente está integrada em intervalos de tempo relativamente mais longos, a cronoamperometria proporciona uma melhor relação sinal/ruído em comparação com outras técnicas amperométricas.

3.6.4. Técnica de Impedância

O método onde se aplica um potencial em corrente alternada com diferentes valores de frequência é conhecido por método de impedância eletroquímica. Essa técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO, *et al.*, 2006).

Pela Lei de Ohm ($E = I R$), aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R), ou determinando um termo quando conhecido os outros dois, sendo que um resistor é o único elemento que impede o fluxo de elétrons no circuito. Na Equação $E = I Z$, E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como a impedância, um sistema equivalente a resistência no sistema de corrente alternada.

De acordo com a equação $E = I Z$, e usando a notação complexa, o vetor impedância pode ser calculado como: $Z = Z' + Z''j$, com $j = \sqrt{-1}$. A decomposição de Z em parte real e imaginária pode ser representada por um diagrama no plano complexo, chamado Nysquist, onde os eixos são definidos como Z' (real) e Z'' (imaginário).

No caso de um sistema eletroquímico eletrodo/solução na presença de processos faradaicos desprezando-se o transporte de massa, observa-se a presença de um semicírculo no plano complexo correspondente (Nyquist). Já o diagrama do plano complexo de um sistema eletroquímico eletrodo/solução, considerando-se o transporte de massa é conhecido por circuito de Randles, onde a impedância de Warburg é levada em consideração. Esse elemento caracteriza a existência de uma resistência devido ao transporte de massa da espécie que sofre oxidação ou redução na interface eletrodo/solução (De CARVALHO, L. A. 2004).

3.6.5. Eletrodo de disco rotativo

A técnica do eletrodo de disco rotativo (*rotating disc electrode*-RDE) representa uma versão estendida da voltametria, em que um eletrodo estacionário foi substituído por um disco rotativo como eletrodo de trabalho (tipicamente carbono vítreo, platina ou ouro) em uma célula convencional de três eletrodos. O RDE permite estudar a cinética sob a condição (OPEKAR, *et al.*, 1976) e pode ser usado para descobrir se um processo é controlado cineticamente ou por transporte de massa. A teoria por trás do RDE foi descrita por Levich em que a variação da corrente de limitação do transporte de massa em função

da velocidade de rotação pode ser analisada. A equação de Levich é descrita como a equação 8 a seguir:

$$I_{lim} = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (8)$$

Onde I_{lim} = corrente limite, n = número total de elétrons transferidos, F = constante de Faraday (96485.34 C mol⁻¹), A = área do eletrodo (cm²), D = coeficiente difusional (cm² s⁻¹), ν = viscosidade cinética do eletrólito (cm² s⁻¹), ω = velocidade de rotação (rad s⁻¹), C = concentração do analito (mol cm⁻³). Em condições hidrodinâmicas com RDE as curvas obtidas apresentam uma corrente limitante de estado estacionário ao invés da forma de pico.

No caso do eletrodo de disco de anel rotativo (*rotating ring disk electrode-RRDE*) um anel de coleta de platina (Pt) é utilizado para a detecção de moléculas de O₂ e o eletrodo de carbono é modificado com o material a ser estudado a fim de quantificar a taxa de geração de moléculas de O₂. O RRDE caracteriza-se pela função de determinar a eficiência da coleta, N , o que permitirá o cálculo da eficiência faradaica (*faradaic efficiency-FE*) por meio da equação 9:

$$FE = |I_R \cdot n_D / I_D \cdot n_R \cdot N_{CL}| \quad (9)$$

Onde n_R = número de elétrons que sofrem redução da molécula de O₂ no eletrodo do anel), n_D = número de elétrons para evolução de O₂ no eletrodo do disco, I_R = intensidade máxima de corrente proveniente do eletrodo de anel de platina, I_D = intensidade máxima de corrente proveniente do eletrodo de trabalho (GUO, *et al.*, 2014).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas serão discutidos na seção 4.1, na qual serão apresentados primeiramente a caracterização estrutural e óptica dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO, e posteriormente o estudo eletroquímico dos mesmos frente à oxidação de moléculas de água. Na seção 4.2 serão apresentados os resultados dos nanocompósitos de CoO_x@NC que foram estudados durante o período de doutorado sanduíche.

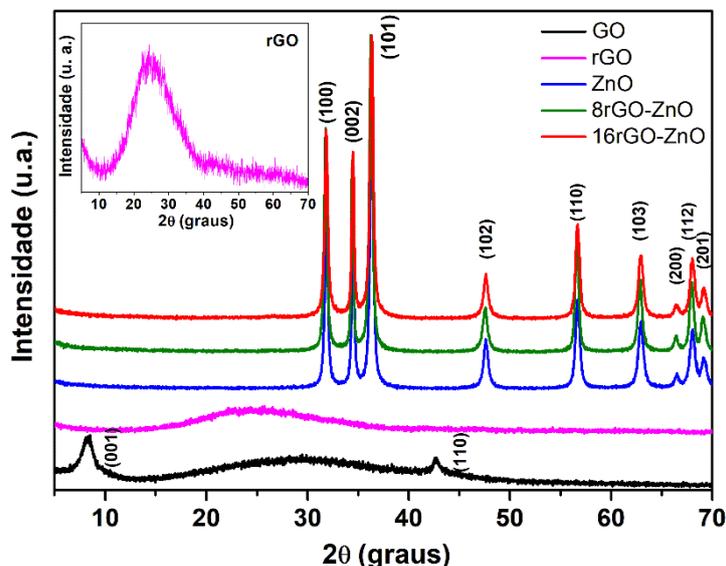
As amostras obtidas foram analisadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho, espectroscopia raman, espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), fotoluminescência. Por fim resultados de voltametria cíclica, impedância e cronoamperometria serão apresentados para cada série de amostras com o objetivo de caracterizar eletroquimicamente os materiais estudados.

4.1 Estudo das propriedades estruturais e ópticas dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO

Com o objetivo de investigar a estrutura cristalina das amostras de GO, rGO, ZnO puro e para os nanocompósitos de rGO-ZnO obtidas à 100 °C durante 8 minutos sob condições hidrotérmicas de micro-ondas, a técnica de difração de raios X foi utilizada como apresentado na Figura 18.

Por análise do difratograma de raios X da amostra de GO observa-se picos de difração em $2\theta = 8,2^\circ$, $28,8^\circ$ e $42,6^\circ$ atribuídos aos planos de rede (001), (002) e (101), respectivamente (GUPTA, *et al.*, 2013). No difratograma de raios X da amostra de rGO foi observado um pico largo em torno de $25,46^\circ$ atribuído ao plano (002) como apresentado no gráfico inserido da Figura 18 (FANG, *et al.*, 2017). As amostras de ZnO e rGO-ZnO apresentaram picos de difração estreitos e definidos referentes à estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 36-1451 e grupo espacial $P6_3mc$, o que indica um bom ordenamento cristalino a longo alcance. A ausência de picos de GO nos nanocompósitos de rGO-ZnO nos padrões de raios X pode estar relacionada à redução de GO para rGO em condições hidrotérmicas de micro-ondas e também à alta intensidade dos picos do ZnO que podem ter sobreposto os picos do GO.

Figura 18. Difratogramas de raios X para o GO, rGO, ZnO e amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

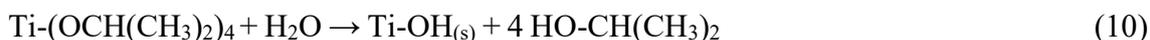
A estrutura cristalina das amostras de GO, TiO₂ puro e para os nanocompósitos de rGO-TiO₂ obtidas à 140 °C durante 32 minutos sob condições hidrotérmicas foram analisadas a partir de difratogramas de raios X (Figura 19).

Analisando os difratogramas apresentados na Figura 19 pode-se observar a formação da estrutura tetragonal do tipo anatase do TiO₂ (ficha cristalográfica JCPDS 21-1272 e grupo espacial *I41/amd*) com picos intensos e bem definidos indicando periodicidade estrutural à longo alcance. Adicionalmente para as amostras dos nanocompósitos de rGO-TiO₂ observa-se um ombro em $2\theta = 26,5^\circ$ (indicado por um *) atribuído à formação de rGO. Esse pico é um indicativo da redução do óxido de grafeno no meio reacional em condições hidrotérmicas de micro-ondas (FANG, *et al.*, 2017). Foi possível observar também um pico pouco intenso em $2\theta = 8,2^\circ$ para as amostras de rGO-TiO₂ referente à presença de GO nas amostras, mostrando que a redução para rGO não foi completa.

Uma possível explicação para a formação da fase anatase em baixa temperatura de síntese está relacionada ao pH ácido em que o isopróxido de titânio foi disperso. A reação de hidrólise do isopropóxido de titânio em excesso de água é uma reação relativamente rápida, sendo resultante de uma adição nucleofílica da água ao titânio. Entretanto, a presença de íons H⁺ no meio, juntamente com a temperatura favorece o

controle do tamanho prevenindo o tamanho da partícula e permite o aumento da estabilidade da solução coloidal de TiO_2 (WANG, *et al.*, 2002).

Além da fase anatase, as fases rutilo e brookita também podem ser obtidas variando-se o pH, temperatura de reação, pressão do sistema bem como a natureza do solvente utilizado. O uso de álcool como solvente introduziu um maior controle da taxa de hidrólise do precursor de titânio, reduzindo a disponibilidade de água neste processo, e com isto o seu poder de solvatação. A reação entre isopropóxido de titânio e solução de HCl em etanol foi menos vigorosa quando comparado com o uso da água como solvente, devido ao efeito estérico ao se usar álcoois como solventes (WANG, *et al.*, 2002). A fase anatase foi obtida para todas as amostras de TiO_2 em baixa temperatura e curto tempo de síntese. O processo geral de hidrólise e condensação do isopropóxido de titânio pode ser descrito de acordo com a equação 10:

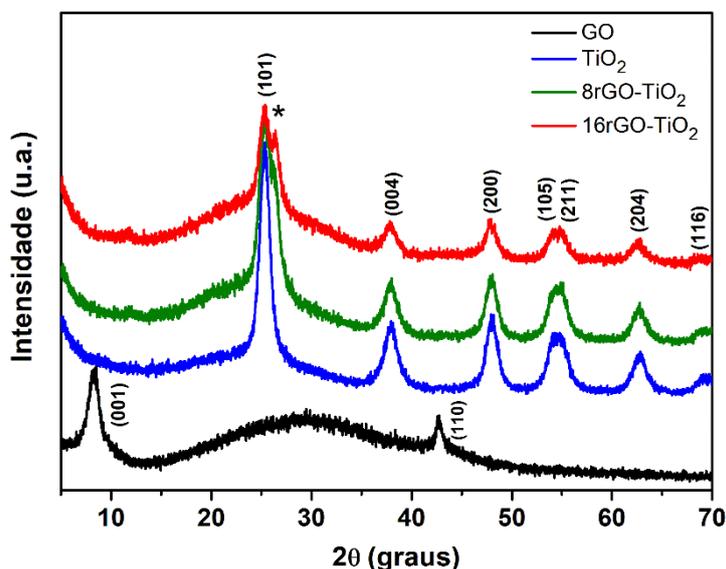


O metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação, como descrito na equação 11:



Essa reação leva à formação de uma rede tridimensional formada por oxânios metálicos, também conhecida por rede oligomérica de titânio.

Figura 19. Difractogramas de raios X para para as amostras de GO, TiO₂ e amostras de nanocompósitos de rGO- TiO₂ obtidos no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

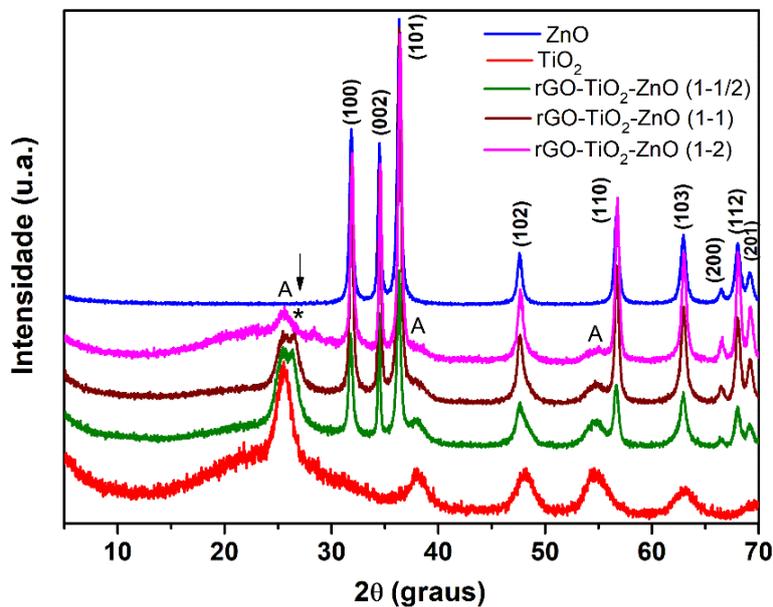


Fonte: A autora (2018).

A estrutura cristalina das amostras de ZnO e TiO₂ puros e para os nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO obtidas à 100 °C durante 8 minutos sob condições hidrotérmicas foram analisadas a partir de difratogramas de raios X conforme mostrado na Figura 20.

Observa-se pelos difratogramas da Figura 20 que os nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO apresentaram picos intensos, bem definidos e estreitos indicando uma organização estrutural à longo alcance. Para os nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO, foi possível observar picos relativos às fases anatase do TiO₂ e wurtzita do ZnO bem como um ombro referente ao rGO em $2\theta = 26,5^\circ$ indicado por um asterisco (*) (FANG, *et al.*, 2017). Devido à alta intensidade dos picos das fases anatase e wurtzita não foi possível caracterizar o plano (001) do GO.

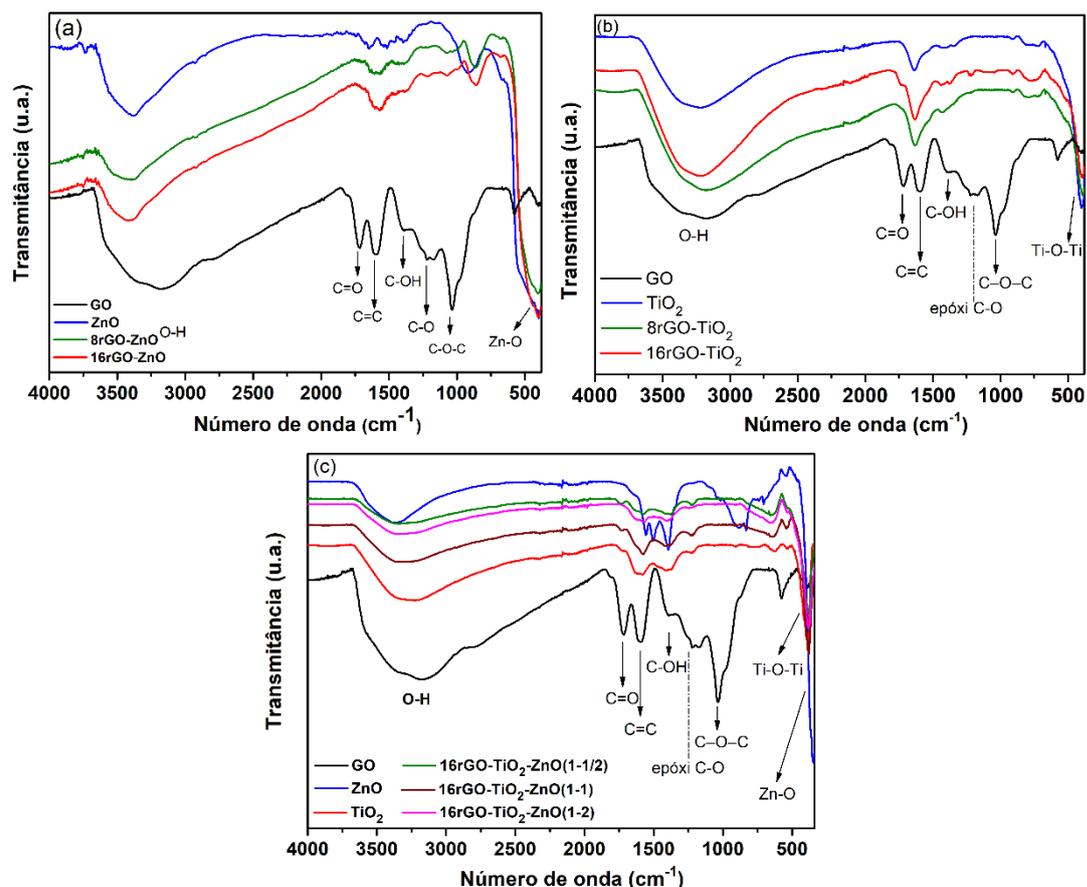
Figura 20. Difratogramas de raios X para as amostras do ZnO, TiO₂ e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO obtidos no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

A Espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho como uma técnica de análise qualitativa visando a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais obtidos pelo método hidrotérmico. Os espectros na região do infravermelho das amostras de GO, ZnO e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO estão apresentados na Figura 21.

Figura 21. Espectros no Infravermelho das amostras de nanocompósitos de (a) rGO-ZnO (b) rGO-TiO₂ e (c) rGO-TiO₂-ZnO obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

Em todos os espectros no infravermelho de GO apresentados foram identificadas bandas relacionadas às vibrações de grupo funcionais presentes na estrutura do GO. Dessa forma, o espectro da amostra de GO apresenta uma banda larga centrada em 3172 cm⁻¹, a qual está atribuída ao estiramento O-H relacionado à molécula de água adsorvida (CHEN, *et al.*, 2010). As bandas localizadas em 1723, 1620, 1368 cm⁻¹ foram atribuídas aos grupamentos C=O, C=C hibridizado sp² e à deformação C-OH, respectivamente (NGOC, *et al.*, 2013). As bandas de absorção em 1056 e 1225 cm⁻¹ foram atribuídas ao alongamento das vibrações C-O do epóxido C-O-C e à deformações de O-H dos grupos C-OH situados nas folhas GO, respectivamente (CHEN, *et al.*, 2010; WU, *et al.*, 2012). As posições das bandas e os respectivos estiramentos na região do infravermelho estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Tabela de posição das bandas e estiramentos na região do infravermelho para as amostras de nanocompósitos de (a) rGO-ZnO (b) rGO-TiO₂ e (c) rGO-TiO₂-ZnO obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3172	OH
1723	C=O
1623	C=C
1225	C-OH
1056	epóxi C-O
398	Ti-O-Ti
437	Zn-O

Fonte: A autora (2018).

Os grupos funcionais contendo oxigênio no óxido de grafeno podem ser dos tipos -OH, -COOH, C=O, C-O-C e podem estar localizados em domínios aromáticos (área superficial de carbono sp²) e oxidados (área superficial de carbono sp³). De acordo com X. Gao, et. al (2010), os grupos epóxidos podem estar localizados no interior de um domínio aromático do óxido de grafeno e também nas bordas de um domínio aromático. O mesmo se aplica aos grupos hidroxila, em que as bordas do óxido de grafeno são um importante determinante da reatividade de sua superfície (GAO, *et al.*, 2010).

X. Gao, *et. al* (2010), estudaram por meio de teoria do funcional de densidade os mecanismos envolvidos na descarboxilação dos grupos funcionais do óxido de grafeno por meio de tratamento térmico. Os autores chegaram à conclusão que o processo de descarboxilação é um processo endotérmico ($\Delta H=56.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), portanto dificilmente ocorrendo em temperatura ambiente. Um aumento da temperatura é vantajoso para a desidroxilação térmica do óxido de grafeno, em que em temperaturas superiores a aproximadamente 700 °C, os grupos hidroxila, incluindo aqueles nas bordas dos domínios aromáticos, podem ser eliminados. Além disso, espera-se que os grupos carboxila sejam reduzidos a temperaturas de 100-150 °C (GAO, *et al.*, 2010).

Em condições hidrotérmicas de micro-ondas as bandas presentes no GO diminuíram nos espectros no infravermelho dos nanocompósitos de rGO-ZnO, indicando a redução do GO (Figura 21 (a)), o que pode estar de acordo os resultados de DRX (LUO,

et al., 2012). Além disso, os espectros no infravermelho do ZnO puro e dos compósitos de rGO-ZnO mostraram uma banda em torno de 437 cm^{-1} , correspondente ao modo E_{2H} do ZnO hexagonal (AZARANG *et al.*, 2015).

Os espectros no infravermelho das amostras de GO, TiO_2 e nanocompósitos de rGO- TiO_2 estão apresentados na Figura 21 (b). A banda larga localizada em torno de 398 cm^{-1} nos espectros de infravermelho do TiO_2 e dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 foram relacionados aos estiramentos das ligações Ti-O-Ti e do Ti-O (CRISAN, *et al.*, 2000). Os espectros no infravermelho dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 demonstram que as bandas associadas aos grupos contendo oxigênio diminuíram drasticamente, o que implica que o GO foi significativamente reduzido no processo hidrotérmico, como foi observado para os nanocompósitos apresentados anteriormente de rGO-ZnO. O espectro de infravermelho apresenta uma pequena fração de grupos funcionais contendo oxigênio, o que pode facilitar a hibridação das nanopartículas de TiO_2 nas folhas de rGO como foi concluído por LIANG, *et. al* (2014).

Os espectros no infravermelho das amostras de GO, ZnO, TiO_2 puros e nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO estão apresentados na Figura 21 (c). Os espectros no infravermelho dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO apresentaram uma banda larga em torno de 390 cm^{-1} que pode estar relacionado à sobreposição das bandas do ZnO e TiO_2 . Os espectros no infravermelho dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO demonstraram que os picos associados aos grupos contendo oxigênio diminuíram, o que implica que o GO foi significativamente reduzido no processo hidrotérmico, como foi observado para os nanocompósitos apresentados anteriormente de rGO-ZnO e rGO- TiO_2 . O espectro de infravermelho apresenta uma pequena fração de grupos funcionais contendo oxigênio, o que pode facilitar a hibridação das nanopartículas nas folhas de rGO (LIANG, *et al.*, 2014).

Os pós de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO, obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de síntese de 8 min, foram analisados por espectroscopia Raman à temperatura ambiente para a identificação das bandas e modos vibracionais do óxido de zinco e do óxido de grafeno reduzido.

A célula unitária hexagonal do ZnO do tipo wurtzita pertence ao grupo espacial $P6_{3mc}$ (C_{6v}^4). Baseado nestes dados e na teoria de grupo, o óxido de zinco apresenta oito conjuntos de modo Raman óticos (modos fônons) no ponto Γ da zona de Brillouin no monocristal de ZnO, sendo descrito da seguinte forma pela equação 12:

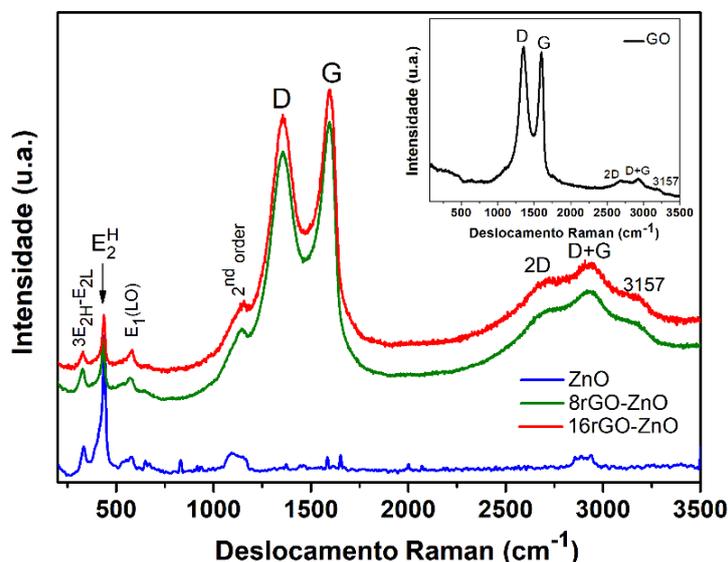
$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2 E_1 + 2 E_2 \quad (12)$$

Os modos vibracionais A_1 , E_1 e E_2 são ativos no Raman (GAO *et al.*, 2006). Os modos A_1 e E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Os modos A_1 e E_1 são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, $E_{2(H)}$ e $E_{2(L)}$ que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente (SHARMA *et al.*, 2011).

Na Figura 22 são apresentados os espectros Raman das amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO. As amostras de ZnO e rGO-ZnO apresentaram uma banda em torno de 438 cm^{-1} correspondente ao modo E_{2H} , que é característico da estrutura wurtzita do ZnO (LO, *et al.*, 2009). O modo Raman em 330 cm^{-1} pode ser atribuído aos modos $3E_{2H}-E_{2L}$ de segunda ordem. A banda situada em aproximadamente 578 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo fonon $E_{1(LO)}$, também pertencentes à estrutura do ZnO relacionado à deficiência em oxigênio (ŠĆEPANOVIĆ, *et al.*, 2010). A banda larga localizada em torno de 1147 cm^{-1} está relacionada aos modos $2A_1(LO)$ e $2E_1(LO)$ no ponto da zona Brillouin do ZnO (ŠĆEPANOVIĆ, *et al.*, 2010). Os espectros Raman dos nanocompósitos de rGO-ZnO apresentam bandas adicionais relacionadas à presença de carbono, o qual é advindo da estrutura do rGO. Duas bandas proeminentes são observadas para os nanocompósitos de rGO-ZnO. A banda em 1355 cm^{-1} (banda D) corresponde às vibrações carbono-carbono que se tornam ativas devido a estados de defeito nas folhas de grafeno e a banda em 1592 cm^{-1} (banda G) é atribuída ao modo E_{2g} , referente às ligações sp^2 dos átomos de carbono. (GHOSH, *et al.*, 2014). A banda em torno de 2706 cm^{-1} (2D) pode ser relacionada à fônons de segunda ordem e com o empilhamento de camadas de grafeno para o GO (HOW, *et al.*, 2014) e a banda em 2926 cm^{-1} está associada com a banda vibracional D + G (LUO, *et al.*, 2012). U. Ghosh, *et. al* (2014) atribuiu a banda em aproximadamente $\sim 3157 \text{ cm}^{-1}$ ao efeito de ressonância.

Os materiais compósitos apresentaram modos de vibração relacionados ao ZnO e ao rGO, indicando a síntese bem sucedida dos materiais, de acordo com os resultados de espectroscopia na região do infravermelho.

Figura 22. Espectros Raman das amostras GO, ZnO e amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

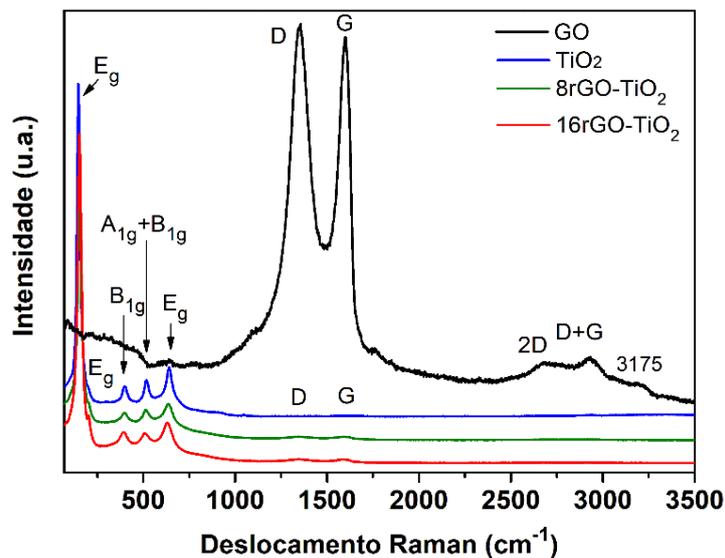


Fonte: o Autor (2018).

Os espectros de Raman das amostras de GO, TiO₂ e nanocompósitos de rGO-TiO₂ estão apresentados na Figura 23. Os picos característicos das ligações Ti-O-Ti ao longo da estrutura cristalina situam-se no intervalo entre 400 e 700 cm⁻¹, característicos da fase anatase. De acordo com a teoria de grupo, a fase cristalina anatase do TiO₂ apresenta seis modos ativos fundamentais, A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g, que estão localizados nas seguintes regiões: 143 cm⁻¹ (E_g), 198 cm⁻¹ (E_g), 395 cm⁻¹ (B_{1g}), 507/ 518 cm⁻¹ (B_{1g}+A_{1g}) e 639 cm⁻¹ (E_g) (LIANG, et al., 2014).

Para os resultados aqui apresentados, as bandas referentes à fase anatase se encontram nas seguintes regiões: 145 cm⁻¹ (E_g), 199 cm⁻¹ (E_g), 396 cm⁻¹ (B_{1g}), 514 cm⁻¹ (B_{1g}+A_{1g}) e 633 cm⁻¹ (E_g), o que comprova, à curto alcance a formação da fase anatase para a amostra de TiO₂ e compósitos de rGO-TiO₂.

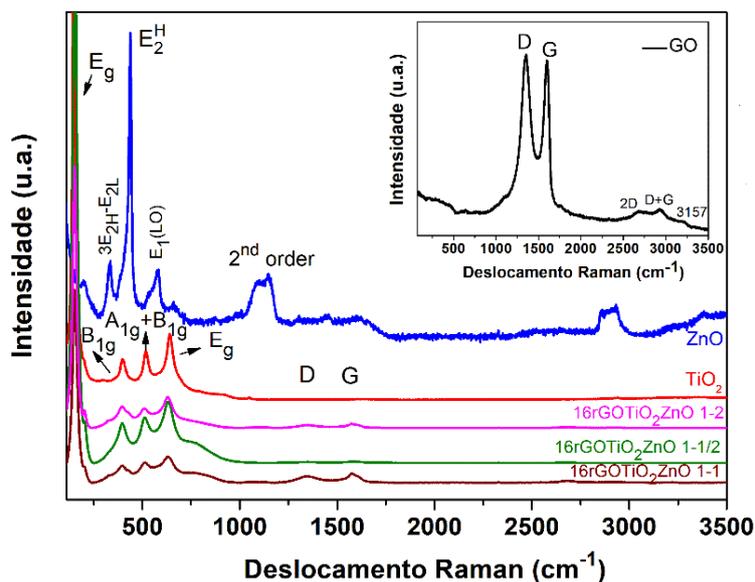
Figura 23. Espectros Raman das amostras GO, TiO₂ e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂ obtidas no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2018).

Na Figura 24 são mostrados os espectros Raman das amostras de GO, ZnO, TiO₂ e nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO. As amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO apresentaram as bandas características tanto da fase wurtzita do ZnO quanto da fase anatase do TiO₂. Além disso, os espectros Raman dos nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO apresentaram bandas adicionais relacionadas à presença de rGO. O espectro Raman da amostra de GO exibiu as bandas características de compostos carbonáceos em torno de 1350 cm⁻¹, atribuído aos átomos de carbonos localizados nas bordas das folhas de GO e à desordem estrutural e em 1600 cm⁻¹, relacionados à rede de carbono sp² ordenados, respectivamente. Além disso, as bandas em torno de 2706 cm⁻¹ (2D), em torno de 2926 cm⁻¹ (D + G) e em aproximadamente ~3157 cm⁻¹ para os compósitos de rGO-ZnO e rGO-TiO₂ também foram observadas. Os resultados de Raman indicam a síntese bem-sucedida dos materiais e estão em boa concordância com os resultados obtidos da difração de raios X.

Figura 24. Espectros Raman das amostras de GO, ZnO, TiO₂ puros e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: o Autor (2018).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) referentes às amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO estão apresentadas na Figura 25. Ao lado das imagens de microscopia são apresentados os respectivos histogramas que ilustram a distribuição média do tamanho das partículas. Os histogramas foram construídos a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas.

As imagens de MEV-FEG mostraram que o ZnO puro apresentou formas irregulares com tamanho de partícula em torno de 122 nm e uma distribuição de tamanho entre 60 e 180 nm como apresentado na Figura 25 (a–b). O tamanho das partículas de ZnO diminuiu com o aumento da presença de rGO nos nanocompósitos. Observa-se, através da distribuição do tamanho de partículas, que a amostra de 8rGO-ZnO apresenta uma ampla faixa de distribuição de tamanho das nanoestruturas entre 80 e 180 nm e um tamanho médio de 116 nm (Figura 25 (c-d)). A amostra de 16rGO-ZnO apresentou tamanho médio de 110 nm, sendo que as partículas apresentaram distribuição de tamanho entre 80 e 150 nm. Além disso, as partículas de ZnO estão bem dispersas na superfície do rGO e apresentaram formato regular (Figura 25 (e-f)). As imagens de microscopia também mostram um contato efetivo entre nanopartículas ZnO e rGO, o que pode ser um

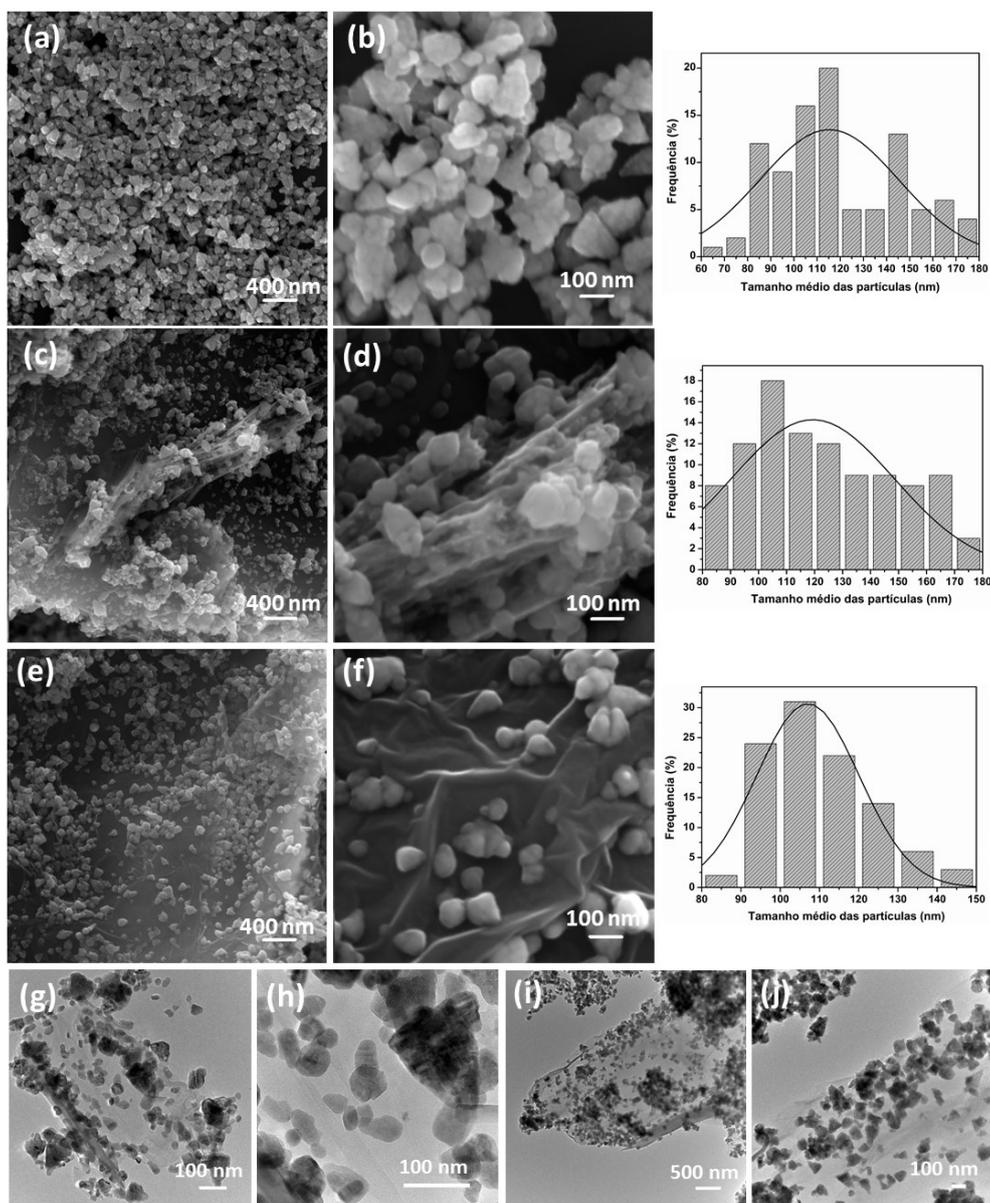
fator que melhora a interação eletrônica entre os componentes (XU, *et al.*, 2011). As imagens de MET das amostras 8rGO-ZnO e 16rGO-ZnO são apresentadas na Figura 25 (g-j). As nanopartículas de ZnO apresentaram uma forma irregular com uma grande distribuição de tamanho, de acordo com as análises MEV-FEG. Além disso, observou-se também que as folhas de rGO transparentes foram bem decoradas pelas nanoestruturas de ZnO em ambas as amostras, sugerindo a formação dos nanocompósitos de rGO-ZnO.

O processo de síntese utilizado neste trabalho representa uma rota atrativa para controlar a morfologia e o tamanho das nanopartículas, com nucleação eficiente. Além disso, o método de síntese promoveu alta mobilidade de íons e moléculas dissolvidos, formação rápida de nanopartículas (MOURA, *et al.*, 2010) e redução simultânea do GO para o rGO pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

A incorporação crescente do precursor GO afetou a morfologia e o crescimento das nanopartículas em que pôde ser observado uma maior homogeneidade em relação à forma arredondada e ao tamanho das partículas, indicando que a incorporação de GO foi importante para modificar a morfologia do material. Em um solvente polar e sob tratamento térmico, a redução do óxido de grafeno pode ser facilitada com a ação da água como agente redutor, o que foi observado por V. H. Nguyen, *et. al* (2015).

No processo de síntese, os íons Zn^{2+} reagem com os grupos OH^- que formam os precipitados de $Zn(OH)_2$, e em excesso de OH^- , os precipitados de $Zn(OH)_2$ se dissolvem e reagem com esses íons formando o complexo $[Zn(OH)_4]^{2-}$, que é estável em pH elevado. Quando a concentração de Zn^{2+} e OH^- atinge o grau de saturação de óxido de zinco, inicia-se a formação do primeiro núcleo de ZnO, o que leva ao crescimento de cristais (DING *et al.*, 2015). Na presença do precursor GO, o grande número de grupos polares no material de carbono atua como âncoras para permitir a formação das nanopartículas de ZnO, promovendo a formação de nanopartículas homogêneas em tamanho e bem dispersas na superfície das folhas do rGO (KASHINATH, *et al.*, 2015).

Figura 25. Imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras de (a-b) ZnO puro (c-d) 8rGO-ZnO e nanocompósitos de (e-f) 16rGO-ZnO e imagens obtidas por MET para as amostras (g-h) 8rGO-ZnO e (i-j) 16rGO-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

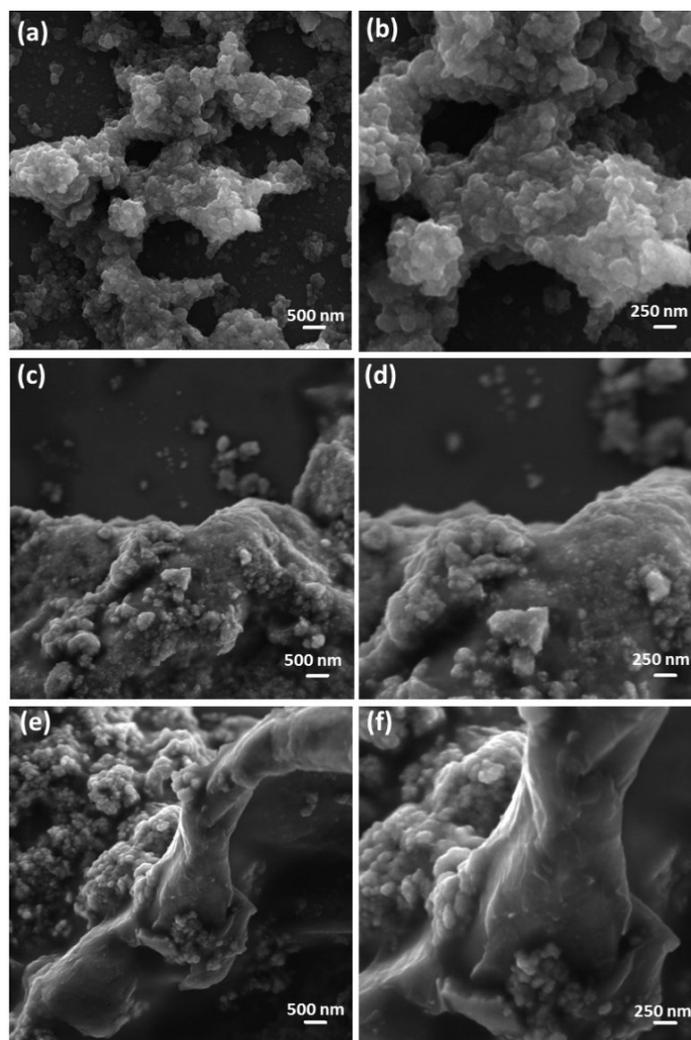


Fonte: A autora (2018).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiO_2 puro e dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 sintetizados no tempo de 32 minutos estão apresentadas nas Figura 26. De acordo com as Figuras 26 (a-b), observa-se que as partículas de TiO_2 apresentam tamanho na ordem de nanômetros e se encontram

aglomeradas. Para as amostras de nanocompósitos de 8rGO-TiO₂ e 16rGO-TiO₂ foram observadas partículas aglomeradas de TiO₂ com tamanho nanométrico, que estão distribuídas ao longo das folhas de rGO (Figuras 26 (c-f)). As folhas de rGO podem ser identificadas a partir das bordas e das dobras da superfície das estruturas dos nanocompósitos de rGO-TiO₂, em que as folhas de rGO apresentam pequenas rugas como observado nas Figuras 26 (e-f). As imagens de MEV juntamente com os espectros FTIR e Raman comprovam a formação eficiente dos nanocompósitos de rGO-TiO₂, o que também foi observado por LIANG, *et. al* (2014).

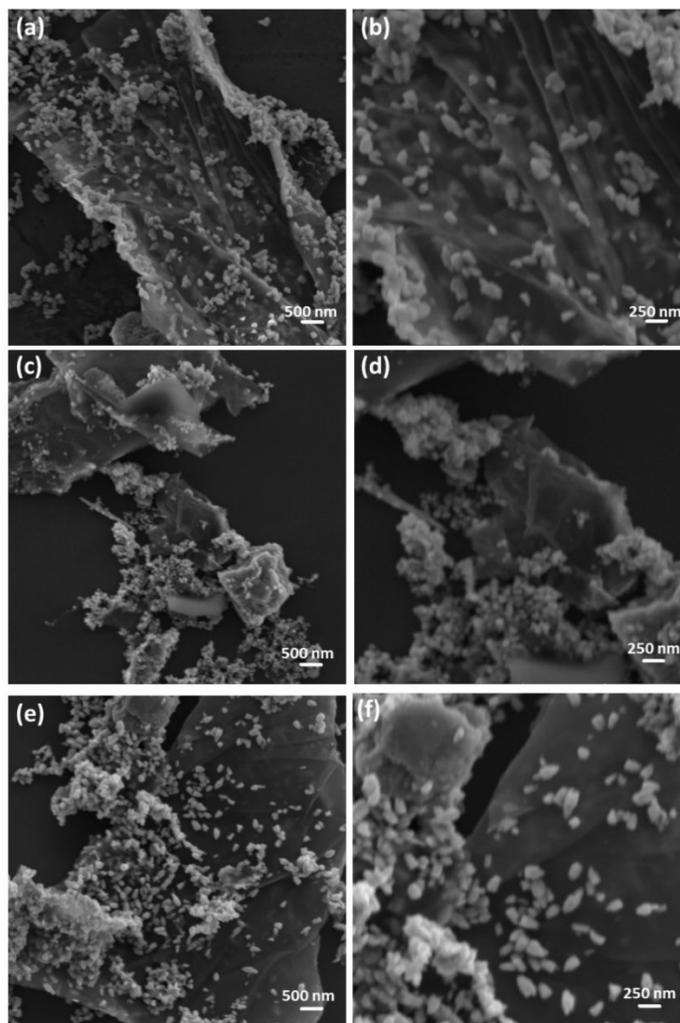
Figura 26. Imagens obtidas por MEV para as amostras de (a-b) TiO₂ puro e nanocompósitos de (c-d) 8rGO-TiO₂ e (e-f) 16rGO-TiO₂ obtidas no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

A partir das imagens de MEV para as amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO sintetizadas no tempo de 8 minutos apresentadas na Figura 27, observa-se que as nanopartículas dos compósitos estão distribuídas na superfície rugosa do rGO. Como o rGO foi reduzido a partir do GO, os grupos funcionais residuais contendo oxigênio na superfície das folhas do rGO podem entrar em contato interfacial com as nanopartículas de TiO₂/ZnO por meio de ligações químicas (DREYER, *et al.*, 2010). Ao se comparar as imagens das amostras de nanocompósitos com diferentes proporções de TiO₂/ZnO (do valor de 1:1/2 para 1:1 e 1:2) observou-se que não houve variação significativa em suas morfologias à medida que a concentração de ZnO aumentou.

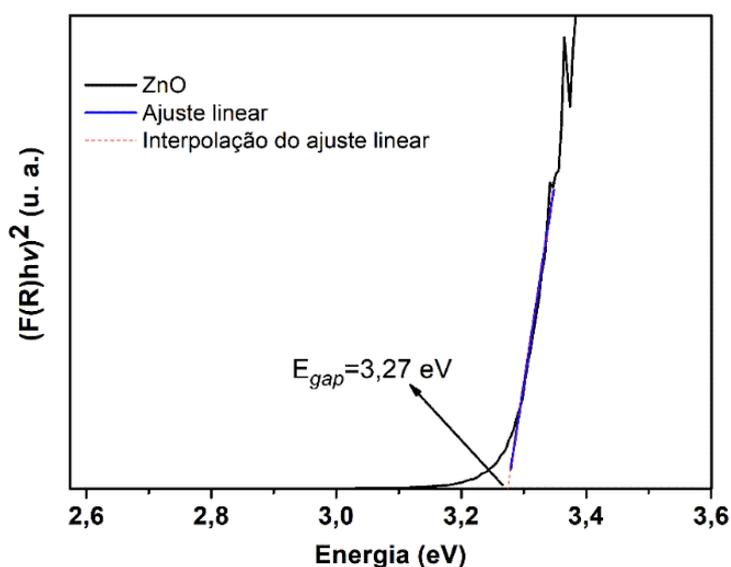
Figura 27. Imagens obtidas por MEV para as amostras de nanocompósitos de (a-b) 16rGO-TiO₂-ZnO(1-1/2), (c-d) 16rGO-TiO₂-ZnO(1-1), (e-f) 16rGO-TiO₂-ZnO(1-2) obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

Para determinação dos valores de energia de *band gap* (E_{gap}) dos materiais sintetizados foi utilizado o método de Kubelka-Munk (KUBELKA e MUNK, 1931). Por meio desse método as medidas de espectroscopia no UV-Vis no modo de reflectância difusa foram convertidos para $(F(R)hv)^2$, obtendo-se um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função de energia (eV). Depois das conversões um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva obtida foram realizados (PATTERSON *et al.*, 1977; YANG e KRUSE, 2004). A Figura 28 apresenta a curva de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de ZnO puro com o intuito de mostrar como foram obtidos os valores de *band gap* para todas as amostras obtidas.

Figura 28. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de ZnO puro.

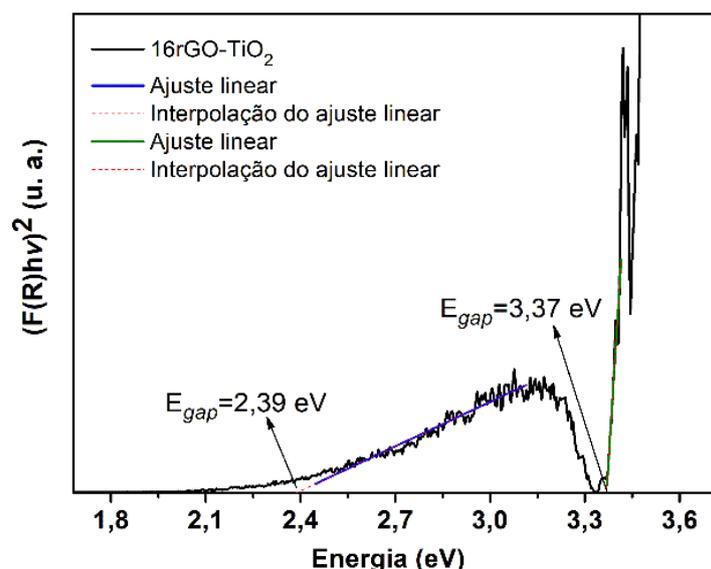


Fonte: A autora (2018).

Em relação ao valor de *band gap* da amostra de ZnO puro houve uma pequena diminuição do valor de *band gap* da amostra contendo maior quantidade de rGO, que apresentaram um valor de *band gap* de 2,63 eV. Essa diminuição de valor de *band gap* pode estar relacionado com a formação de ligações químicas entre Zn-O-C nos nanocompósitos, como também foi observado por H. N. Tien, *et. al* (2013). Além disso essa alteração pode estar relacionada à interação sinérgica do ZnO com as folhas de rGO. Na tabela 4 estão apresentados os valores de energia de *band gap* para as amostras de ZnO e TiO₂ puros e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO.

Em relação ao valor de *band gap* da amostra de TiO₂ puro foi observada uma diminuição dos valores de *band gap* dos nanocompósitos que pode estar relacionada com o efeito de sinergia entre as nanopartículas de TiO₂ e as folhas de rGO. Além dessa diminuição do valor de *band gap*, foi observado que a amostra contendo maior quantidade de rGO apresentou dois possíveis valores de *band gap* em torno de 2,39 eV e 3,37 eV. Esse resultado também foi reportado por S. Umrao, *et. al* (2014), em que os compósitos de TiO₂-rGO apresentaram dois valores de *band gap* em torno de 3,42 eV and 2,39 eV, como representado na Figura 29. Os autores relacionaram esse resultado à formação de ligações Ti-O-C, o que conduziu a um deslocamento da banda de valência e consequentemente a redução do intervalo do *band gap* (UMRAO, *et al.*, 2014).

Figura 29. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de 16rGO-TiO₂.



Fonte: A autora (2018).

Para os nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO foi observada uma diminuição dos valores de *band gap* em relação aos valores de *band gap* das amostras de ZnO e TiO₂ puros, como apresentado na Tabela 4. Também foi observado que os nanocompósitos de 16rGO-TiO₂-ZnO (1-1/2) e 16rGO-TiO₂-ZnO (1-2) apresentaram dois valores de *band gap*. De maneira similar aos valores de *band gap* apresentados pelo nanocompósito de 16rGO-TiO₂, esse resultado pode estar relacionado à formação de ligações Ti-O-C entre as bandas de valência e de condução, o que promoveu o estreitamento da banda proibida (UMRAO, *et al.*, 2014).

Diversas aplicações tecnológicas são dependentes de um baixo valor de *band gap* (entre 1,48 e 2,23 eV) tais como células solares, fotoeletroquímica, fotocatalise em que a absorção na região do ultravioleta é necessária (EPERON, *et al.*, 2014). A diminuição dos valores de *band gap* com a formação dos nanocompósitos de rGO-ZnO rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO obtidos nesse trabalho é de extrema importância para a aplicação desses materiais no processo de oxidação da água, pois menor energia será necessária para gerar o par elétron-buraco, sendo o buraco gerado o responsável por esse processo.

Tabela 4. Valores de energia de *band gap* para as amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO.

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)
ZnO	3,27
TiO₂	3,51
8rGO-ZnO	3,31
16rGO-ZnO	2,63
8rGO-TiO₂	3,28
16rGO-TiO₂	2,39 e 3,37
16rGO-TiO₂-ZnO (1-1/2)	2,64 e 3,38
16rGO-TiO₂-ZnO (1-1)	3,28
16rGO-TiO₂-ZnO (1-2)	2,31 e 3,28

Fonte: A autora (2018).

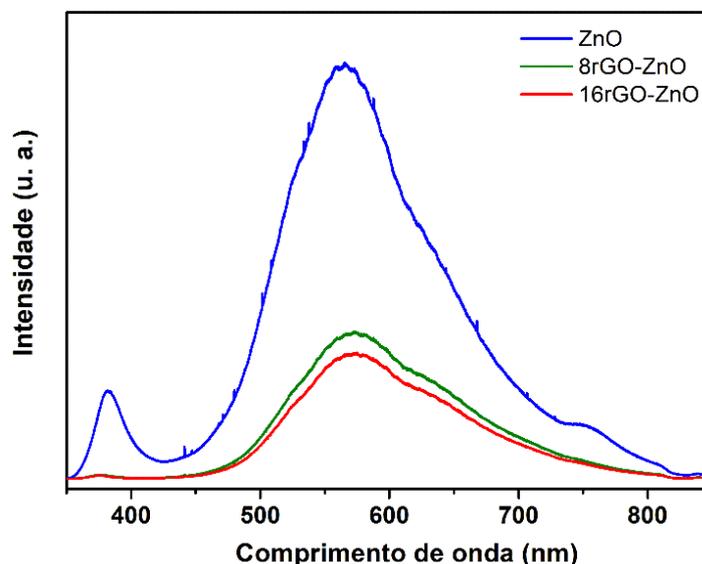
Como pode ser observado na Figura 30, os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de ZnO puro e dos nanocompósitos de rGO-ZnO obtidas a 8 minutos pelo método hidrotérmico apresentaram fotoluminescência na região do visível.

A amostra de ZnO puro exibiu duas bandas de luminescência - uma banda localizada em torno de 380 nm e uma larga faixa de comprimento de onda localizada em torno de 566 nm (região do verde). A primeira banda pode ser atribuída à recombinação radiativa entre os elétrons da banda de condução e os buracos na banda de valência (LIANG, *et al.*, 2005), enquanto que a segunda banda está relacionada aos níveis localizados no *band gap* do material (VANHEUSDEN, *et al.*, 1996). Além dessas

informações, os espectros de fotoluminescência fornecem a informação da separação e da recombinação dos pares elétron-buraco no material, e em relação às amostras estudadas nesse trabalho a ampla faixa de emissão do azul ao vermelho indicaram que no processo de emissão fotoluminescente existe a participação de vários níveis intermediários de energia (LIMA, *et al.*, 2008). As bandas na região do visível são atribuídos aos defeitos estruturais presentes no ZnO, tais como, vacâncias de oxigênio (V_O), oxigênio intersticial (O_i), zinco intersticial (Z_{ni}) e vacâncias de zinco (V_{Zn}), sendo estes fortemente dependentes das condições experimentais empregadas na obtenção dos materiais (LIMA, *et al.*, 2008). Pode-se observar que a amostra de ZnO puro apresentou uma forte e ampla faixa de emissão fotoluminescente na região do visível centrada em torno de 600 nm. As emissões fotoluminescentes na região do visível podem estar relacionadas à defeitos estruturais presentes na rede do ZnO. A maior intensidade fotoluminescente observada para a amostra de ZnO puro indica que este material apresenta ótima relação ordem-desordem estrutural.

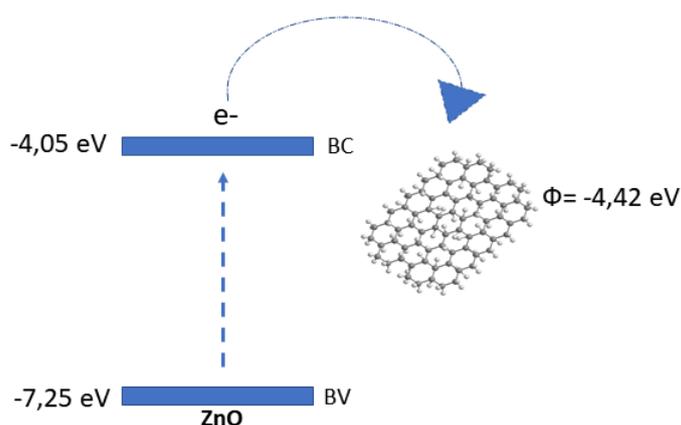
Analisando as emissões fotoluminescentes dos nanocompósitos de rGO-ZnO observou-se que houve uma diminuição da intensidade fotoluminescente, sugerindo que a transferência de elétrons das nanopartículas de ZnO para as folhas de rGO diminuem a recombinação eletrônica nos nanocompósitos devido às fortes interações entre as folhas rGO e as nanopartículas de ZnO (WILLIAMS *et al.*, 2009). Este resultado também sugeriu a interação eficiente entre ZnO e rGO, que indicou a separação de elétrons e buracos fotoinduzidos pela adição de GO. O potencial da banda de valência e da banda de condução do ZnO são -7,25 e -4,05 eV, respectivamente, já o grafeno é um material de intervalo de banda zero e sua função de trabalho é -4,42 eV (KUMAR, *et al.*, 2015, ROY, *et al.*, 2013). A função de trabalho como nível de energia do grafeno aparece logo abaixo da banda de condução do ZnO o que promove a transferência de elétrons da banda de condução do ZnO para o rGO, como ilustrado na Figura 31 (KUMAR, *et al.*, 2016). Essas considerações indicam que a presença de rGO desempenha um papel importante na fotoluminescência dos materiais nanocompósitos. A diminuição da intensidade da emissão fotoluminescente com a adição de GO nos nanocompósitos corrobora com a diminuição dos valores de *band gap* para o nanocompósito de 16rGO-ZnO.

Figura 30. Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) das amostras de ZnO puro e amostras de nanocompósitos de rGO-ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

Figura 31. Diagrama esquemático do provável mecanismo envolvido na transferência de elétrons dos diferentes níveis de energia do ZnO para o rGO nos compósitos de rGO-ZnO.



Fonte: Adaptado de (ROY, et al., 2013).

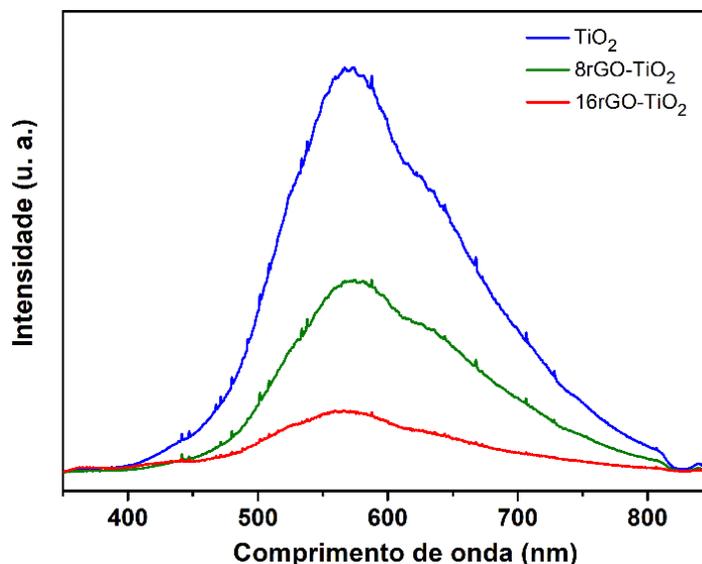
Os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de rGO-TiO₂ obtidos a 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas apresentaram fotoluminescência na região do visível abrangendo a ampla faixa de emissão do azul ao

vermelho, como apresentado na Figura 32. Essa emissão de banda larga é um indicativo de que no processo de fotoluminescência das amostras existe a participação de vários níveis intermediários no *band gap*, que podem ser associados aos defeitos na estrutura cristalina (LONGO, *et al.*, 2004).

É possível observar que a forma do espectro de fotoluminescência das nanopartículas TiO₂ é semelhante ao das nanopartículas de ZnO apresentadas anteriormente, na mesma condição de energia de excitação ($\lambda_{exc} = 325$ nm). Esse fato pode estar relacionado à sua estrutura similar de banda de energia eletrônica entre os materiais, e possivelmente demonstra que a fotoluminescência do TiO₂ também resulta de defeitos na estrutura cristalina (LIQIANG, *et al.*, 2006). Em amostras de TiO₂, diferentes espécies de defeitos intrínsecos podem ser encontradas, tais como titânio intersticial (Ti_i) ou vacância de oxigênio (V_o) e que foram relacionadas à emissão na região do visível (SANTARA, *et al.*, 2013).

Os espectros de fotoluminescência também foram realizados para avaliar a recombinação de cargas fotogeradas e o transporte de cargas nas amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂. Como pode ser observado, a amostra de TiO₂ apresentou maior intensidade de emissão fotoluminescente, o que está relacionado à rápida recombinação dos portadores de carga que foram fotogerados e pode indicar que este material apresenta uma ótima relação ordem-desordem estrutural (LIM, *et al.*, 2015). Com o aumento da presença de rGO nos nanocompósitos é possível observar a diminuição da intensidade de emissão fotoluminescente. Esse comportamento dos nanocompósitos pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre o rGO e o TiO₂, em que o rGO atua como um caminho intermediário no processo de transporte de elétrons, retardando o processo de recombinação dos pares elétron-buraco (WANG, *et al.*, 2012).

Figura 32. Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$) das amostras de TiO_2 puro e amostras de nanocompósitos de rGO-TiO_2 obtidas no tempo de 32 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

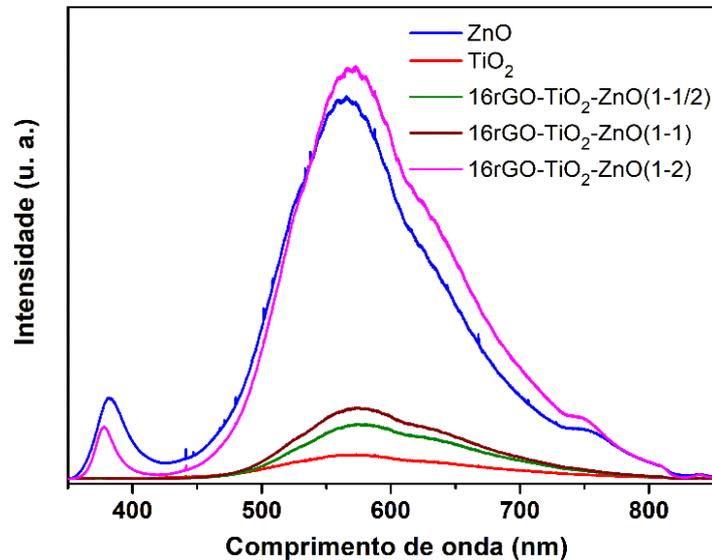
Como pode ser observado na Figura 33, os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de nanocompósitos de $\text{rGO-TiO}_2\text{-ZnO}$ obtidas à 8 minutos pelo método hidrotérmico apresentaram fotoluminescência de banda larga na região do visível.

A emissão fotoluminescente na região do visível para a amostra de ZnO apresentou maior intensidade quando comparada à amostra de TiO_2 puro. Esse comportamento pode estar relacionado à relação ordem-desordem dos dois materiais, em que no caso, o ZnO apresentou ótima relação ordem-desordem estrutural, o que está de acordo com os resultados DRX. Nesse caso, os elétrons fotogerados na amostra de TiO_2 apresentaram maior número de caminhos intermediários para a recombinação.

Como os nanocompósitos de $\text{rGO-TiO}_2\text{-ZnO}$ apresentaram em sua constituição a mesma quantidade de rGO , esse não foi o fator determinante para suprimir a propriedade fotoluminescente desses materiais. A intensidade de fotoluminescência aumentou para os nanocompósitos de $\text{rGO-TiO}_2\text{-ZnO}$ à medida em que ocorreu o aumento da proporção de ZnO . Como a emissão fotoluminescente do ZnO é mais intensa, o aumento desse componente no nanocompósito influenciou no aumento de intensidade dessa propriedade, como pode ser observado na Figura 33. Além disso, a emissão pode resultar da cooperação desses dois materiais em que fótons excitados no ZnO podem ter sido

absorvidos pelo TiO_2 , e assim o TiO_2 foi excitado não só pela luz do laser, mas também pela emissão UV do ZnO (ZHAO, *et al.*, 2012). Esses dois canais de excitação aumentaram a intensidade da emissão de nível profundo do TiO_2/ZnO .

Figura 33. Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) das amostras de ZnO puro e amostras de nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO obtidas no tempo de 8 minutos pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: A autora (2018).

O processo de fotoluminescência de sólidos inorgânicos está relacionado à presença de impurezas ou defeitos estruturais que o material possa apresentar. Estas imperfeições são do tipo atômica e/ou molecular, sendo que suas características dependem da natureza da imperfeição e dos estados eletrônicos do sólido. Da mesma forma que o fenômeno fotoluminescente pode ser potencializado pela criação de novos estados eletrônicos, que podem facilitar a transição de elétrons de um nível mais energético para um menos energético, a emissão fotoluminescente pode ser suprimida pelo decaimento não-radioativo (LUCENA, *et al.*, 2004; BLASSE, *et al.*, 1994). Dessa forma, a intensidade da emissão fotoluminescente pode ser utilizada para se determinar a presença de impurezas, uma vez que os defeitos e a velocidade de recombinação podem variar de amostra para amostra, alterando a radiação emitida. No presente estudo foi observado para os nanocompósitos de rGO-ZnO e rGO- TiO_2 uma diminuição na intensidade de emissão fotoluminescente devido à presença do material carbonáceo rGO

que atuou como um caminho intermediário para o elétron excitado. Nesse caso, essa propriedade apresentada pelo material compósito se torna importante para aplicações eletroquímicas, incluindo evolução de moléculas de O₂ e H₂, como será discutido na próxima seção desse trabalho.

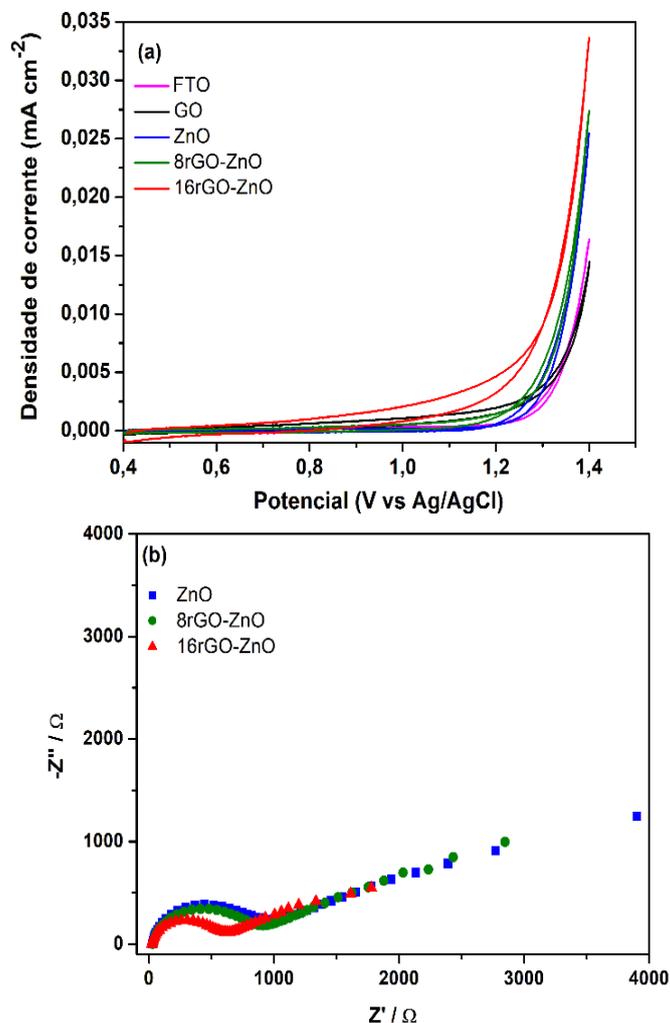
4.1.1. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO-ZnO

A atividade eletroquímica de filmes de ZnO e dos nanocompósitos de rGO-ZnO para avaliar o processo de oxidação da água foi investigada por voltametria cíclica em solução tampão fosfato com concentração de 0,1 mol L⁻¹ (pH = 7,0).

Estudos de voltametria cíclica para o FTO também foram incluídos para comparação, como apresentado na Figura 34 (a). Os filmes dos nanocompósitos de 16rGO-ZnO exibiram uma boa atividade eletrocatalítica frente à reação de evolução do oxigênio com um baixo valor de potencial de início da oxidação de 1,28 V (vs. Ag/AgCl), enquanto este processo para o filme de ZnO ocorre em torno de 1,32 V (vs. Ag/AgCl). Além disso, o filme do nanocompósito de 16rGO-ZnO exibiu uma maior densidade de corrente quando comparado aos filmes de FTO, ZnO puro e ao nanocompósito de 8rGO-ZnO como observado na Figura 34 (a).

Para verificar a influência do rGO sobre as propriedades elétricas dos filmes dos nanocompósitos, experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados como apresentados na Figura 34 (b). Os espectros de Nyquist obtidos para os filmes de ZnO puro, 8rGO-ZnO e 16rGO-ZnO mostraram semi-círculos bem definidos a partir dos quais foram determinados os valores de resistência ôhmica (R_{Ω}) e de transferência de carga (R_{ct}). Ao comparar o perfil dos semicírculos, observou-se que a presença do material de carbono favoreceu uma diminuição nas resistências de transferência de carga de impedância para o 8rGO-ZnO ($R_{\Omega}= 25,6 \Omega$, $R_{ct}= 839,8 \Omega$) e 16rGO-ZnO ($R_{\Omega}= 19,8 \Omega$, $R_{ct} = 570,8 \Omega$) em comparação com ZnO puro ($R_{\Omega} = 26,8 \Omega$, $R_{ct} = 914,1 \Omega$) indicando melhor atividade eletroquímica para esses materiais (HAO, *et al.*, 2018). Estes resultados estão de acordo com o contato elétrico superior induzido pela interação entre nanopartículas ZnO com as folhas rGO.

Figura 34. (a) Voltamogramas cíclicos do FTO, da amostra de GO, ZnO puro e dos nanocompósitos de rGO-ZnO em tampão fosfato, pH =7 (b) resultados de Nyquist obtidos para a amostra de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO. Eletrólito: 1.0 mmol L⁻¹ ferro/ferricianeto em 0.1 mol L⁻¹ KCl.

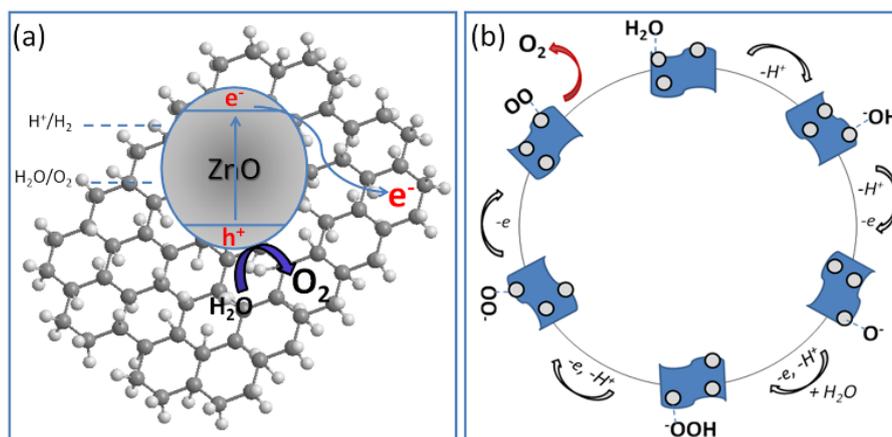


Fonte: o Autor (2018).

As caracterizações realizadas até o momento ajudam a explicar o efeito electrocatalítico observado para os nanocompósitos de rGO-ZnO, podendo estar relacionado aos contatos elétricos promovidos pela boa interação das nanopartículas de ZnO com os grupos funcionais do rGO (CHEN, *et al.*, 2011). No processo electroquímico, o potencial aplicado na interface dos filmes nanocompósitos pode promover a formação de pares elétron/buraco gerados nas bandas de condução e valência, respectivamente (BARD, *et al.*, 1995). A presença do rGO nos nanocompósitos aumentou a separação de carga nos pares elétron/buraco (FAN *et al.*, 2016), o que permitiu um maior efeito electrocatalítico na oxidação das moléculas de água quando comparado com o filme de

ZnO puro, como apresentado na Figura 35 (a). Da mesma forma, o aumento da atividade catalítica foi relatado por B. H. R. Suryanto, *et. al* (2013), que relacionou seus resultados com sítios cataliticamente ativos de Co_3O_4 e grafeno, onde o Co_3O_4 forneceu sítios cataliticamente ativos para a evolução do oxigênio e o grafeno promoveu a rápida dissipação dos elétrons gerados durante a formação das moléculas de O_2 .

Figura 35. Representação esquemática de (a) processo de transferência de elétrons (b) mecanismo para oxidação da água no filme eletrocatalisador rGO-ZnO.

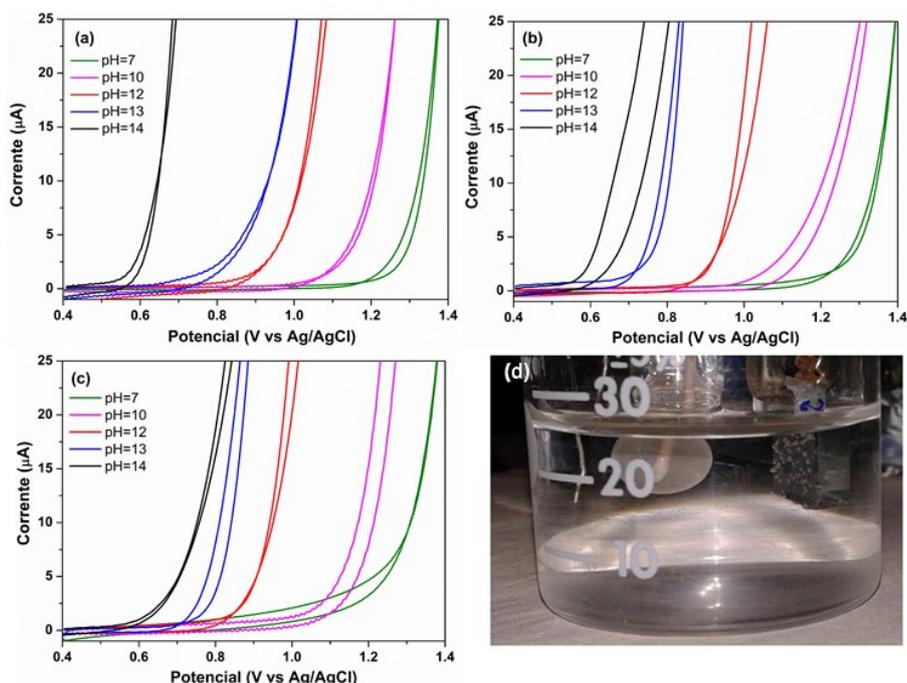


Fonte: A autora (2018).

A influência do valor de pH na atividade eletroquímica dos filmes para a oxidação da água também foi avaliada, como mostrado na Figura 36 (a-c). Na faixa de valor de pH de 7,0 a 14,0, a corrente anódica foi atribuída à reação de produção de moléculas de O_2 , em que o potencial de início da oxidação da água diminuiu em valores elevados de pH. Esta dependência do valor de pH pode sugerir como se processa o mecanismo catalítico da oxidação das moléculas de água na superfície do filme nanocompósito, bem como quais são os possíveis intermediários da reação catalítica (GIORDANO, *et al.*, 2016). No sistema avaliado, os nanocompositos de rGO-ZnO podem atuar como um eletrocatalisador para o processo de oxidação da água, formando intermediários carregados de baixa estabilidade quando comparados aos produtos. A Figura 35 (b) apresenta uma representação esquemática do possível mecanismo envolvido na produção de moléculas de O_2 na superfície do filme de nanocompósito de rGO-ZnO. Em meio neutro pode ocorrer a adsorção de moléculas de H_2O pela superfície (S) do rGO-ZnO, formando-se um intermediário S-OH_2 . Sequencialmente, o próton pode então ser transferido, e a reação prossegue através de um intermediário carregado $[\text{S-OH}]^-$. Um

elétron e um próton do $[S-OH]^-$ podem ser removidos, levando à formação de um intermediário $[S-O]^-$. Este intermediário $[S-O]^-$ pode interagir com outra molécula de H_2O seguida pela perda de um próton e um elétron, gerando $[S-OOH]^-$. O intermediário $[S-OOH]^-$ possivelmente desprotona e outro elétron é transferido formando $[S-OO]^-$. A reação prossegue e as moléculas de O_2 são formadas pela perda de um elétron, com formação do intermediário S-OO e restauração posterior da superfície do rGO-ZnO (S). Espera-se que, com a adição de base, ocorra a interação direta de íons hidróxidos com o nanocompósito como a primeira etapa na reação, o que reduz o custo de energia para formar as moléculas de O_2 (DAU, *et al.*, 2010; MENG, *et al.*, 2014). Desta forma, um potencial mínimo pode impulsionar todas as etapas de transferência de elétrons acoplada a prótons, evitando barreiras termo-dinâmicas (PICCININ, *et al.*, 2013). A faixa de potencial de trabalho é muitas vezes limitada à faixa de potencial em que a água está estável, de acordo com a equação de Nernst, esta faixa muda a cada -59 mV para cada aumento de uma unidade de pH (SPENDELOW, *et al.*, 2007).

Figura 36. Voltamogramas cíclicos em soluções aquosas a diferentes valores de pH (7, 10, 12, 13 e 14) (medido em $i = 25 \mu A$) (a) ZnO puro e nanocompósitos de (b) 8rGO-ZnO e (c) 16rGO-ZnO e (d) bolhas de gás O_2 formadas na superfície do filme de 16rGO-ZnO durante a aplicação de potencial igual a 1,40 V.

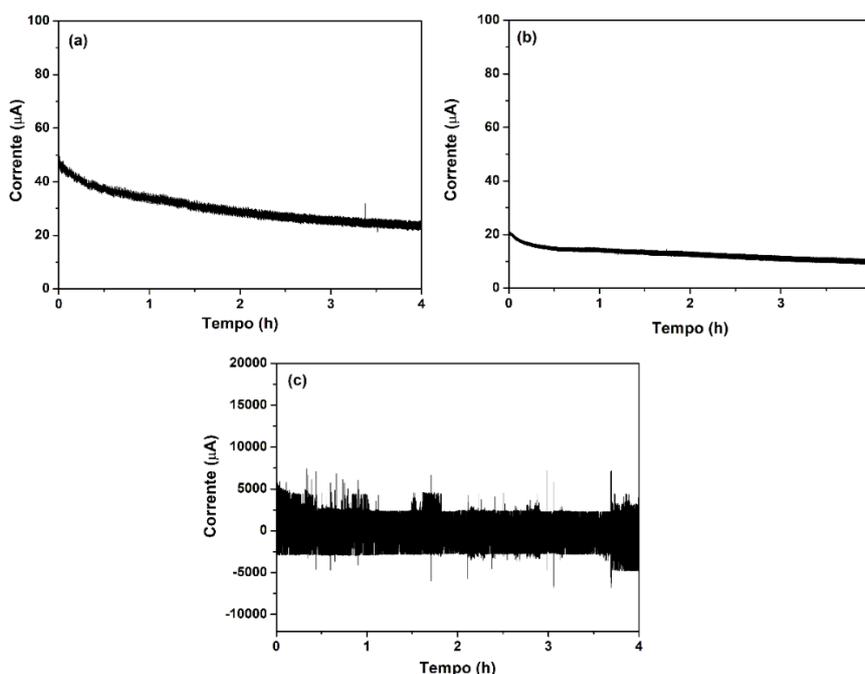


Fonte: A autora (2018).

Para avaliar a estabilidade do filme de ZnO puro e dos filmes nanocompósitos de rGO-ZnO, experimentos de cronoamperometria foram realizados a um potencial constante de 1,4 V em solução tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}= 7$) durante um período de 4 h como está apresentado na Figura 37.

Por meio dos resultados de cronoamperometria é possível observar uma diminuição dos valores de densidade de corrente nos seus estágios iniciais o que pode estar relacionado ao rearranjo dos sítios ativos da superfície dos filmes e devido à instabilidade das partículas dos nanocompósitos (TAYAL, *et al.*, 2011). Porém, após um período de cronoamperometria a corrente permaneceu relativamente constante para os eletrodos ZnO e 8rGO-ZnO como observado na Figura 37 (a-b). O eletrodo do nanocompósito 16rGO-ZnO apresentou maior densidade de corrente durante a cronoamperometria (Figura 37 (c)), o que pode estar relacionado a um comportamento não estacionário de formação de bolhas de O_2 , constantemente liberadas na superfície do filme de nanocompósito de 16rGO-ZnO, como foi observado durante o teste e está mostrado na Figura 36 (d). Além disso, o filme nanocompósito 16rGO-ZnO apresentou uma densidade de corrente estável em função do tempo.

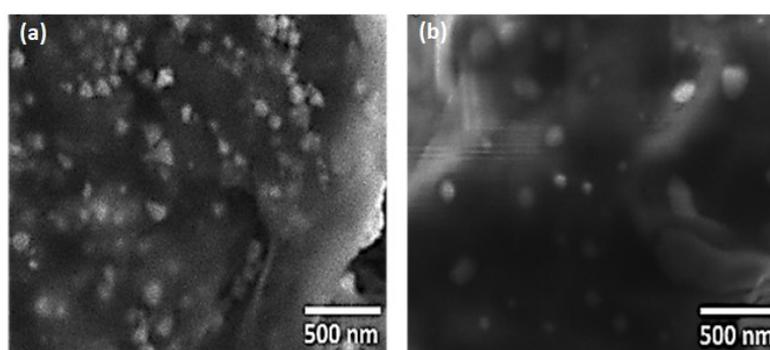
Figura 37. Testes cronoamperométricos para (a) filmes de ZnO puro e nanocompósitos de (b) 8rGO-ZnO (c) 16rGO-ZnO durante 4 h a um potencial aplicado de 1,40 V (vs. Ag/AgCl).



Fonte: o Autor (2018).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para o filme de nanocompósito de 16rGO-ZnO antes e depois dos testes cronoamperométricos estão exibidas na Figura 38. Por meio das imagens de microscopia observa-se que após o processo eletroquímico, ocorreu uma diminuição de nanopartículas na superfície do ZnO. Apesar da ligeira diminuição da quantidade de óxido na superfície do compósito, após a aplicação de potencial, não há evidências de alteração significativa da morfologia do filme de nanocomposito de 16rGO-ZnO.

Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de nanocompósito de 16rGO-ZnO (a) antes, (b) após o teste cronoamperométrico.



Fonte: A autora (2018).

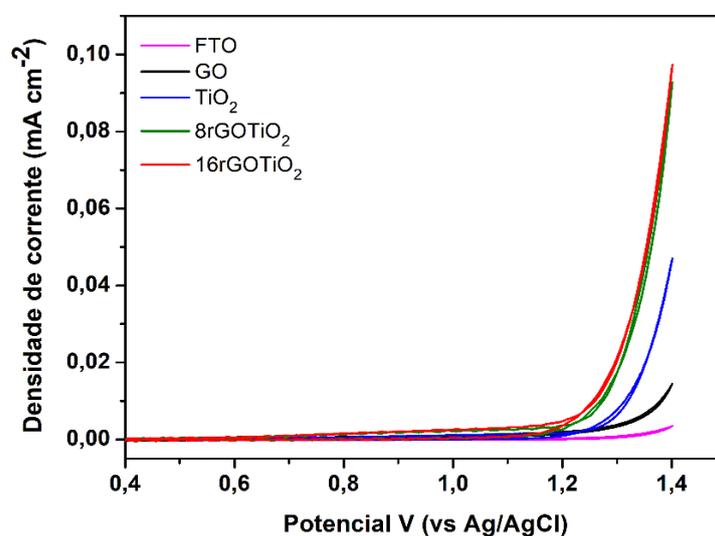
4.1.2. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO-TiO₂

A atividade eletroquímica dos filmes de GO e TiO₂ puros e dos nanocompósitos de rGO-TiO₂ foi investigada para avaliar o processo oxidação da água por voltametria cíclica em solução tampão fosfato com concentração de 0,1 mol L⁻¹ (pH = 7,0) como apresentado na Figura 39.

Analisando os resultados de voltametria cíclica foi possível observar que os filmes dos nanocompósitos de 8rGO-TiO₂ e 16rGO-TiO₂ apresentaram maior densidade de corrente frente a reação de oxidação da água para evolução do oxigênio quando comparado aos filmes de FTO e ZnO puro. Além disso, as amostras dos nanocompósitos apresentaram um menor valor de potencial de início da oxidação (1,29 V vs. Ag/AgCl) em relação à amostra de TiO₂ (1,33 V vs. Ag/AgCl), o que indica que os filmes de nanocompósitos apresentam melhor atividade eletrocatalítica para evolução de moléculas de O₂. A formação de moléculas de oxigênio observada para os nanocompósitos de rGO-TiO₂ pode estar relacionada à interação das nanopartículas de TiO₂ com os grupos

funcionais de rGO, como também foi observado para os nanocompósitos de rGO-ZnO. A presença de rGO nos nanocompósitos aumentou a separação de carga nos pares elétrons/buracos gerados pelo potencial aplicado na interface dos filmes (FAN *et al.*, 2016), o que permitiu um maior efeito eletrocatalítico na oxidação das moléculas de água quando comparado com o filme de TiO₂. O melhor desempenho dos nanocompósitos pode ser relacionado à inibição da recombinação dos portadores de carga como foi mostrado pelos resultados de fotoluminescência.

Figura 39. Voltamogramas cíclicos do FTO, da amostra de GO, TiO₂ puro e dos nanocompósitos de rGO- TiO₂ em tampão fosfato, pH =7.

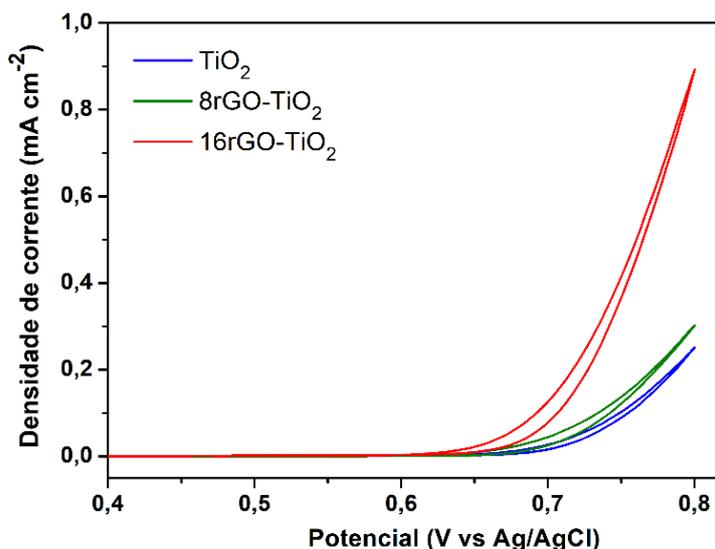


Fonte: A autora (2018).

O processo de oxidação da água também foi investigado para os filmes de TiO₂ puro e para os nanocompósitos de rGO-TiO₂ em solução alcalina de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH=14), como apresentado na Figura 40. Analisando os resultados de voltametria cíclica foi possível observar que o filme de nanocompósito de 16rGO-TiO₂ apresentou maior densidade de corrente em valor de potencial menos positivo aplicado frente à reação de elevação do oxigênio. Como discutido anteriormente, esse comportamento da amostra de 16rGO-TiO₂ pode estar relacionado à maior quantidade de rGO no nanocompósito, o que aumentou a separação de carga nos pares elétrons/buracos. Além disso, a densidade de corrente observada para essa amostra em meio alcalino foi maior que a densidade de corrente para a mesma amostra em pH neutro. Quando a evolução de moléculas de oxigênio ocorre em pH alcalino, espera-se que ocorra a interação direta de íons hidróxido

com o nanocompósito como a primeira etapa na reação, reduzindo o custo de energia e evitando barreiras termodinâmicas para formar moléculas de O_2 (MENG, *et al.*, 2014). Desta forma, um menor valor de potencial foi necessário para promover uma alta densidade de corrente, que está relacionada à formação de moléculas de oxigênio.

Figura 40. Voltamogramas cíclicos das amostras de TiO_2 puro e dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH =14.

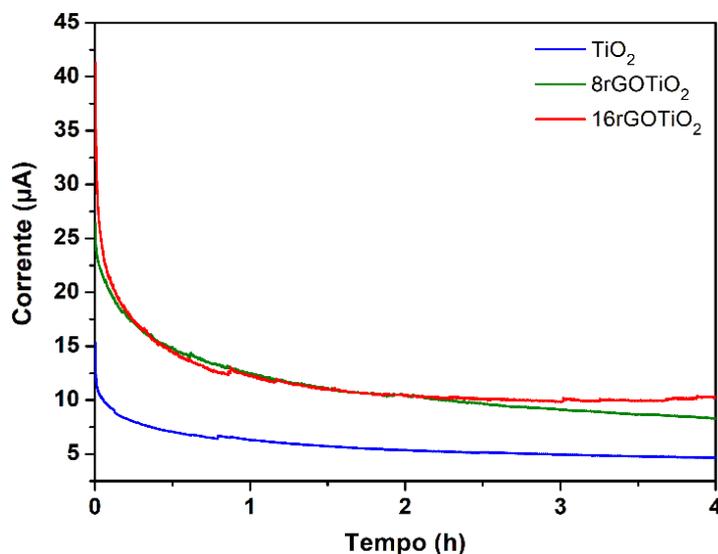


Fonte: A autora (2018).

Com o intuito de avaliar a estabilidade do filme de TiO_2 puro e dos filmes dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 , experimentos de cronoamperometria foram realizados a um potencial constante de 1,4 V em solução tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH= 7) durante um período de 4 h como está apresentado na Figura 41.

Analisando os resultados da eletrólise das amostras de nanocompósitos de rGO- TiO_2 , a corrente diminuiu nos estágios iniciais da eletrólise e torna-se relativamente estável ao longo da medida para os filmes de TiO_2 puro, 8rGO- TiO_2 e 16rGO- TiO_2 . Os valores de corrente para os nanocompósitos contendo rGO apresentaram-se maiores que o valor de corrente para o filme contendo TiO_2 puro, permanecendo em torno de $10 \mu A$. Este fato pode estar relacionado à maior estabilidade dos filmes de nanocompósitos contendo rGO.

Figura 41. Testes cronoamperométricos para filmes de TiO_2 puro e nanocompósitos de rGO- TiO_2 e 16rGO- TiO_2 durante 4 h um potencial aplicado de 1,40 V (vs. Ag/AgCl).



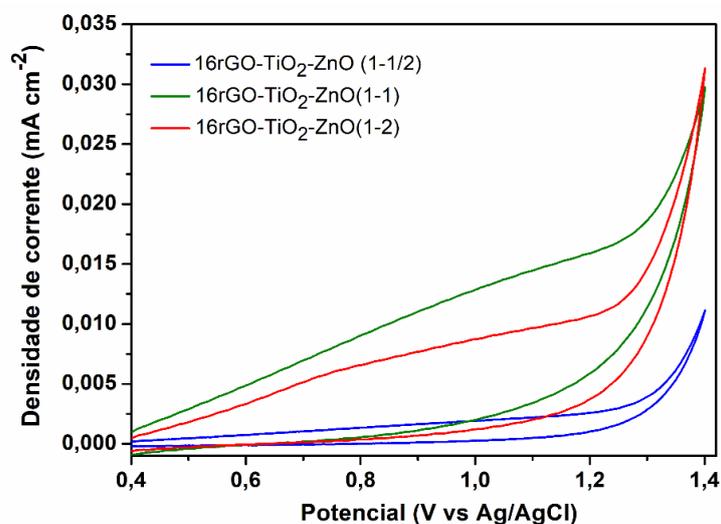
Fonte: A autora (2018).

4.1.3 Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO

A atividade eletroquímica dos filmes dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO (com diferentes proporções de TiO_2/ZnO do valor de 1:1/2 para 1:1 e 1:2) para avaliar o processo de oxidação da água foi investigada por voltametria cíclica em solução tampão fosfato com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH= 7,0) como apresentado na Figura 42.

Analisando-se os resultados de voltametria cíclica é possível observar que os filmes dos nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO contendo maior proporção de ZnO apresentaram maior densidade de corrente frente à reação de evolução de oxigênio quando comparado ao filme de 16rGO- TiO_2 -ZnO (1-1/2) em pH neutro. Esse resultado indica que os filmes de nanocompósitos de 16rGO- TiO_2 -ZnO (1-1) e 16rGO- TiO_2 -ZnO (1-2) apresentam melhor atividade eletrocatalítica para formação de moléculas de O_2 . A evolução de moléculas de oxigênio observada para os nanocompósitos de rGO- TiO_2 -ZnO pode estar relacionada à interação das nanopartículas de TiO_2 e ZnO com os grupos funcionais do rGO, como também foi observado para os nanocompósitos de rGO-ZnO e rGO- TiO_2 . É possível observar que o perfil das curvas voltamétricas dos filmes dessas amostras apresentam-se largos, o que pode ser um indicativo de corrente capacitiva nesses materiais.

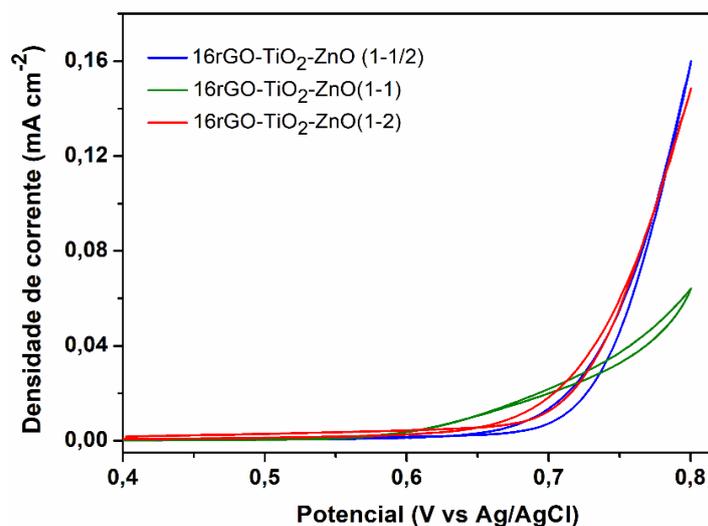
Figura 42. Voltamogramas cíclicos do FTO e das amostras de nanocompósitos de rGO TiO₂-ZnO em tampão fosfato, pH =7.



Fonte: A autora (2018).

O processo de oxidação da água também foi investigado para os filmes de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO em solução alcalina de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH=14) como apresentado na Figura 43. Analisando os resultados de voltametria cíclica foi possível observar que, diferentemente do observado em meio neutro, o filme de nanocompósito de 16rGO-TiO₂-ZnO (1-1/2) apresentou maior densidade de corrente frente à reação de formação do oxigênio. Essa maior densidade de corrente pode estar relacionada com o maior número de defeitos à médio alcance e a uma menor recombinação dos pares elétron/buraco, o que permitiu um maior efeito eletrocatalítico na oxidação das moléculas de água. Todas as amostras apresentaram um valor de *onset potential* menor em relação aos valores em pH neutro, o que está de acordo com a equação de Nerst. Como observado para os filmes testados anteriormente, com a adição de base ocorre a interação direta de íons hidróxidos com o nanocompósito como a primeira etapa na reação, o que reduz o custo de energia para formar moléculas de O₂ (DAU, *et al.*, 2010; MENG, *et al.*, 2014). Desta forma, um potencial mínimo foi necessário para impulsionar todas as etapas de transferência de elétrons acoplada a prótons, evitando barreiras termodinâmicas do processo de oxidação da água (PICCININ, *et al.*, 2013).

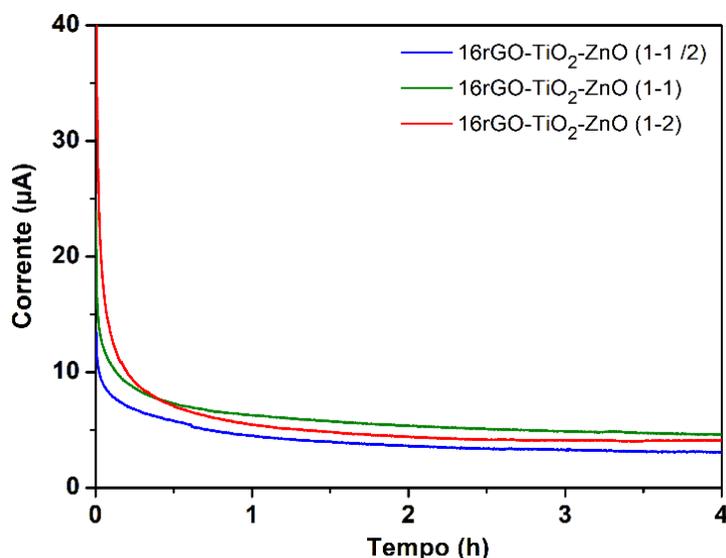
Figura 43. Voltamogramas cíclicos do FTO e das amostras dos nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, pH =14.



Fonte: A autora (2018).

A estabilidade dos filmes de 16rGO-TiO₂-ZnO (com diferentes proporções de TiO₂/ZnO (do valor de 1:1/2 para 1:1 e 1:2) foi avaliada por meio de experimentos de cronoamperometria a um potencial constante de 1,4 V em solução tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹, pH = 7) durante um período de 4h, como está apresentado na Figura 44. Como observado para as amostras de nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO, a corrente diminuiu nos estágios iniciais e adicionalmente, os testes de cronoamperometria mostraram que as amostras de nanocompósitos apresentaram boa estabilidade durante um longo período de potencial fixo aplicado.

Figura 44. Testes cronoamperométricos para filmes de nanocompósitos de 16rGO-TiO₂-ZnO (1-1/2), 16rGO-TiO₂-ZnO (1-1) e 16rGO-TiO₂-ZnO (1-2) durante 4h de eletrólise a um potencial aplicado de 1,40 V (vs. Ag/AgCl).



Fonte: A autora (2018).

De forma geral, os filmes dos nanocompósitos apresentaram maior densidade de corrente frente a reação de evolução de moléculas de oxigênio quando comparado aos filmes de FTO, ZnO e TiO₂ puros. O ótimo efeito electrocatalítico dos nanocompósitos pode estar relacionado aos contatos elétricos promovidos pela boa interação de nanopartículas dos óxidos em questão com os grupos funcionais de rGO. A presença de rGO nos nanocompósitos aumentou a separação de carga nos pares elétrons/buracos, o que permitiu um maior efeito electrocatalítico na oxidação das moléculas de água quando comparado com os filmes dos óxidos puros.

De forma a se comparar o desempenho dos filmes dos nanocompósitos, inclinações de Tafel foram obtidas a partir da inclinação da porção linear dos gráficos de voltametria cíclica (FRANCO, *et al.*, 2006), como apresentado na Tabela 5. Como pode ser observado, o nanocompósito de 16rGO-TiO₂ apresentou menor valor de inclinação de Tafel quando comparados aos valores de inclinação de Tafel dos outros nanocompósitos de 16rGO-ZnO e 16rGO-TiO₂-ZnO. Esse resultado é um indicativo de que a cinética do processo de evolução de moléculas de O₂ é mais rápida para essa amostra quando comparada aos demais nanocompósitos em pH neutro. De acordo com D. V. Franco *et al.* (2006), valores de inclinação de Tafel superiores a 120 mV suportam a etapa de

formação de $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ a partir de moléculas de H_2O adsorvidas como uma etapa determinante da reação.

Tabela 5. Valores de inclinação de tafel e de resistência à transferência de carga para as amostras de nanocompósitos de 16rGO-ZnO, 16rGO-TiO₂ e 16rGO-TiO₂-ZnO em pH neutro.

Amostra	Inclinações de Tafel (mV dec ⁻¹)
16rGO-ZnO	152
16rGO-TiO ₂	139
16rGO-TiO ₂ -ZnO (1-1/2)	196
16rGO-TiO ₂ -ZnO (1-1)	395
16rGO-TiO ₂ -ZnO (1-2)	284

4.2. Nanopartículas de CoO_x Incorporados em Nanobastões de Carbono Dopado com Nitrogênio (CoO_x@NC).

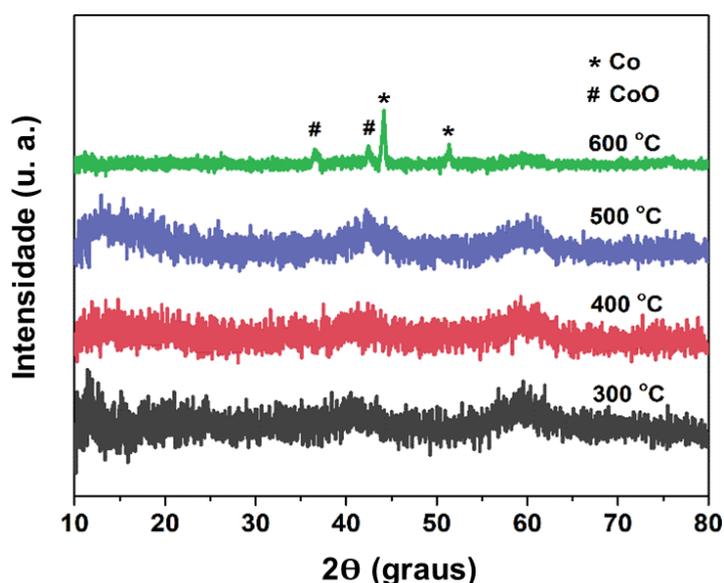
As amostras CoO_x@NC foram estudadas na Universidade de Monash-Austrália durante o período de doutorado sanduíche.

Os padrões de difração de raios X das estruturas de CoO_x@NC preparados em diferentes temperaturas de calcinação (T=300, 400, 500 and 600 °C) estão apresentados na Figura 45. Os difratogramas das amostras obtidas em menores temperaturas de calcinação apresentam picos de baixa intensidade em torno de $2\theta = 36,53^\circ$, $42,52^\circ$ e $61,54^\circ$ que podem ser indexados à estrutura cúbica do CoO com ficha cristalográfica JCPDS n° 09-0402, e também podem estar relacionados à estrutura do tipo espinélio do Co₃O₄ (JCPDS 42-1467) que possui picos de difração em regiões próximas aos picos da fase cúbica ($2\theta = 58,5^\circ$). O difratograma referente à amostra de CoO_x@NC-600 apresentou picos definidos referentes à fase cúbica do CoO e picos em aproximadamente $2\theta = 44,9^\circ$ e $51,5^\circ$ que podem ser atribuídos à presença de Co metálico (SU, *et al.*, 2014). Assim, as nanoestruturas obtidas são compostas por uma mistura das fases cúbica do CoO e do tipo espinélio para o Co₃O₄, como também foi observado por Z. J. Yiliguma *et al.* (2017).

De acordo com a literatura, sabe-se que são necessárias condições especiais de síntese para obter a fase cúbica do óxido de cobalto devido à atividade química do íon

Co^{2+} (BARAKAT, *et al.*, 2008). A fase cúbica do CoO pode ser utilizada como precursor da fase espinélio Co_3O_4 , onde os íons Co^{2+} se movem dos sítios octaédricos da fase cúbica do CoO para a metade dos sítios octaédricos (Co^{3+}) e um oitavo dos sítios tetraédricos (Co^{2+}) da fase Co_3O_4 (NAM, *et al.*, 2010). Como evidenciado por A. M. Cao, *et. al* (2006), durante a calcinação dos materiais precursores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, é formada a fase estável Co_3O_4 . No entanto, nesse trabalho isso não foi observado para as amostras de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação na presença de precursor de tetracianoquinodimetano. Na literatura, foi relatado que a adição de um material orgânico altera a condição de reação ao diminuir a taxa de decomposição dos precursores (NAM, *et al.*, 2010). Considerando esse resultado observado, a presença de precursor de tetracianoquinodimetano pode ter estabilizado a fase cúbica de óxido de cobalto.

Figura 45. Difratogramas de raios X para as amostras de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.



Fonte: A autora (2018).

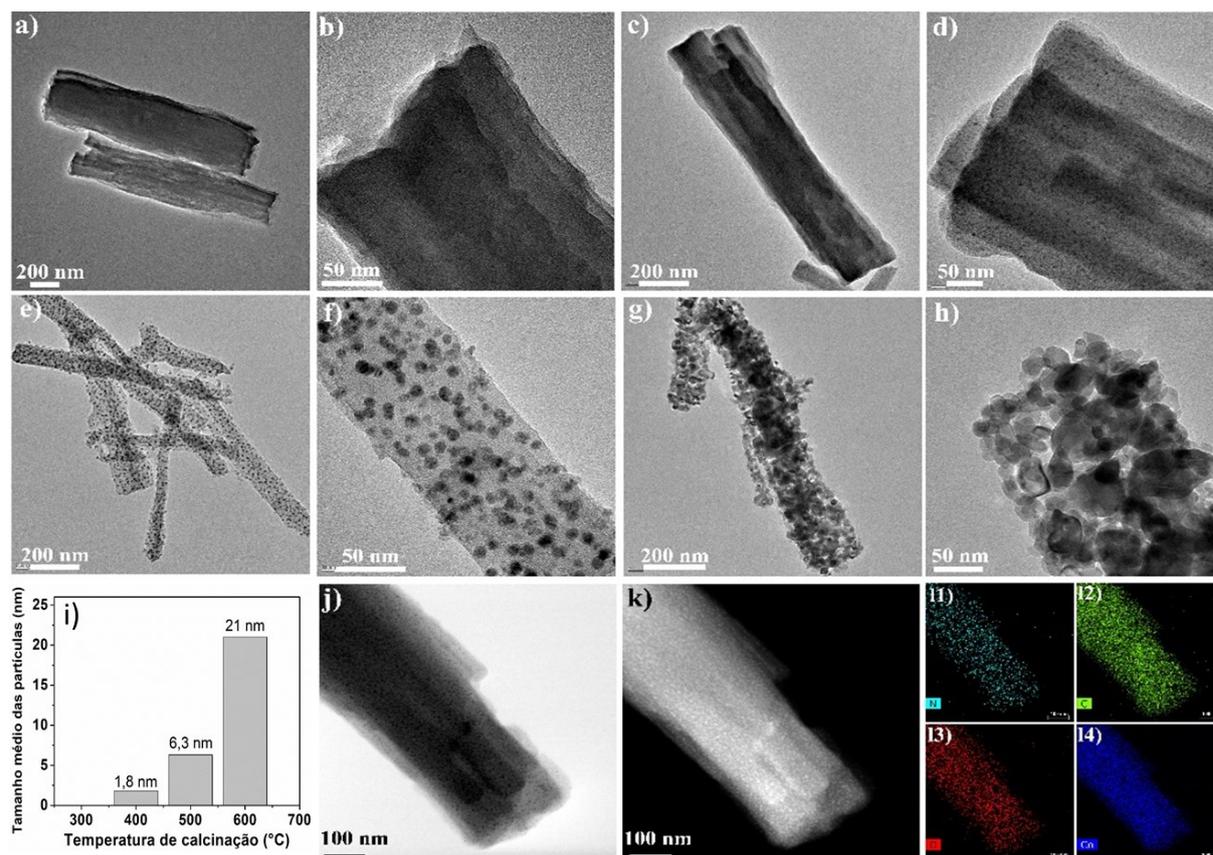
A morfologia dos materiais de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ obtidos a diferentes temperaturas de calcinação ($T=300, 400, 500$ and $600\text{ }^\circ\text{C}$) foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) como mostrado na Figura 46. A imagem de MET da amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC}-300$ contém nanobastões com uma largura de cerca de 432 nm e um comprimento de cerca de 1,27 μm . Além disso, pode-se observar que nenhuma nanopartícula de CoO_x é observada nos nanobastões mesmo sob maior ampliação da

imagem de MET, o que pode ser apresentado na Figura 46 (a-b). Em contraste, as imagens de microscopia para amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ mostram nanobastões com um diâmetro de cerca de 293 nm e um comprimento de cerca de 1,47 μm que contém nanopartículas de CoO_x com um tamanho médio de 1,8 nm dispersos na estrutura dos nanobastões (Figura 46 (c-d)). A Figura 46 (e-f) apresenta as imagens de microscopia de transmissão da amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-500}$ com diâmetros dos nanobastões de carbono em torno de 60 a 100 nm e comprimentos em torno de 500 a 800 nm revestidos com nanopartículas de CoO_x bem dispersas e com um tamanho médio de 6,3 nm.

À medida que a temperatura de calcinação aumentou para 600°C, a quantidade de carbono na amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-600}$ diminuiu consideravelmente o que tornou as partículas do material aglomeradas e irregulares com tamanho de cerca de 21 nm e com uma estrutura retangular com largura de cerca de 188 nm e um comprimento de aproximadamente 1,144 μm como pode ser observado na Figura 46 (g-h). A distribuição do tamanho médio das nanopartículas de CoO_x incorporadas na matriz de carbono em função da temperatura de calcinação está apresentado na Figura 46i.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro/claro utilizando detector anular de alto ângulo estão apresentados nas Figuras 46 (j-k) e o mapeamento por microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro utilizando detector anular de alto ângulo/espectroscopia de raios X por dispersão em energia (HAADF-STEM-EDS) estão apresentados nas Figuras 46 (11-14) e foram aplicados para identificar a distribuição elementar do nanobastão da amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$. As imagens de mapeamento dessa grande área indicam que o material $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ consiste de carbono, cobalto, oxigênio e nitrogênio bem distribuídos por toda a estrutura, como pode ser observado pela distribuição de cores no mapeamento referente a cada elemento em questão, o que revela que o cobalto foi distribuído homogeneamente na estrutura de carbono o que é consistente com os resultados obtidos pelas imagens de MET. Além disso, nanopartículas de CoO_x também podem estar localizadas no interior nas estruturas de carbono. A dispersão uniforme das espécies eletroativas de CoO_x pode permitir a formação de uma alta área superficial para o material, mais acessível pelo eletrólito, como descrito por N. Iqbal, *et al.*, (2016)

Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das estruturas de $\text{CoO}_x@NC-300$ (a,b), $\text{CoO}_x@NC-400$ (c,d), $\text{CoO}_x@NC-500$ (e-f), $\text{CoO}_x@NC-600$ (g,h). (i) Distribuição de tamanho médio de partícula em função da temperatura de calcinação. Imagens de microscopia de varredura utilizando detector de alto ângulo em campo claro (j) e campo escuro (k) e o correspondente mapeamento dos elementos N (11), C (12), O (13) e Co (14) de um mesmo nanobastão de $\text{CoO}_x@NC-400$ °C.



Fonte: A autora (2018).

4.2.1. Estudo das atividades eletroquímicas dos nanocompósitos de $(\text{CoO}_x@NC)$

Para avaliar o desempenho catalítico dos eletrodos modificados com os materiais $\text{CoO}_x@NC$, as medidas voltamétricas de varredura linear foram conduzidas em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 14$) como ilustrado na Figura 47 (a). Com o objetivo de comparar os resultados a atividade eletroquímica do material precursor de carbono também foi avaliada.

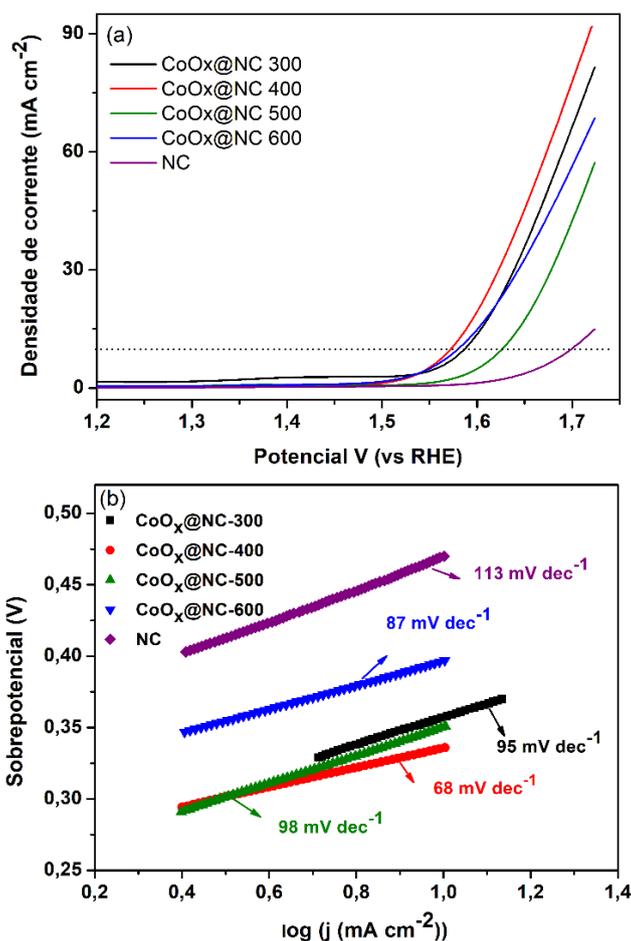
Os materiais de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ exibiram atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de oxigênio, com altas densidades de corrente ($> 50 \text{ mA cm}^{-2}$) e baixos valores de sobrepotencial para todas as amostras. O material de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ obtido à uma temperatura de calcinação de 400°C apresentou a maior densidade de corrente e os menores valores de sobrepotencial (340 mV), enquanto os valores de sobrepotencial para as amostras de $\text{CoO}_x@\text{NC-300}$, $\text{CoO}_x@\text{NC-500}$ e $\text{CoO}_x@\text{NC-600}$ foram de 360 , 390 e 350 mV , respectivamente. A amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ também apresentou menor valor de potencial de início da oxidação ($1,54 \text{ V vs RHE}$) quando comparada aos demais compostos ($\text{CoO}_x@\text{NC-300}=1,58 \text{ V}$; $\text{CoO}_x@\text{NC-500}=1,61 \text{ V}$; e $\text{CoO}_x@\text{NC-600}=1,57 \text{ V}$). Os valores de sobrepotencial dos catalisadores $\text{CoO}_x@\text{NC}$ a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} são comparáveis aos dos melhores catalisadores baseados em cobalto/carbono empregados para processos de oxidação de moléculas de água.

Por exemplo, H. Kim *et. al* (2017) sintetizou nanopartículas de CoO incorporadas às camadas de carbono dopadas com nitrogênio e observou um valor de sobrepotencial de 362 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} em meio básico de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para o processo de evolução de moléculas de O_2 . Materiais de carbono dopado com nitrogênio contendo $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ apresentaram alta atividade catalítica com sobrepotencial de 391 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (BAI, *et al.*, 2017). Em seu trabalho de obtenção de nanopartículas de CoO encapsulado em grafeno poroso, Y. Zhao, *et. al* (2015) observaram que esse catalisador apresentou um valor de sobrepotencial em torno de 348 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} no processo de produção de moléculas de O_2 . De acordo com o trabalho de X. Zhang *et. al* (2016), partículas de Co/CoO imobilizadas em carbono dopado com nitrogênio e cobalto obtidas a uma temperatura de 800°C apresentaram valor de sobrepotencial de 364 mV (10 mA cm^{-2}) frente à evolução de moléculas de oxigênio, também em meio básico de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As inclinações de Tafel foram obtidas a partir da inclinação da porção linear dos gráficos de voltametria cíclica. O material de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ apresentou a menor inclinação de Tafel (68 mV dec^{-1}) quando comparada aos demais catalisadores $\text{CoO}_x@\text{NC}$ (Tabela 1), sugerindo uma cinética mais rápida para a evolução das moléculas de oxigênio como apresentado na Figura 47 (b). Esta melhor performance do catalisador $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ para o processo de evolução de moléculas de oxigênio pode ser devida à distribuição homogênea de pequenas partículas arredondadas de óxido de cobalto nas estruturas de nanobastões de carbono, como mostrado anteriormente nas imagens de

HAADF-STEM-EDS. Semelhante aos resultados mostrados neste trabalho, um estudo de atividade eletroquímica dependente do tamanho de partícula apresentado por A. J. Esswein *et. al* (2009), mostrou que uma atividade máxima para a evolução do oxigênio foi obtida ao se empregar catalisadores de Co_3O_4 com menores tamanhos de partículas, enquanto que as amostras com partículas maiores de Co_3O_4 necessitaram de altos valores de sobrepotencial a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} .

Figure 47. (a) Voltamogramas de varredura linear obtidos usando eletrodos de carbono vítreo modificados com amostras de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação para avaliar a evolução de moléculas de oxigênio (b) Inclinações de Tafel para as amostras de $\text{CoO}_x@\text{NC}$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.

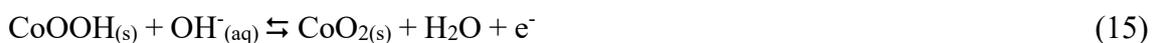


Fonte: A autora (2018).

Para avaliar eletroquimicamente os processos redox do material $\text{CoO}_x@\text{NC}$ -400, medida de voltametria cíclica do eletrodo modificado com $\text{CoO}_x@\text{NC}$ -400 foi realizada em um intervalo de potencial entre 1,0 V e 1,72 V (vs RHE) a uma velocidade de

varredura de 50 mV s^{-1} , como mostrado na Figura 48. Como a amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ apresentou os melhores resultados frente a densidade de corrente, valores de sobrepotenciais e valores de início de oxidação da água, os testes seguintes de cronoamperometria e voltametria por eletrodo de disco de anel rotativo foram realizados com eletrodo de carbono vítreo modificado com essa amostra.

A voltametria cíclica do material de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ apresentou dois processos de oxidação, como apresentado na Figura 48 (a). O pico de oxidação em torno de $1,09 \text{ V}$ (vs RHE) corresponde ao processo de oxidação $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, enquanto que o segundo processo em $1,41 \text{ V}$ (vs RHE) pode ser atribuído à oxidação do íon Co^{3+} a Co^{4+} com a formação de CoO_2 , que é um material termodinamicamente estável (CHEN, *et al.*, 2013; KIM, *et al.*, 2014). Esses processos de oxidação que ocorrem durante a medida de voltametria cíclica são reversíveis e estão associados às seguintes equações 13, 14 e 15 (GUO, *et al.*, 2014; LI, *et al.*, 2017):

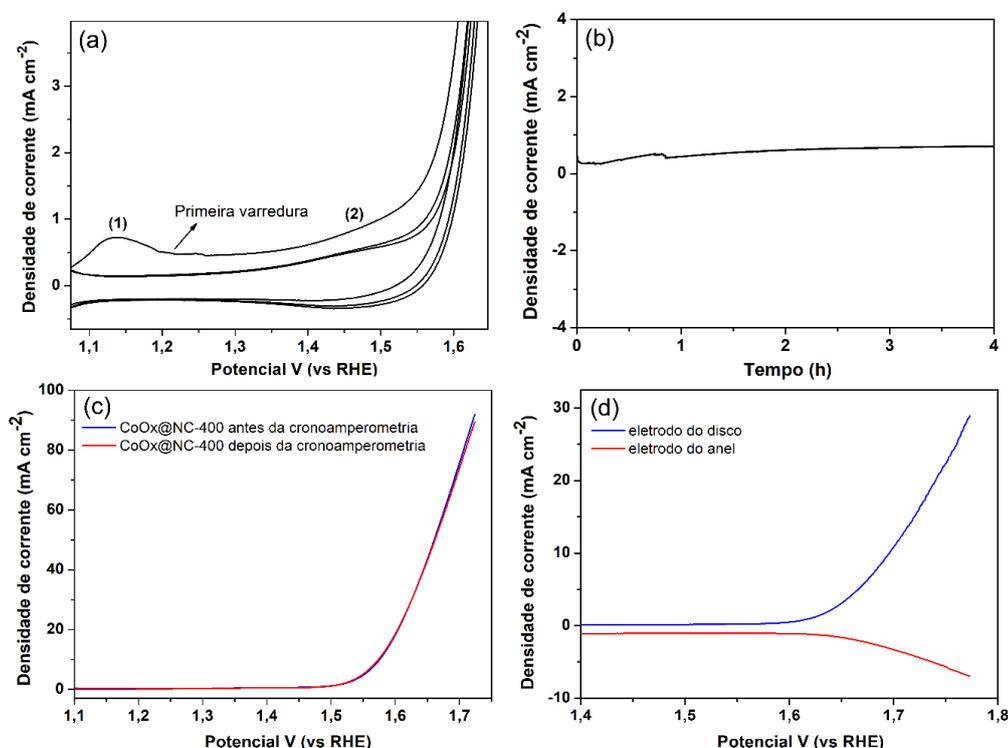


A alta atividade electrocatalítica dos materiais baseados em óxido de cobalto é determinada principalmente pela sua área superficial e pelo controle adequado da relação dos estados eletrônicos $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (WANG *et al.*, 2014; XU, *et al.*, 2016). Essa propriedade também pode estar relacionada à instabilidade da fase Co_3O_4 em condições electroquímicas, como sugerido pelos cálculos teóricos de J. Chen *et al.* (2013). Conforme relatado na literatura, os materiais baseados em cobalto são submetidos a modificações superficiais durante a medida electroquímica, sendo que essas modificações estão associadas à maiores estados de oxidação devido à conversão das espécies Co^{2+} e Co^{3+} para espécies Co^{4+} à medida que maiores valores de potencial são aplicados (GERKEN *et al.*, 2011).

A estabilidade do material de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ foi estudada em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como mostrado na Figura 48 (b), em presença de liberação de gás de N_2 durante a electrólise, na tentativa de remover bolhas formadas na superfície do eletrodo modificado. A densidade de corrente diminuiu no estágio inicial do teste de cronoamperometria e após cerca de 400s de medida a corrente se tornou relativamente estável. Esta diminuição de densidade de corrente é devido à formação rápida de pequenas

bolhas na superfície do eletrodo que bloqueiam os sítios ativos do catalisador. Após a remoção das bolhas, obteve-se a mesma densidade de corrente.

Figura 48. Medidas eletroquímicas do eletrodo de carbono vítreo modificado com a amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ (a) Voltametria cíclica que mostra os processos redox dos íons cobalto. (b) Cronoamperometria com um potencial aplicado de 1,57 V vs. RHE por 4 h. (c) Voltamogramas de varredura linear antes e depois da cronoamperometria d) Voltammogramas de RRDE obtidos para a detecção de O_2 gerada no eletrodo de disco modificado, taxa de varredura de 5 mV s^{-1} , com potencial constante de -0,3 V sendo aplicado ao eletrodo do anel, taxa de rotação: $52,4 \text{ rad s}^{-1}$. Todas as medidas foram conduzidas em meio de NaOH 1,0 M.



Fonte: A autora (2018).

Para avaliar o desempenho catalítico dos eletrodos modificados com os materiais $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$, medidas voltamétricas de varredura linear foram conduzidas em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 14$) depois da medida de cronoamperometria, como ilustrado na Figura 48 (c). Foi possível observar que as voltametrias antes e depois do teste de estabilidade são muito parecidas, indicando que o catalisador testado é estável quando submetido à um alto valor de potencial fixo aplicado e longo tempo de medida.

Visando investigar o mecanismo de reação da evolução de moléculas de O₂, utilizou-se a técnica de eletrodo rotativo do anel-disco (RRDE). Durante as medições de RRDE, o potencial do eletrodo do disco foi escaneado de 1,4 a 1,77 V (vs RHE) a uma taxa de 5 mV s⁻¹, como mostrado na Figura 48 (d). Uma corrente de anel muito baixa foi detectada, quando comparada à corrente do disco, sugerindo uma via desejável de quatro elétrons no processo de oxidação da água: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$. A eficiência faradaica (FE) foi calculada com base na equação (6), onde $n_R = 2$ (redução de oxigênio através de 2e⁻ no eletrodo de Pt do anel), $n_D =$ (formação de moléculas de O₂ no disco do eletrodo com envolvimento de 4e⁻), $N_{CL} = 0,42$ (GUO, *et al.*, 2014). Portanto, a corrente de oxidação observada e catalisada pelo material de CoO_x@NC-400 pode ser atribuída ao processo de formação de moléculas de O₂ com alta eficiência faradaica de 97,7%, que foi obtida pela equação 16:

$$FE = \left| I_{RND} / I_{DNR} N_{CL} \right| \quad (16)$$

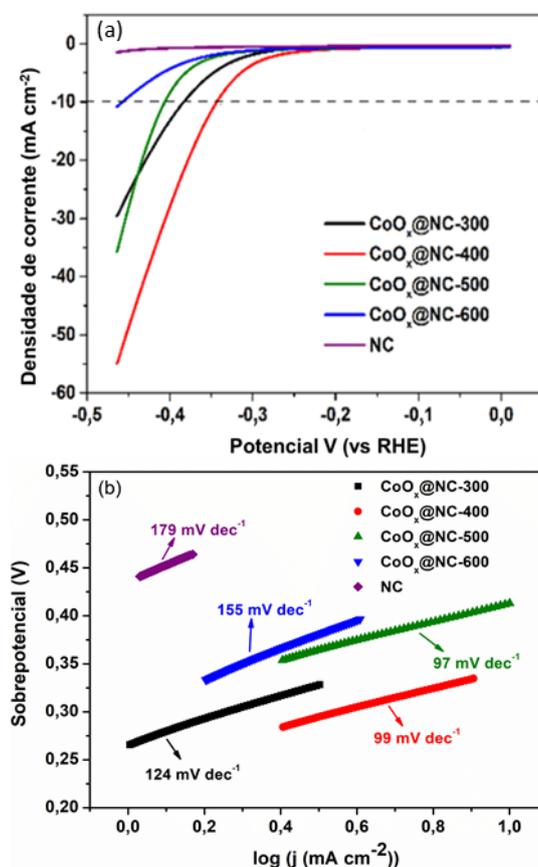
É extremamente importante desenvolver um eletrocatalisador com atividade catalítica bifuncional, tanto para a formação de moléculas de O₂ quanto moléculas de H₂ e portanto, promovendo a divisão da molécula de água. Dessa forma, as atividades catalíticas dos catalisadores CoO_x@NC para a o processo de evolução de moléculas de H₂ também foram investigadas empregando medidas voltamétricas de varredura linear em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (pH = 14), como ilustrado na Figura 49 (a). Com o objetivo de comparar os resultados, a atividade eletroquímica do material precursor de carbono puro também foi avaliada.

Entre todos os catalisadores de CoO_x@NC obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, o catalisador de CoO_x@NC-400 exibiu a melhor atividade, com uma densidade de corrente de 55 mA cm⁻² e potencial de 343 mV a 10 mA cm⁻² para a evolução de moléculas de H₂. De acordo com teorias propostas na literatura, o processo de evolução de hidrogênio pode ocorrer primeiramente com a adsorção de molécula de água como etapa inicial do processo. Depois do processo de adsorção da molécula de água, ocorre a redução eletroquímica da água adsorvida em átomos de OH⁻ e átomo de hidrogênio adsorvidos, e como etapa seguinte ocorre a dessorção de OH⁻ e formação de hidrogênio adsorvido (processo de Volmer) (ZHANG, *et al.*, 2016). Na última etapa de formação de H₂, estão disponíveis duas possibilidades de dessorção de H₂: a reação de Tafel ou a reação de Heyrovsky. Por meio do processo de Tafel dois átomos de hidrogênio

adsorvidos se combinam para formar uma molécula de H_2 , já no processo de Heyrovsky um próton solvatado reage com um hidrogênio adsorvido e um elétron da superfície para formar a molécula H_2 (SKÚLASON, *et al.*, 2010; GONG, *et al.*, 2014) Conforme descrito na literatura, a fase cúbica do CoO pode facilitar a adsorção de OH^- devido às espécies Co^{2+} positivamente carregadas presentes na estrutura, o que pode estar relacionado ao melhor desempenho do material $CoO_x@NC$ calcinado a $400^\circ C$ (ZHANG, *et al.*, 2016).

As inclinações de Tafel foram obtidas a partir da inclinação da porção linear dos gráficos de voltametria cíclica para todas as amostras de $CoO_x@NC$. Comparado com os outros compósitos de $CoO_x@NC$, os materiais obtidos nas temperaturas de calcinação de 400 e $500^\circ C$ apresentaram menores valores de inclinação de Tafel de 99 e 97 mV dec^{-1} , indicando uma cinética mais rápida para a evolução do hidrogênio como ilustrado na Figura 49 (b).

Figura 49. (a) Voltamogramas de varredura linear obtidos usando eletrodos de carbono vítreo modificados com amostras de $CoO_x@NC$ (b) Inclinações de tafel para as amostras de $CoO_x@NC$ obtidas em diferentes temperaturas de calcinação para avaliar o processo de evolução de H_2 .



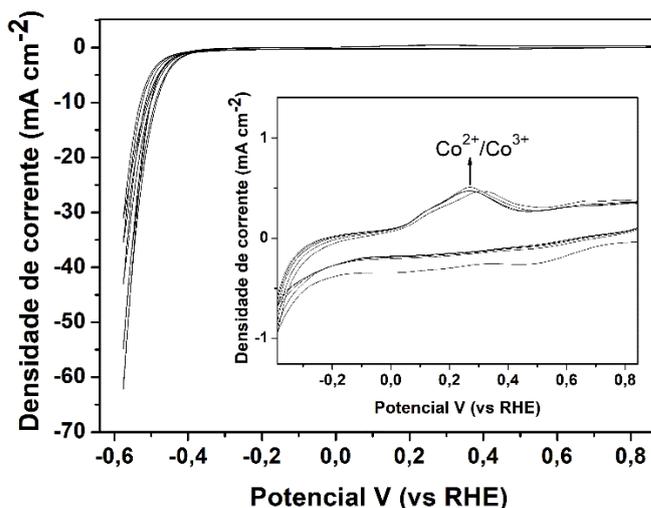
Fonte: A autora (2018).

Como a amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ apresentou melhor desempenho para o processo de formação de moléculas de H_2 , o eletrodo modificado foi caracterizado por voltametria cíclica na faixa de potencial de 0,0 V a -0,57 V (vs. RHE) em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , como mostrado na Figura 50.

Os potenciais dos picos dos óxidos de cobalto são muito próximos e também dependentes dos efeitos da hidratação. Como descrito na literatura, é difícil atribuir os picos a uma reação específica de oxi-redução (BURKE, *et al.*, 1982). Assim, várias reações são possíveis para o pico em 0,27 V (vs. RHE), conforme observado no gráfico inserido na Figura 50, que pode ser associado às seguintes reações 17 e 18 (SCHUBERT, *et al.*, 2013):



Figura 50. Evolução eletrocatalítica de hidrogênio pelo eletrodo de carbono vítreo modificado $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$. O gráfico inserido mostra os processos de oxidação/ redução que ocorrem durante a evolução de hidrogênio.

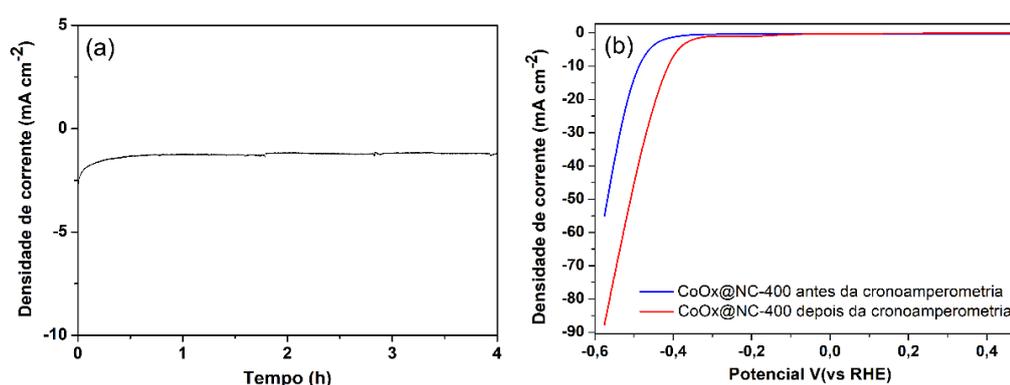


Fonte: A autora (2018).

A estabilidade do material de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ foi investigada por medida de cronoamperometria por 4 h em solução de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em um potencial aplicado de -0,44 V vs RHE. Conforme ilustrado na Figura 51 (a), observou-se uma pequena diminuição de corrente para o catalisador nos 30 minutos iniciais da medida de cronoamperometria, sendo que depois a corrente se estabilizou até o fim do experimento, o que indicou uma boa estabilidade catalítica em meio alcalino para a formação de

moléculas de H_2 . Com a finalidade de se avaliar ainda mais a estabilidade do catalisador para a formação de moléculas de H_2 , as medidas de voltametria de varredura linear antes e depois da cronoamperometria foram conduzidas em mesmo meio. Como pode ser observado na Figura 51 (b), a densidade de corrente aumentou após o teste de cronoamperometria enquanto o sobrepotencial necessário para atingir 10 mA cm^{-2} diminuiu. Estes resultados sugerem que houve uma modificação estrutural do catalisador $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ com uma conversão parcial da estrutura cúbica do CoO para a formação da estrutura de Co(OH)_2 , durante o processo de formação de moléculas de H_2 , conforme proposto por S. Zhang *et. al* (2016).

Figura 51. (a) Cronoamperometria do eletrodo modificado de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ com um potencial aplicado de -0.44 V vs. RHE durante 4 h. (b) Voltammogramas de varredura linear para evolução de moléculas de H_2 de eletrodos modificados $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ antes e depois da eletrólise.

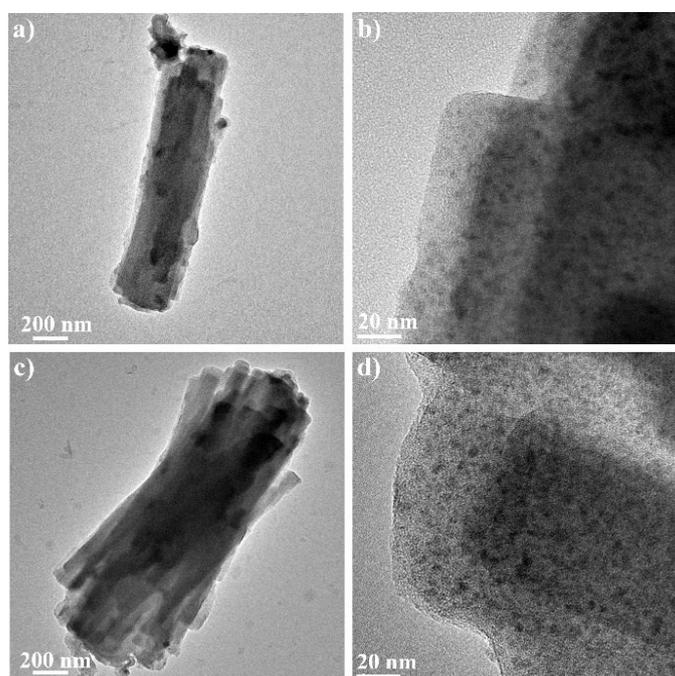


Fonte: A autora (2018).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ obtidas após testes de cronoamperometria estão apresentadas na Figura 52 e mostram o efeito de altos valores de potencial aplicado durante um tempo de 2000s na morfologia do catalisador. Como mostrado nas imagens de MET apresentadas antes da cronoamperometria, a estrutura de bastões de carbono com nanopartículas de óxido de cobalto distribuídas de forma homogênea é claramente visível. Após a medida de cronoamperometria para a formação de O_2 , pode-se observar que não houve mudança significativa na morfologia das partículas de $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ (Figura 52 (a-b)). Da mesma forma, as imagens de MET para o catalisador $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ obtidas após a medida de

cronoamperometria visando a evolução de H_2 mostraram que a superfície do material de carbono permaneceu praticamente intacta como apresentado na Figura 52 (c-d). Portanto a medida de cronoamperometria não afetou a morfologia bem como a atividade do catalisador como apresentado anteriormente pelas voltametrias cíclicas realizadas antes e depois dos testes de cronoamperometria, o que evidencia a alta estabilidade do material em questão. Mesmo o processo de evolução de moléculas de oxigênio sendo considerado o processo de maior demanda energética, pois exige rearranjos moleculares significativos para formar a ligação dos átomos oxigênio-oxigênio (LEI *et al.*, 2014; GONZALEZ-FLORES, *et al.*, 2015), não promoveu variação significativa no composto de $CoO_x@NC-400$.

Figura 52. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de $CoO_x@NC-400$ (a, b) após cronoamperometria para evolução de moléculas de O_2 a um potencial aplicado de 1,72 V vs. RHE durante um tempo de 2000s e (c, d) após a cronoamperometria de evolução de moléculas de H_2 em um potencial aplicado de -0,57 V vs. RHE durante 2000s.



Fonte: A autora (2018).

O notável desempenho catalítico dos catalisadores $CoO_x@NC$ pode ser atribuído ao efeito sinérgico da estrutura de CoO_x e do material de carbono. Em particular, a

amostra $\text{CoO}_x@\text{NC-400}$ apresentou o melhor desempenho para as reações de evolução de oxigênio e hidrogênio, o que indica a importância da condição de síntese ideal para obter materiais compósitos baseado em cobalto com alta atividade catalítica e estabilidade.

5. CONCLUSÕES

Nanoestruturas de ZnO e TiO_2 puros e os nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO- TiO_2 e 16rGO- TiO_2 -ZnO foram obtidas com sucesso pelo método hidrotérmico de micro-ondas em baixa temperatura de síntese e em um curto período de tempo. A partir do método de síntese ocorreu uma nucleação homogênea das partículas e controle no processo de síntese com obtenção de nanocompósitos com morfologia definida e tamanho de ordem nanométrica.

Os resultados de DRX indicaram alta cristalinidade e periodicidade a longo alcance das amostras obtidas. Foi possível observar pelos resultados de DRX dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO- TiO_2 e 16rGO- TiO_2 -ZnO que houve diminuição do pico relacionado ao óxido de grafeno, indicando sua redução para óxido de grafeno reduzido.

Por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-EC verificou-se o papel fundamental do óxido de grafeno na formação dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO- TiO_2 e 16rGO- TiO_2 -ZnO. As amostras de rGO-ZnO apresentaram partículas com formas arredondadas e com o aumento da quantidade de GO houve a homogeneização da morfologia e tamanho de partículas dispersas nas folhas de rGO. Os nanocompósitos de rGO- TiO_2 e também apresentaram nanopartículas de TiO_2 dispersas na superfície do rGO, assim como as amostras de 16rGO- TiO_2 -ZnO. Por meio das imagens de microscopia pode-se observar a formação com sucesso dos nanocompósitos e um contato efetivo entre as nanopartículas de ZnO e TiO_2 e a folhas de rGO.

Os espectros no infravermelho dos nanocompósitos de rGO-ZnO, rGO- TiO_2 e 16rGO- TiO_2 -ZnO demonstraram que as bandas associadas aos grupos contendo oxigênio diminuíram, o que implica que o GO foi significativamente reduzido no processo hidrotérmico de micro-ondas. Pela análise dos espectros Raman, as amostras de ZnO puro e nanocompósitos de rGO-ZnO apresentaram o modo E_{2high} em 438 cm^{-1} característico da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO. As amostras de TiO_2 e nanocompósitos de rGO- TiO_2 apresentaram os modos vibracionais referentes à fase anatase. As amostras de

nanocompósitos de rGO-TiO₂-ZnO apresentaram as bandas características tanto da fase wurtzita do ZnO quanto da fase anatase do TiO₂. Além disso, os espectros Raman dos nanocompósitos apresentaram bandas adicionais relacionadas à presença de carbono, as quais são referentes à estrutura do rGO.

As medidas de reflectância difusa possibilitaram estimar a energia de *band gap* dos materiais. Em relação ao valor de *band gap* do ZnO e TiO₂ puros, os valores de *band gap* dos nanocompósitos diminuíram. Além disso, para os nanocompósitos de rGO-TiO₂ e 16rGO-TiO₂-ZnO contendo maior quantidade de rGO foi observado que essas amostras apresentaram dois valores de *band gap*, que pode estar relacionado com a formação de ligações químicas entre Ti-O-C nos nanocompósitos e efeito sinérgico entre as nanopartículas dos óxidos e o rGO.

Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com banda larga na região visível do espectro e emissão máxima na região do verde do espectro visível. A presença de rGO nos nanocompósitos influenciou nas propriedades fotoluminescentes dos materiais. Para os nanocompósitos de rGO-ZnO e rGO-TiO₂ houve uma diminuição da intensidade fotoluminescente relacionada ao rGO, que atuou como um caminho intermediário no processo de transporte de elétrons, retardando o processo de recombinação dos pares elétron-buraco dos nanocompósitos. Para as amostras de 16rGO-TiO₂-ZnO, foi observado um aumento da intensidade fotoluminescente com o aumento da proporção de ZnO no nanocompósito devido à interação entre o TiO₂ e o ZnO na fotoluminescência.

Analisando os resultados de voltametria cíclica foi possível observar que os filmes dos nanocompósitos apresentaram maior densidade de corrente frente a reação de evolução de oxigênio quando comparado aos filmes de FTO, ZnO e TiO₂ puros. Além disso, as amostras dos nanocompósitos apresentaram um menor valor de *onset potential*, o que indicou que os filmes de nanocompósitos apresentam melhor atividade eletrocatalítica para evolução de moléculas de O₂. O ótimo efeito eletrocatalítico dos nanocompósitos pode estar relacionado aos contatos elétricos promovidos pela boa interação de nanopartículas dos óxidos em questão com os grupos funcionais de rGO. A presença de rGO nos nanocompósitos aumentou a separação de carga nos pares elétrons/buracos, o que permitiu um maior efeito eletrocatalítico na oxidação das moléculas de água quando comparado com os filmes dos óxidos puros. Além disso, todos os nanocompósitos apresentaram boa estabilidade durante as medidas de cronoamperometria.

O GO foi reduzido durante o tratamento pelo método hidrotérmico de micro-ondas, que foi acompanhado pela formação de nanopartículas dos óxidos de zinco e de titânio distribuídas na superfície do rGO. A combinação de nanopartículas de ZnO e TiO₂ com as folhas de rGO, diminuiu a resistência dos filmes e facilitou a reação de evolução de moléculas de O₂, com menores sobrepotenciais e maior densidade de corrente catalítica quando comparados aos filmes dos materiais isolados. A presença de rGO nos nanocompósitos baseados em ZnO e TiO₂ foi de extrema importância para se obter eletrocatalisadores mais eficientes para os processos de evolução de O₂ e H₂.

De forma geral, os resultados obtidos demonstraram que os filmes de nanocompósito de rGO-ZnO, rGO-TiO₂ e rGO-TiO₂-ZnO com maior proporção de rGO possuíram melhor atividade eletrocatalítica para o processo de evolução de moléculas de O₂, e portanto podem ser considerados como uma boa opção para produção de recursos energéticos sustentáveis.

Os eletrocatalisadores de nanopartículas de CoO_x embutidas em nanobastões de carbono contendo nitrogênio altamente eficientes e com alta estabilidade foram obtidos com sucesso pela calcinação em diferentes temperaturas do precursor Co(TCNQ)₂. Foi possível concluir que a matriz de carbono derivada do precursor TCNQ apresentou um efeito significativo na estabilização das nanopartículas de CoO_x formadas durante o processo de calcinação.

Por meio dos difratogramas de raios X foi possível observar que os picos de difração podem ser relacionados à estrutura do CoO cúbica quanto à estrutura cúbica do tipo espinélio do Co₃O₄, assim, as nanoestruturas obtidas são propostas para ser uma mistura de fases.

Por microscopia eletrônica de transmissão verificou-se o papel fundamental da temperatura de calcinação na formação das estruturas de CoO_x embebidas em bastões de carbono dopado com nitrogênio. À medida que a temperatura de calcinação aumenta a quantidade de carbono no compósito de CoO_x@NC diminuiu consideravelmente, e as partículas de CoO_x aumentam de tamanho e se tornam aglomeradas e com formato irregular. O mapeamento confirmou a composição da amostra de CoO_x@NC-400 verificando a presença dos elementos nitrogênio, carbono, oxigênio e cobalto.

O material de CoO_x@NC-400 exibiu os melhores desempenhos para a evolução de moléculas de oxigênio e hidrogênio em meio alcalino, com alta estabilidade e alta densidade de corrente e menor valor de sobrepotencial que foram atribuídas ao efeito sinérgico da matriz de carbono e do óxido de cobalto. Também é possível concluir que as

partículas de tamanho pequeno distribuídas de forma homogênea na superfície do material de carbono melhoraram a atividade catalítica.

Este trabalho ilustra a importância da condição de síntese ideal para se obter materiais baseados em óxidos semicondutores e materiais carbonáceos com alta atividade catalítica e estabilidade para os processos de formação de O₂ e H₂.

6. REFERÊNCIAS

AMSLER, M.; FLORES-LIVAS, J. A.; MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S.; GOEDECKER, S. Prediction of a novel monoclinic carbon allotrope. **European Physical Journal B**, v. 86, p. 383, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-40639-4>

ANDELMAN, T.; GONG, Y.; POLKING, M.; YIN, M.; KUSKOVSKY, I.; EUMARK, G.; O'BRIEN, A. Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals. **The Journal of physical chemistry C**, v. 109, p. 14314–14318, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp050540o>

ANTA, J. A.; GUILLÉN, E.; TENA-ZAERA, R. ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v.116, p. 11413–11425, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp3010025>

ALI, A.; AKYÜZ, D.; ASGHAR, M. A.; KOCA, A.; KESKIN, B. Free-standing carbon nanotubes as non-metal electrocatalyst for oxygen evolution reaction in water splitting, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 1123-1128, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.060>

AUVINEN, S.; ALATALO, M.; HAARIO, H.; VARTIAINEN, E.; JUHO-PERTTI JALAVA, J-P.; LAMMINMAKI, R-J. Refractive Index Functions of TiO₂ Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p.3503–3512, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp305303q>

AZARANG, M.; SHUHAIMI, A.; YOUSEFI, R.; JAHROMI, S. P. One-pot sol-gel synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated zinc oxide nanoparticles instarch environment for highly efficient photodegradation of methylene blue, **RSC Advances**, v. 5, p. 21888–21896, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA16767H>

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>

BAI, C. D. WEI, S. S. DENG, D. R. LIN, X. D. ZHENG, M. S. DONG, Q. F. A nitrogen-doped nano carbon dodecahedron with Co@Co₃O₄ implants as a bi-functional electrocatalyst for efficient overall water splitting, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 9533-9536, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA01708A>

BARAKAT, N. A. M.; KHIL, M.S.; SHEIKH, F.A.; KIM, H.Y. Synthesis and optical properties of two cobalt oxides (CoO and Co₃O₄) nanofibers produced by electrospinning process, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 12225-12233, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8027353>

BARD, A. J.; FOX, M. A. Artificial photosynthesis-solar splitting of water to hydrogen and oxygen. **Accounts of Chemical Research**, v.28, p. 141–145, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00051a007>

BERGMANN, A.; MARTINEZ-MORENO, E.; TESCHNER, D.; CHERNEV, P.; GLIECH, M.; DE ARAUJO, J. F.; REIER, T.; DAU, H.; STRASSER, P. Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co₃O₄ during oxygen evolution, **Nature Communications**, v. 6, p. 1-9, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms9625>

BIANCO, A.; PRATO, M. Can carbon nanotubes be considered useful tools for biological applications? **Advanced Materials**, v. 15, p. 1765-1768, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200301646>

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials, Berlin, **Springer-Verlag**, p. 1-77, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>

BO, Y.; YANG, H.; HU, Y.; YAO, T.; HUANG, S. A novel electrochemical DNA biosensor based on graphene and polyaniline nanowires. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2676-2681, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.034>

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. Minas Gerais, 2008. 130p. (Dissertação de Mestrado).

CARAMORI, S.; CRISTINO, V.; ARGAZZI, R.; MEDA, L.; BIGNOZZI, C. A. Photoelectrochemical Behavior of Sensitized TiO₂ Photoanodes in an Aqueous Environment: Application to Hydrogen Production. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 3320–3328, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9023037>

CARNEIRO, J. T.; SAVENIJE, T. J.; MOULIJN, J. A.; MUL, G. How Phase Composition Influences Optoelectronic and Photocatalytic Properties of TiO₂. **Journal of Physics Chemistry C**, v. 115, p. 2211–2217, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp110190a>

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, **Química Nova**. v. 29, p.796-804, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>

CHEN, X.; HE, Y.; ZHANG, Q.; LI, L.; HU, D.; YIN, T. Fabrication of sandwich-structured ZnO/reduced graphite oxide composite and its photocatalytic properties, **Journal of Materials Science**. v. 45, p. 953–960, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4025-3>

CHEN, Y.-L.; HU, Z.-A.; CHANG, Y.-Q.; WANG, H.-W.; ZHANG, Z.-Y.; YANG, Y.-Y.; WU, H.-Y. Zinc oxide/reduced graphene oxide composites and electrochemical capacitance enhanced by homogeneous incorporation of reduced graphene oxide sheets in zinc oxide matrix. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 2563–2571, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp109597n>

CHEN, J.; SELLONI, A. First Principles Study of Cobalt (Hydr)oxides under Electrochemical Conditions, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 20002-20006, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp406331h>

CHENG, C.; AMINI, A.; ZHU, C.; XU, Z.; SONG, H.; WANG, N. Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1-5, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep04181>

CRISAN, M.; ZAHARESCU, M.; JITIANU, A.; CRISAN, D.; PREDA, M. Sol-Gel Poly-Component Nano-Sized Oxide Powders. **Journal of Sol-Gel Science and**

Technology, v. 19, 2000, p. 409-412, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1008735127136>

DARTORA, C. A.; JIMENEZ, M. J. S.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, p. 3301-13, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11173731713>

DAS, M.; DATTA, J.; DEY, A.; JANA, R.; LAYEK, A.; MIDDYA, S.; RAY, P. P. One step hydrothermal synthesis of a rGO–TiO₂ nanocomposite and its application on a Schottky diode: improvement in device performance and transport properties. **RSC Advances**, v. 5, p.101582-101592, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA17795B>

DAU, H.; LIMBERG, C.; REIER, T.; RISCH, M.; ROGGAN, S.; STRASSER, P. The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis. **ChemCatChem**, v. 2, p. 724–761, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000126>

DE CARVALHO, L. A. **Investigação das propriedades eletroquímicas do sistema Ti/Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂ utilizando a Espectroscopia de impedância eletroquímica**. São Paulo, 2004, 106p. (Dissertação de Mestrado).

DESHMUKH, P. R.; SOHN, Y.; SHIN, W. G. Chemical synthesis of ZnO nanorods: Investigations of electrochemical performance and photo-electrochemical water splitting applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 573-580, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.030>

DIAZ-MORALES, O.; FERRUS-SUSPEDRA, D.; KOPER, M. T. M. The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation. **Chemical Science**, v. 7, p. 2639-2645, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5SC04486C>

DING, J.; ZHU, S.; ZHU, T.; SUN, W.; LI, Q.; WEI, G.; SU, Z. Hydrothermal synthesis of zinc oxide-reduced graphene oxide nanocomposites for an electrochemical hydrazine sensor. **RSC Advances**, v. 5, p. 22935-22942, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA00884K>

DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. **Review small**, v. 2, p. 944 – 961, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.200600134>

DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno.** Curitiba, 2013. 118p. (Tese de doutorado).

DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, p. 332-337, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1038/35104599>

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/B917103G>

ELBAKKAY, M. H.; EL ROUBY, W. M. A.; EL-DEK, S. I.; FARGHALI, A. A. S-TiO₂/S-reduced graphene oxide for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 1088-1102, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.070>

EPERON, G. E.; STRANKS, S. D.; MENELAOU, C.; JOHNSTON, M. B.; HERZ, L. M.; SNAITH, H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. **Energy & environmental science**, v. 7, p. 982-988, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>

ERHART, P.; ALBE, K.; KLEIN, A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. **Physical Review B**, v. 73, p. 25203-9, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.205203>

ERICSON, L. M.; FAN, H.; PENG, H.; DAVIS, V.A.; ZHOU, W.; SULPIZIO, J.; WANG, Y.; BOOKER, R.; VAVRO, J.; GUTHY, C. et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. **Science**, v. 305, p. 1447-1450, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1101398>

ESSWEIN, A. J.; MCMURDO, M. J.; ROSS, P. N.; BELL, A. T.; TILLEY, T. D. Size-Dependent Activity of Co₃O₄ Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 15068-15072, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp904022e>

FAN, W.Q.; YU, X.Q.; LU, H.C.; BAI, H.Y.; ZHANG, C.; SHI, W.D. Fabrication of TiO₂/RGO/Cu₂O heterostructure for photoelectrochemical hydrogen production. **Applied Catalysis B**, v. 181, p. 7-15, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.032>

FANG, S.; HUANG, D.; LV, R.; BAI, Y.; HUANG, Z-H.; GUC, J.; KANG, F. Three-dimensional reduced graphene oxide powder for efficient microwave absorption in the Sband (2–4 GHz). **RSC Advances**, v. 7, p. 25773-25779, 2017. DOI:

<https://doi.org/10.1039/C7RA03215C>

FERREIRA, M. J. **Fotoluminescência dos Tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$** . João Pessoa, 2008. 137f. (Tese de Doutorado).

FRANCO, D. V.; L. M. DA SILVA.; JARDIM, W. F.; BOODTS, J. F. C. Influence of the electrolyte composition on the kinetics of the oxygen evolution reaction and ozone production processes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 746-757, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000400017>

FU, M.; JIAO, Q.; ZHAO, Y.; LI, H. Vapor diffusion synthesis of $CoFe_2O_4$ hollow sphere/graphene composites as absorbing Materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 735-744, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA14050D>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972. DOI: <https://doi.org/10.1038/238037a0>

GARINO, N.; SACCO, A.; CASTELLINO, M.; TABARES, J. M. A.; CHIODONI, A.; AGOSTINO, V.; MARGARIA, V.; GEROSA, M.; MASSAGLIA, G.; QUAGLIO, M. Microwave-Assisted Synthesis of Reduced Graphene Oxide/ SnO_2 Nanocomposite for Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells. **Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 4633–4643, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11198>

GAO, X.; JANG, J.; NAGASE, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 832–842, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp909284g>

GAO, Y.; ZHAO, H.; CHEN, D.; CHEN, C.; CIUCCI, F. In situ synthesis of mesoporous manganese oxide/sulfur-doped graphitized carbon as a bifunctional catalyst for oxygen evolution/reduction reactions. **Carbon**, v. 94, p. 1028–1036, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.084>

GAO, S.; ZHANG, H.; WANG, X.; DENG, R.; SUN, D.; ZHENG, G. ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO nanorods. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 15847, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp062850s>

GEIM, A. K.; MACDONALD, A. H. Graphene: Exploring carbon flatland. **Physics Today**, v. 60, p. 35-41, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2774096>

GERKEN, J. B.; MCALPIN, J. G.; CHEN, J. Y. C.; RIGSBY, M. L.; CASEY, W. H.; BRITT, R. D.; STAHL, S. S. Electrochemical Water Oxidation with Cobalt-Based Electrocatalysts from pH 0-14: The Thermodynamic Basis for Catalyst Structure, Stability, and Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 14431-14442, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja205647m>

GEORGAKILAS, V.; PERMAN, J. A.; TUCEK, J.; ZBORIL, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructure. **Chemical Review**, v. 115, p. 4744–4822, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500304f>

GIORDANO, L.; HAN, B.; RISCH, M.; HONG, W. T.; RAO, R. R.; STOERZINGER, K. A.; SHAO-HORN, Y. pH dependence of OER activity of oxides: Current and future perspectives. **Catalysis Today**, vol. 262, p. 2-10, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.006>

GHOSH, U.; GANESAN, K.; POLAKI, S. R.; RAVINDRAN, T. R.; KRISHNA, N. G.; KAMRUDDIN, M.; TYAGI, A. K. Evolution and defect analysis of vertical graphene nanosheets. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 642–649, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.4530>

GONG, M.; ZHOU, W.; TSAI, M-C.; ZHOU, J.; GUAN, M.; LIN, M-C.; ZHANG, B.; HU, Y.; WANG, D-Y.; YANG, J.; PENNYCOOK, S. J.; HWANG, B-J.; DAI, H. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. **Nature Communications**, v. 5, p. 1-6, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms5695>

GONZALEZ-FLORES, D.; SANCHEZ, I.; ZAHARIEVA, I.; KLINGAN, K.; HEIDKAMP, J.; CHERNEV, P.; MENEZES, P.W.; DRIESS, M.; DAU, H.; MONTERO, M.L. Heterogeneous Water Oxidation: Surface Activity versus Amorphization Activation

in Cobalt Phosphate Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p. 2472-2476, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201409333>

GREENWALD, S. The antiferromagnetic structure deformations in CoO and MnTe. **Acta Crystallographica**, v. 6, p. 396-398, 1953. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X53001101>

GUGLIERI, C.; CÉSPEDES, E.; ESPINOSA, A.; LAGUNA-MARCO, M. A.; CARMONA, N.; TAKEDA, Y.; OKANE, T.; NAKAMURA, T.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, M.; GARCÍA, M. A.; CHABOY, J. Evidence of Oxygen Ferromagnetism in ZnO Based Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 2094-2100, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201303087>

GULINO, A.; FIORITO, G.; FRAGALÀ, I. Deposition of thin films of cobalt oxides by MOCVD. **Journal of Materials Chemistry**, 2003,13, 861-865. DOI: <https://doi.org/10.1039/b211861k>

GUO, S.-X. LIU, Y. BOND, A. M. ZHANG, J. KARTHIK, P. E. MAHESHWARAN, I. KUMAR, S. S. PHANI, K. L. N. Facile electrochemical co-deposition of a graphene-cobalt nanocomposite for highly efficient water oxidation in alkaline media: direct detection of underlying electron transfer reactions under catalytic turnover conditions, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 19035-19045, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP01608D>

GUO, S-X.; BOND, A. M.; ZHANG, J. Fourier Transformed Large Amplitude Alternating Current Voltammetry: Principles and Applications. **Review of Polarography**, v .61, p. 21-32, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5189/revpolarography.61.21>

GUPTA, R. K.; ALAHMED, Z. A.; YAKUPHANOGLU, F. Graphene oxide based low cost battery. **Materials Letters**, v. 112, p. 75-77, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.011>

HAN, A.; CHEN, H.; SUN, Z.; XU, J.; DU, P. High catalytic activity for water oxidation based on nanostructured nickel phosphide precursors. **Chemical Communications**, v. 51, p. 11626-11629, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CC02626A>

HAO, J.; JI L.; WU, K.; YANG, N. Electrochemistry of ZnO@reduced graphene oxides. **Carbon**, v. 130, p. 480-486, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.018>

HE, J.; NIU, C.; YANG, C.; WANG, J.; SU, X. Reduced graphene oxide anchored with zinc oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity and gas sensing properties. **RSC Advances**, v. 4, p. 60253–60259, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA12707B>

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000600025>

HIRATA, M.; GOTOU, T.; OHBA, M. Thin-film particles of graphite oxide 2: Preliminary studies for internal micro fabrication of single particle and carbonaceous electronic circuits. **Carbon**, v. 43, p. 503–510, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.009>

HOW, G. T. S.; PANDIKUMAR, A.; MING, H. N.; NGEE, L. H. Highly exposed {001} facets of titanium dioxide modified with reduced graphene oxide for dopamine sensing. **Scientific reports**, v. 4, p. 1-8, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep05044>

HU, C.; DUO, S.; ZHANG, R.; LI, M.; XIANG, J.; LI, W. Nanocrystalline anatase TiO₂ prepared via a facile low temperature route. **Materials letters**, v. 64, p. 2040–2042, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.059>

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339, 1958. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; CRIST, S. E.; GRAY, K. A.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, p. 155-163, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.01.294>

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1038/354056a0>

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1038/363603a0>

IQBAL, N.; WANG, X.; GE, J.; YU, J.; KIM, H-Y.; AL-DEYAB, S. S. EL-NEWEHY, M.; DING, B. Cobalt oxide nanoparticles embedded in flexible carbon nanofibers: attractive material for supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption. **RSC Advances**, v. 6, p. 52171-52179, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA06077C>

JACOBSON, M. Z.; COLELLA, W. G.; GOLDEN, D. M. Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. **Science**, v. 5, p. 1901–1905, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1109157>

JAYABAL, P.; GAYATHRI, S.; SASIREKHA, V.; MAYANDI, J.; RAMAKRISHNAN, V. Preparation and characterization of ZnO/graphene nanocomposite for improved photovoltaic performance. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p. 1-9, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2640-7>

JIN, C.; LIU, B.; LEI, Z.; SUN, J. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Research Letter**, v. 10, p. 1-9, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0790-x>

JIN, H. Y.; WANG, J.; SU, D. F.; WEI, Z. Z.; PANG, Z. F.; WANG, Y. In situ Cobalt-Cobalt Oxide/N-Doped Carbon Hybrids as Superior Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 2688-2694, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5127165>

JIN, Y.; WANG, H.; LI, J.; YUE, X.; HAN, Y.; SHEN, P. K.; CUI, Y. Porous MoO₂ Nanosheets as Non-noble Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. **Advanced Materials**, v. 28, p. 3785–3790, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201506314>

JING, D.; GUO, L.; ZHAO, L.; ZHANG, X.; LIU, H.; LI, M.; SHEN, S.; LIU, G.; HU, X.; ZHANG, X.; ZHANG, K.; MA, L.; GUO, P. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7087-7097, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.030>

JUNIOR, S, E.; LA PORTA, F. A.; LIU, M. S.; ANDRÉS, J.; VARELA J. A.; E. LONGO. A relationship between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalton transactions**, v. 44, p. 3159-3175, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4DT03254C>

KAPLAN, R.; ERJAVEC, B.; DRAZIC, G.; GRDADOLNIK, J.; PINTAR, A. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 465–474, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.027>

KASHINATH, L.; NAMRATHA, K.; BYRAPPA, K. Microwave assisted facile hydrothermal synthesis and characterization of zinc oxide flower grown on graphene oxide sheets for enhanced photodegradation of dyes. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1849–1856, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.072>

KIM, T.W.; WOO, M.A.; REGIS, M.; CHOI, K.S. Electrochemical Synthesis of Spinel Type ZnCo₂O₄ Electrodes for Use as Oxygen Evolution Reaction Catalysts. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, p. 2370-2374, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz501077u>

KIM, H.; KIM, Y.; NOH, Y.; LEE, S.; SUNG, J.; KIM, W. B. Thermally Converted CoO Nanoparticles Embedded into N-Doped Carbon Layers as Highly Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. **Chemcatchem**, v. 9, p. 1503-1510, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201601705>

KINGSTON, H. M. **Introduction to microwave sample preparation: theory and practice**. American Chemical Society, 1988. 263 p.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, p. 2833-2881, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-Hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1393-1405, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-J)

KUDO, A.; Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, 253–278, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1039/B800489G>

KUMAR, R.; SINGH, R. K.; SINGH, D. P.; SAVU, R.; MOSHKALEV, S. A. Microwave heating time dependent synthesis of various dimensional graphene oxide supported hierarchical ZnO nanostructures and its photoluminescence studies. **Materials and Design**, v. 111, p. 291–300, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.018>

KURIAKOSE, S.; SATPATI, B.; MOHAPATRA, S. Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 12741, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cp01315h>

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, p. 195503-19509, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>

LEÃO, A. F. **Abordagem teórico – experimental do efeito do tunelamento quântico em dispositivos semicondutores**. Bahia, 2009. 136p. (Dissertação de Mestrado).

LEE, D.; CHOI, Y-W.; NA, Y-S.; CHOI, S-S.; PARK, D-W.; CHOI, J. Fe₂O₃ nanopowders prepared by a thermal plasma process for water oxidation. **Materials Research Bulletin**, v. 68, p. 221–226, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.03.045>

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>

LEE, J. H.; SELLONI, A. TiO₂/Ferroelectric Heterostructures as Dynamic Polarization-Promoted Catalysts for Photochemical and Electrochemical Oxidation of Water. **Physical Review Letters**, v. 112, p. 196102-5, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.196102>

LEE, Y.; SUNTIVICH, J.; MAY, K. J.; PERRY, E. E.; SHAO-HORN Y., Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and

Alkaline Solutions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 3, p. 399-404, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz2016507>

LEI, H. T.; HAN, A.; LI, F. W.; ZHANG, M. N.; HAN, Y. Z.; DU, P. W.; LAI, W. Z.; CAO, R. Electrochemical, spectroscopic and theoretical studies of a simple bifunctional cobalt corrole catalyst for oxygen evolution and hydrogen production. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 1883-1893, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP54361G>

LI, Q.; MENG, H.; YU, J.; XIAO, W.; ZHENG, Y.; WANG, J. Enhanced Photocatalytic Hydrogen-Production Performance of Graphene-Zn_xCd_{1-x}S Composites by Using an Organic S Source. **Chemistry-A European Journal**, v. 20, p. 1176 – 1185, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201303446>

LI, L.; SENG, K.; CHEN, Z.; LIU, H.; NEVIRKOVETS, I. P.; GUO, Z. Synthesis of Mn₃O₄-encapsulated graphene sheet nanocomposites via a facile, fast microwave hydrothermal method and their supercapacitive behavior. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 801-808, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.127>

LI, X.; ZHU, Y.; CAI, W.; BORYSIK, M.; HAN, B.; CHEN, D.; PINER, R. D.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. **Nano letters**, v. 9, p. 4359–4363, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl902623y>

LI, T.; YU, H.; ZHI, L.; ZHANG, W.; DANG, L.; LIU, Z.; LEI, Z. Facile Electrochemical Fabrication of Porous Fe₂O₃ Nanosheets for Flexible Asymmetric Supercapacitors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 18982–18991, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04330>

LIANG, D.; CUI, C.; HU, H.; WANG, Y.; XU, S.; YING, B.; LI, P.; LU, B.; SHEN, H. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 236–240, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.062>

LIANG, J.; LIU, J.; XIE, Q.; BAI, S.; YU, W.; QIAN, Y. Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 9463-9467, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp050485j>

LIQIANG, J.; YICHUN, Q.; BAIQI, W.; SHUDAN, L.; BAOJIANG, J.; LIBIN, Y.; WEI, F.; HONGGANG, F.; JIAZHONG, S. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 1773–1787, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>

LIM, S. P.; PANDIKUMAR, A.; HUANG, N. M.; LIM, H. N. Reduced graphene oxide–titania nanocomposite modified photoanode for efficient dye-sensitized solar cells. **International Journal of Energy Research**, v. 39, p. 812–824, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.3307>

LIMA R. C.; MACARIO L. R.; ESPINOSA J. W. M.; LONGO V. M.; ERLO R.; MARANA N. L.; SAMBRANO J. R.; DOS SANTOS M. L.; MOURA A. P.; PIZANI P. S.; ANDRES J.; LONGO E.; VARELA J. A. Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 8970-8978, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8022474>

LIU, W-W.; FENG, Y-Q.; YAN, X-B.; CHEN, J-T.; XUE, Q-J. Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 4111–4122, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203771>

LUCENA, P. R.; PONTE, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, I. M. G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000200011>

LUND, P. D.; LINDGREN, J.; MIKKOLA, J.; SALPAKARI, J. Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 785–807, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.057>

LO, S-S.; HUANG, D.; TU, C-H.; JAN, D-J. Formation and Raman scattering of seed-like ZnO nanostructure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 1694–1697, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.2329>

LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRÁN, JR.; A., ANDRÉS. J. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, p. 125115, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125115>

LUO, Q-P.; YU, X-Y.; LEI, B-X.; CHEN, H-Y.; KUANG, D-B.; SU, C-Y. Reduced Graphene Oxide-Hierarchical ZnO Hollow Sphere Composites with Enhanced Photocurrent and Photocatalytic Activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 8111–8117, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2113329>

MA, L.; HART, A. H. C.; OZDEN, S.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Spiers Memorial Lecture Advances of carbon nanomaterials. **Faraday discussions**, v. 173, p. 9-46, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4FD90039A>

MANSOUR, N. B.; NAJEH, I.; MANSOURI, S.; MIR, L. E. Effect of pyrolysis temperature on the properties of carbon/nickel nanocomposites prepared by sol–gel method. **Applied Surface Science**, v. 337, p. 158-165, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.084>

MARINHO J. Z.; ROMEIRO F. C.; LEMOS S. C. S.; MOTTA F. V.; RICCARDI C. S.; LI M. S.; LONGO E.; LIMA R. C. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 427172-427179, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1155/2012/427172>

MAZZO, T. M. **Propriedade fotoluminescente dos materiais cati_o3 e Ca_{1-x}Eu_xTiO₃**. São Paulo, 2011. 121p. (Tese de Doutorado).

MCCRORY, C. L.; FERRER, I. M.; CHATMAN, S. M.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 4347–4357, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja510442p>

MENG, Y.; SONG, W.; HUANG, H.; REN, Z.; CHEN, S.-Y.; SUIB, S.L. Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, p. 11452–11464, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja505186m>

MICHA, D. N.; PENELLO, G. M.; KAWABATA, R. M. S.; CAMAROTTI, T. "Vendo o invisível": experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, p. 01-06, 2011. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172011000100015>

MILNE, W. I.; TEO, K. B. K.; AMARATUNGA, G. A. J.; LEGAGNEUX, P.; GANGLOFF, L.; SCHNELL, J.P.; SEMET, V.; THIEN BINH, V.; GROENING, O. Carbon nanotubes as field emission sources. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 933-943, 2004. DOI:

<https://doi.org/10.1039/b314155c>

MORAES, P. G. P.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. **Estudo das propriedades estruturais de aluminatos de cobalto não estequiométricos de estrutura tipo espinélio**, 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química nova**, v. 37, p.18-21, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100004>

MORGAN, B. J.; WATSON, G. W. Intrinsic n-type Defect Formation in TiO₂: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+*U* Calculations. **The Journal of physical chemistry C**, v. 114, p. 2331-2328, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp9088047>

MOROZOV, S. V.; NOVOSELOV, K. S.; KATSNELSON, M. I.; SCHEDIN, F.; ELIAS, D. C.; JASZCZAK, J. A.; GEIM, A. K. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. **Physical Review letters**, v. 100, p. 016602-4, 2008. DOI:

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>

MOURA, A. P.; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence

properties. **Solid State Ionics**, vol. 181, p. 775–780, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.03.013>

MOURA, A. O.; MARTINS, P. C.; CUNHA, L. B. F. R.; BOLZON, L. B.; PERTUSATTI, J.; PRADO, A. G. S. Estudos Cinéticos da aquação do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl. **Química Nova**, v. 29, p. 385-387, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200034>

NAM, K. M.; SHIM, J. H.; HAN, D. W.; KWON, H. S.; KANG, Y. M.; LI, Y.; SONG, H.; SEO, W. S.; PARK, J. T. Syntheses and Characterization of Wurtzite CoO, Rocksalt CoO, and Spinel Co₃O₄ Nanocrystals: Their Interconversion and Tuning of Phase and Morphology, **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 4446-4454, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm101138h>

NAHIR, T. M.; CLARCK, R. A.; BOWDEN, E. F. Linear-Sweep Voltammetry of Irreversible Electron Transfer in Surface-Confined Species Using the Marcus Theory, **Analytical Chemistry**, v. 66, pp 2595–2598, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00087a027>

NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, v. 81, p. 109-162, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>

NGUYEN, V. H.; NGUYEN, T. T.; SHIM, J.-J. Rapid one-step synthesis and electrochemical properties of graphene/ carbon nanotubes/MnO₂ composites. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 276–279, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.006>

NGOC, L. T. H.; HOANG, H. V.; THUY, K. L.; TRI, N.; HAHN, S.H.; CHUNG, J.S.; SHIN, E. W.; HUR, S. H. One-pot synthesis of a reduced graphene oxide-zinc oxidesphere composite and its use as a visible light photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 126–133, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.110>

NOEROCHEM, L.; WANG, J.-Z.; WEXLER, D.; CHAO, Z.; LIU, H.-K. Rapid synthesis of free-standing MoO₃/Graphene films by the microwave hydrothermal method as

cathode for bendable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 228, p. 198-205, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.113>

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

NOWOTNY, J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. **Energy Environment Science**, v. 1, p. 565-572, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1039/b809111k>

OBA, F.; CHOI, M.; TOGO, A.; TANAKA, I. Point defects in ZnO: an approach from first principles. **Science and technology of advanced materials**, v. 12, p. 034302-034316, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034302>

OKPALA, C. C. Nanocomposites – An Overview. **International Journal of Engineering Research and Development**, v. 8, p. 17-23, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1680/jemmr.15.00025>

OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu²⁺ nas propriedades ópticas dos pós de (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ preparados por métodos químicos**. São Paulo, 2012, 115p. (Tese de Doutorado).

OPEKAR, F.; BERAN, P. Rotating disk electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 69, p. 1-105, 1976. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80129-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80129-5)

OSTERLOH F.E., Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 35-54, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm7024203>

PICCININ, S.; SARTOREL, A.; AQUILANTI, G.; GOLDONI, A.; BONCHIO, M.; FABRIS, S. Water oxidation surface mechanisms replicated by a totally inorganic tetraruthenium-oxo molecular complex. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, p. 4917–4922, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1213486110>

RAMADOS, A.; KIM, S. J. Facile preparation and electrochemical characterization of graphene/ZnO nanocomposite for supercapacitor applications. **Materials Chemistry**

and **Physics**, V. 140, p. 405-411, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.057>

ROMEIRO, F. R. **Obtenção de nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ (M= Mn^{2+} e Co^{2+}) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas**. Uberlândia, 2014, 95p. (Dissertação de Mestrado).

ROMEIRO F. C.; MARINHO J. Z.; LEMOS S. C. S.; DE MOURA A. P.; FREIRE P. G.; DA SILVA L. E.; LONGO E.; MUNOZ R. A. A.; LIMA R. C. Rapid synthesis of Co, Ni co-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 343-349, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.026>

ROY, N.; SOHN, Y.; LEUNG, K. T.; PRADHAN, D. Engineered Electronic States of Transition Metal Doped TiO₂ Nanocrystals for Low Overpotential Oxygen Evolution Reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 29499–2950, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp508445t>

ROY, P.; PERIASAMY, A. P.; LIANG, C-T.; CHANG, H-T. Synthesis of Graphene-ZnO-Au Nanocomposites for Efficient Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene, **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 6688–6695, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/es400422k>

SANCHEZ, C.; RIBOT, F.; LEBEAU, B. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized *via* sol-gel chemistry, **Journal of materials chemistry**, v. 9 p. 35-44, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1039/a805538f>

SANTOS, R. M. S.; SANTOS, M. F. Quimioluminescência e bioluminescência. **Química nova**, v. 16, p. 200-209, 1992.

SANTARA, B.; GIRI, P. K.; IMAKITA, K.; FUJII, M. Evidence for Ti Interstitial Induced Extended Visible Absorption and Near Infrared Photoluminescence from Undoped TiO₂ Nanoribbons: An In Situ Photoluminescence Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 23402-23411, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp408249q>

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon

nanotubes/polyanilinecomposite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 5222–5234, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1012153>

SARANYA, M.; RAMACHANDRAN, R.; WANG, F. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, p. 454-460, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.10.001>

SARTOREL, A.; CARRARO, M.; TOMA, F. M.; PRATO, M.; BONCHIO, M. Shaping the beating heart of artificial photosynthesis: oxygenic metal oxide nano-clusters. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 5592-5603, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ee02838g>

SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; E. LONGO. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 227–236, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.034>

ŠĆEPANOVIĆ, M.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; VOJISAVLJEVIĆ, K.; BERNIK, S., T. SREĆKO. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 914–921, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>

SHARMA, D.; SHARMA, P.; KAITE, B.S.; RAJPUT, J.; KAUR., M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, vol. 157, p. 9661-9662, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.094>

SHI KAM, N.W.; DAI. H. Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters: Generality and Biological Functionality. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, p. 6021-6026, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja050062v>

SKÚLASON, E.; TRIPKOVIC, V.; BJORKETUN, M. E.; GUDMUNSDÓTTIR, S.; KARLBERG, G.; JAN ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H.; NØRSKO, J. K. Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the

Basis of Density Functional Theory Calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 18182–18197, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1048887>

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio**. (2007). 97 p. (Mestrado em química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

SILVA, P. M. **Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água: Desenvolvimento de novas metodologias de deposição de cocatalisadores metálicos**. Rio Grande do Sul, 2013. 124p. (Tese de Doutorado).

SPENDELOW, J.S.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and smallalcohol oxidation in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 2654–2675, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1039/b703315j>

SU, D.; DOU, S.; WANG, G. Single crystalline Co₃O₄ nanocrystals exposed with different crystal planes for Li–O₂ batteries. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5767, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep05767>

SU, Y.; ZHU, Y.; JIANG, H.; SHEN, J.; YANG, X.; ZOU, W.; CHEN, J.; LI, C. Cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. **Nanoscale**, v. 6, 15080-15089, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NR04357J>

SURYANTO B. H. R.; LU X.; ZHAO C. Layer-by-layer assembly of transparent amorphous Co₃O₄ nanoparticles/graphene composite electrodes for sustained oxygen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 12726-12731, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ta12672b>

TANG, H.; BERGER, H.; SCHMID, P. E.; LÉVY, F. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. **Solid State communications**, v. 87, p. 847-850, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90427-O](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90427-O)

TAKASHIMA, T.; HASHIMOTO, K.; NAKAMURA, R. Mechanisms of pH-Dependent Activity for Water Oxidation to Molecular Oxygen by MnO₂ Electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 1519–1527, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja206511w>

TIEN, H. N.; LUAN, V. H.; HOA, L. T.; KHOA, N. T.; HAHN, S. H.; CHUNG, J. S.; SHIN, E. W.; HUR, S. H. One-pot synthesis of a reduced graphene oxide–zinc oxide sphere composite and its use as a visible light photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 126-133, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.110>

UMRAO, S.; ABRAHAM, S.; THEIL, F.; PANDEY, S.; CIOBOTA, V.; SHUKLA, P. K.; RUPP, C. J.; CHAKRABORTY, S.; AHUJA, R.; POPP, J.; DIETZEK, B.; SRIVASTAVA, A. A possible mechanism for the emergence of an additional band gap due to a Ti–O–C bond in the TiO₂–graphene hybrid system for enhanced photodegradation of methylene blue under visible light. **RSC Advances**, v. 4, p. 59890-59901, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA10572A>

USMANI, M. A.; KHAN, I.; BHAT, A. H.; PILLAI, R. S.; AHMAD, N.; HAAFIZ, M. K. M.; OVES, M. Current Trend in the Application of Nanoparticles for Waste Water Treatment and Purification: A Review. **Current Organic Synthesis**, v. 14, p. 1-21, 2017. DOI: <https://doi.org/10.2174/1570179413666160928125328>

VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R.; VOIG, J. A.; GNADE, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 7983-7990, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.362349>

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R.C.; MOURA, A. P.; MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; GODINHO, M. J. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 352-357, 2007.

XU, B.; GUAN, X.; ZHANG, L.Y.; LIU, X.; JIAO, Z.; LIU, X.; HU, X.; ZHAO, X. S. A simple route to preparing γ -Fe₂O₃/RGO composite electrode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 4048, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA10052C>

XU, T.; ZHANG, L.; CHENG, H.; ZHU, Y. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 382–387, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.007>

XU, L.; JIANG, Q. Q.; XIAO, Z. H.; LI, X. Y.; HUO, J.; WANG, S. Y.; DAI, L. M. Plasma-Engraved Co₃O₄ Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 55, p. 5277-5281, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201600687>

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? *Química Nova*, V. 36, p. 1533-1539, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>

ZHANG, X.; LI, Y.; ZHAO, J.; WANG, S.; LI, Y.; DAI, H.; SUN, X. Advanced three-component ZnO/Ag/CdS nanocomposite photoanode for photocatalytic water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 269p. 466-472, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.165>

ZHANG, W. F.; ZHANG, M. S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals. **Applied Physics B**, v. 70, p. 261-265, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003400050043>

ZHANG, X.; LIU, R.; ZANG, Y.; LIU, G.; WANG, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, H. Co/CoO nanoparticles immobilized on Co-N-doped carbon as trifunctional electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions. **Chemical Communications**, v. 52, p. 5946-5949, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CC02513G>

ZHANG, S.; YU, X. B.; YAN, F.; LI, C. Y.; ZHANG, X. T.; CHEN, Y. J. N-Doped graphene-supported Co@CoO core-shell nanoparticles as high-performance bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, 12046-12053, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA04365H>

ZHAO, Y.; CHEN, S.; SUN, B.; SU, D.; HUANG, X.; LIU, H.; YAN, Y.; SUN, K.; WANG, G. Graphene-Co₃O₄ nanocomposite as electrocatalyst with high performance

for oxygen evolution reaction. **Scientific Reports**, v. 5, p 1-7, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep07629>

ZHAO, H.; LIU, L.; ANDINO, J. M.; LI, Y. Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 8209-8216, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ta11226h>

ZHAO, Y.; SUN, B.; HUANG, X.; LIU, H.; SU, D.; SUN, K.; WANG, G. Porous graphene wrapped CoO nanoparticles for highly efficient oxygen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 5402-5408, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA00158G>

ZHAO, L.; XIA, M.; LIU, Y.; ZHENG, B.; JIANG, Q.; LIAN, J. Structure and Photocatalysis of TiO₂/ZnO Double-Layer Film Prepared by Pulsed Laser Deposition. **Materials Transactions**, v. 53, p. 463-46, 2012. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011345>

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**. V. 22, p. 3906–3924, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>

WANG, C.; DENG, Z-X.; ZHANG, G.; FAN, S.; LI, Y. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in alcohols. **Powder Technology**, v. 125, p. 39-44, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00523-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00523-X)

WANG, H.; LEONARD, S. L.; HU, Y. H. Promoting effect of graphene on dye-sensitized solar cells. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 10613–10620, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie300563h>

WANG, G.; LING, Y.; WANG, H.; LU, X.; LI, Y. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 19, p. 35-51, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2013.10.006>

WANG, J.; TSUZUKI, T.; TANG, B.; HOU, X.; SUN, LU.; WANG, X. Reduced Graphene Oxide/ZnO Composite: Reusable Adsorbent for Pollutant Management. **Applied Materials Interfaces**, v. 4, 3084–3090, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/am300445f>

WANG, Y. C.; ZHOU, T.; JIANG, K.; DA, P. M.; PENG, Z.; TANG, J.; KONG, B. A.; CAI, W. B.; YANG, Z. Q.; ZHENG, G. F. Reduced Mesoporous Co₃O₄ Nanowires as Efficient Water Oxidation Electrocatalysts and Supercapacitor Electrodes. **Advanced Energy Materials**, v. 4, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400696>

WANG, H.; YANG, Y.; LIANG, Y.; TUCKER, J. T.; LI, Y.; JACKSON, A.; CUI, Y.; DAI, H. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium–Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. **Nano letters**, v. 11, p. 2644–2647, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl200658a>

WI, S.; WOO, H.; LEE, S.; KANG, J.; KIM, J.; AN, S.; KIM, C.; NAM, S.; KIM, C.; PARK, B. Reduced graphene oxide/carbon double-coated 3-D porous ZnO aggregates as high-performance Li-ion anode materials. *Nanoscale Research Letters*, v. 10, p. 1-8, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0902-7>

WILLIAMS, G.; KAMAT, P. V. Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide. **Langmuir**, v. 25, p. 13869–13873, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/la900905h>

WU, S.; DAI, W. Microwave-Hydrothermal Synthesis of SnO₂-CNTs Hybrid Nanocomposites with Visible Light Photocatalytic Activity. **Nanomaterials**, v. 54, p. 1-7, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano7030054>

WU, N.; SHE, X.; YANG, D.; WU, X.; SU, F.; CHEN, Y. Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 17254-17261, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm33114d>

YIN, Q.; TAN, J. M.; BESSON, C.; GELETII, Y. V.; MUSAEV, D. G.; KUZNETSOV, A. E.; LUO, Z.; HARDCASTLE, K. I.; HILL, C. L. A fast soluble carbon-free molecular water oxidation catalyst based on abundant metals. **Science**, v. 328, p. 342–345, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1185372>

YOUN, D. H.; PARK, Y. B.; KIM, J. Y.; MAGESH, G.; JANG, Y. J.; LEE, J. S. One-pot synthesis of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for electrochemical and photoelectrochemical water oxidation.

Journal of Power Sources, v. 294, p. 437-443, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.098>

YU, X.; ZHANG. M.; YUAN, W.; SHI, G. A high-performance three-dimensional Ni–Fe layered double hydroxide/graphene electrode for water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p.6921-6928, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA01034A>

YU, J.; YU, X. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 4902–4907, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/es800036n>