

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

HELLEN CRISTINA NOVAIS DE OLIVEIRA

ELETROCATALISADORES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO E NANOTUBOS DE CARBONO PARA EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO

Uberlândia - MG

2023

HELLEN CRISTINA NOVAIS DE OLIVEIRA

ELETROCATALISADORES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO E NANOTUBOS DE CARBONO PARA EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Uberlândia – MG

2023

HELLEN CRISTINA NOVAIS DE OLIVEIRA

ELETROCATALISADORES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO E NANOTUBOS DE CARBONO PARA EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO

Trabalho de Conclusão de Curso ao
Instituto de Química da Universidade Federal
de Uberlândia como requisito parcial para
obtenção do título de licenciada em Química.

Uberlândia, 26 de Maio de 2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edson Nossol (UFU)

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes (UFU)

PhD – Juliane Zacour Marinho (UFU)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Curso de Graduação em Química - Uberlândia
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A235 - Bairro Santa Mônica,
Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4103/4178 - coliq@iqufu.br



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|--|--|-----------------|---------|-----------------------|---------|
| Curso de Graduação em: | Licenciatura em Química | | | | |
| Defesa de: | GQL 042 - Trabalho de Conclusão de Curso | | | | |
| Data: | 26/05/2023 | Hora de início: | 09:00 h | Hora de encerramento: | 11:20 h |
| Matrícula do Discente: | 11711QMI225 | | | | |
| Nome do Discente: | Hellen Cristina Novais de Oliveira | | | | |
| Título do Trabalho: | Eletrocatalisadores nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono para evolução de oxigênio | | | | |
| A carga horária curricular foi cumprida integralmente? | <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não | | | | |

Reuniu-se na sala 203 do bloco 5RA, Campus Santa Monica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Licenciatura em Química, assim composta: Professores: Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes (UFU); Dra. Juliane Zacour Marinho (UFU) e suplentes Prof. Dr. Juliano Soares Pinheiro (UFU) e Prof. Dr. João Flávio da Silveira (UFU) ; bem como Prof. Dr. Edson Nossol, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. Edson Nossol apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra, para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) Nota [90] (Somente números inteiros)

OU

Aprovado(a) sem nota.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/05/2023, às 11:34, conforme horário oficial de

Dedico esse trabalho a meus pais,
minha família e amigos por todo suporte.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Sandra e Robson, por sempre confiarem em mim, me dando todo o amor e suporte do mundo, sem contestar nenhum momento minha capacidade e afinidade com o que eu acredito. Agradecimento especial para minha mãe, que sem ela jamais teria conseguido me manter em Uberlândia, financeiramente e emocionalmente. Amo vocês demais.

Agradeço ao Rafael, que está presente na minha vida desde 2011 e escolheu morar comigo em 2017 mesmo sabendo que sou “maluquete”. Os momentos de risadas (e não foram poucos), suporte emocional, rolês, memes, choros, *spinning*, alfa, desilusões amorosas, arquibancada, chocolatinho e inúmeras outras situações foram, exponencialmente, importantes para eu ter aguentado o “batidão” durante todos esses anos. Sem você eu teria uma “depressão gravíssima”. Te amo.

Agradeço ao meu orientador Edson Nossol, pela incrível oportunidade desde 2017 em fazer parte do grupo, me apresentar ao mundo da pesquisa, por sempre ser uma inspiração para mim. O carinho, a confiança, a paciência, os ensinamentos durante esses anos foram substanciais para eu ter alcançado tanto. Os momentos de lazer, congressos, bares, papos de política, truco só aumentaram minha admiração, tanto como pessoa quanto profissional.

Agradeço ao Samuel, que sem dúvidas é uma das pessoas mais importantes na minha vida e eu não me refiro à somente a vida acadêmica. O apoio como pesquisador foi imensurável, sem ele eu não teria feito absolutamente nada com relação à minha pesquisa. O suporte dele como amigo extremamente relevante para minha saúde mental durante a graduação, os momentos de tantas risadas, áudios, Mohammed, Tonha, congressos, conversas intensas e depressivas foram vitais.

Agradeço ao Murillo e ao Pedro Borges, que me ajudaram muito com pesquisa, powerpoint, cachaça, trucos,

sinucas, músicas, papos de livros, séries. Agradecimento a Deborah, pela amizade e aproximação nesse último ano e os momentos de farra, congressos e os momentos de “*learning english*”.

Aos demais integrantes do GQMIN, que proporcionaram momentos incríveis de risadas, compartilhando ódio, experimentos que deram errado, contribuições científicas e não científicas. Sem vocês o caminho seria de muita angústia.

Aos meus amigos da graduação, em especial a Yasmim, que foram substanciais para a minha formação. Muitos momentos de auxílio, desabafo, seminários, trabalhos em grupos, nos

programas de estágio, residência, muita farra e boas lembranças. Sem o apoio de vocês seria praticamente impossível concluir a graduação com sucesso.

Agradecimento aos meus amigos Isabella e Glauber, que foram meus vizinhos durante 4 anos e que tornaram amigos para a vida toda. Os momentos de *Friends*, *The voice*, truço, um docinho, bebida, fracassos, vitórias, desesperos, “Primeiros erros”, choros (em especial o momento do cachorro-quente) foram, exponencialmente, importantes para mim. Jamais esquecerei vocês.

Agradeço aos meus demais amigos de Patrocínio – MG, que desde o Ensino Médio estão presente e sempre me apoiaram e acreditaram em mim. Em especial a Laura, Carol, Ana Flávia e Letícia que acompanharam a minha vida durante todo esse tempo, proporcionando momentos de sabedorias, descontração, tristeza, conselhos, festinhas e conversas intensas. A amizade de vocês é muito importante para mim.

Agradecimento especial a minha Tia Karina e minhas primas Ingrid e Sálua que mesmo de longe sempre me apoiaram. Os nossos papos de política, feminismo, álcool, vida pessoal, dilemas familiares foram o que me manteve meu vínculo à família mesmo com as divergências e ataques que sofríamos durante as eleições. Mas enfim, a estrela brilhou.

A todos os professores da Graduação em Química da UFU, pelos ensinamentos e apoio ao longo desses anos.

A todos funcionários do Instituto de Química da UFU e aos demais que participaram de forma direta e indireta no apoio ao trabalho.

A CAPES, CNPq, INCT Nanocarbono, a FAPEMIG e todos os outros órgãos de fomento por viabilizarem a pesquisa.

“If life gives you lemonade, make lemons
and life will be all like... WHAT???”

Phil Dunphy

RESUMO

O acentuado aumento do consumo de energia ao longo do século passado levou a uma inevitável escassez desses preciosos recursos e despertou interesse na produção de energia de forma sustentável nos últimos anos. Devido às características excepcionais como alta condutividade elétrica e excelentes propriedades eletroquímicas, os nanotubos de carbono e o óxido de grafeno reduzido mostram grande potencial para a aplicação em catalisadores altamente ativos e estáveis, enquanto mantêm baixo custo e substituem alguns dos catalisadores metálicos existentes na tecnologia referente ao processo de quebra da molécula de água. A preparação dos filmes nanocompósitos desses materiais carbonáceos se deu pelo método interfacial e sua caracterização foi realizada por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. A fim de estudar o comportamento eletroquímico e eletrocatalítico dos materiais, foram feitos testes através de voltametrias cíclicas e lineares, cronoamperometria e curvas de Tafel, as quais resultaram em valores de sobrepotencial em 900 μA de 695/1406/686 mV e *Tafel slope* 848/2843/1553 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ para os filmes de NTC, OGr e NTC/OGr, respectivamente. Os eletrodos modificados apresentaram bons valores de densidade de corrente, além de se mostrarem promissores como componentes em dispositivos de geração de energia.

Palavras-chave: nanocompósitos; grafeno; nanotubos de carbono; reação de evolução de oxigênio.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Representação da estrutura do grafeno e sua utilização como base de materiais grafiticos de outras dimensões: fulereno – 0D (a), nanotubo – 1D (b) e grafite – 3D (c). (GEIM; NOVOSELOV, 2007) | 14 |
| Figura 2: Estruturas do Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido. | 15 |
| Figura 3: Resumo das várias aplicações dos materiais baseados em OGr. Erro! Indicador não definido. | |
| Figura 4: Representação esquemática para (a) SWNCT e (b) MWCNT..... | 16 |
| Figura 5: Aplicações dos Nanotubos de Carbono. Erro! Indicador não definido. | |
| Figura 6: Esquema do preparo proposto para os eletrodos modificados com filmes interfaciais nanocompósitos de OGr/NTC. | 22 |
| Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de: NTC (a) OGr (b) e NTC/ OGr (c). | 23 |
| Figura 8: Espectros de raios X por energia dispersiva dos filmes de NTC (a), OGr (b), NTC/OGr (c). | 24 |
| Figura 9: Espectros Raman dos materiais obtidos. | 25 |
| Figura 10: Deconvoluções das bandas presentes nos materiais NTC (a), OGr (b) e NTC/OGr (c)..... | 27 |
| Figura 11: Voltamograma Cíclico dos materiais NTC, OGr e NTC/OGr em pH = 7 em 10 mV s-1 (a) e 50 mV s-1 (b). | 28 |
| Figura 12: Voltamogramas Linear dos materiais NTC, OGr e NTC/OGr em pH = 7 em 10 mV s-1 (a) e 50 mV s-1 (b). | 29 |
| Figura 13: Inclinações de Tafel para os diferentes materiais. | 30 |
| Figura 14: Testes de estabilidade eletroquímica para os filmes de OGr (a), NTC (b) e OGr/NTC (c) em tampão fosfato 0,1 mol L-1 em pH = 7,0. | 32 |
| Figura 15: Estudo da porcentagem de filme em diferentes potenciais +0,5 V (a) e +1,6 V (b). | 33 |
| Figura 16: Testes cronoamperométricos para os filmes NTC, OGr e NTC/OGr durante 20 min a um potencial aplicado de 1,65 V (vs. Ag/AgCl)..... | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Comparação dos materiais de carbono para a atividade da REO. | 19 |
| Tabela 2: Reagentes utilizados no trabalho. | 20 |
| Tabela 3: Materiais estudados e suas razões I_D/I_G | 26 |
| Tabela 4: Comparação da atividade eletrocatalítica dos materiais estudados. | 31 |
| Tabela 5: Valores de correntes residuais para os materiais estudados. | 34 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|--|
| REH | Reação de Evolução de Hidrogênio |
| REO | Reação de Evolução de Oxigênio |
| η | Sobrepotencial |
| REA | Reação de Evolução da Água |
| RHE | Eletrodo de Hidrogênio Reversível |
| OG | Óxido de Grafeno |
| OGr | Óxido de Grafeno Reduzido |
| NTC | Nanotubos de Carbono |
| SWNTs | Nanotubos de Parede Única (do inglês – “Single Walled Carbon Nanotubes”) |
| MWNTs | Nanotubos de Parede Múltipla (do inglês – “Multi Walled Carbon Nanotubes”) |
| NTC/OGr | Compósito entre Nanotubos de Carbono e Óxido de Grafeno Reduzido |
| CVD | Decomposição Química a Vapor |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| EDX (EDS) | Espectroscopia de Raios – X por Dispersão em Energia |
| ITO | Óxido de Índio Dopado com Estanho |

Sumário

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 1.1) | Materiais de carbono | 14 |
| 1.1.1) | Grafeno e seus derivados..... | 14 |
| 1.1.2) | Nanotubos de Carbono | 16 |
| 1.1.3) | Nanocompósitos | 17 |
| 1.1.4) | Comparação dos materiais para a atividade eletrocatalítica..... | 18 |
| 2. | OBJETIVOS..... | 19 |
| 2.1) | Objetivos gerais | 19 |
| 2.2) | Objetivos específicos..... | 19 |
| 3. | PARTE EXPERIMENTAL | 20 |
| 3.1) | Reagentes..... | 20 |
| 3.2) | Instrumentação | 20 |
| 3.2.1) | Espectroscopia Raman..... | 20 |
| 3.2.2) | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia | 20 |
| 3.2.3) | Medidas Eletroquímicas | 21 |
| 3.3) | Preparação dos materiais | 21 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 4.1) | Caracterização dos materiais | 22 |
| 4.1.1) | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 22 |
| 4.1.2) | Espectroscopia de raios X por dispersão de energia | 23 |
| 4.1.3) | Espectroscopia Raman..... | 25 |
| 4.2) | Medidas eletroquímicas | 27 |
| 4.2.1) | Voltametria Cíclica..... | 27 |
| 4.2.2) | Voltametria Linear | 28 |
| 4.2.3) | Estabilidade Eletroquímica | 32 |
| 4.2.4) | Cronoamperometria..... | 33 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 35 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 35 |

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia é baseada predominantemente no uso de recursos energéticos não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural. Esses recursos geológicos foram acumulados ao longo de milhões de anos a partir das moléculas provenientes da atividade fotossintética e sua subsequente decomposição, constituindo, portanto, uma forma de “energia solar armazenada”.¹ O acentuado aumento do consumo de energia ao longo do século passado levou a uma inevitável escassez desses preciosos recursos, com consequências econômicas, sociais e políticas já presentes nos dias de hoje.²

A população humana e o crescimento econômico, especialmente nos países em rápido desenvolvimento, levarão a um novo aumento da demanda de energia. Além disso, a queima de combustíveis ricos em carbono aumentou a concentração de CO₂ na atmosfera. Esse aumento acarreta mudanças climáticas antropogênicas, com efeitos adversos projetados para nosso planeta e para a sociedade.³ Um dos grandes desafios da humanidade é identificar e desenvolver fontes alternativas de energia sustentáveis.

As limitações que enfrentamos exigem métodos eficientes para conversão de matérias-primas em combustíveis e reagentes químicos utilizáveis, tornando o fluxo de energia e matéria bidirecional, balanceando o equilíbrio entre produção e consumo.⁴ Para a produção eficiente e sustentável desses produtos de interesse, os métodos a serem desenvolvidos devem utilizar energia e recursos naturalmente abundantes e facilmente renováveis.⁵

A fotossíntese artificial é uma imitação bem orquestrada da fotossíntese natural observada em plantas verdes e alguns outros micro-organismos. Esse mecanismo permite que a luz solar converta água e CO₂ em produtos químicos utilizáveis, como por exemplo H₂, O₂, CO e hidrocarbonetos, proporcionando assim uma oportunidade para abordar e solucionar importantes questões ambientais e energéticas.³

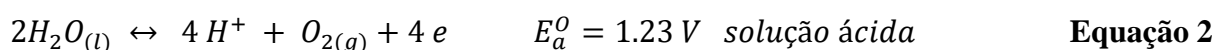
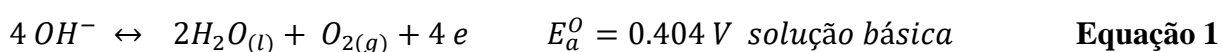
O hidrogênio (H₂) vem recebendo enorme atenção nas últimas décadas como alternativa de transportador de energia ambientalmente amigável,⁶ já que seu produto de oxidação é apenas água.^{7,8} Portanto, o uso de hidrogênio como combustível, gerado a partir de fotossíntese artificial ou eletrólise, pode reduzir tanto a dependência de combustíveis fósseis como a emissão de CO₂.⁹ Assim, o processo conhecido como “*water splitting*” (em português – quebra da molécula de água) é uma das maneiras mais viáveis de produção gases de interesse.^{10,11}

A produção de oxigênio por “*water splitting*” é a reação central para que todos esses sistemas realizem seu processo reversível.¹² Um dos desafios para esse método se apresenta em seu mecanismo, que possui duas meias-reações (conhecidas como reação de evolução de hidrogênio – REH e reação de evolução do oxigênio – REO). O acúmulo de energia em cada

etapa torna a cinética da REO muito lenta, portanto, a utilização de um eletrocatalisador eficiente é altamente desejável para superar a barreira energética e reduzir o sobrepotencial aplicado.¹³

A produção molecular de oxigênio é uma reação heterogênea de várias etapas, que requer uma corrente externa para gerar a diferença potencial no sistema, conhecida como sobrepotencial (η).¹² A diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo da reação devem ser superiores a 1,23 V, que é uma tensão termodinamicamente teórica para a eletrólise, relacionada ao potencial padrão do eletrodo ao $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 V$ vs. eletrodo de hidrogênio reversível (RHE - do inglês – *Reversible Hydrogen Electrode*).¹⁴

Na REO, o oxigênio molecular é produzido por meio de vários procedimentos acoplados a prótons/elétrons. A reação é altamente dependente do pH, e em condições ácidas e neutras, duas moléculas de água (H_2O) são oxidadas em quatro prótons (H^+) e molécula de oxigênio (O_2), enquanto os grupos hidroxila (OH^-) são oxidados e transformados em H_2O e O_2 em ambientes básicos. Os potenciais de equilíbrio de meia célula (E°_a) a 1 atm e 25 °C para REO são mostrados a seguir nas Equações 1 e 2:



Idealmente, o catalisador para a REO deve ter baixo sobrepotencial e alta estabilidade, bem como grande abundância e disponibilidade a baixo custo, para sua aplicação em escala industrial.¹¹

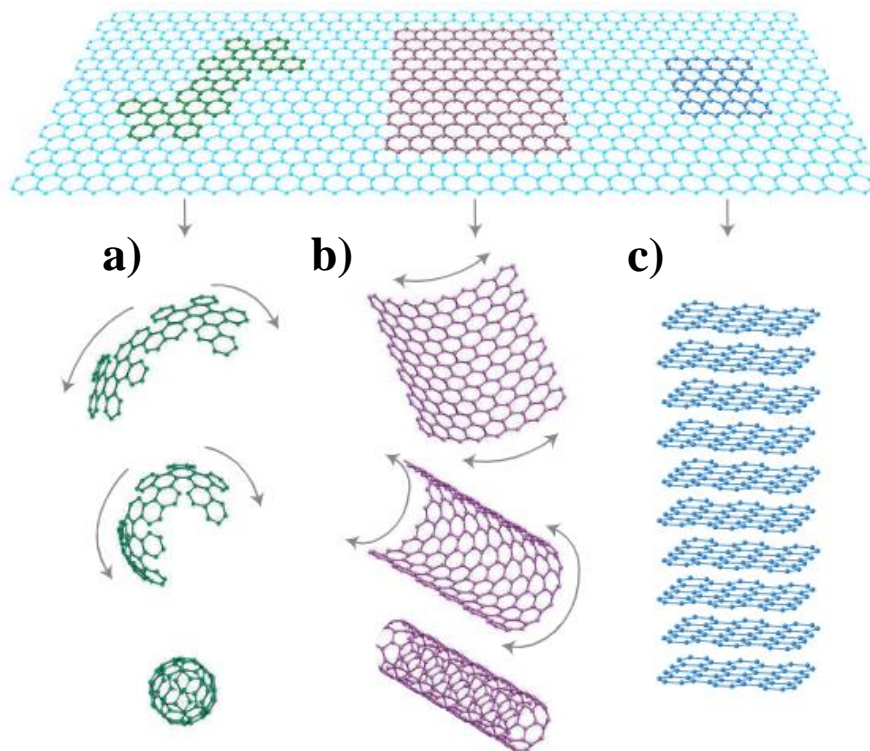
Até agora, materiais à base de metais nobres, como compostos à base de Ir e Ru, têm as maiores atividades eletrocatalíticas da REO;¹⁵ no entanto, as limitações de escala por sua escassez e alto custo exigem catalisadores alternativos de alto desempenho e acessíveis financeiramente. Consideráveis esforços dos pesquisadores têm sido dedicados na busca de materiais alternativos com atividade semelhante ou melhorada na reação de evolução de água. Atualmente, muitos catalisadores têm sido desenvolvidos, incluindo materiais à base de metais nobres ou carbono, como grafeno (e seus derivados) e nanotubos de carbono.¹¹

1.1) Materiais de carbono

1.1.1) Grafeno e seus derivados

O grafeno é o nome dado a uma monocamada lisa de átomos de carbono empacotados firmemente em uma rede bidimensional (2D) com formato de colmeia, hibridizados em sp^2 e pode ser visualizado como a base da estrutura de materiais gráfiticos de outras dimensionalidades (Figura 1). Esses alótropos do carbono se apresentam em diversas dimensões como por exemplo: fulerenos (0D), enrolados em nanotubos (1D) ou empilhados no grafite (3D). Presumiu-se que materiais “verdadeiramente” 2D não pudessem existir até 2004¹⁶ ano que Geim e Novoselov obtiveram sucesso em isolar uma monocamada atômica de carbono. Utilizando apenas fita adesiva e depositando flocos de grafite em uma lâmina de SiO_2/Si , com auxílio de um microscópio ótico, conseguiram localizar camadas isoladas de grafeno.

Figura 1 – Representação da estrutura do grafeno e sua utilização como base de materiais gráfiticos de outras dimensões: fulereno – 0D (a), nanotubo – 1D (b) e grafite – 3D (c)¹⁶

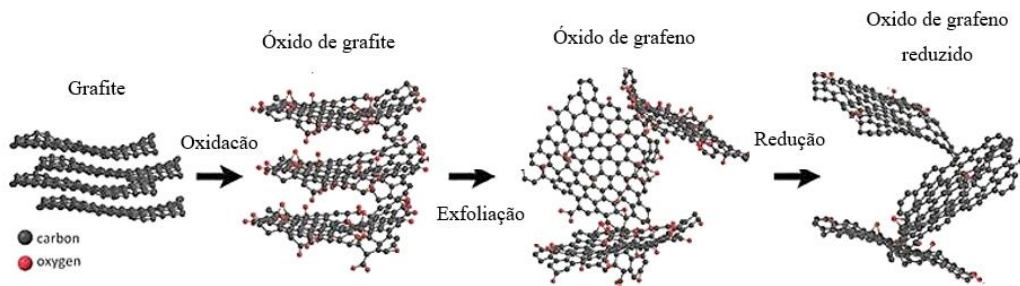


Fonte: adaptado de Geim e Novoselov. [GEIM]

Muitas características do grafeno, se destacaram por ultrapassarem propriedades de qualquer outro material, algumas atingindo limites teoricamente previstos: mobilidade eletrônica à temperatura ambiente de $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; ^{17,18} módulo de Young de 1 TPa ; resistência intrínseca de 130 GPa ; ^{19,20} área superficial específica da ordem de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ²¹ e condutividade térmica muito elevada (acima de $3,000 \text{ W mK}^{-1}$); ^{22,23}

Desde o primeiro processo de isolamento do grafeno, diversos métodos foram desenvolvidos para a obtenção desse material. Uma das alternativas para obter o grafeno com alto rendimento e baixo custo é pelo método de Hummers, cuja técnica da preparação do material se inicia pela oxidação do grafite ²⁴, como pode ser visualizado na Figura 2. Esse método utiliza agentes oxidantes fortes, como permanganato de potássio e ácido sulfúrico, para formar o Óxido de Grafeno (OG) por meio da esfoliação química dos flocos de grafite. O OG tem uma estrutura 2D como o grafeno, mas a camada única de átomos de carbono é funcionalizada covalentemente com grupos contendo oxigênio (hidroxila, epóxi, carbonila etc.). Esse processo leva a formação de quantidades significativas de defeitos em sua rede cristalina e as propriedades condutoras do OG são inferiores às do grafeno. ²⁵

Figura 2: Estruturas do Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido.

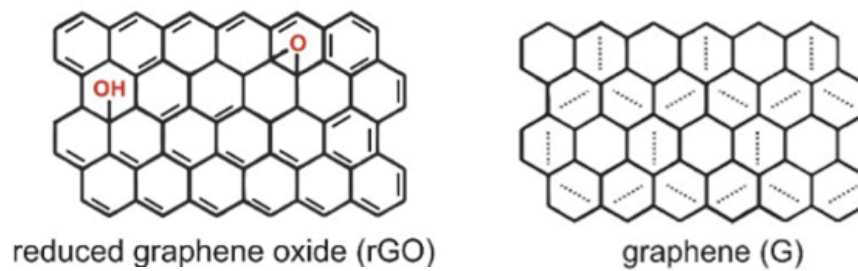


Fonte: adaptado de Shivam Raval.²⁴

O OG pode recuperar propriedades semelhantes ao grafeno por tratamentos adicionais por meio de uma dispersão redutora ²⁶ que transformam o OG em Óxido de Grafeno reduzido (OGr). Neste contexto, o OGr está se mostra muito eficiente, exibindo propriedades semelhantes ao grafeno, como mostrado na Figura 3. A remoção de alguns grupos funcionais oxigenados pode acontecer por meio agentes redutores ou tratamento térmico.²⁷

Na redução química, o OG é reduzido pelo sulfato de hidrazina, um forte agente redutor. Como a hidrazina é tóxica, reagentes alternativos como NaBH_4 , ácido ascórbico e HI podem ser usados para obter OGr.²⁸ Essa estrutura possui propriedades elétricas elevadas quando comparada com o OG e devido essas características superiores.^{29,30}

Figura 3: Comparação das estruturas de óxido de grafeno reduzido e grafeno.³⁰

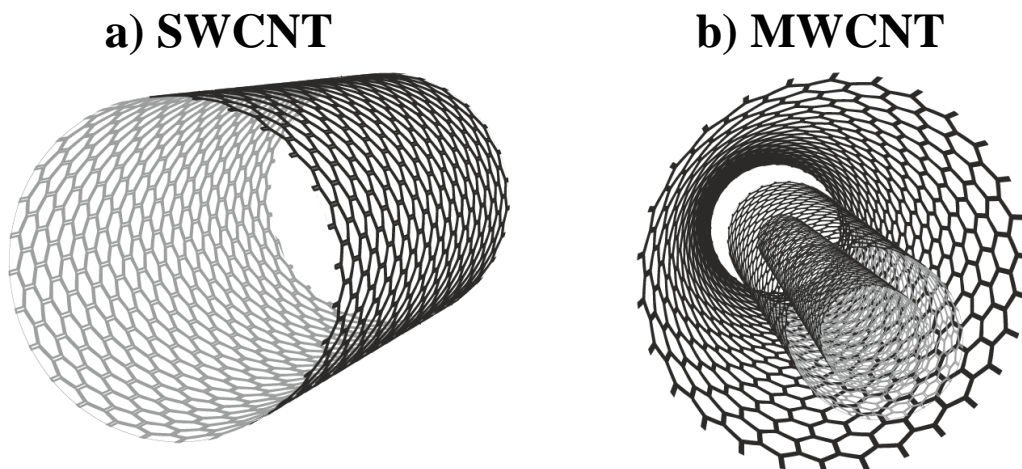


1.1.2) Nanotubos de Carbono

O carbono elementar na hibridação sp^2 pode formar uma variedade de estruturas surpreendentes e isso tem atraído a atenção de muitos cientistas no mundo inteiro. Além do diamante, grafite, nanotubos de carbono (NTC) é outra forma de carbono relatada pela primeira vez por Iijima em 1991⁷. Desde então, vem sendo explorado as propriedades, métodos de sínteses e aplicações desse material.

Os NTCs são divididos em duas categorias: na forma de nanotubos de parede única (SWNTs – do inglês *single walled carbon nanotubes*), que são caracterizados por uma ligação covalente forte, uma estrutura unidimensional original, com diâmetros entre 0,4 e 0,2 nm³¹, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs – do inglês *multi-walled carbon nanotubes*), que são compostos de nanotubos concêntricos de 0,34 nm cada, com tubos finais apresentando diâmetros de 2 a 100 nm,³² como pode ser observado na (Figura 4).

Figura 4: Representação esquemática para (a) SWNCT e (b) MWCNT.



Fonte: Adaptado de ³³

O método mais utilizado na fabricação de NTCs em larga escala é o de decomposição química de vapor (CVD – *chemical vapour deposition*), que consiste na pirólise do carbono, sob uma atmosfera inerte e na presença de um catalisador de metal de transição. Uma das maiores vantagens dessa síntese é o controle da orientação, alinhamento, comprimento do nanotubo, diâmetro, pureza e densidade dos NTCs com precisão.³⁴

Nos diversos processos de síntese, podem surgir diferenças na quiralidade, defeitos, diferentes diâmetros e no grau de cristalinidade da estrutura que podem influenciar as propriedades eletrônicas dos NTCs.³⁵ Mesmo com as limitações provenientes da rota sintética, os nanotubos apresentam propriedades surpreendentes, como condutividade superior à do cobre,³⁶ resistência mecânica superior à do aço em 100 vezes;³⁷ módulo de Young (condutividade térmica) tão alta quanto a do diamante;³⁸ e têm áreas superficiais extremamente altas.³⁹

1.1.3) Nanocompósitos

Por definição, o nanocompósito é um material sólido composto de várias fases em que pelo menos uma delas tem dimensões em tamanho nanométrico e apresenta propriedades superiores quando comparado com os componentes separadamente. A redução das dimensões dos materiais ao nível nanométrico cria interfaces de interação que são muito importantes para a melhoria dos comportamentos dos materiais.⁴⁰

O OGr apresenta limitações em relação à sua condutividade por ainda apresentar defeitos em sua estrutura, como por exemplo grupos funcionais remanescentes do processo de redução do OG. Porém, essas restrições podem ser minimizadas com a preparação de nanocompósitos contendo os NTCs, visto que são reportados na literatura como materiais que possuem uma elevada condutividade.³⁵ Além disso, os NTCs podem melhorar, exponencialmente, a área superficial quando combinado com as folhas de grafeno.⁴¹

As aplicações de ambos materiais são semelhantes devidos suas propriedades e estruturas serem semelhantes, como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Aplicações do óxido de grafeno de reduzido e nanotubos de carbono.



Fonte: Adaptado de ^{25,39}

1.1.4) Comparação dos materiais para a atividade eletrocatalítica

Os materiais reportados na literatura são mostrados na Tabela 1, comparando os tipos de catalisadores com a presença de metais e ausência de metais para a atividade eletrocatalítica. Os compostos de Rutênio e carbono-grafeno não adulterados semelhantes a esponjas (D/G-CTs-1000) apresentam baixos valores de sobrepotencial e Tafel, porém melhor valor de sobrepotencial é referente aos materiais de Irídio e para valores de Tafel (estudo da taxa catalítica) o melhor desempenho foi o de Nanofibras porosas de carbono à base de lignina tri-dopadas com B, N e F (BNF-LCF).

Tabela 1: Comparação dos materiais de carbono para a atividade da REO.

| Catalisador | Método de Síntese | Eletrólito | Sobrepotencial em $10 \text{ mA cm}^{-2}/(\text{mV})$ | Tafel <i>slope</i> (mV dec^{-1}) | Ref |
|--------------------------|---|-------------------------|---|---|------|
| RuO ₂ | Hidrotermal | 0.1 M HClO ₄ | 430 | 62 | [42] |
| Superestruturas de Ir 3D | Método Químico Úmido | 0.1 M HClO ₄ | 270 | 40.8 | [43] |
| D/G-CTs-1000 | Tratamento ácido. Hidrotérmico e pirolítico | 0.1 M KOH | 393 | 66 | [44] |
| BNF-LCF | Eletrospinning Pré-Oxidação e Carbonização | 1 M KOH | 145 | 63.6 | [45] |

2. OBJETIVOS

2.1) Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de filmes nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno reduzido (OGr), pelo método interfacial e visando sua aplicação em dispositivos de geração de energia.

2.2) Objetivos específicos

Primeira etapa:

Preparar pela via química interfacial na superfície de eletrodos de ITO o nanocompósito NTC/OGr.

A segunda etapa, tem como objetivo realizar:

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Espectroscopia de Raios – X;

Espectroscopia Raman;

Testes eletroquímicos comparativos entre os materiais fabricados;

A terceira parte do trabalho envolve a aplicação do nanocompósito como dispositivo de geração de energia. Os testes feitos para efetuar a formação das espécies de interesse foram:

Voltametrias Cíclicas
 Voltametrias Lineares
 Cronoamperometria

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Reagentes

Tabela 2: Reagentes utilizados no trabalho.

| Reagente | Fórmula química | Pureza (%) | Empresa (Origem) |
|-------------------------------|----------------------------------|------------|-------------------|
| Nanotubos de Carbono (NC7000) | - | 90 (m/m) | Nanocyl (Bélgica) |
| Óxido de grafeno reduzido | - | N/A | O Autor (Brasil) |
| Tolueno | C ₇ H ₈ | 99,5 (m/m) | Êxodo (Brasil) |
| Substrato ITO | - | - | Sheng Da (China) |
| Ácido Fosfórico | H ₃ PO ₄ | 85 (m/m) | Vetec (Brasil) |
| Fosfato de Sódio | Na ₂ HPO ₄ | 96 (m/m) | Sigma (USA) |

3.2) Instrumentação

3.2.1) Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento LabRAM HR Evolution (HORIBA, Kyoto, Japão) usando um laser de argônio ($\lambda = 532$ nm) com uma incidência de 25% em relação à faixa de 4000-200 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – LNMIS do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Os gráficos foram tratados no programa Origin 8.5.

3.2.2) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

As imagens de MEV foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários em conjunto com um

detector EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). Para aquisição dos espectros foi utilizado uma voltagem de 10 kV. Este equipamento está localizado no LMIQ-UFU.

3.2.3) Medidas Eletroquímicas

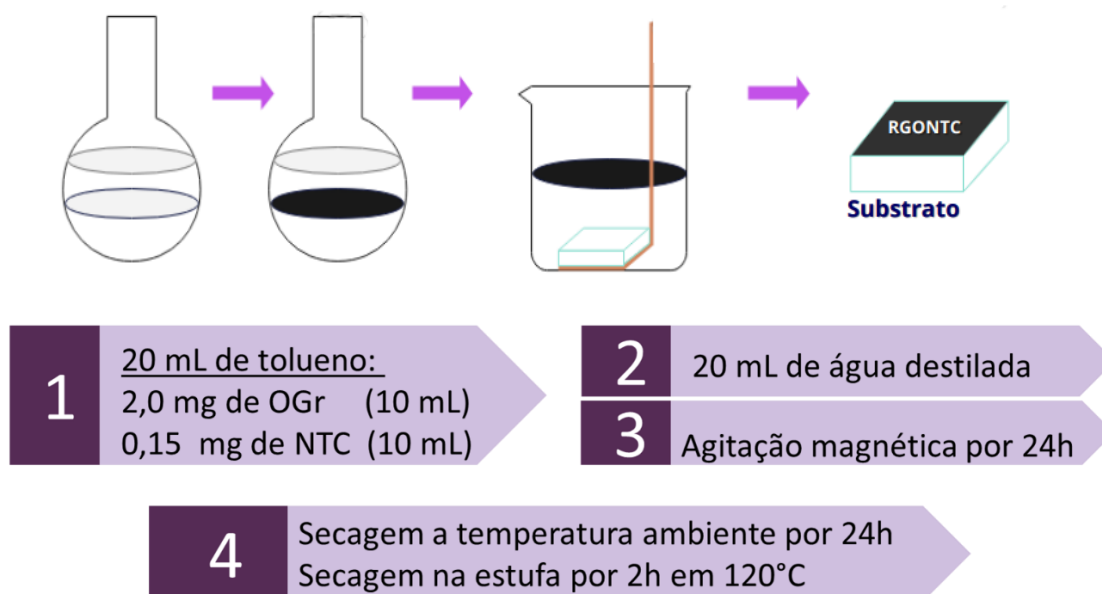
As medidas eletroquímicas foram obtidas pelo potenciostato Metrohm DropSens conectado a um microcomputador controlado pelo programa DropView 8400. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, usando um sistema de três eletrodos: substratos de vidro recobertos por óxido de índio dopado com estanho (ITO) modificados com os materiais sintetizados como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um fio de prata recoberto por AgCl imerso em solução saturada de KCl ($\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^{\text{(aq)}}$) como eletrodo de referência. Os gráficos foram tratados no programa Origin 8.5.

3.3) Preparação dos materiais

A síntese do filme nanocompósito NTC/OGr foi realizada pelo método interfacial. A preparação da fase orgânica, foi composta por uma dispersão de 0,15 mg de NTC em 10 mL de tolueno utilizando um ultrassom de ponta Cole-Palmer 130 W por 20 min com 35% de amplitude, com pulso ligado por 50 s e alternando com o pulso desligado por 10 s. O filme de OGr foi feito a partir da dispersão de 2 mg de OGr em 10 mL de tolueno por 30 min no banho de ultrassom Ultronique 25 kHz. Na fase aquosa, foi utilizado 20 mL de água destilada em temperatura ambiente. O mesmo processo se repete em relação a preparação dos filmes separados NTC e OGr, sendo ambos dispersados em 20 mL de tolueno.

Posteriormente, os filmes foram mantidos sob agitação durante 24 horas. Após esse período, o filme formado na interface foi transferido para um béquer onde previamente foram dispostos o substrato de ITO preso a um fio de cobre e uma nova interface água-tolueno. O fio de cobre foi puxado para depositar o filme sobre o substrato. Em seguida, o eletrodo foi mantido por 24 horas em temperatura ambiente e seco por 2 horas à 120 °C. Todo o procedimento foi ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Esquema do preparo proposto para os eletrodos modificados com filmes interfaciais nanocompósitos de OGr/NTC.



Fonte: O Autor

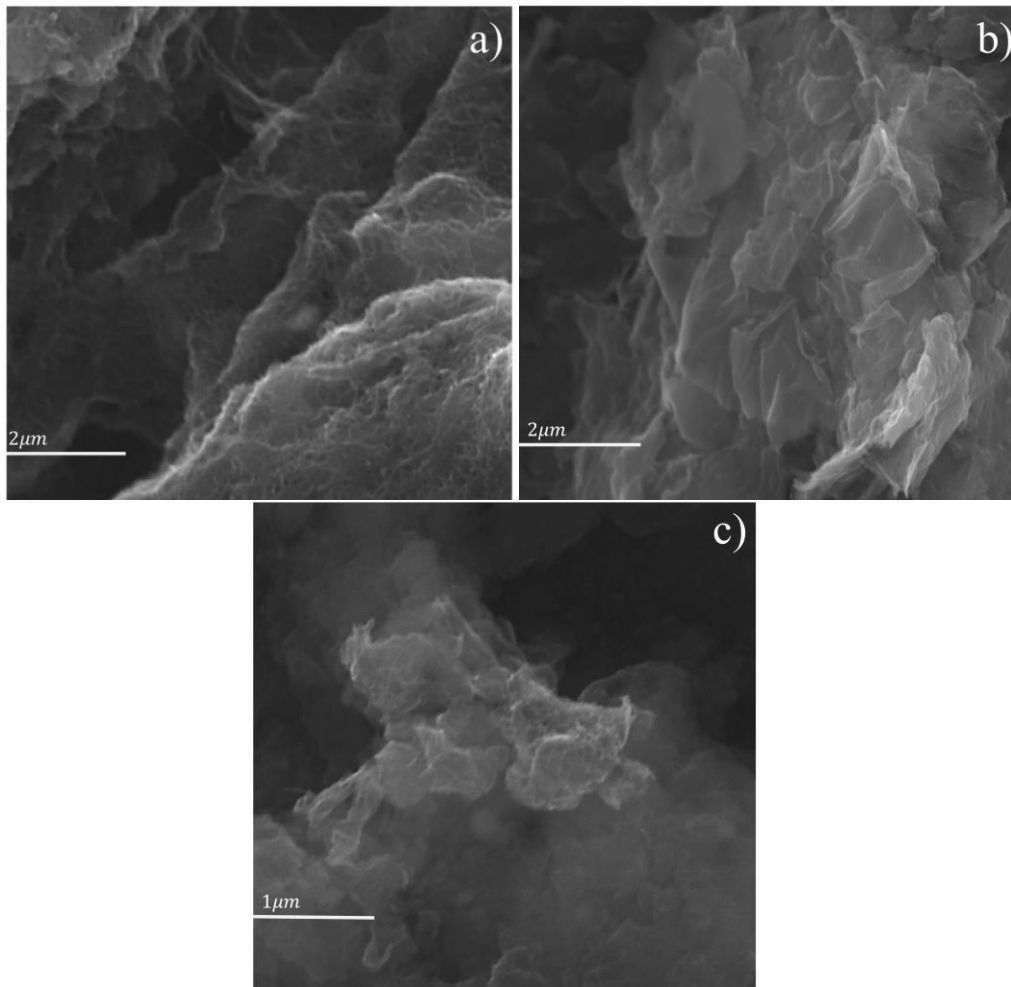
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Caracterização dos materiais

4.1.1) Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis disponível para o exame e análise da morfologia da microestrutura e caracterizações da composição química. Para a análise utiliza-se um feixe de elétrons focalizado para varrer sistematicamente a superfície do material, produzindo muitos sinais que são responsáveis pela obtenção das imagens.⁴⁶ Os substrato utilizado nas análises foi o silício.

Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de: NTC (a) OGr (b) e NTC/ OGr (c).

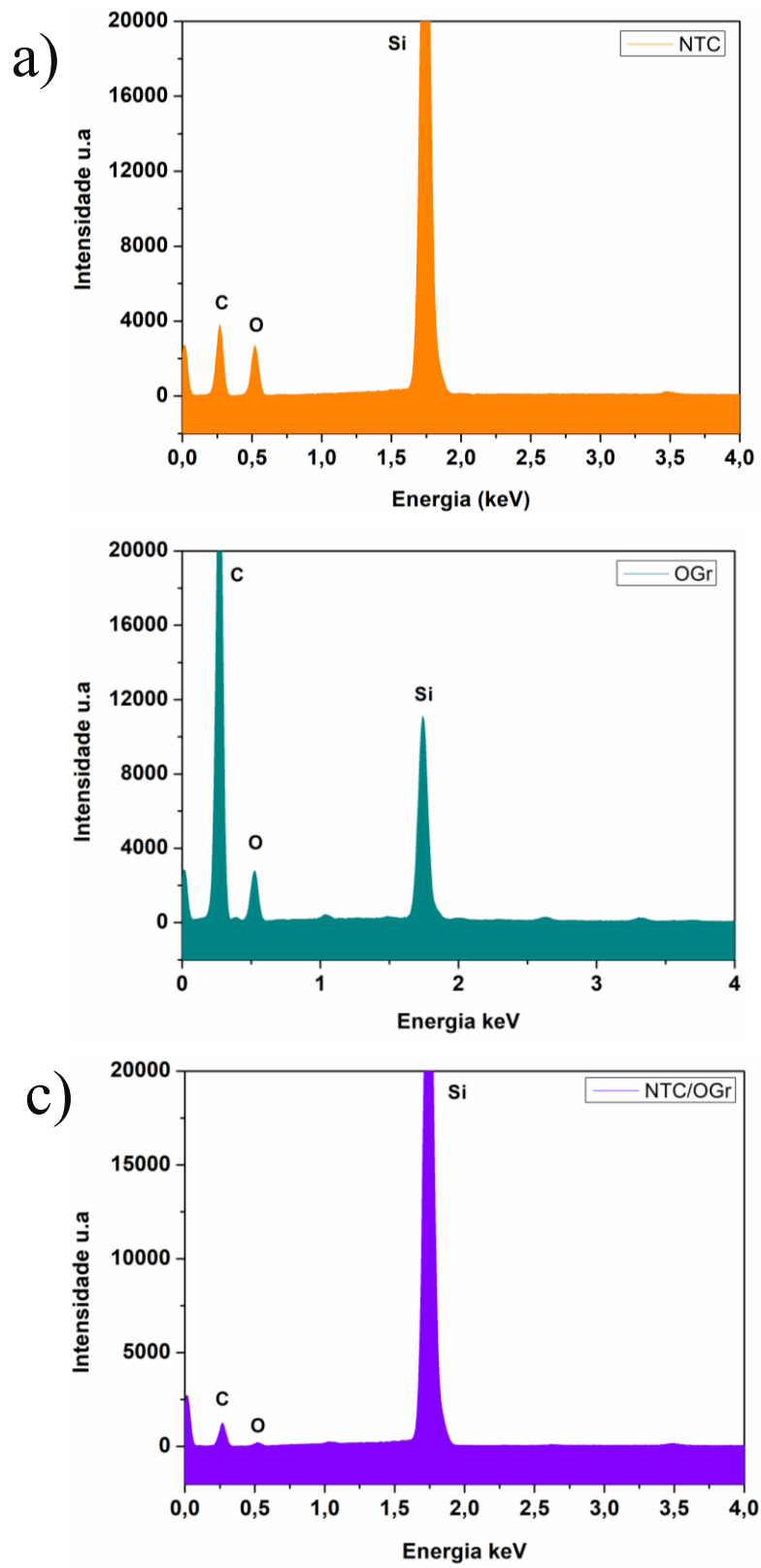


A respeito das imagens obtidas no MEV dispostas na Figura 7 - (a), é observada a presença de um grande número de NTCs dispersos sobre o substrato em um arranjo *spaghetti-like*. A Figura 7 - (b) mostra a disposição das folhas de OGr na superfície do substrato, onde nota-se a presença de folhas sobrepostas. Com relação a Figura 7 (c) observa-se as folhas os NTC sobrepostos sobre as folhas de OGr no filme de OGr/NTC.

4.1.2) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Os espectros de raios X por dispersão em energia podem ser obtidos acoplado um detector próprio ao equipamento do MEV, utilizando o mesmo princípio para obter diferentes resultados. O método se baseia na excitação da amostra com um feixe de elétrons, com os raios X emitidos pela amostra sendo atribuídos a cada elemento presente devido a diferença de energia. Com a onda da radiação emitida pelo material é possível identificar a presença dos elementos em sua composição, e a intensidade dos picos que se relaciona com a quantidade.⁴⁷

Figura 8: Espectros de raios X por energia dispersiva dos filmes de NTC (a), OGr (b), NTC/OGr (c).

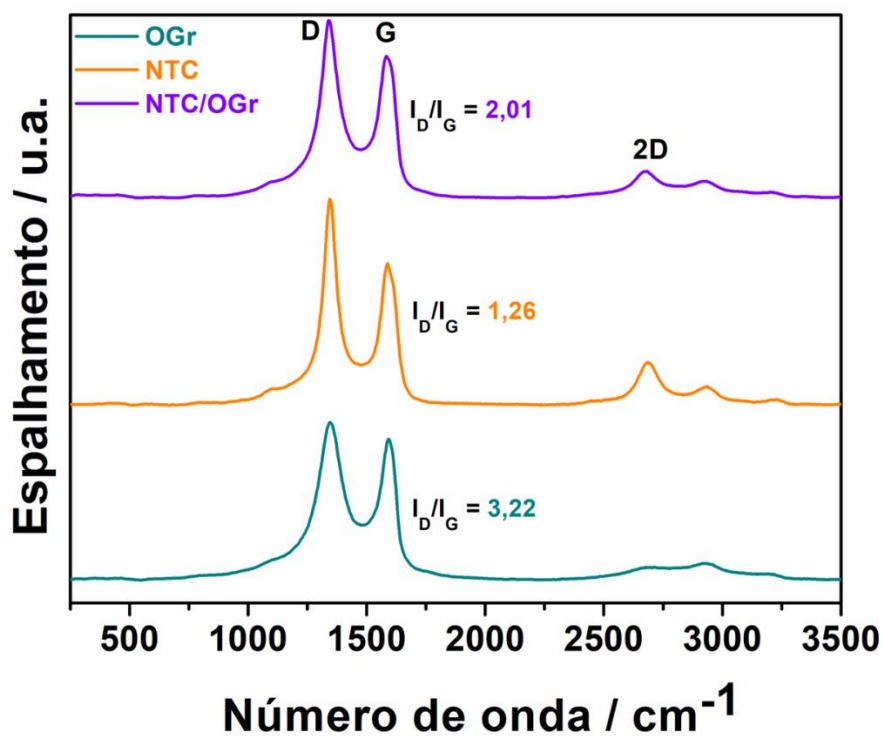


Na Figura 8, observa-se o pico de alta intensidade de silício em todas os espectros, que é referente ao substrato utilizado nessa análise (1,74 keV). Nota-se a presença de picos de carbono (0,26 keV), oxigênio (0,52 keV), certificando a presença dos materiais de carbono tanto nos filmes de controle OGr, NTC quanto no nanocompósito OGr/NTC. O pico de oxigênio presente em todos os espectros EDS pode ser atribuído a grupos funcionais remanescente do processo de redução do OG e/ou resquícios de reagentes no processo de lavagem dos substratos.

4.1.3) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite a interpretação e identificação estrutural altamente sensível de espécies químicas com base em seus modos vibracionais característicos. O Raman é uma técnica especializada em medir o deslocamento de frequência da luz dispersa da amostra quando o fóton da luz incidente atinge uma espécie e produz um fóton disperso. Esse fóton disperso obterá energia da ligação da molécula quando estiver inicialmente no estado vibracional excitado. O deslocamento no comprimento de onda da luz dispersa depende da composição química das moléculas responsáveis pela dispersão e a intensidade é proporcional à magnitude da mudança na polarização molecular.⁴⁸

Figura 9: Espectros Raman dos materiais obtidos.



A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para analisar ligações sp^2 em materiais de carbono, que apresentam 3 bandas principais características aos materiais carbonáceos: D, G e 2D. Elas são fornecem informações únicas sobre os vários tipos de nanoestruturas de carbono.

Na Figura 9 é possível observar as bandas D, G e 2D presente em todos os materiais, sendo a banda D $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ resultado da presença de desordem ou defeitos em sistemas de carbono. A banda G $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ é relacionada com o estiramento da ligação dos carbonos sp^2 e a banda 2D $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, que também é associada a presença de defeitos típicos gerada por um espalhamento Raman de segunda ordem associada a um sobretom da banda D, sendo relacionada a organização no plano bidimensional do grafeno. (Figura 9 e 10). Para um melhor entendimento sobre o grau de desordem da estrutura gráfitica, foram obtidos os valores de I_D/I_G , onde quanto maior sua magnitude, maior a quantidade de defeitos, como representado na Tabela 3.

Tabela 3: Materiais estudados e suas razões I_D/I_G .

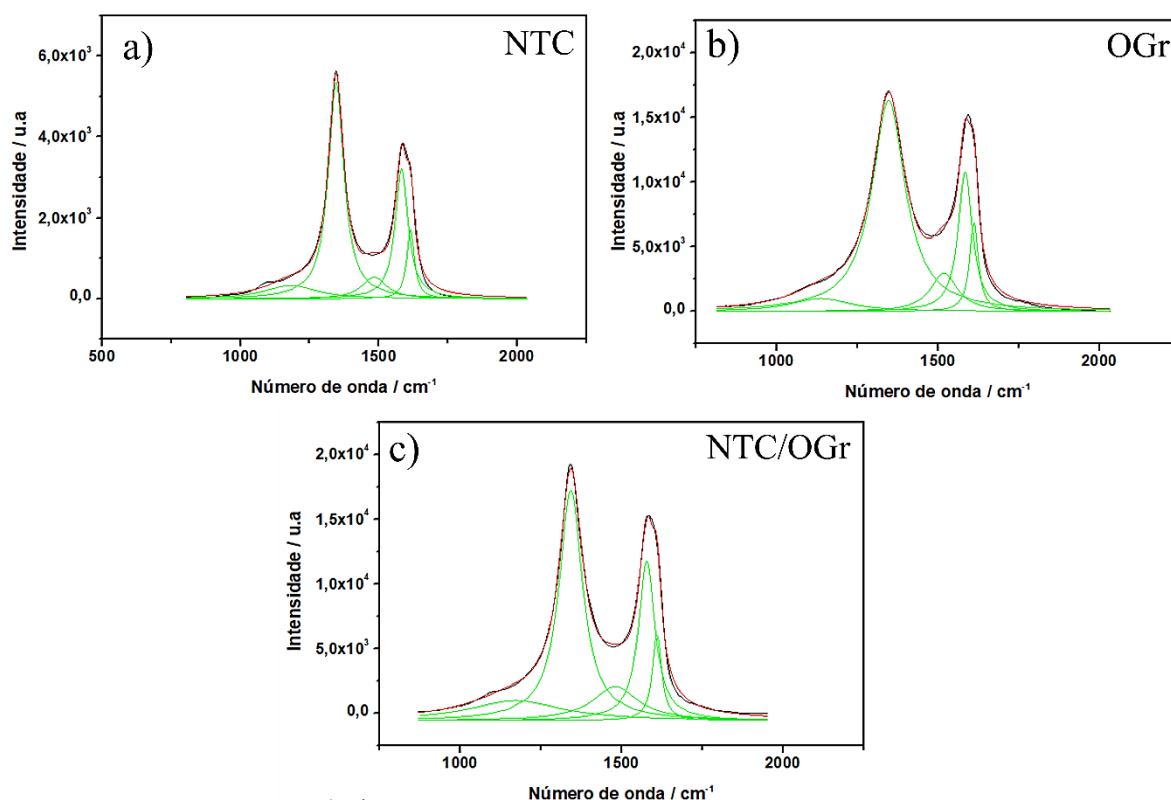
| Materiais | Razão I_D/I_G |
|-----------|--------------------|
| NTC | 1,65 |
| OGr | 3,22 |
| NTC/OGr | 2,01 |

A fim de compreender as propriedades estruturais dos nanomateriais de carbono presentes nos filmes foram realizadas as deconvoluções das bandas D e G, mostradas na Figura 10. Foram utilizadas 2 bandas além das principais, sendo a banda em $\sim 1118\text{ cm}^{-1}$ que é associada ligações C - C e vibrações C = C das estruturas de polieno e a banda em $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$ que é relacionada a ligações C - C e vibrações C = C e carbonos amorfos.⁴⁹

Na Figura 10 – (a) relacionada aos NTCs, nota-se que a banda associada a presença de defeitos nos materiais gráfiticos (D) não se apresenta muito intensa, justamente por não passar por um processo de funcionalização e não possuir defeitos consideráveis em sua estrutura. Na Figura 10 – (b) - OGr, observa-se uma presença maior da banda que está associada com o carbono amorfo, na região 1489 cm^{-1} e principalmente com os materiais gráfiticos, banda D pelo fato de conter alguns grupos oxigenados e danos estruturais provenientes da preparação

do óxido de grafeno reduzido. Já na Figura 10 – (c) – NTC/OGr, percebe-se que a banda D apresenta uma intensidade muito semelhante ao comportamento do OGr, mostrando sua contribuição no compósito.

Figura 10: Deconvoluções das bandas presentes nos materiais NTC (a), OGr (b) e NTC/OGr (c).

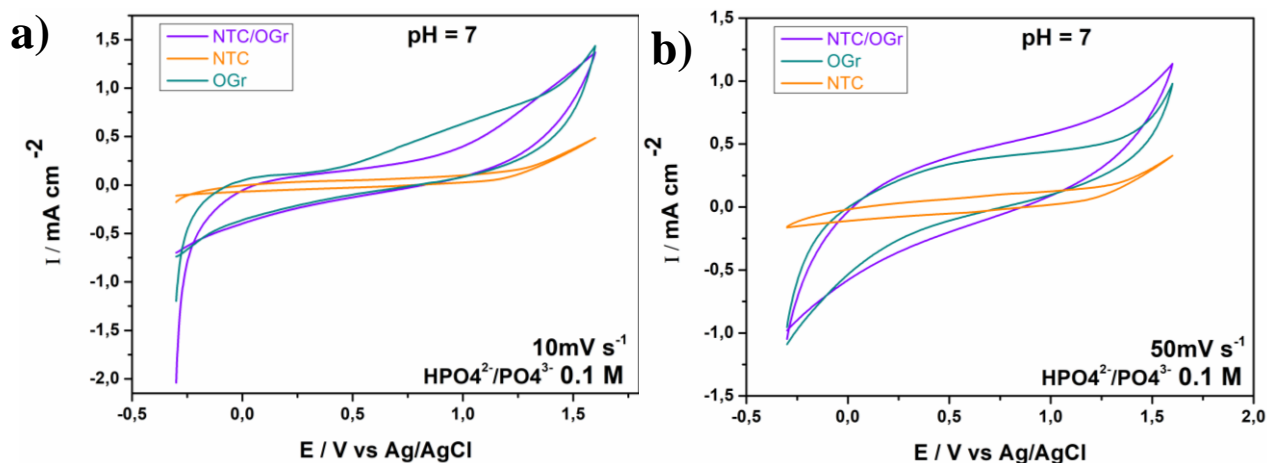


4.2) Medidas eletroquímicas

4.2.1) Voltametria Cíclica

A reação de evolução de oxigênio nos eletrodos modificados foi investigada por meio da técnica de voltametria cíclica, onde um potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é variado entre o valor inicial até um limite superior ou inferior, resultando no voltamograma cíclico (Figura 11), que se trata da resposta de corrente é plotada em função do potencial aplicado. Um voltamograma cíclico, pode oferecer informações sobre potencial redox, correntes de oxidação, cinética e processos de catálise⁵⁰. Nessa medida, os eletrodos modificados foram submetidos a uma célula eletroquímica com a capacidade de 10 mL, contendo 3 eletrodos (referência, trabalho e auxiliar) numa janela de potencial de - 0,3 V a + 1,6 V no eletrólito tampão fosfato 0,1 M em pH = 7 a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e 50 mV s⁻¹.

Figura 11: Voltamograma Cíclico dos materiais NTC, OGr e NTC/OGr em pH = 7 em 10 mV s^{-1} (a) e 50 mV s^{-1} (b).

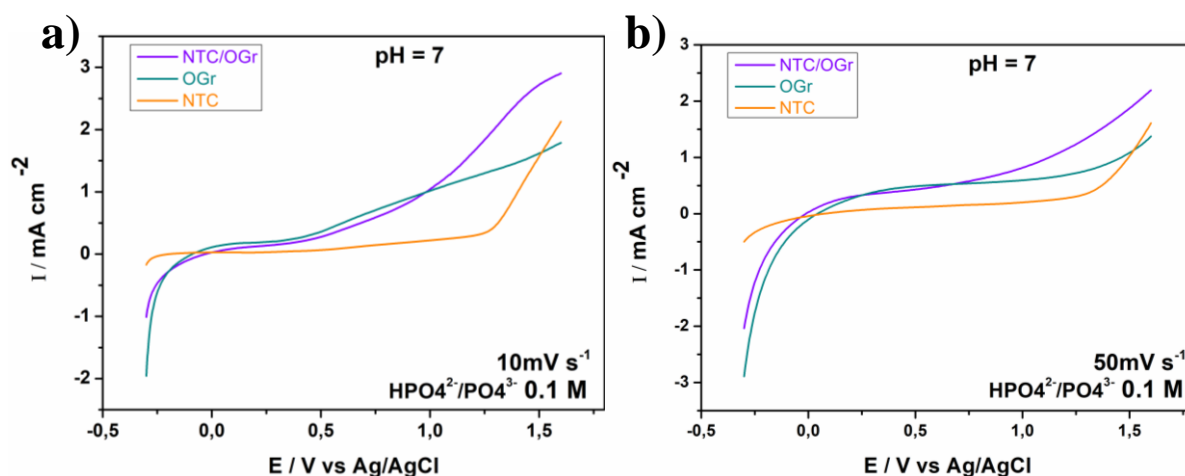


Os filmes nanocompósitos apresentaram uma boa atividade catalítica frente a reação de evolução de oxigênio com altos valores de densidade de corrente em ambas as velocidades de varreduras. Os filmes de OGr, mostraram ótimos valores de *onset potential* ($0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a pH = 7) mostrados na Tabela 3, menor do que o requerimento termodinâmico para a oxidação da água ($0,62 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ a pH = 7).⁵¹ Os NTCs, apesar de baixos valores de densidade corrente e não apresentarem valores inferiores ao da água em relação ao *onset potential* mostraram-se relevantes na atividade catalítica por contribuírem, exponencialmente, na forma de nanocompósitos. Estudos com o ITO também foi incluído para a comparação da eletrocatalise, como mostra a Figura 11 – (b). As escolhas das velocidades empregadas foram feitas para analisar o comportamento dos filmes frente a diferentes tempos na mesma faixa de potencial.

4.2.2) Voltametria Linear

A voltametria de varredura linear é um método voltamétrico que é semelhante aos princípios da voltametria cíclica, a diferença se dá pelo fato de que na voltametria linear a corrente de um eletrodo de trabalho é medida enquanto o potencial aplicado é varrido linearmente.⁵² O mesmo sistema de eletrodos foi mantido, assim como potenciais aplicados ($-0,3 \text{ V}$ a $+1,6 \text{ V}$), a solução eletrolítica, as velocidades empregadas e o valor de pH.

Figura 12: Voltamogramas Linear dos materiais NTC, OGr e NTC/OGr em pH = 7 em 10 mV s⁻¹ (a) e 50 mV s⁻¹ (b).



As voltametrias lineares foram realizadas com o intuito de estudar a REO e o desempenho catalítico devido a corrente de oxidação dar informações sobre o processo de evolução de oxigênio.

Os nanocompósitos como mostrado na Figura 12, apresentam maiores valores de densidade de correntes para ambas as velocidades empregadas, mostrando comportamentos semelhantes aos dos voltamogramas cíclicos. Os materiais separados mostram resultados interessantes de densidade de corrente e as diferenças frente as voltametrias cíclicas podem ser atribuídas ao processo de síntese (dispersão dos materiais, agitação, secagem) quantidade de filme presente que pode variar em função da área selecionada para efetuar as medidas e condições do sistema como a qualidade dos eletrodos, solução e temperatura.

A partir inclinação da porção linear dos gráficos de voltametria linear é possível fazer a análise da Tafel, que normalmente é empregada para entender o mecanismo da reação cinética e para comparar a atividade catalítica de diferentes materiais. A inclinação de Tafel também ajuda a discutir a velocidade da reação, examinando a sensibilidade da resposta atual à determinada tensão por uma aproximação da equação de Butler – Volmer, mostrado Equação 3.

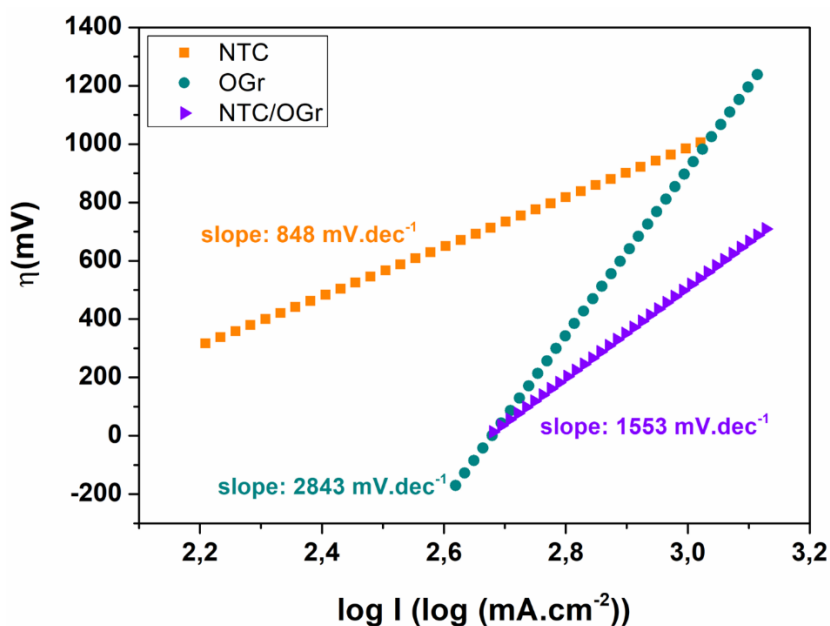
$$\eta = b \cdot \log(j/j_0)$$

Equação 3

onde η denota o sobrepotencial, b representa a inclinação da Tafel, j é a densidade da corrente e j_0 é a densidade da corrente de troca. O valor de densidade de corrente escolhido para as

análises foi de $900 \mu\text{A}$ a partir do *onset potential* determinado para cada material, como representado na Tabela 3. Um bom catalisador apresenta baixos coeficientes de inclinação na análise de Tafel e uma grande densidade de corrente.¹¹

Figura 13: Inclinações de Tafel para os diferentes materiais.



Como observado na Figura 13, o valor da inclinação do NTC é inferior ao dos demais materiais e o nanocompósito OGr/NTC, assim como nas voltametrias comporta-se como resultado das propriedades dos materiais quando separados. A leitura das inclinações é feita pelo quanto de potencial o material gasta para realizar a catálise em um intervalo de corrente pré-estabelecido ($900 \mu\text{A}$). Dessa maneira, a ordem de melhores desempenhos e uma cinética mais rápida para a evolução das moléculas de oxigênio, baseados em menores valores de inclinação serão NTC, NTC/OGr e OGr. As altas taxas de catálises dos nanotubos de carbono podem ser atribuídas pela alta condutividade e pelo movimento balístico de elétrons que facilita a transferência de carga no eletrodo.

A Tabela 5 mostra os dados dos sobrepotenciais e valores de Tafel *slopes* para os materiais estudados a fim de comparar a atividade e desempenho catalítico com os reportados pela literatura, como foi observado na Tabela 1.

Tabela 4: Comparação da atividade eletrocatalítica dos materiais estudados.

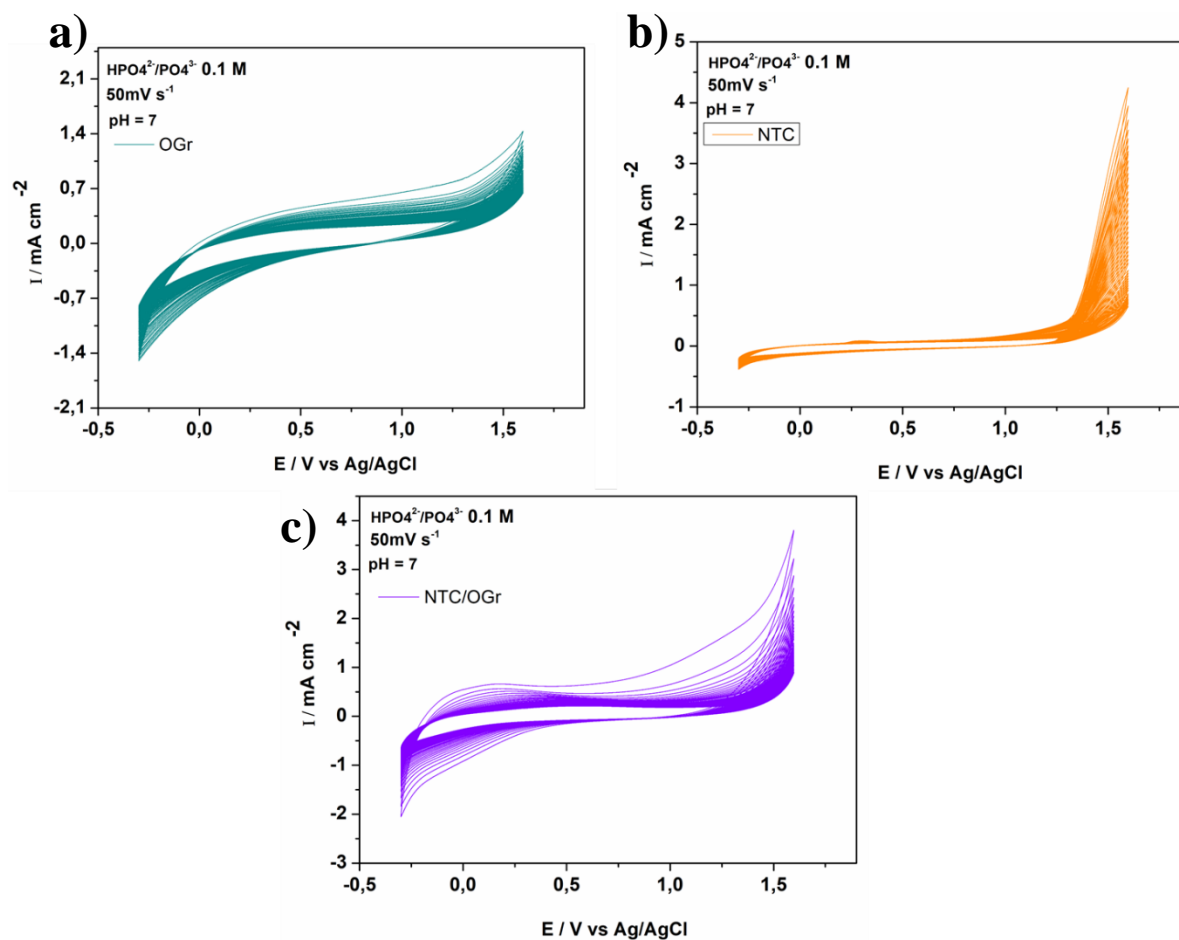
| Catalisador | Sobrepotencial | | Ref |
|--------------|-----------------------------------|--|----------------------|
| | em 10 mA cm ⁻² (mV) | Tafel <i>slope</i> (mV dec ⁻¹) | |
| NTC | 695 ^a | 848 | Presente trabalho |
| OGr | 1.406 ^a | 2843 | Presente trabalho |
| NTC/OGr | 686 ^a | 1553 | Presente trabalho |
| D/G-CTs-1000 | 393 | 66 | 44 |
| BNF-LCF | 145 | 63.6 | 45 |

^a valores de sobrepotenciais observados para uma corrente de 900 $\mu\text{A cm}^{-2}$

4.2.3) Estabilidade Eletroquímica

A estabilidade dos materiais foi feita por voltametria cíclica, realizadas nas mesmas condições, mas aplicando uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} durante 50 ciclos, como mostrado na Figura 14.

Figura 14: Testes de estabilidade eletroquímica para os filmes de OGr (a), NTC (b) e OGr/NTC (c) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,0$.

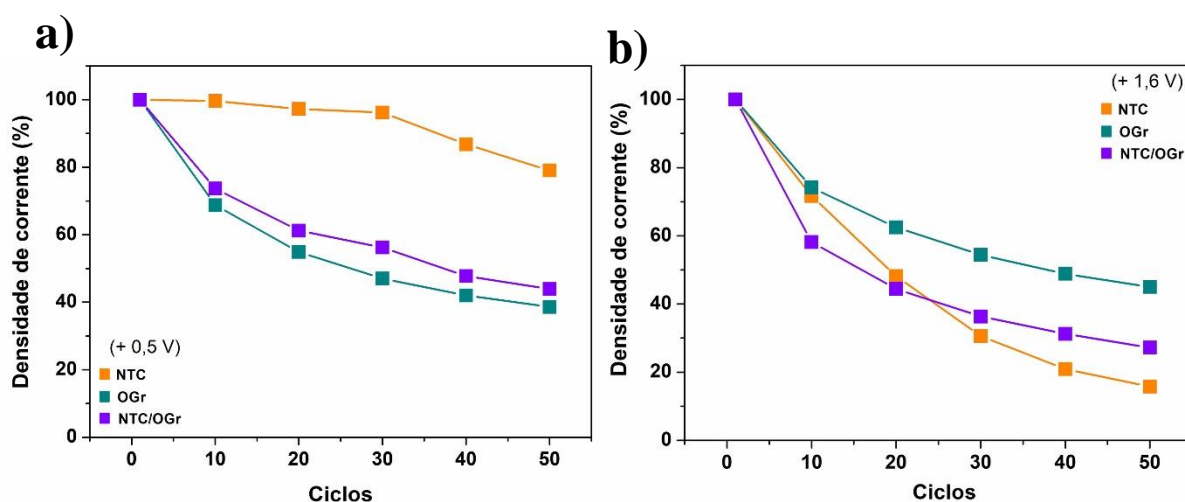


A avaliação da estabilidade foi realizada medindo a intensidade de corrente no potencial $+ 0,5 \text{ V}$ Figura 15 – (a) e pico de oxidação em $+ 1,6 \text{ V}$ Figura 15 – (b), a fim de estudar a estabilidade dos filmes de carbono e quanto de produto o material oxida a água ao longo do tempo, respectivamente.

Na estabilidade dos eletrodos modificados com os filmes finos ao longo de 50 ciclos em potencial $+ 0,5 \text{ V}$, o NTC apresenta uma estabilidade maior quando comparado ao OGr e o NTC/OGr. No potencial $+ 1,6 \text{ V}$ é observado como o filme se comporta com relação ao pico referente a REO, onde apresenta uma boa estabilidade para os materiais que apresentam OGr em sua composição e uma queda acentuada na presença de NTC.

Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento de área superficial e condutividade dos materiais quando estão em forma de compósito. Dessa forma, nota-se que de maneira geral, os nanocompósitos atuam como o um “equilíbrio” entre os dois filmes separados, reforçando a teoria de que eles geram uma melhora na performance dos materiais.

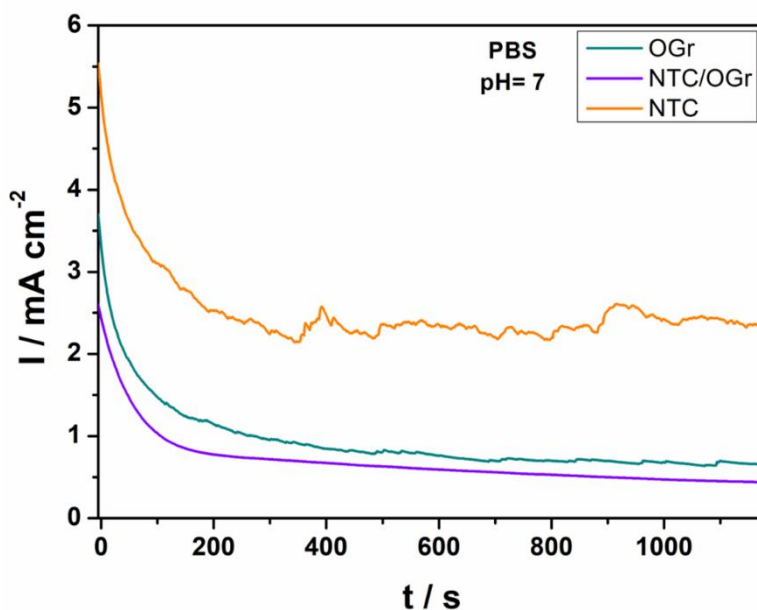
Figura 15: Estudo da porcentagem de densidade de corrente em diferentes potenciais +0,5 V (a) e +1,6 V (b).



4.2.4) Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica em que o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é fixado e a corrente é monitorada em função do tempo durante o processo reacional. Essa técnica ajuda a indícios de estabilidade do filme durante processos contínuos prolongados e fornecer informações sobre a quantidade de produto gerado. As medidas foram realizadas em solução tampão fosfato (0,1M) a pH = 7, um potencial aplicado de + 1,65 V durante 20 minutos. Os testes cronoamperométricos são mostrados na Figura 16.

Figura 16: Testes cronoamperométricos para os filmes NTC, OGr e NTC/OGr durante 20 min a um potencial aplicado de 1,65 V (vs. Ag/AgCl).



Analisando os resultados da cronoamperometria das amostras a corrente diminuiu nos estágios iniciais e tornou-se relativamente estável ao longo da medida. Como mostra a Tabela 4, os NTCs apresentaram ótimos valores de densidade de corrente e maior estabilidade frente ao OGr e o NTC/OGr.

Tabela 5: Valores de correntes residuais para os materiais estudados.

| Materiais | % (Variação de corrente) |
|-----------|--------------------------|
| NTC | 43,6 |
| OGr | 19,1 |
| NTC/OGr | 17,2 |

Para melhor compreensão e a fim de elucidar a formação de gases de interesse pela reação evolução de oxigênio, testes de quantificação devem ser realizados em conjunto com os testes cronoamperométricos.

5 CONCLUSÃO

A síntese de preparação dos materiais filmes nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido pelo método interfacial foi realizada com sucesso. A formação dos filmes nanocompósitos também pôde ser evidenciada pelas caracterizações de espectroscopia Raman, onde foi observado nos espectros tanto a presença de bandas características dos materiais carbonáceos e pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, que comprovaram a interação entre os materiais a base de carbono.

O comportamento voltamétrico dos filmes foi estudado por voltametria cíclica e linear em diferentes velocidades, e os NTCs e NTC/OGr materiais obtiveram melhores resultados frente a reação de evolução de oxigênio, no geral. Com relação velocidade da reação, os NTCs apresentaram valores superiores comparados ao dos demais materiais.

A estabilidade dos materiais foi investigada por voltametria cíclica variando o número de cíclos e por testes cronoamperométricos, podendo observar os comportamentos dos filmes e da reação de oxidação da água ao longo do tempo⁵³.

Dessa forma, a utilização dos nanocompósitos mostra-se eficiente e promissora frente aos materiais separadamente, mesmo não apresentando os valores semelhantes para algumas técnicas devido às proporções dos materiais. Mas em aspectos gerais, nota-se que é interessante a preparação do NTC/OGr para a aplicação em dispositivos de geração de energia, uma vez que é observado um efeito positivo das propriedades dos materiais em forma de nanocompósito.

54,55

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. **Solar Fuels via Artificial Photosynthesis**. *Accounts of Chemical Research*, 42, n. 12, p. 1890–1898 , 2009. <http://doi.org/10.1021/ar900209b>
- [2] HAMMARSTRÖM, L.; HAMMES-SCHIFFER, S. **Artificial Photosynthesis and Solar Fuels**. *Accounts of Chemical Research*, 42, n. 12, p. 1859–1860 , 2009. <http://doi.org/10.1021/ar900267k>
- [3] COX, N.; PANTAZIS, D. A.; NEESE, F.; LUBITZ, W. **Artificial photosynthesis: understanding water splitting in nature**. *Interface Focus*, 5, n. 3, p. 20150009 , 2015. <http://doi.org/10.1098/rsfs.2015.0009>
- [4] FAUNCE, T. A. *et al.* **Energy and environment policy case for a global project on artificial photosynthesis**. *Energy & Environmental Science*, 6, n. 3, p. 695 , 2013.

- <http://doi.org/10.1039/c3ee00063j>
- [5] KIM, D.; SAKIMOTO, K. K.; HONG, D.; YANG, P. **Artificial Photosynthesis for Sustainable Fuel and Chemical Production**. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, n. 11, p. 3259–3266 , 2015. <http://doi.org/10.1002/anie.201409116>
- [6] YANG, X. *et al.* **Highly acid-durable carbon coated Co₃O₄ nanoarrays as efficient oxygen evolution electrocatalysts**. *Nano Energy*, 25, p. 42–50 , 2016. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.035>
- [7] MA, C.; XU, N.; QIAO, J.; JIAN, S.; ZHANG, J. **Facile synthesis of NiCo₂O₄ nanosphere-carbon nanotubes hybrid as an efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn–air batteries**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, n. 21, p. 9211–9218 , 2016. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.022>
- [8] NARAYAN, S. R.; MANOHAR, A. K.; MUKERJEE, S. **Bi-functional oxygen electrodes challenges and prospects**. *Electrochemical Society Interface*, 24, n. 2, p. 65–69 , 2015. <http://doi.org/10.1149/2.F06152if>
- [9] JAHAN, M.; LIU, Z.; LOH, K. P. **A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional Catalyst for HER, OER, and ORR**. *Advanced Functional Materials*, 23, n. 43, p. 5363–5372 , 2013. <http://doi.org/10.1002/ADFM.201300510>
- [10] KIBSGAARD, J.; JARAMILLO, T. F. **Molybdenum Phosphosulfide: An Active, Acid-Stable, Earth-Abundant Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction**. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, n. 52, p. 14433–14437 , 2014. <http://doi.org/10.1002/ANIE.201408222>
- [11] TAHIR, M. *et al.* **Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review**. *Nano Energy*, 37, p. 136–157 , 2017. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>
- [12] SIWAL, S. S.; YANG, W.; ZHANG, Q. **Recent progress of precious-metal-free electrocatalysts for efficient water oxidation in acidic media**. *Journal of Energy Chemistry*, 51, p. 113–133 , 2020. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.079>
- [13] ZHAO, Y. *et al.* **Graphene-Co₃O₄ nanocomposite as electrocatalyst with high performance for oxygen evolution reaction**. *Scientific Reports*, 5, n. 1, p. 7629 , 2015. <http://doi.org/10.1038/srep07629>
- [14] AMANO, F. *In: Photoelectrochemical Oxygen Evolution*. *Solar-to-Chemical Conversion*, p. 163–187 , 2021. [doi:https://doi.org/10.1002/9783527825073.ch7](https://doi.org/10.1002/9783527825073.ch7)

- <http://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527825073.ch7>
- [15] XU, Y.; KRAFT, M.; XU, R. **Metal-free carbonaceous electrocatalysts and photocatalysts for water splitting**. *Chemical Society Reviews*, 45, n. 11, p. 3039–3052 , 2016. <http://doi.org/10.1039/c5cs00729a>
- [16] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. *Nature Materials*, 6, p. 183 , 2007.
- [17] MAYOROV, A. S. *et al.* **Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature**. *Nano Letters*, 11, n. 6, p. 2396–2399 , 2011. <http://doi.org/10.1021/nl200758b>
- [18] MOROZOV, S. V *et al.* **Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer**. *Physical Review Letters*, 100, n. 1, p. 16602 , 2008. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>
- [19] LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene**. *Science*, 321, n. 5887, p. 385–388 , 2008. <http://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [20] LIU, F.; MING, P.; LI, J. **Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension**. *Physical Review B*, 76, n. 6, p. 64120 , 2007. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064120>
- [21] LEWANDOWSKI, A.; GALINSKI, M. **Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors**. *Journal of Power Sources*, 173, n. 2, p. 822–828 , 2007. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.062>
- [22] BALANDIN, A. A. **Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials**. *Nature Materials*, 10, n. 8, p. 569–581 , 2011. <http://doi.org/10.1038/nmat3064>
- [23] NOVOSELOV, K. S. *et al.* **A roadmap for graphene**. *Nature*, 490, n. 7419, p. 192–200 , 2012. <http://doi.org/10.1038/nature11458>
- [24] RAVAL, S. **Ultrafast Pump-Probe spectroscopy of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (RGO)**. , 2018. doi:10.13140/RG.2.2.13862.57923 <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.13862.57923>
- [25] TARCAN, R. *et al.* **Reduced graphene oxide today**. *Journal of Materials Chemistry C*, 8, n. 4, p. 1198–1224 , 2020. <http://doi.org/10.1039/c9tc04916a>
- [26] ILIUT, M.; LEORDEAN, C.; CANPEAN, V.; TEODORESCU, C.-M.; ASTILEAN, S. **A new green, ascorbic acid-assisted method for versatile synthesis of Au–graphene hybrids as efficient surface-enhanced Raman scattering platforms**. *Journal of*

- Materials Chemistry C, 1, n. 26, p. 4094–4104 , 2013. <http://doi.org/10.1039/C3TC30177J>
- [27] LIU, X.; KIM, H.; GUO, L. J. **Optimization of thermally reduced graphene oxide for an efficient hole transport layer in polymer solar cells.** Organic Electronics, 14, n. 2, p. 591–598 , 2013. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.11.020>
- [28] RAZAQ, A. *et al.* **Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications.** Materials, 15, n. 3, p. 1012 , 2022. <http://doi.org/10.3390/ma15031012>
- [29] FANG, X.; JIAO, L.; ZHANG, R.; JIANG, H.-L. **Porphyritic Metal–Organic Framework-Templated Fe–Ni–P/Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution.** ACS Applied Materials & Interfaces, 9, n. 28, p. 23852–23858 , 2017. <http://doi.org/10.1021/acsami.7b07142>
- [30] HE, T. *et al.* **In Situ Fabrication of Defective CoNx Single Clusters on Reduced Graphene Oxide Sheets with Excellent Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction.** ACS Applied Materials & Interfaces, 9, n. 27, p. 22490–22501 , 2017. <http://doi.org/10.1021/acsami.7b04667>
- [31] NIYOGI, S. *et al.* **Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes.** Accounts of Chemical Research, 35, n. 12, p. 1105–1113 , 2002. <http://doi.org/10.1021/ar010155r>
- [32] KUKOVECZ, Á.; KOZMA, G.; KÓNYA, Z. **Multi-walled carbon nanotubes.** Springer Handbook of Nanomaterials, p. 147–188 , 2013. doi:10.1007/978-3-642-20595-8_5/COVER http://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8_5/COVER
- [33] ATES, M.; EKER, A. A.; EKER, B. **Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications.** Journal of Adhesion Science and Technology, 31, n. 18, p. 1977–1997 , 2017. <http://doi.org/10.1080/01694243.2017.1295625>
- [34] PRASEK, J. *et al.* **Methods for carbon nanotubes synthesis—review.** Journal of Materials Chemistry, 21, n. 40, p. 15872 , 2011. <http://doi.org/10.1039/c1jm12254a>
- [35] CHANDRA, B. *et al.* **Molecular-Scale Quantum Dots from Carbon Nanotube Heterojunctions.** Nano Letters, 9, n. 4, p. 1544–1548 , 2009. <http://doi.org/10.1021/nl803639h>
- [36] EBBESEN, T. W. *et al.* **Electrical conductivity of individual carbon nanotubes.** Nature 1996 382:6586, 382, n. 6586, p. 54–56 , 1996. <http://doi.org/10.1038/382054a0>
- [37] YU, M.-F. *et al.* **Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load.** Science, 287, n. 5453, p. 637–640 , 2000. <http://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>

- [38] KIM, P.; SHI, L.; MAJUMDAR, A.; MCEUEN, P. L. **Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes**. *Physical Review Letters*, 87, n. 21, p. 215502, 2001. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.215502>
- [39] SAEED IBRAHIM, K.; INFO, A. **Carbon nanotubes-properties and applications: a review**. *Carbon letters*, 14, n. 3, p. 131–144, 2013. <http://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.131>
- [40] OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E.; BADNJEVIĆ, A.; KAZLAGIĆ, A.; HAJLOVAC, M. **Nanocomposites: a brief review**. *Health and Technology*, 10, n. 1, p. 51–59, 2020. <http://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>
- [41] FAN, W.; MIAO, Y.-E.; HUANG, Y.; TJIU, W. W.; LIU, T. **Flexible free-standing 3D porous N-doped graphene–carbon nanotube hybrid paper for high-performance supercapacitors**. *RSC Advances*, 5, n. 12, p. 9228–9236, 2015. <http://doi.org/10.1039/c4ra13675f>
- [42] CREUS, J. *et al.* **Ruthenium Nanoparticles for Catalytic Water Splitting**. *ChemSusChem*, 12, n. 12, p. 2493–2514, 2019. <http://doi.org/10.1002/cssc.201900393>
- [43] CHEN, Z.; DUAN, X.; WEI, W.; WANG, S.; NI, B. J. **Iridium-based nanomaterials for electrochemical water splitting**. *Nano Energy*, 78, n. July, p. 105270, 2020. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105270>
- [44] KONG, F. *et al.* **Unadulterated carbon as robust multifunctional electrocatalyst for overall water splitting and oxygen transformation**. *Nano Research*, 13, n. 2, p. 401–411, 2020. <http://doi.org/10.1007/s12274-020-2622-2>
- [45] WANG, Y. *et al.* **B, N, F tri-doped lignin-derived carbon nanofibers as an efficient metal-free bifunctional electrocatalyst for ORR and OER in rechargeable liquid/solid-state Zn-air batteries**. *Applied Surface Science*, 598, p. 153891, 2022. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153891>
- [46] AHARINEJAD, S. H.; LAMETSCHWANDTNER, A. **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy**. *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy*, p. 44–51, 1992. doi:10.1007/978-3-7091-9230-6_3 http://doi.org/10.1007/978-3-7091-9230-6_3
- [47] HODOROABA, V. D. **Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)**. *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, p. 397–417, 2020. doi:10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3 <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>
- [48] DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. **Raman spectroscopy: Recent advancements**,

- techniques and applications.** *Vibrational Spectroscopy*, 57, n. 2, p. 163–176 , 2011. <http://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2011.08.003>
- [49] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** *Nature Nanotechnology* 2013 8:4, 8, n. 4, p. 235–246 , 2013. <http://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [50] GUO, S.-X.; BOND, A. M.; ZHANG, J. **Fourier Transformed Large Amplitude Alternating Current Voltammetry: Principles and Applications.** *Review of Polarography*, 61, n. 1, p. 21–32 , 2015. <http://doi.org/10.5189/revpolarography.61.21>
- [51] DOGUTAN, D. K.; MCGUIRE, R. J.; NOCERA, D. G. **Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Porphyrin β -Octafluoro Corroles.** *Journal of the American Chemical Society*, 133, n. 24, p. 9178–9180 , 2011. <http://doi.org/10.1021/ja202138m>
- [52] NAHIR, T. M.; CLARK, R. A.; BOWDEN, E. F. **Linear-Sweep Voltammetry of Irreversible Electron Transfer in Surface-Confined Species Using the Marcus Theory.** *Analytical Chemistry*, 66, n. 15, p. 2595–2598 , 1994. <http://doi.org/10.1021/ac00087a027>
- [53] TADYSZAK, K.; WYCHOWANIEC, J.; LITOWCZENKO, J. **Biomedical Applications of Graphene-Based Structures.** *Nanomaterials*, 8, n. 11, p. 944 , 2018. <http://doi.org/10.3390/nano8110944>
- [54] **Home | Portal Hidrogênio Verde.** Available at: <https://www.h2verdebrasil.com.br/>. (Accessed: 23rd May 2023)
- [55] **EDP Brasil - Home.** Available at: <https://www.edp.com.br/>. (Accessed: 23rd May 2023)