AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: ABORDAGENS NO
DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES SUPORTADOS PARA OXIDAÇÃO DE
ETANOL**

Guilherme Luís Cordeiro

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Coorientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: ABORDAGENS NO
DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES SUPOSTADOS PARA OXIDAÇÃO DE
ETANOL**

Guilherme Luís Cordeiro

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Coorientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao órgão de fomento, CNPq, pela bolsa concedida.

Aos meus pais, Carlos e Ivani Cordeiro, pela liderança e formação, pelo apoio e carinho.

Ao meu irmão, Lucas Cordeiro, pelo companheirismo e incentivo.

À Dra. Dolores Lazar, pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Almir Neto, pela co-orientação e pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Valter Ussui, pela colaboração e pelas contribuições acadêmicas.

Ao Dr. Ricardo Piasentin, pela colaboração e pelas contribuições acadêmicas.

Ao Dr. Nelson de Lima, pela colaboração e pelas contribuições acadêmicas.

Aos Dr. Guilhermino Fachine e Dr. Pablo Muñoz, pela oportunidade de realização de análises por Espectroscopia Raman no MackGraphe – Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

Ao aluno de graduação Rodiney de Souza, pelo companheirismo e pela colaboração na elaboração experimental deste trabalho.

Aos colegas, em especial, Anelyse Arata, Conrado de Pereira, Elaine de Camargo, Jeferson Matsui e Sandra Cunha, pelo apoio, incentivos e estima.

Aos integrantes dos Laboratórios de Difração de Raios X, de Microscopia e Microanálise, de Análises Térmicas, de Vidros e Compósitos Cerâmicos, de Análises Química e Ambiental, e do Centro de Laser e Aplicações do IPEN, pelo apoio técnico.

RESUMO

CORDEIRO, Guilherme L. ***Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: Abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol.*** 2018. 121 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

A adoção de políticas de incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia tem sido consenso entre especialistas de gestão ambiental. Nesta perspectiva, sistemas de conversão como células a combustível de baixa temperatura de operação (60–120 °C) constituem alternativas propícias para fornecimento de energia com emissão reduzida de poluentes. Em adição, o etanol representa uma opção atrativa como combustível devido às vantagens relacionadas à característica renovável e à consolidação da indústria de bioetanol em países como Brasil e Estados Unidos. Contudo, a oxidação do etanol resulta em perdas de eficiência por causa da dificuldade de clivagem da ligação carbono-carbono. Tradicionalmente, platina tem sido usada como catalisador em decorrência das elevadas energia de adsorção e densidade de corrente de troca. Entretanto, a melhora na cinética de reação requer maior utilização catalítica. Neste contexto, um processo de síntese de óxido de grafeno reduzido foi desenvolvido para estabilizar e suportar a fase metálica, aperfeiçoando a área eletroquimicamente ativa. Uma metodologia convencional de síntese química e processamento de óxido de grafeno, a partir de grafite, foi aprimorada visando à fabricação de materiais com características desejáveis aos processos eletrocatalíticos. As estratégias foram baseadas em princípios combinados para introdução controlada de defeitos, redução no estado de aglomeração com auxílio de funcionalização direcionada com surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e manufatura de dispersões com aumentada estabilidade coloidal. A nova nanoestrutura forneceu elevada densidade de sítios ativos, que incorreu em valores de corrente mássica aumentados em torno de 2,5 e 5,4 vezes frente à platina suportada em negro de fumo e grafeno aglomerado, respectivamente.

Palavras-chave: células a combustível; eletro-oxidação do etanol; catalisadores de platina; óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido.

ABSTRACT

CORDEIRO, Guilherme L. ***Synthesis and processing of reduced graphene oxide: Approaches in the development of supported electrocatalysts for ethanol oxidation.*** 2018. 121 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

In the last decade, the adoption of policies aimed at developing new technologies for clean energy production has been a broad consensus among environment experts. From this perspective, low-temperature fuel cells (60–120 °C) would appear to be promising systems to provide continuous and low-carbon power supply. As an alternative fuel, ethanol would be an appealing option due to renewability and mass production scalability. Nevertheless, the sluggish kinetics of ethanol electro-oxidation represents a major roadblock for the development of direct ethanol fuel cells. Platinum has been the most commonly used catalyst because of the highest energy adsorption and exchange current density. Optimizing reaction kinetics by tuning catalyst utilization has been applied to achieve improved performance on platinum-based catalysts. In this context, reduced graphene oxide sheets were developed to stabilize and support platinum nanoparticles, as well as to enhance the electrochemically active surface area. A conventional wet chemical methodology for synthesizing and processing graphene oxide from graphite was improved for assembling bi and/or tridimensional nanostructures with relevant microstructural features to electrocatalysis. The approach for reducing mass-transport resistances was based on a three-step design strategy aimed at the controlled introduction of defects, *in situ* cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant functionalization/intercalation and a manufacturing perspective on graphene dispersions from a basic solution thermodynamics theory. The unique nanoarchitecture provided a high density of active sites, which incurred in a mass current value increased by about 2.5 and 5.4 times compared to platinum supported on state-of-the-art carbon black and restacked graphene, respectively.

Key words: fuel cells; ethanol electro-oxidation; platinum catalysts; graphene oxide; reduced graphene oxide.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Principais propriedades físicas e químicas do grafeno	26
Tabela 2 – Comparação dos diferentes métodos de síntese para obtenção de grafeno e variações.....	32
Tabela 3 – Teor de metais e propriedades estruturais dos eletrocatalisadores suportados em negro de fumo e rGO.....	65
Tabela 4 – Comparação dos valores de correntes de pico anódica (I_a) e catódica (I_c) dos eletrodos de Pt suportada em negro de fumo e em rGO (carga metálica de $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$)	70
Tabela 5 – Comparação dos valores de correntes de pico anódica (I_a) e catódica (I_c) dos eletrodos de Pt suportada em negro de fumo e em rGO sem e com funcionalização (carga metálica de $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). i= 0,4, ii= 4 e iii= 40 mmol de CTAB.	83
Tabela 6 – Teor de metais e propriedades estruturais dos eletrocatalisadores suportados em negro de fumo e rGO sem e com funcionalização direcionada por CTAB à 4 mmol.....	88

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Esquema simplificado do princípio operacional de uma DEFC com um eletrólito polimérico condutor de prótons (íons H ⁺).....	23
Figura 2 – (a) Representação das sub-redes A (●) e B (○), onde os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ conectam os átomos de uma sub-rede aos três primeiros vizinhos da outra sub-rede. $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vetores da base direta. (b) Rede recíproca com os vetores primitivos $\vec{a}_1^*$ e $\vec{a}_2^*$. A região cinza representa a primeira zona de Brillouin com centro no ponto Γ , e os pontos cristalográficos não equivalentes M, M', M'' (triângulos brancos), K (■) e K' (□).....	27
Figura 3 – Representação esquemática da dispersão eletrônica das bandas π (ligante) e π^* (antiligante) na zona de Brillouin do grafeno e, em associação, os efeitos de distorção trigonal em regiões distantes dos pontos K, K' (pontos Dirac) e a singularidade nos pontos M, M', M''. A ampliação em torno de um dos pontos Dirac evidencia o espectro cônico sem <i>gap</i>	28
Figura 4 – (a) Dispersão das bandas π e π^* em regiões próximas ao ponto K. 2Δ e E_D representam a banda <i>gap</i> e a energia de Dirac, respectivamente. Definiu-se E_D como o centro da banda. (b) Dispersões de banda experimentais após diferentes graus de exposição ao oxigênio. (c) Estimativa do tamanho da banda <i>gap</i> e do número de portadores de carga (elétrons) em função da exposição ao oxigênio e do grau de cobertura.....	29
Figura 5 – Representação esquemática dos diferentes modelos estruturais do óxido de grafeno.	30
Figura 6 – Imagens de MET das estruturas atômicas de uma única folha de (a) grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido. As cores verde, azul e vermelho representam regiões com hibridização sp^2 , vacâncias e regiões amorfas com hibridização sp^3 , respectivamente.	31
Figura 7 – Esquema do mecanismo de intercalação ácida e oxidação do grafite via adição de um segundo ácido (H ₃ PO ₄).....	39
Figura 8 – Esquema do mecanismo de redução química do óxido de grafeno com ácido ascórbico.	41

Figura 9 – Metodologia de esfoliação, processamento e redução do óxido de grafeno. As etapas de intercalação ácida e oxidação foram realizadas em condição agressiva de síntese, ou seja, com adição de excesso de agente oxidante (KMnO_4), e na presença de um agente protetor (H_3PO_4). Etapas combinadas de funcionalização <i>in situ</i> via adição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) e redução química com ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) foram implementadas.....	44
Figura 10 – Micrografias representativas das microestruturas do GO (A) e rGO (B) obtidas com auxílio de microscopia óptica (MO).....	51
Figura 11 – Micrografias representativas da microestrutura do GO obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
Figura 12 – Micrografias representativas das microestruturas do GO (A, B) e rGO (C, D) obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em (C), destaque para a região com buracos (vacâncias no plano basal).	53
Figura 13 – Curvas de distribuição de diâmetro (D) de folhas do GO (A) e rGO (B).	54
Figura 14 – Espectros IR de pós de GO (A) e rGO (B).	55
Figura 15 – Espectros Raman do grafite (A), GO (B) e rGO (C).	57
Figura 16 – Curvas de Tauc do GO e rGO obtidas após tratamento dos espectros de absorção segundo a equação (12).....	58
Figura 17 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite (A), e GO (B) e rGO (C).	59
Figura 18 – Curvas de termogravimetria (A) e respectivas curvas derivadas (B) das amostras de rGO impregnadas com diferentes teores mássicos de platina. .	61
Figura 19 – Micrografias representativas das microestruturas dos eletrocatalisadores: 33,9% em massa de Pt em rGO (A) e 20% de Pt em negro de fumo (C) obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Histogramas de distribuição de tamanhos de aglomerados das amostras com Pt em rGO (B) e em negro de fumo (D). Em (A), destaque para a região com aglomerados preferencialmente impregnados nas vizinhanças de bordas e buracos (vacâncias no plano basal).....	62

Figura 20 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt suportada em negro de fumo (i), 33,9% (ii), 56,8% (iii) e 72,9% de Pt em rGO (iv).63

Figura 21 – Curvas de W-H dos catalisadores de Pt em rGO: 33,9% (A), 56,8% (B) e 72,9% (C).64

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C e Pt/rGO em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon.66

Figura 23 – Valores de *ECSA* dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt em negro de fumo (i), 33,9% (ii), 56,8% (iii) e 72,9% de Pt em rGO (iv). Os valores foram calculados com base nas áreas dos picos de adsorção de hidrogênio nas curvas voltamétricas (Figura 22A) e na relação $Q_{\text{H}}/(Q_{\text{C}} \times m_{\text{Pt}})$, onde Q_{H} corresponde à carga de hidrogênio envolvida nos processos de adsorção (picos de hidrogênio na Figura 22A), Q_{C} corresponde à carga de $208 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ envolvida na adsorção de uma monocamada de átomos de hidrogênio em platina lisa e m_{Pt} à massa de Pt ($1,909 \mu\text{g}$) depositada na superfície do eletrodo de trabalho. Para o cálculo dos valores de *ECSA*, considerou-se a subtração dos valores de corrente capacitiva dos voltamogramas cíclicos na Figura 22A [164].67

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon.68

Figura 25 – Curvas de cronoamperometria (*I* vs. *t*) dos eletrodos de Pt/C e Pt/rGO imersos em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com N_2 . As curvas foram registradas a $0,60 \text{ V}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon.71

Figura 26 – Valores de corrente obtidos ao fim dos experimentos de cronoamperometria sobre 20% de Pt em negro de fumo (i), 33,9% (ii), 56,8% (iii) e 72,9% de Pt em rGO (iv). Os dados foram normalizados por unidade de massa (A) e *ECSA* (B) de catalisador.73

Figura 27 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite (A), rGO (B) e rGO funcionalizado com 0,4 (C), 4 (D) e 40 mmol (E) de CTAB.....75

Figura 28 – Curvas de Tauc do GO e rGO sem e com funcionalização (4 mmol CTAB) obtidas após tratamento dos espectros de absorção segundo a equação (12).....75

Figura 29 – Micrografias (MEV-FEG) representativas da microestrutura de Pt/rGO sem (A) e com (B) funcionalização direcionada por CTAB a 4 mmol. Teor nominal de Pt= 20% massa76

Figura 30 – Curvas de termogravimetria (A) e respectivas derivadas (B) das amostras baseadas em óxidos reduzidos de grafeno sem (rGO) e com funcionalização (f-rGO) direcionada pelo CTAB à concentração de 0,4 (i), 4 (ii) e 40 (iii) mmol.....77

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). Velocidade de varredura: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Condições ambientes. Correntes normalizadas por massa (A) e *EC*SA (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon. Amostras baseadas em f-rGO: i= 0,4, ii= 4 e iii= 40 mmol de CTAB.79

Figura 32 – Valores de *EC*SA dos eletrocatalisadores (a) 20Pt/C, (b) 33,9Pt/rGO, (c) 31,3Pt/f-rGO (i), (d) 38,5Pt/f-rGO (ii) e (e) 41,5Pt/f-rGO (iii). (i), (ii) e (iii) correspondem aos teores nominais de 0,4, 4 e 40 mmol de CTAB, respectivamente. Os valores foram calculados com base nas áreas dos picos de adsorção de hidrogênio nas curvas voltamétricas (Figura 30A) e na relação $Q_{\text{H}}/(Q_{\text{C}} \times m_{\text{Pt}})$, onde Q_{H} corresponde à carga de hidrogênio envolvida nos processos de adsorção (picos de hidrogênio na Figura 30A), Q_{C} corresponde à carga de $208 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ envolvida na adsorção de uma monocamada de átomos de hidrogênio em platina lisa e m_{Pt} à massa de Pt ($1,909 \mu\text{g}$) depositada na superfície do eletrodo de trabalho. Para o cálculo dos valores de *EC*SA, considerou-se a subtração dos valores de corrente capacitiva dos voltamogramas cíclicos na Figura 30A [164].80

Figura 33 – Voltamogramas dos eletrodos de Pt/C, Pt/rGO e Pt/f-rGO (i= 0,4, ii= 4 e iii= 40 mmol de CTAB) imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). Curvas registradas a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *EC*SA (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon.82

Figura 34 – Curvas I vs. t dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / C_2H_5OH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . Curvas registradas a $0,60 \text{ V}$ em condições ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e $ECSA$ (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon. $i=0,4$, $ii=4$ e $iii=40 \text{ mmol}$ de CTAB.84

Figura 35 – Valores de corrente obtidos ao fim dos experimentos de cronoamperometria sobre (a) $20Pt/C$, (b) $33,9Pt/rGO$, (c) $31,3Pt/f-rGO$ (i), (d) $38,5Pt/f-rGO$ (ii), e (e) $41,5Pt/f-rGO$ (iii). (i), (ii) e (iii) correspondem aos teores nominais de $0,4$, 4 e 40 mmol de CTAB, respectivamente. Os dados foram normalizados por unidade de massa (A) e $ECSA$ (B) de catalisador.85

Figura 36 – Curvas de termogravimetria (A) e respectivas curvas derivadas (B) das amostras de rGO e $f-rGO$ (ii) impregnadas com diferentes teores mássicos de platina. $ii=4 \text{ mmol}$ de CTAB.87

Figura 37 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores: (a) $33,9Pt/rGO$, (b) $56,8Pt/rGO$, (c) $38,5Pt/f-rGO$ (ii), e (d) $60,9Pt/f-rGO$ (ii).88

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (RHE). As curvas foram registradas a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e $ECSA$ (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon. $i=4 \text{ mmol}$ CTAB.90

Figura 39 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / C_2H_5OH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (RHE). As curvas foram registradas a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e área de superfície eletroquimicamente ativa (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon.91

Figura 40 – Curvas I vs. t dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / C_2H_5OH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (RHE). As curvas foram registradas a $0,60 \text{ V}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e área de superfície eletroquimicamente ativa (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfon.92

Figura 41 – Valores de corrente obtidos ao fim dos experimentos de cronoamperometria sobre (a) 20Pt/C, (b) 33,9Pt/rGO, (c) 38,5Pt/f-rGO (ii), (d) 56,8Pt/rGO, (e) 60,9Pt/f-rGO (ii). Os dados foram normalizados por unidade de massa (A) e ECSA (B) de catalisador. ii= 4 mmol de CTAB.93

Figura 42 – Características elétricas de células a combustível com os catalisadores sintetizados, como materiais anódicos, Náfion 117, como membrana, e um catalisador comercial, como material catódico. Área: 5 cm². Carga: 1 mg_{Pt}·cm⁻². Etanol (2 mol·L⁻¹) foi alimentado no ânodo a 1 mL·min⁻¹ sob pressão de 1 bar e gás oxigênio humidificado foi introduzido no cátodo a 200 sccm sob pressão de 2 bar. Temperatura de operação: 100 °C.94

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
a	vetor de rede
a*	vetor primitivo
ARPES	espectroscopia de fotoemissão, do inglês <i>Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy</i>
cm	centímetro
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio, do inglês <i>Cetyltrimethylammonium Bromide</i>
CVD	deposição química a vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DEFC	célula a combustível a etanol direto, do inglês <i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>
DHA	ácido dehidroascórbico, do inglês <i>Dehydroascorbic Acid</i>
DLS	espalhamento dinâmico de luz, do inglês <i>Dynamic Light Scattering</i>
DMF	dimetilformamida
DMFC	célula a combustível a metanol direto, do inglês <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DRX	difração de raios-X
E^0	potencial padrão
E	potencial elétrico
ECSA	área de superfície eletroquimicamente ativa, do inglês <i>Electrochemically Active Surface Area</i>
EOR	reação de oxidação do etanol, do inglês <i>Ethanol Oxidation Reaction</i>
eq	equivalente
eV	elétron-volt
g	grama
GO	óxido de grafeno, do inglês <i>Graphene Oxide</i>
HSP	parâmetro de solubilidade de Hansen, do inglês <i>Hansen Solubility Parameter</i>
I	corrente elétrica
i	densidade de corrente
ICDD	banco internacional de dados cristalográficos, do inglês <i>International Center for Diffraction Data</i>

j	densidade de corrente
K	ponto Dirac
m	metro
M	ponto cristalográfico na zona de Brillouin
min	minuto
MEA	montagem membrana/eletrodo, do inglês <i>Membrane/Electrode Assembly</i>
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MO	microscopia óptica
NASA	Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço, do inglês <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
η	sobrepotencial
P	densidade de potência
PEMFC	célula a combustível de membrana de troca protônica, do inglês <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PEM-DAFC	célula a combustível de membrana de troca protônica alimentada diretamente por álcool, do inglês <i>Proton Exchange Membrane-Direct Alcohol Fuel Cell</i>
Pt	platina
R	resistência
rGO	óxido de grafeno reduzido, do inglês <i>Reduced Graphene Oxide</i>
RHE	eletrodo de referência de hidrogênio, do inglês <i>Reference Hydrogen Electrode</i>
s	segundo
SHE	eletrodo padrão de hidrogênio, do inglês <i>Standard Hydrogen Electrode</i>
t	tempo
UV-vis	ultravioleta-visível
V	volt
W-H	Williamson-Hall

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	2
RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	13
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Introdução à tecnologia de células a combustível a etanol	22
3.1.1. Princípios operacionais de células a combustível	22
3.2. Introdução ao grafeno oxidado como suporte de células a combustível	25
3.2.1. Grafeno, óxidos de grafeno e suas propriedades	26
3.2.2. Introdução aos métodos de síntese de grafeno	32
3.2.2.1. Princípios de esfoliação química por intercalação ácida e oxidação....	36
3.2.3 Redução química e processamento de óxidos de grafeno.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Esfoliação química, redução e processamento do óxido de grafeno ...	44
4.2. Síntese dos eletrocatalisadores de platina suportada	46
4.3. Caracterização das amostras.....	46
4.4. Preparação e caracterização da superfície dos eletrodos de platina suportada	48
4.5. Manufatura do <i>MEA</i> e testes em célula a combustível unitária	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Efeitos da metodologia de síntese e processamento nas características microestruturais, propriedades eletrônicas e físico-químicas do óxido e óxido reduzido de grafeno.....	51
5.2. Efeitos do teor de Pt nas características microestruturais, propriedades físico-químicas e eletroquímicas dos nanocatalisadores sintetizados .	60

5.3.	Efeitos da otimização da metodologia de síntese e processamento nas propriedades eletrônicas e estruturais do óxido reduzido de grafeno ..	74
5.4.	Efeitos da otimização da metodologia de síntese e processamento nas características microestruturais e eletroquímicas dos nanocatalisadores sintetizados ..	76
5.5.	Efeitos do teor de Pt nas propriedades físicas e eletroquímicas dos nanocatalisadores baseados em óxido reduzido de grafeno expandido ..	86
5.6.	Efeitos da variação da composição do ânodo no desempenho de células a combustível unitárias alimentadas por etanol ..	94
6.	CONCLUSÕES ..	96
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..	97
	ANEXO A ..	116
	ANEXO B ..	118
	ANEXO C ..	121

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo hidrogênio como vetor energético foi intensificado a partir dos anos 60 com o sucesso do Projeto Gemini conduzido pela NASA. Àquela época, a tecnologia de células a combustível de membrana de troca protônica (*PEMFCs* – *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) provou fornecer boa eficiência na geração de energia auxiliar para as aeronaves. Posteriormente, a possibilidade de uso do hidrogênio como combustível alternativo tornou-se ainda maior a partir da década de 70 com a crise do petróleo e a ameaça das consequências ambientais devido à queima de combustíveis fósseis e crescente demanda energética. Nos últimos anos, o amplo consenso em relação ao uso de fontes alternativas de baixo carbono tem motivado o desenvolvimento de sistemas alimentados por hidrogênio, com ênfase para as células a combustível, visto que estes dispositivos eletroquímicos convertem a energia química de um combustível e um oxidante, na presença de um catalisador, em eletricidade, calor e água. Apesar de o hidrogênio ser uma das opções mais adequadas como combustível pela elevada densidade energética ($33 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) e pelo potencial para emissões reduzidas de CO_2 , quando acoplado com *PEMFCs*, o uso deste vetor tem implicado em desafios de processamento, de armazenamento e de transporte. Comparativamente ao hidrogênio, álcoois são mais facilmente obtidos, armazenados e transportados. A oxidação direta de álcoois em células a combustível, por sua vez, ainda elimina a produção de hidrogênio já que este não está disponível como fonte primária de energia [1-3].

Álcoois como metanol e etanol têm sido estudados como combustíveis alternativos por possuírem consideráveis valores de densidade energética (6 e $8 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente) e pela facilidade de produção em larga escala. Enquanto o metanol é industrialmente obtido a partir do gás de síntese, o etanol tem sido produzido por meio da fermentação da cana-de-açúcar. Do ponto de vista reacional, o metanol representa uma escolha mais promissora pela menor complexidade da estrutura molecular, o que permitiria maior eficiência energética.

Contudo, o uso do metanol pode resultar em complicações maiores, devido à alta toxicidade e ao baixo ponto de ebulição, se aplicado em células a combustível de dispositivos portáteis (celulares e laptops). O etanol, por outro lado, possui menor toxicidade e maior ponto de ebulição. Ademais, o etanol é mais atrativo por ser derivado de matérias-primas renováveis [1,4].

O princípio operacional de células a combustível de membrana de troca protônica alimentadas diretamente por álcool (*PEM-DAFCs – Proton Exchange Membrane-Direct Alcohol Fuel Cells*) envolve, basicamente, a oxidação do combustível na camada eletrocatalítica do ânodo, subsequente transporte de prótons (íons H^+) por um eletrólito polimérico e consumo destes, juntamente com oxigênio, na camada eletrocatalítica do cátodo para formação de água. Elétrons, resultantes da oxidação do combustível, são transferidos por um circuito externo do ânodo para o cátodo, onde também são utilizados no processo de redução do oxigênio. Em relação aos obstáculos tecnológicos, deve-se destacar que a permeabilidade do combustível pelo eletrólito (*crossover*) representa um aspecto relevante na escolha do álcool a ser utilizado. Dentre os efeitos negativos do *crossover*, a migração do combustível do lado anódico para o catódico resulta em diminuição da eficiência global da célula. Comparativamente ao metanol, o etanol apresenta menor taxa de permeabilidade, característica que, aliada ao caráter ambiental, o torna bastante interessante para uso como combustível [1,4].

Outro aspecto de indispensável importância em células a combustível alimentadas diretamente por etanol (*DEFCs – Direct Ethanol Fuel Cells*) refere-se à oxidação incompleta do álcool na camada eletrocatalítica do ânodo devido à dificuldade de clivagem da ligação carbono-carbono, o que resulta em perdas de eficiência da célula [5]. A melhora na cinética de reação tem sido alcançada com o uso de platina (Pt) como fase catalisadora devido à capacidade de fornecer a melhor relação entre energia livre de adsorção e geração de corrente de troca [5,6]. A atuação deste metal pode ser aperfeiçoada com o uso de suportes que promovam boa dispersão da espécie catalisadora [7]. Recentemente, folhas de óxido de grafeno reduzido (*rGO – reduced graphene oxide*) têm sido destacadas como suportes emergentes em eletrocatalise devido às elevadas razão de aspecto [8] e, principalmente, cinética de transferência heterogênea de elétrons [9,10]. Tipicamente, o óxido de grafeno reduzido constitui-se por átomos de carbono em ligações sp^2 e sp^3 . Em relação às regiões com hibridização sp^2 , três

orbitais de valência ($2s$, $2p_x$ e $2p_y$) em cada átomo de carbono formam ligações σ com outros três átomos vizinhos, criando duas sub-redes triangulares de Bravais em duas dimensões. O quarto elétron de valência, por sua vez, ocupa um orbital atômico perpendicular ao plano da estrutura ($2p_z$) e origina uma ligação π altamente delocalizada, a qual possibilita elevada mobilidade eletrônica. À estas regiões, misturam-se defeitos associados a uma mudança na hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 . Em geral, estes defeitos têm sido relacionados à presença de grupos hidroxila, epóxido e carbonila no plano basal, além de grupos carboxila em regiões periféricas (bordas e vacâncias) [11]. A presença destes grupos funcionais é benéfica para promoção da interação com as nanopartículas metálicas e oxidação de subprodutos reacionais fortemente adsorvidos [12]. Apesar destas características, a manipulação química (dispersão, esfoliação, formação de compósitos) e o processamento em larga escala desta variação de grafeno representam uma das principais questões com utilidade prática no desenvolvimento de filmes para revestimento de eletrodos. Dificuldades na preparação de suspensões estáveis somadas aos desafios relativos a etapas de secagem surgem em decorrência de características físicas das folhas, tais como elevadas área interfacial e tensão de superfície, que induzem à formação de aglomerados irreversíveis por meio da forte interação interfolha por ligações de van der Waals [13,14]. Esta aglomeração leva à formação de estruturas com perdas significativas de porosidade aberta e, como efeito, limitações por transporte de massa têm comprometido a eficiência na conversão de energia [15-17].

Diversas iniciativas para o aprimoramento do mais usual processo de produção de óxido de grafeno reduzido têm contribuído para o desenvolvimento de características microestruturais que possam estender eficientemente a transferência de massa e de carga. A mitigação do comportamento de agregação tem sido alcançada, por exemplo, com a introdução de etapas de funcionalização ao processo convencional de síntese, o qual envolve oxidação e esfoliação do grafite associadas a etapas de redução química e/ou térmica [15-22]. Outra contribuição estratégica que incide, especificamente, sobre o processamento das folhas e tem proporcionado a fabricação de revestimentos mais eletroativos refere-se ao controle da estabilidade coloidal em tintas. Diferentes estudos experimentais têm demonstrado que a estabilidade de colóides bidimensionais é

mais susceptível às mudanças em forças de solvatação, o que tem explicado o comportamento de um grupo relativamente pequeno de solventes com capacidade de dispersar as folhas [23-25]. Esta abordagem tem se justificado em função da necessidade de desenvolvimento de métodos de processamento que degradem o mínimo o possível as propriedades de condução e modifiquem satisfatoriamente as características microestruturais para aplicação em eletrocatalise [26,27].

O desenvolvimento de eletrodos ativos e o estudo dos processos que ocorrem em um conversor eletroquímico de energia representam, portanto, as principais soluções para a questão de utilização prática das células a combustível a etanol. A presente tese de doutorado é uma contribuição ao desenho racional de folhas de óxido de grafeno reduzido, empregadas como suporte dos eletrocatalisadores de platina. Especificamente, métodos de processamento de materiais foram implementados para modificação de características das folhas visando a fabricação de estruturas bi e/ou tridimensionais com microestruturas desejáveis aos processos anódicos de relevância em tecnologia de células a combustível. As estratégias para aumento do transporte de massa foram baseadas em um conjunto combinado de princípios abordados na literatura, até o momento, de maneira independente, a saber: (i) introdução de defeitos no plano basal [27,28], (ii) controle no grau de agregação com auxílio de funcionalização direcionada [29-31] e (iii) manufatura de dispersões com aumentada estabilidade coloidal mediante seleção de solventes usando uma abordagem baseada em densidade de energia coesiva [24,25]. Nestes termos, o tema abordado no presente estudo se justifica em virtude da atualidade no campo científico e perspectivas tecnológicas.

2. OBJETIVO

Otimização de metodologias de síntese e processamento de folhas de óxido de grafeno reduzido com o intuito de suportar nanopartículas metálicas visando aplicação em eletrocatalise.

Especificamente, buscou-se a:

- i) esfoliação química do grafite em meio oxidante para obtenção do grafeno e introdução controlada de defeitos no plano basal;
- ii) intercalação de macromoléculas lineares para minimização das interações intercamadas e controle no grau de agregação;
- iii) seleção de solventes, com base em parâmetros de solubilidade de Hansen, para preparação de dispersões com aumentada estabilidade coloidal.
- iv) verificação de viabilidade de aplicação das folhas de óxido de grafeno reduzido sintetizadas para atuar como suporte de platina em reações de eletro-oxidação de etanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução à tecnologia de células a combustível a etanol direto

As células a combustível a etanol direto (*DEFC* – *Direct Ethanol Fuel Cells*) são tecnologias de conversão energética de baixo carbono e de elevada eficiência. A exploração e uso de etanol como combustível representa uma opção interessante devido à vantagem relacionada ao domínio dos processos de produção, armazenamento e distribuição deste álcool primário em países como Brasil e Estados Unidos. Além da possibilidade de obtenção de etanol com base em processos simples, como a fermentação, deve-se destacar a característica de energia renovável. Uma *DEFC* apresenta como principal finalidade a conversão completa de etanol em dióxido de carbono e, conseqüentemente, produção de 12 elétrons em uma única reação, o que supera as pioneiras células a combustível a metanol direto (*DMFCs* – *Direct Methanol Fuel Cells*) que produzem seis elétrons para cada oxidação completa de álcool a gás carbônico [4]. A seguir, uma revisão geral sobre *DEFCs* do tipo ácido é apresentada.

3.1.1. Princípios operacionais de células a combustível

No Brasil, o uso do etanol como combustível alternativo aos derivados do petróleo representa a opção mais ideal como fonte energética ao se considerar a experiência do país na produção de bioetanol. Comparativamente à queima de combustíveis fósseis, os benefícios ambientais da utilização deste álcool como fonte de hidrogênio em células a combustível incluem menores emissões de CO₂ equivalente. Além desta importante contribuição ambiental, a expansão no emprego de etanol poderá diminuir a necessidade de importação de óleo e derivados, e contribuirá para maior segurança energética do país [32].

A oxidação eletroquímica do etanol em *DEFCs*, na presença de meio ácido, resulta em misturas gasosas ricas em água e gás carbônico, a qual envolve uma reação global descrita pela equação 1,

onde E^0_{eq} corresponde ao potencial padrão no equilíbrio termodinâmico [6,32,33].

A reação de conversão completa de etanol em gás carbônico (equação 1) é caracterizada por dois estágios: um envolvendo a oxidação do etanol com água e outro associado à redução de oxigênio conforme as equações 2 e 3, respectivamente,

onde E^0_1 e E^0_2 são os potenciais de eletrodo versus o eletrodo padrão de hidrogênio (*SHE – Standard Hydrogen Electrode*) [33].

A etapa de oxidação (equação 2) caracteriza-se pela decomposição do etanol sobre a superfície catalítica, no ânodo, para geração de CO_2 , prótons (íons H^+) e elétrons. Os íons H^+ , conduzidos por um eletrólito polimérico, juntamente com os elétrons, transferidos por um circuito externo, são utilizados no processo de redução do oxigênio (equação 3) sobre uma superfície catalítica, no cátodo. Na Figura 1, é apresentado um esquema simplificado da configuração de eletrodos e eletrólito, comumente denominada de conjunto membrana/eletrodos (*MEA – Membrane/Electrodes Assembly*) [32].

Figura 1 – Esquema simplificado do princípio operacional de uma DEFC com um eletrólito polimérico condutor de prótons (íons H^+).

Fonte: adaptada de AKHAIRI, M. A. F., 2016 [6].

No equilíbrio termodinâmico e sob condições padrão ($\Delta G^\circ = -1325 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta H^\circ = -1366 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), a eficiência energética teórica de uma *DEFC* corresponde a 97%. Entretanto, a eficiência de uma célula que opera com uma densidade de corrente j tende a diminuir como resultado de três fatores que englobam perdas de voltagem (sobrepotencial) associadas (i) à lenta cinética das reações eletroquímicas nos eletrodos, (ii) à queda ôhmica devido à resistência iônica no eletrólito, resistência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito e *crossover* de combustível/oxigênio e (iii) à limitação por transferência de massa. Portanto, a voltagem $E(j)$ de uma célula, mediante solicitação de carga, pode ser expressa em termos da equação 4,

$$E(j) = E^\circ_{\text{eq}} - (|\eta_a| + |\eta_c| + R \cdot |j|) \quad (4)$$

onde η_a e η_c representam o sobrepotencial para a reação anódica e catódica, respectivamente, R a resistência dos componentes e o produto $R \cdot |j|$ a perda de voltagem ou queda ôhmica $\Delta E_{\text{ôhmica}}$ [6,32-34].

A minimização de perdas de eficiência energética em uma célula a combustível depende do desenho dos componentes e das propriedades dos materiais. Em relação aos eletrodos, a platina representa o catalisador mais comum tanto em reações de oxidação quanto de redução devido à capacidade de fornecer a melhor relação entre entalpia de adsorção e geração de corrente de troca, o que torna seu uso indispensável em consequência das baixas temperaturas de operação de *DEFCs* (60 – 120 °C) [6,32-35].

Em meio ácido, a reação de oxidação de etanol (*EOR* – *Ethanol Oxidation Reaction*) sobre a superfície de platina envolve duas vias globais e paralelas, conforme apresentadas nas equações 5 e 6,

onde a via C1 (equação 5) caracteriza-se pela conversão completa de etanol em dióxido de carbono com produção de 12 elétrons e a via C2 (equação 6)

representa a oxidação parcial de etanol a acetaldeído com produção de dois elétrons ou a ácido acético mediante geração de quatro elétrons [1,5].

A despeito de a *EOR* ocorrer via uma série de reações complexas, os principais produtos de reação ainda são acetaldeído, ácido acético, e CO_2 em pequenas quantidades [5]. Consequentemente, a fabricação de materiais anódicos com elevada capacidade para clivar as ligações carbono-carbono das moléculas de etanol e facilitar a oxidação completa a gás carbônico tem se tornado um desafio prático no desenvolvimento de *DEFCs*.

3.2. Introdução ao grafeno oxidado como suporte em células a combustível

Eletrocatalisadores de platina suportados em negro de fumo são tradicionalmente usados em reações eletroquímicas de oxidação de etanol. Em geral, partículas pequenas de platina são dispersas na superfície deste suporte condutor de adequada área de superfície específica (superior a $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Em termos de oxidação de etanol para geração de energia elétrica, a melhora em eficiência reacional e, por conseguinte, em desempenho da célula tem sido buscada com o desenvolvimento e uso de suportes alternativos de elevada área superficial. Esta iniciativa tem contribuído para promoção da eletrocatalise devido à vantagem relacionada ao aumento da utilização catalítica em decorrência de otimização da área eletroquimicamente ativa de platina [36-39]. Em consideração às elevadas área de superfície específica (valor teórico em torno de $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [40] e cinética de transferência heterogênea de elétrons [9,10], óxidos de grafeno e suas variações têm sido estudados como novos suportes catalíticos em células a combustível a etanol direto [18,22,41-43]. A seguir, uma revisão geral sobre propriedades, síntese e manipulação química (dispersão e funcionalização) destes materiais é apresentada.

3.2.1. Grafeno, óxidos de grafeno e suas propriedades

O carbono é o quarto elemento mais abundante no universo e o 15º na crosta terrestre. A combinação de átomos de carbono resulta em formas alotrópicas, tais como o carvão e o grafite natural, abundantemente encontradas na natureza. Em 2011, as reservas de carvão nos Estados Unidos equivaleram a 237.295 milhões de toneladas. Outras grandes reservas localizadas na Rússia, na China, na Austrália e na Índia equivaleram a 157.010, 114.500, 76.400 e 60.600

milhões de toneladas, respectivamente. Em relação ao grafite natural, estimou-se uma produção mundial, em 2015, de cerca de 1.190 milhares de toneladas métricas, das quais os maiores produtores foram a China, com 780, a Índia, com 170, o Brasil, com 80, a Turquia, com 32, a Coreia do Norte e o Canadá, com 30, e o México, com 22 milhares de toneladas métricas. A disponibilidade na natureza justifica a ampla utilização do carbono em diversos processos tecnológicos. Em aplicações eletroquímicas, por exemplo, eletrodos à base de carbono têm sido empregados em escala industrial na metalurgia (produção de silício, de fósforo elementar, de carvão de cálcio) ou em baterias. A possibilidade de aplicações variadas deve-se às propriedades físicas e químicas dos materiais carbonáceos, que incluem excelentes capacidades de transporte de corrente e de transferência heterogênea de elétrons, além de resistência mecânica [44-46].

Dentre as formas alotrópicas do carbono, o grafeno, representado por uma camada isolada do grafite, tem sido considerado uma das mais promissoras para aplicações tecnológicas devido às propriedades superlativas, como detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais propriedades físicas e químicas do grafeno

Propriedade	Valor	Comparação com outros materiais
Resistência à fratura	$42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$	Mais de 100 vezes superior ao aço [47]
Limite de elasticidade	~20% [48]	
Mobilidade de portador	$2\cdot 10^5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Mais de 100 vezes superior ao Si [49]
Condutividade térmica	$\sim 5\cdot 10^3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Mais de 10 vezes superior ao Cu [50]
Máxima densidade de corrente	$>108 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	~100 vezes superior ao Cu [51]
Coefficiente de absorção óptica	2,3%	~50 vezes superior ao GaAs [52]

Fonte: adaptada de IANNAZO, D. [53].

Estruturalmente, o grafeno pode ser visualizado como um empacotamento de átomos de carbono em duas sub-redes triangulares

superpostas ou como uma rede triangular com dois átomos por célula unitária, conforme apresentado na Figura 2(a). No espaço real, os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ geram qualquer uma das sub-redes e podem ser escritos como

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (7)$$

onde a representa a distância interatômica carbono-carbono equivalente a 0,142 nm [54-56].

No espaço recíproco, a célula unitária, definida em relação à rede triangular, é ilustrada na Figura 2(b). Nela, destacam-se os vetores primitivos $\mathbf{a}_1^*$ e $\mathbf{a}_2^*$ e a primeira zona de Brillouin. Os vetores primitivos são dados por

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (8)$$

onde a representa a distância interatômica carbono-carbono [54-56].

Figura 2 – (a) Representação das sub-redes A (●) e B (○), onde os vetores δ_i conectam os átomos de uma sub-rede aos três primeiros vizinhos da outra sub-rede. $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são vetores da base direta. (b) Rede recíproca com os vetores primitivos $\mathbf{a}_1^*$ e $\mathbf{a}_2^*$. A região cinza representa a primeira zona de Brillouin com centro no ponto Γ , e os pontos cristalográficos não equivalentes M, M', M'' (triângulos brancos), K (■) e K' (□).

Fonte: CASTRO NETO, A. H. [54], KATSNELSON, M. I. [55], MALARD, L. M. [56].

A excepcional resistência estrutural surge em consequência da superposição dos estados atômicos de valência $2s$ com os estados $2p_x$ e $2p_y$, a qual resulta na formação dos orbitais híbridos sp^2 e das fortes ligações σ no plano da estrutura. Por sua vez, os estados $2p_z$ não hibridizados originam orbitais π fora do plano que conferem elevadíssima mobilidade eletrônica. Para cada célula

unitária, a combinação de dois átomos de carbono resulta na formação de dois orbitais, π (ligante) e π^* (antiligante). A dispersão destes orbitais atômicos gera dois orbitais moleculares, π e π^* , referidos como bandas de valência e de condução, respectivamente. Estas bandas se tocam em seis pontos da zona de Brillouin (pontos Dirac), como ilustrado pelo esquema na Figura 3. Tal estrutura de banda incomum, com *gap* de energia nulo, resulta em perdas de corrente e dissipação de potência, limitando aplicações em dispositivos eletrônicos [54-57].

Figura 3 – Representação esquemática da dispersão eletrônica das bandas π (ligante) e π^* (antiligante) na zona de Brillouin do grafeno e, em associação, os efeitos de distorção trigonal em regiões distantes dos pontos K, K' (pontos Dirac) e a singularidade nos pontos M, M', M". A ampliação em torno de um dos pontos Dirac evidencia o espectro cônico sem *gap*.

Fonte: GÜTTINGER, J. [58].

A despeito da marcante propriedade de transporte de corrente, a ausência de um *gap* na estrutura eletrônica restringe as propriedades eletroquímicas e a reatividade química do grafeno [57,59]. Modificações na simetria da rede têm possibilitado a introdução de estados energéticos em torno dos pontos Dirac e, como resultado, as propriedades eletroquímicas e a reatividade química têm sido promovidas em função de uma maior limitação da mobilidade eletrônica. Diversas abordagens têm sido avaliadas para controle das propriedades eletrônicas e aumento da cinética de transferência heterogênea de elétrons. Dentre estas, a incorporação de defeitos tem ampliado as aplicações do grafeno. Especificamente, a dopagem e a funcionalização representam métodos simples e não destrutivos para manipulação da concentração de portadores de carga nas proximidades dos pontos Dirac. Nesta perspectiva, a inclusão de heteroátomos ou grupamentos funcionais tem sido efetiva em relação ao rompimento da simetria dos átomos de carbono na célula unitária [10,44,60,61].

Estudos recentes demonstraram melhorias efetivas em propriedades eletroquímicas, como a capacitância da dupla camada elétrica e a área de superfície eletroquimicamente disponível, após introdução de átomos de oxigênio, seja por oxidação direta de folhas independentes [62], seja por oxidação indireta a partir do grafite natural [63]. Em particular, as monocamadas correspondentes ao óxido de grafite, denominadas óxido de grafeno, têm recebido grande interesse, principalmente, devido à potencialidade para produção em escala [61]. Tais mudanças em propriedades e reatividade química devem-se, sobretudo, às modificações na rede pela introdução de novos estados energéticos. Com a observação por espectroscopia de fotoemissão *ARPES* (*Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy*) por Takahashi *et al.* [64], um aumento gradual do *gap* energético entre as bandas de valência (banda π) e de condução (banda π^*) foi verificado após exposição de uma folha independente de grafeno a um volume máximo de 2000 L de oxigênio (Figura 4), indicando que a oxidação pode ser uma técnica útil na criação e controle do *gap* de energia.

Figura 4 – (a) Dispersão das bandas π e π^* em regiões próximas ao ponto K. 2Δ e E_D representam a banda *gap* e a energia de Dirac, respectivamente. Definiu-se E_D como o centro da banda. (b) Dispersões de banda experimentais após diferentes graus de exposição ao oxigênio. (c) Estimativa do tamanho da banda *gap* e do número de portadores de carga em função da exposição ao oxigênio e do grau de cobertura.

Fonte: adaptada de TAKAHASHI, T. [64].

Em relação à estrutura, o óxido de grafeno assemelha-se ao grafeno pelo empacotamento dos átomos de carbono. Contudo, o processo de oxidação insere diferentes grupamentos funcionais ao plano basal e regiões periféricas (bordas e poros) como, por exemplo, grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$), carboxila (COOH), epóxido ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) e hidroxila ($\text{C}-\text{OH}$). A inclusão de átomos de oxigênio à rede (dopagem), por sua vez, tem sido mais limitada [64,65]. Diversos modelos estruturais, como mostrado na Figura 5, foram propostos na tentativa de se elucidar resultados experimentais observados ao longo dos últimos anos, tais como os modelos de Hofmann e Holst [66], Ruess [67], Scholz e Boehm [68], Nakajima *et al.* [69,70], Lerf *et al.* [71], Dékány *et al.* [72] e Gao *et al.* [73].

Figura 5 – Representação esquemática dos diferentes modelos estruturais do óxido de grafeno.

Fonte: HOFMANN, U. [66], RUESS, G. [67], SCHOLZ, W. [68], NAKAJIMA, T. [69,70], LERF, A. [71], DÉKÁNY, I. [72] e GAO, W. [73].

Como verificado pela Figura 5, a estrutura final do óxido de grafeno depende fortemente do método de síntese e do grau de oxidação. Embora a exata estrutura atômica ainda seja ambígua, em geral, considera-se que os grupos hidroxila e epóxido são predominantes no plano basal [61,74]. Com a observação por microscopia eletrônica por Erickson *et al.* [75], características específicas de folhas independentes de óxido de grafeno foram identificadas,

dentre as quais, vacâncias, regiões com hibridização sp^2 , e regiões amorfas com hibridização sp^3 (Figura 6). Apesar da interferência destes defeitos sobre propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas, a presença dos grupos funcionais e dos defeitos estruturais (vacâncias e Stone-Wales) aumenta a reatividade química dos óxidos de grafeno em comparação ao grafeno [76].

Figura 6 – Imagens de MET das estruturas atômicas de uma única folha de (a) grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido. As cores verde, azul e vermelho representam regiões com hibridização sp^2 , vacâncias e regiões amorfas com hibridização sp^3 , respectivamente.

Fonte: ERICKSON, K. [75].

A reatividade química tem sido promovida em função de uma maior limitação da mobilidade de cargas como resultado do rompimento da simetria dos átomos de carbono na célula unitária e da introdução de um *gap* de energia na estrutura de bandas. No entanto, esta limitação pode tornar o material um típico isolante elétrico com valores de resistência e energia de *gap* superiores a $10^{12} \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ [77] e 3 eV [78,79], respectivamente. Estas características, por sua vez, levam à diminuição dos caminhos de percolação entre regiões com hibridização sp^2 e representam barreiras ao transporte de carga. Etapas de redução são ainda necessárias para diminuição da resistência, que pode resultar em transporte de carga mais facilitado, recuperação parcial da simetria da rede e menores valores da *gap* de energia conforme controle da fração relativa de regiões com hibridização sp^2 e sp^3 [80-83]. As diferenças marcantes entre o grafeno e suas diversas variações oxidadas também se estendem às propriedades eletroquímicas. As elevadas cinética de transferência heterogênea de elétrons e capacitância eletroquímica somadas à inerente atividade redox têm sido atribuídas aos defeitos estruturais e grupos funcionais orgânicos

[9,10,44,61,74]. Estas características microestruturais, por sua vez, podem ser controladas com abordagens variadas de síntese e processamento.

3.2.2. Introdução aos métodos de síntese de grafeno

Estudos relativos às propriedades do grafeno têm sido realizados desde a década de 60, mas o interesse crescente nas folhas únicas foi motivado, principalmente, com o trabalho publicado por Novoselov *et al.* [84], no qual confirmou-se experimentalmente o comportamento anômalo do grafeno com respeito ao efeito Hall. A repercussão das propriedades eletrônicas excepcionais motivou o desenvolvimento de diferentes métodos de síntese (Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação dos diferentes métodos de síntese para obtenção de grafeno e variações

Método de síntese	Vantagens	Desvantagens
Abordagem <i>Top-down</i> Fonte: Grafite		
Esfoliação mecânica (em fase sólida)	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade • Custo 	<ul style="list-style-type: none"> • Produção em escala • Dimensão estrutural
Esfoliação mecânica (em fase líquida)	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade • Custo 	<ul style="list-style-type: none"> • Produção em escala • Dimensão estrutural
Esfoliação química (intercalação ácida e oxidação)	<ul style="list-style-type: none"> • Custo • Produção em escala 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa condutividade • Dimensão estrutural
Esfoliação química (intercalação metálica)	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiente esfoliação • Produção em escala 	<ul style="list-style-type: none"> • Processamento • Dimensão estrutural
Abordagem <i>Bottom-up</i> Fonte: Outra		
Decomposição térmica do carbeto de silício	<ul style="list-style-type: none"> • Substrato isolante • Facilidade para transferência • Dimensão estrutural 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo • Equipamento específico • Dimensão do SiC
Deposição química a vapor (CVD)	<ul style="list-style-type: none"> • Limitado a folhas únicas • Facilidade para transferência • Dimensão estrutural 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo • Contaminação na transferência
Síntese química <i>bottom-up</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade • Precisão atômica 	<ul style="list-style-type: none"> • Produção em escala

Fonte: adaptada de WHITNER JR, K. E. [85].

Com o método de esfoliação mecânica em fase sólida, Novoselov *et al.* [84] utilizaram uma fita adesiva para destacar camadas de grafite em uma única ou poucas folhas de grafeno. Nesta abordagem, as partículas de grafite são preferencialmente clivadas ao longo dos planos cristalinos, deixando expostos os planos atômicos. Para obtenção de uma única camada, o procedimento da técnica desenvolvida por Novoselov *et al.* [84] deve ser repetido várias vezes. Após transferência de uma única ou poucas folhas de grafeno para um substrato de silício com superfície oxidada, etapas adicionais de caracterização, processamento ou construção de dispositivos podem ser realizadas. Apesar da simplicidade operacional, do baixo custo dos reagentes e da elevada qualidade das amostras obtidas, esse processo moroso tornou-se ineficiente para a produção em escala [85]. Por esta razão, métodos de esfoliação mecânica em fase líquida passaram a ser estudados. Dentre as estratégias abordadas, os métodos de sonicação auxiliados por solvente ou surfactante têm sido comumente empregados. Com a primeira técnica, pós de grafite são dispersos em um solvente cuja energia de superfície esteja próxima da energia de superfície do material carbonáceo. Neste processo, a cavitação acústica, gerada com o auxílio da sonicação, provê a energia necessária para acelerar a intercalação das moléculas do solvente e catalisar as reações físicas e químicas necessárias para a estabilização de uma única ou poucas folhas de grafeno [86-88]. Com a segunda abordagem, pós de grafite são misturados em meio aquoso com um ou mais surfactantes. Neste caso, o grupo hidrofóbico do surfactante interage com as regiões sp^2 , enquanto o grupo hidrofílico estabiliza as folhas em solução [89-91]. Contudo, a ampliação de escala tem sido limitada pela necessidade de obtenção de uma quantidade de folhas independentes que possa ser antecipada com elevado grau de reprodutibilidade, visto que as folhas obtidas têm representado, na maior parte, multicamadas (mais de 10 camadas) com propriedades praticamente idênticas às do grafite [85].

Dentre os métodos que utilizam grafite como matéria-prima, as abordagens com maior viabilidade de ampliação de escala e custo mais favorável têm sido representadas por meio de esfoliação e clivagem química. O método mais usual consiste em um processo de expansão das camadas lamelares por intercalação ácida e oxidação. A esfoliação do óxido de grafite resultante tem sido alcançada com o auxílio de duas técnicas. Em um dos casos, o procedimento

envolve etapas de sonicação e centrifugação de suspensões aquosas de óxido de grafite para obtenção de um sobrenadante coloidal contendo folhas únicas ou poucas folhas de óxido de grafeno [92-96]. Em outro, a esfoliação ocorre mediante rápido aquecimento do óxido de grafite até algumas centenas de graus. Durante o aquecimento, a expansão dos gases intercalados produz materiais com poucas folhas de óxido de grafeno fracamente reduzido [97-101]. Com o propósito de aplicação em dispositivos eletrônicos, etapas adicionais de redução, ou por tratamento térmico, ou por reações químicas, são necessárias para recuperação de propriedades elétricas. A despeito da possibilidade de produção em escala e do baixo custo dos reagentes, o processo de oxidação tende a introduzir defeitos estruturais capazes de prejudicar a qualidade das amostras [85]. Como a mobilidade de portadores de carga é um fator crítico, alguns estudos têm sido direcionados à introdução controlada de defeitos a fim de se reduzir o efeito deletério ao transporte de carga e favorecer o efeito sinérgico ao transporte de massa [27,102-104].

Outro método de síntese química apropriado para complementação de produção em escala tem sido representado por um processo de expansão das camadas lamelares por intercalação de íons metálicos [105]. A esfoliação do grafite procede espontaneamente à medida que a distância entre as camadas lamelares aumenta com a intercalação dos íons, reduzindo, deste modo, as forças de van der Waals entre as folhas. Adicionalmente, os complexos metal-grafeno, resultantes da doação de elétrons dos metais para cada camada, produzem folhas com elevada densidade superficial de carga negativa, que gera repulsão eletrostática e facilita o processo de esfoliação [85]. A intercalação metálica não só favorece a esfoliação e expansão estrutural, mas também promove a atividade eletroquímica em função de alterações na densidade eletrônica do catalisador suportado. No entanto, a formação de estruturas com limitada reatividade ainda deve ser considerada [106].

Em contrapartida aos métodos apresentados, que se caracterizam como metodologias *top-down* para fabricação de nanoestruturas, a abordagem *bottom-up* tem se mostrado promissora, uma vez que esta permite a síntese de materiais de forma precisa, controlada átomo a átomo, reproduzível e sem a necessidade de uso do grafite como fonte para produção do grafeno. Três alternativas podem ser empregadas em síntese *bottom-up*. De um lado, as rotas

químicas, onde as matérias primas utilizadas constituem-se por moléculas ou nanopartículas. De outro, metodologias envolvendo auto-organização, na qual átomos se organizam de forma autônoma por meio de interações físico-químicas para construção de nanoestruturas ordenadas. E ainda há metodologias baseadas no conceito de organização determinada, onde átomos podem ser manipulados e colocados em determinada ordem, um a um [107]. Especificamente, os métodos a vapor por crescimento epitaxial ou deposição química têm recebido destaque para a ampliação de escala [108].

Com a observação de Acheson [109], no final do século XIX, sobre a obtenção de grafite cristalino por tratamento térmico do carvão de silício (SiC) e com a posterior descoberta, nos anos 1990, dos fulerenos e nanotubos de carbono, o processo de decomposição térmica do SiC impulsionou novos estudos para produção de filmes bidimensionais de carbono. Tanaka *et al.* [110] e Tsukamoto *et al.* [111], por exemplo, observaram, com auxílio de técnicas de microscopia, difração e espectroscopia eletrônica, a formação de uma única e poucas folhas de grafeno após aquecimento do carvão de silício a 1000 °C. Em um estudo pioneiro, Berger *et al.* [112] relataram as propriedades de gás de elétrons bidimensional em grafeno crescido epitaxialmente sobre SiC. O grafeno de elevada qualidade obtido por esta técnica pode possuir dimensões da ordem de dezenas de microns ou mais, diferentemente dos produtos sintetizados com alguma das técnicas previamente citadas, nas quais as dimensões estruturais do grafeno são limitadas pelo tamanho inicial dos cristais do grafite de partida. Esta técnica, no entanto, tem sido restringida pelo elevado custo e por imperfeições durante a clivagem do carvão de silício, que gera defeitos superficiais capazes de limitar as dimensões do grafeno formado [85,113].

Tal como o desenvolvimento da técnica de sublimação do SiC, o método de deposição química a vapor (*CVD – Chemical Vapor Deposition*) foi planejado para obtenção de grafeno a partir dos estudos de problemas não correlacionados à síntese, mas que conduziram a um resultado similar quanto à produção de filmes finos de carbono. O primeiro problema refere-se à formação de filmes finos de fuligem, observados, na década de 1950, em porcelanas, grafite e substratos metálicos [85]. O método para formação de filmes de carbono sobre superfícies metálicas foi subsequentemente desenvolvido e tornou-se mais relevante, ao final da década de 1970, com experimentos para determinação dos

mecanismos de alquilação em superfícies catalíticas a temperaturas elevadas. Com estes estudos, verificou-se que quando hidrocarbonetos são expostos a superfícies metálicas aquecidas sob vácuo, o metal catalisa a evolução de hidrogênio e dissolve o carbono remanescente, formando camadas de carbetto metálico. Com o resfriamento, estas camadas superficiais saturam e o grafite precipita [85]. As finas camadas foram estudadas com mais detalhes e, ao longo da década de 1980, as primeiras observações sobre as propriedades do grafeno puderam ser feitas. A partir de 2004, com o trabalho de Novoselov *et al.* [84], o método por deposição química a vapor passou a ser aprimorado para obtenção de grafeno [114-116]. O principal benefício desta técnica em relação ao método de decomposição térmica do carbetto de silício refere-se ao menor custo dos substratos de cobre e níquel comumente utilizados. Contudo, este fator torna-se um aspecto crítico na comparação com os métodos que utilizam grafite como matéria-prima. Outra característica importante refere-se às elevadas qualidade e dimensões do grafeno que podem se estender a dezenas de centímetros ou mais [85]. A maior limitação, por sua vez, tem sido associada às possibilidades de contaminação e fragmentação do filme durante etapas de transferência entre substratos metálicos e arbitrários [85].

Outra promitente rota *bottom-up* refere-se ao uso de moléculas orgânicas como precursores. Em estudo pioneiro, Müllen *et al.* [117] relataram o desenvolvimento de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos a partir de técnicas químicas de polimerização e hidrogenação de moléculas aromáticas simples como antraceno e trifenileno. Nesse caso, propriedades estruturais e eletrônicas do material sintetizado podem ser definidas pela estrutura e composição química dos monômeros precursores. Notavelmente, tal característica pode oferecer perspectivas interessantes ao controle e manipulação do *gap* de energia. Esta abordagem, no entanto, tem sido restringida pelo custo que inviabiliza a ampliação de escala [85].

3.2.2.1. Princípios de esfoliação química por intercalação ácida e oxidação

O rico histórico de síntese e caracterização do óxido de grafeno tem se tornado bastante relevante ao se considerar, especialmente, o desenvolvimento de materiais bidimensionais com microestruturas de elevada qualidade, que resultem em processos eletrocatalíticos de maior eficácia. Em 1859, Benjamin

Brodie [118] relatou, em trabalho pioneiro, observações acerca da reatividade química do grafite após exposição deste, por alguns dias, a uma mistura de ácido nítrico fumegante e clorato de potássio. Dentre as observações, Brodie destacou a obtenção de um produto composto por carbono, hidrogênio e oxigênio, denominado ácido grafítico, cuja massa aumentou em relação ao pó de grafite de partida. Após 40 anos das observações de Brodie sobre a oxidação do grafite, Staudenmaier [119] aprimorou o procedimento com a substituição de parte do ácido nítrico fumegante por ácido sulfúrico concentrado e adição gradual do clorato de potássio, que resultou na produção de óxido de grafite com aumentado grau de oxidação e garantia de maior segurança operacional.

Melhorias adicionais foram propostas um século depois, em 1958, por Hummers e Offeman [120] com a introdução de um tratamento do grafite em uma mistura aquecida de nitrato de sódio, ácido sulfúrico concentrado e permanganato de potássio. O novo método possibilitou o desenvolvimento de um material com maior grau de oxidação cuja reação pôde ser completada em algumas horas em decorrência do aquecimento e da formação *in situ* de óxido de manganês (VII), substância com superior capacidade de oxidar os átomos de carbono no grafite [121]. A metodologia proposta ainda incluiu adição de peróxido de hidrogênio ao fim do período reacional para facilitar a remoção de impurezas relacionadas ao permanganato e ao óxido de manganês (IV) [120,121]. Adicionalmente, a liberação explosiva de dióxido de cloro e a formação de névoa ácida puderam ser evitadas com a substituição do clorato por permanganato de potássio e do ácido nítrico fumegante pelo nitrato de sódio, respectivamente. Entretanto, a metodologia proposta por Hummers e Offeman não corrigiu outras deficiências de processo, como a dificuldade de remoção de íons residuais de sódio ou nitrato e a liberação de dióxido ou tetróxido de nitrogênio. Soma-se ainda a obtenção de um produto composto por multicamadas de óxido de grafite com grande quantidade de defeitos no plano basal [121].

Assim, diversas modificações foram introduzidas a fim de se melhorar a eficiência da reação [122-125], aumentar o rendimento de camadas esfoliadas [126-128] e garantir maior segurança operacional [129,130]. Dentre estas, Marcano *et al.* [131] apresentaram, em um estudo pioneiro, uma metodologia que não somente melhorou a eficiência da reação, notada pela menor produção de material pouco oxidado (0,7 g) frente ao procedimento de Hummers (6,7 g) ao se

partir de 3 g de grafite em flocos, mas também minimizou a evolução de gases tóxicos com a adição de ácido fosfórico concentrado e substituição do nitrato de sódio por uma maior quantidade de permanganato, respectivamente. O método aprimorado também favoreceu o rendimento e a formação de um material com uma estrutura mais regular em comparação ao material derivado do procedimento convencional.

A repercussão do processo de oxidação controlada motivou o desenvolvimento de diferentes tratamentos para aperfeiçoar a qualidade das amostras [122,132-136]. Em geral, a adição de elevadas quantidades de permanganato e peróxido de hidrogênio, e o aumento em temperatura de reação, além de longos períodos de síntese, geram materiais com elevado grau de oxidação. Nesses casos, rendimentos superiores em camadas únicas são alcançados, pois as forças repulsivas, que compreendem as interações entre camadas e solvente e as forças eletrostáticas entre grupos funcionais formados ao longo da reação, favorecem a esfoliação do óxido de grafite. Contudo, quantidades significativas de vacâncias de variados tamanhos e formatos são introduzidas na estrutura durante condições agressivas de síntese [122]. Nesta perspectiva, a adição de um segundo ácido, como TFA (ácido trifluoroacético) ou H_3PO_4 , tem contribuído com a obtenção de estruturas mais regulares em decorrência da formação de grupos diol vizinhos que minimizam a superoxidação do plano basal a grupos diona (Figura 7), prevenindo a subsequente geração de vacâncias [122,137,138].

O emprego de condições moderadas de síntese também tem sido considerado na preparação de óxidos de grafite com menor grau de oxidação e, conseqüentemente, menor formação de defeitos. A busca por maiores rendimentos em camadas esfoliadas tem sido direcionada com o auxílio de sonicação das suspensões resultantes ou com tratamento térmico dos produtos. Como as forças atrativas de van der Waals entre as folhas superam as forças repulsivas, a cavitação de bolhas, gerada pela sonicação em fase líquida, catalisa a intercalação das moléculas do solvente e promove as interações camada-solvente. As condições de sonicação, no entanto, devem ser consideradas na busca por manutenção da regularidade da estrutura ou introdução controlada de defeitos [92,93]. Analogamente, as forças atrativas podem ser superadas em estado sólido a partir do aquecimento do óxido de grafite. Taxas de aquecimento,

atmosfera empregada durante o tratamento e, sobretudo, temperatura tornam-se parâmetros críticos para desenvolvimento da microestrutura [97,99,100].

Figura 7 – Esquema do mecanismo de intercalação ácida e oxidação do grafite via adição de um segundo ácido (H_3PO_4).

Fonte: adaptada de TOUR, J. [137].

Uma vez que a microestrutura depende fortemente das condições de esfoliação e visto que muitos defeitos não são completamente eliminados em etapas subsequentes de redução [75], a otimização de variados aspectos da nanotecnologia envolvida na síntese, tais como a introdução controlada de defeitos estruturais e de grupos funcionais, representa um caminho promissor para transformação do óxido de grafeno isolante a um semiconductor de elevada qualidade para aplicação em eletrocatalise.

3.2.3. Redução química e processamento de óxidos de grafeno

A fração relativa de regiões com hibridização sp^2 e sp^3 representa outro aspecto de grande relevância para o desenvolvimento de uma microestrutura que combine simultaneamente um transporte de carga mais facilitado com uma elevada atividade redox. Portanto, a remoção controlada de grupos funcionais torna-se outro fator crítico na determinação das propriedades do material. Assim, métodos de redução química têm sido priorizados em decorrência do custo e das condições reacionais mais amenas, que potencializam aplicações em larga escala, e da melhor qualidade dos materiais obtidos [12,103].

O primeiro agente redutor, sulfeto de hidrogênio (H_2S), foi introduzido em 1934 [139], motivando, subsequentemente, os estudos de redução com uma grande variedade de substâncias. Dentre estas, a hidrazina hidratada ($N_2H_4 \cdot H_2O$) representa o agente mais conhecido por gerar óxido de grafeno reduzido com propriedades elétricas semelhantes às do grafeno em uma maior extensão [140]. A elevada toxicidade da hidrazina, por sua vez, incitou o desenvolvimento de métodos de redução com uso de agentes ambientalmente amigáveis. O interesse crescente nestas rotas foi propiciado, principalmente, pelo trabalho pioneiro publicado por Zhang *et al.* [141,142], no qual foi confirmada a reatividade química do ácido ascórbico. A efetividade desta substância foi destacada por uma condutividade média com valor da ordem de $800 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, comparável à condutividade de óxidos de grafeno reduzidos com hidrazina e outros redutores [143]. A principal vantagem do uso do ácido ascórbico frente a outras substâncias, tais como ácidos orgânicos, açúcares, aminoácidos, extratos de plantas, microorganismos, e proteínas, refere-se à menor atuação deste redutor como agente estabilizante/funcionalizante durante etapas de síntese em fase líquida, o que facilita a remoção de subprodutos reacionais e compostos fracamente

adsorvidos com etapas de lavagem. Logo, este fator amplia o uso das folhas como materiais de eletrodo em comparação aos outros agentes [142].

Em parte, tal característica resulta do mecanismo de redução química do óxido de grafeno pelo ácido ascórbico. Durante o processo reacional, o ácido ascórbico se oxida a poucos compostos. A formação do primeiro intermediário, ácido dehidroascórbico (*DHA – dehydroascorbic acid*), é reversível. Neste estágio, dois íons H^+ (prótons) são liberados e estes prótons, que possuem elevada afinidade com grupos epóxido e hidroxila, formam moléculas de água. O *DHA*, que possui habilidade redutora especialmente em meio alcalino [144], sofre oxidação irreversível a ácidos gulurônico e oxálico [145]. Estes subprodutos interagem por ligações de hidrogênio com grupos residuais presentes no óxido de grafeno, tais como grupos carboxílicos em regiões periféricas (bordas e vacâncias). De modo geral, o processo de redução pode ser representado como uma reação nucleofílica em duas etapas (Figura 8), onde o ácido ascórbico atua como nucleófilo ao atacar quimicamente as espécies reativas (grupos epóxido e hidroxila do óxido de grafeno) [142]. Como resultado, moléculas de água são produzidas e outros subprodutos são formados, levando a uma restauração parcial da estrutura π - π .

Figura 8 – Esquema do mecanismo de redução química do óxido de grafeno com ácido ascórbico.

Fonte: adaptada de GAO, J. [146].

No entanto, a remoção dos grupos oxigenados e a menor atuação do redutor como agente estabilizante/funcionalizante limitam a estabilidade coloidal e o processamento das folhas como resultado das elevadas hidrofobicidade superficial, tensão de superfície e área interfacial, que favorecem a interação atrativa por ligações de van der Waals e π - π entre folhas vizinhas e induzem a formação de aglomerados irreversíveis [14]. Portanto, o processamento das folhas e a preparação de materiais compósitos constituem questões fundamentais no desenvolvimento de suportes e, inclusive, novos eletrocatalisadores para células a combustível.

O processamento em fase líquida tem sido racionalizado com base na densidade de energia de coesão do solvente. Estudos de dispersão das folhas têm utilizado parâmetros de solubilidade de Hansen para explicar o comportamento de um grupo relativamente pequeno de solventes com capacidade de interagir com o óxido de grafeno reduzido [24,25,147]. Esta abordagem tem se justificado em função da necessidade de desenvolvimento de métodos de processamento que degradem o mínimo o possível as propriedades de condução. Especificamente, os solventes são caracterizados em termos de parâmetros de solubilidade definidos como

$$\delta_{i,\text{solvente}} = \sqrt{\frac{\Delta U}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad (9)$$

onde ΔU , ΔH e V representam a energia, o calor de vaporização e o volume molar do solvente, respectivamente. Estes parâmetros são usados como medidas das forças intermoleculares presentes no solvente e fornecem informações semiquantitativas em relação à solubilidade [148].

A análise de dispersão por meio da avaliação da diferença entre parâmetros de solubilidade, $(\delta_{i,\text{solvente}} - \delta_{i,rGO})$, baseia-se em forças de dispersão, interações entre grupos polares e ligações de hidrogênio. Este método de predição utiliza tais parâmetros na definição da posição específica de cada solvente e soluto no espaço tridimensional de Hansen. Em princípio, a distância entre cada parâmetro pode ser calculada segundo a seguinte equação

$$R = \sqrt{4(\delta_{D,\text{solvente}} - \delta_{D,\text{rGO}})^2 + (\delta_{P,\text{solvente}} - \delta_{P,\text{rGO}})^2 + (\delta_{H,\text{solvente}} - \delta_{H,\text{rGO}})^2} \quad (10)$$

onde δ_D , δ_P e δ_H correspondem aos parâmetros de solubilidade de Hansen referentes às forças de dispersão, interações polares e ligações de hidrogênio, respectivamente. Quanto menor o valor da distância R , menor o custo energético para mistura dos componentes e, portanto, maiores o grau de dispersão e a quantidade de folhas individuais em suspensão [24,148]. A importância do controle da estabilidade coloidal em tintas condutoras foi recentemente apontada como estratégia para aumento da eletroatividade [26,27].

Somam-se ainda os desafios relativos ao processamento em fase sólida. Em geral, a reaglomeração das folhas planas leva ao desenvolvimento de uma estrutura porosa com perdas significativas de área de superfície específica. Como efeito, limitações por transferência de massa e a perda de caminhos de percolação têm comprometido a atividade catalítica das nanopartículas suportadas e a eficiência na conversão de energia. Estratégias baseadas no enfraquecimento das interações atrativas interfolha têm sido utilizadas para minimizar a tendência de agregação. Dentre estas, a redução na dimensão lateral da escala micro para nano tem possibilitado a diminuição da área de sobreposição entre as folhas, ao passo que a expansão estrutural promovida pela incorporação de nanoestruturas e macromoléculas permite aumentar a distância interfolha, conforme expresso por

$$E \approx \frac{S}{d^4} \quad (11)$$

onde E representa o potencial de interação, S a área de sobreposição e d a distância interfolha [13]. Estas opções têm resultado em variados esforços de investigação em óxidos de grafeno com propriedades diferenciadas para aplicação em eletrocatalise [12,15-17,21,22,29-31,36,37,41].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Esfoliação química, processamento e redução do óxido de grafeno

O procedimento experimental adotado para esfoliação química, processamento e redução do óxido de grafeno é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Metodologia de esfoliação, processamento e redução do óxido de grafeno. As etapas de intercalação ácida e oxidação foram realizadas em condição agressiva de síntese, ou seja, com adição de excesso de agente oxidante (KMnO_4), e na presença de um agente protetor (H_3PO_4). Etapas combinadas de funcionalização *in situ* via adição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) e redução química com ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) foram implementadas.

Fonte: autor da tese.

A produção de pós de óxido de grafeno reduzido por oxidação e esfoliação do grafite em flocos (99,99%, Aldrich) foi realizada em meio de permanganato de potássio (99%, Aldrich) e uma mistura concentrada de ácidos fosfórico (85%, Synth) e sulfúrico (95–98%, Synth), seguida de redução com ácido ascórbico (99,7%, Merck). O processo de oxidação e esfoliação foi adaptado do método de Hummers aprimorado por Marcano *et al.* [131].

Em um procedimento geral de síntese, uma mistura de permanganato de potássio e grafite (6:1 m/m) foi adicionada a uma mistura de ácidos sulfúrico e fosfórico (9:1 v/v), sob agitação. O sistema foi aquecido a 45 °C em banho-maria e mantido, sob agitação, por oito horas. Subsequentemente, a suspensão foi naturalmente resfriada e, em seguida, adicionou-se 30 mL de peróxido de hidrogênio (29–32%, Synth). A mistura obtida foi centrifugada (Excelsa, Fanem) a 2000 rpm por uma hora e o sobrenadante descartado. Após dispersão em água deionizada, foram realizadas etapas de tratamento ultrassônico (USC-2800, Unique) da suspensão resultante combinadas com centrifugação. Este processo de lavagem foi repetido até que o pH do sobrenadante estivesse na faixa de dois a três. Neste estágio, alcançou-se a esfoliação do óxido de grafite para óxido de grafeno, a qual foi confirmada por meio da mudança de coloração da suspensão de amarelo claro para marrom [131]. O sólido remanescente foi redisperso em água deionizada e a suspensão resultante ($1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) foi novamente tratada em banho ultrassônico e estocada. De modo geral, a agressiva condição de oxidação em meio ácido foi combinada com etapas de tratamento ultrassônico seguido de centrifugação para esfoliação e a adição do agente protetor para controle na formação de vacâncias no plano das folhas [131,137]. Para posterior caracterização pelas técnicas de difração de raios X (Multiflex, Rigaku) e espectroscopia na região do infravermelho (Thermo-Nicolet Nexus 670 FTIR, Thermo Scientific), uma alíquota desta suspensão foi retirada, filtrada e lavada com uma solução aquosa de metanol $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (99,8%, Synth) até pH neutro, seca por 16 horas ao ar e desaglomerada em almofariz de ágata.

Em uma segunda etapa do estudo, a funcionalização *in situ* foi realizada para tornar as folhas mais resistentes à agregação tanto em fase líquida quanto em estado sólido. A funcionalização foi direcionada pelo agente surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, >99%, Aldrich) em quantidades molares entre 0,4 e 40 mmol/batelada.

A etapa de redução química foi realizada após homogeneização da suspensão resultante com auxílio de um instrumento de dispersão de alto desempenho (DI 18 basic Ultra-Turrax, IKA) a 8000 rpm por uma hora, após ajuste de pH na faixa de seis a sete pela adição de uma solução aquosa $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de amônio (28–30%, Synth). Posteriormente, 8,5 mmol de ácido ascórbico (99,7%, Merck) foi adicionado à suspensão, sob agitação. A mistura foi aquecida a 90 °C e a reação mantida por uma hora [149]. A suspensão obtida foi centrifugada a 2000 rpm por 15 minutos e o sobrenadante descartado. O precipitado foi disperso em solução aquosa de ácido clorídrico $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (37%, Synth), tratado em banho ultrassônico e centrifugado por cinco e 15 minutos, respectivamente. Realizou-se a lavagem com o uso de água deionizada e centrifugação, este processo sendo repetido até pH neutro. Finalmente, o gel foi seco a 60 °C por 16 horas e desaglomerado em almofariz de ágata.

4.2. Síntese dos eletrocatalisadores de platina suportada

Os eletrocatalisadores de platina suportada em rGO sem e com funcionalização foram preparados pelo método de impregnação–redução via rápida adição de borohidreto de sódio (98%, Organics) em condição ambiente (temperatura, pressão e atmosfera), segundo metodologia adaptada de Hyun *et al.* [150]. O teor mássico de platina foi estudado na faixa de 20 a 80%.

Em um procedimento geral de síntese, quantidades conhecidas de ácido hexacloroplatínico e borohidreto foram adicionadas, sob agitação, à suspensões de rGO ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) previamente tratadas em célula ultrassônica (DES500, Unique). Manteve-se a razão molar entre borohidreto e platina em 5:1. O procedimento de lavagem envolveu etapas de redispersão dos pós em água deionizada seguidas de centrifugação até que íons cloreto não mais fossem detectados no sobrenadante por meio de teste com nitrato de prata. A secagem dos produtos foi realizada em estufa a 60 °C por duas horas e os pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata.

4.3. Caracterização das amostras

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização dos pós:

Microscopias óptica (MO, BX 51, Olympus), eletrônica de varredura (MEV-FEG, JSM-6701F) e transmissão (MET, JEM-2100, Jeol) para avaliação da

microestrutura das amostras sintetizadas. Para estimativa do tamanho de partícula dos eletrocatalisadores suportados, o processamento das micrografias e as medidas de tamanhos foram realizados com auxílio do analisador de imagens Lince. Os histogramas das distribuições de diâmetros foram obtidos com análise de 200 a 300 partículas por meio da medida da dimensão mais longa de cada partícula em qualquer direção.

A dimensão lateral das folhas de GO e de rGO foi estimada por espalhamento dinâmico de luz (NanoDLS ZetaPALS, BrookHaven). Suspensões 1% m/m de pós de GO e de rGO foram previamente preparadas em soluções aquosas de hidróxido de sódio $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A preparação destas suspensões envolveu etapas de dispersão em ultrassom de banho por duas horas, homogeneização com auxílio do Ultra-Turrax a 8000 rpm por 15 minutos e filtração com auxílio de filtro de papel ($7,5 \text{ }\mu\text{m}$, Whatman). Após coleta dos sobrenadantes, realizou-se a dispersão de volumes conhecidos em célula ultrassônica (Vibra-Cell, Sonics & Materials Inc. Danbury) por três minutos. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente com diodo laser de 660 nm. Os diâmetros hidrodinâmicos foram obtidos por cinco corridas consecutivas de 20 segundos com o detector a 90° do feixe incidente.

Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS, Thermo-Nicolet Nexus 670, Thermo Scientific) para análise qualitativa de composição de grupos funcionais presentes nas superfícies das folhas de GO e de rGO. Realizam-se as medidas em modo de transmitância na faixa de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas com as amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio de 13 mm de diâmetro.

Espectroscopia Raman (Alpha300, WITec) para obtenção de informações adicionais sobre a estrutura do grafite precursor, do GO e do rGO. Os espectros foram obtidos com uso de laser de excitação de 532 nm e grades de 600 g/mm na faixa de números de onda de 1000 a 3000 cm^{-1} . A potência do laser incidente (da ordem de mW) foi cuidadosamente ajustada a fim de se evitar danos estruturais termicamente induzidos pelo laser.

Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent) para determinação dos valores de energia da banda *gap* dos suportes sintetizados. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em modo de absorção. A coleta de dados foi feita na faixa de

comprimentos de onda de 250 a 800 nm. Os valores de *gap* óptico foram estimados segundo a lei de Tauc

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = B \cdot (h \cdot \nu - E_g)^n \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação incidente, B é uma constante, E_g é o *gap* óptico médio e n é um parâmetro que depende do tipo de transição eletrônica [152].

Análise termogravimétrica (TG) para obtenção dos teores de platina nas amostras de rGO impregnadas. As análises foram realizadas em termobalança (TGA-50H/TA-60WS, Shimadzu) da temperatura ambiente a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

Difração de raios X (DRX, Multiflex, Rigaku) para análise de fase do grafite precursor, dos óxidos de grafeno (GO) e de grafeno reduzido (rGO), e dos eletrocatalisadores suportados. No caso do grafite, do GO e do rGO, as condições de análise foram fixadas em uma faixa 2 θ de 5 a 50°, passo de varredura de 1° e tempo de contagem de um minuto. Os difratogramas das amostras dos eletrocatalisadores suportados foram obtidos com parâmetros de análise fixados em uma faixa 2 θ de 10 a 90°, passo de varredura de 0,06° e tempo de contagem de 10 segundos. Para identificação de fases, os dados obtidos foram comparados às fichas ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Para determinação do tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores suportados, os dados obtidos foram tratados com base no método de Williamson-Hall (W-H). Nesta abordagem, considera-se que o alargamento dos picos de difração é afetado por tensões na rede devido à presença de defeitos. Adotou-se, neste trabalho, o modelo que assume a existência de deformações tridimensionais uniformes, no qual o tamanho de cristalito é calculado conforme

$$\beta_{(hkl)} \cdot \cos \theta = (k \cdot \lambda) / L + \varepsilon \cdot \sin \theta \quad (13)$$

onde $\beta_{(hkl)}$, L e ε representam o alargamento dos picos à meia altura, o tamanho de cristalito e a microdeformação induzida na rede, respectivamente. k é uma constante de forma cujo valor equivale a 0,89 para partículas esféricas e λ representa o comprimento de onda da emissão K α do cobre [151].

4.4. Preparação e caracterização da superfície dos eletrodos de platina suportada

A caracterização da superfície dos eletrodos de platina suportada e o estudo de eletro-oxidação foram realizados em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos imersos em condutor iônico. A célula foi constituída de um eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) como eletrodo de trabalho, uma placa de platina platinizada (2 cm^2 de área), como eletrodo auxiliar, um eletrodo reversível de hidrogênio (*RHE – reversible hydrogen electrode*), como eletrodo de referência, e uma solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, como condutor iônico (eletrólito suporte).

Para revestimento do eletrodo de trabalho com os eletrocatalisadores de platina suportada, suspensões foram previamente preparadas com os pós de partida em misturas de etanol, 2-propanol e dimetilformamida (DMF) na proporção volumétrica 16:24:60. O revestimento foi realizado após transferência de volumes conhecidos destas suspensões para a superfície do carbono vítreo e secagem a 60°C . As condições de otimização do sistema etanol/2-propanol/DMF para esfoliação adequada das folhas de rGO impregnadas com platina e outras informações sobre o revestimento do eletrodo de trabalho são apresentadas no ANEXO A. A carga metálica foi fixada em $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ e os eletrodos preparados em configuração de camada ultrafina sem adição de Náfion [153].

A caracterização das superfícies dos eletrodos foi realizada pelo método potenciostático de aplicação de uma tensão que variou triangularmente com o tempo. As curvas voltamétricas foram registradas com um potenciostato/galvanostato (PGSTAT302N, Autolab) à temperatura ambiente após imersão dos três eletrodos em soluções ácidas sem e com etanol $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As velocidades de varredura para registro dos dados foram fixadas em 100 e $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, e a tensão variada na faixa de 0,05 a 1,20 V. Sequencialmente, a corrente de resposta da eletro-oxidação foi medida como uma função do tempo por cronoamperometria. As curvas corrente vs. tempo foram registradas com os eletrodos imersos em soluções com etanol mediante aplicação de uma tensão constante de 0,60 V. Para fins de comparação, o eletrodo de trabalho foi preparado com um eletrocatalisador comercial Pt/C (20% Pt/Vulcan XC-72, BASF) e caracterizado.

4.5. Manufatura do *MEA* e testes em célula a combustível unitária

Os eletrodos foram manufaturados por pintura das tintas condutoras em papéis de carbono de 5 cm² de área. Para a preparação de cada ânodo, quantidades conhecidas dos eletrocatalisadores sintetizados foram utilizadas a fim de se obter cargas finais de platina de 1 mg·cm⁻² [154]. Estas quantidades foram misturadas com volumes específicos de soluções aquosas de Nafion (5 % em massa, DuPont), de modo a se obter uma relação mássica entre Nafion e suporte de 40:60 [155]. Realizou-se a dispersão com auxílio de ultrassom de banho por 30 minutos e secagem a 60 °C. Sequencialmente, os pós foram redispersos em soluções etanol/2-propanol/DMF para obtenção das tintas. Similarmente, cada cátodo foi preparado com o uso de quantidades conhecidas de pós do eletrocatalisador comercial. A relação mássica entre Nafion e suporte também foi mantida em 40:60 [155]. Cada *MEA* foi fabricado por prensagem a quente do ânodo, da membrana comercial de Nafion 117 e do cátodo sob pressão de 225 kgf·cm⁻² a 125 °C por seis minutos [154,155].

Os testes em célula a combustível unitária foram realizados a 100 °C. Soluções aquosas de etanol 2 mol·L⁻¹ foram alimentadas no ânodo ao fluxo de 1 mL·min⁻¹ sob pressão de 1 bar, ao passo que gás oxigênio umidificado foi alimentado no cátodo ao fluxo de 200 sccm sob pressão de 2 bar [154]. Antes de cada teste, a célula foi simultaneamente alimentada com etanol e oxigênio à temperatura de operação por cerca de uma hora e meia para estabilização. Três curvas de polarização (*i* vs. *E*) foram obtidas a cada 15 minutos por um método galvanostático. Os resultados apresentados constituirão uma média dos dados. As densidades de potência foram calculadas e os resultados apresentados como curvas *i* vs. *P*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efeitos da metodologia de síntese e processamento nas características microestruturais, propriedades eletrônicas e físico-químicas do óxido e óxido reduzido de grafeno

As microestruturas das amostras de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) foram avaliadas por microscopias óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), conforme apresentado nas Figuras 10 a 12, respectivamente. Conforme as fotomicrografias ópticas, os flocos de GO (Figura 10A) distribuíram-se homogeneamente sobre o substrato, enquanto os de rGO (Figura 10B) apresentaram forte tendência à aglomeração.

Figura 10 – Micrografias representativas das microestruturas do GO (A) e rGO (B) obtidas com auxílio de microscopia óptica (MO).

Fonte: autor da tese.

As micrografias obtidas com auxílio de MEV-FEG foram apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Micrografias representativas da microestrutura do GO obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).

Fonte: autor da tese.

Os flocos (Figura 10) apresentaram aspecto de películas com estruturas organizadas em folhas empilhadas, amarrotadas e, em parte, deformadas (Figura 11). Os cortes por cisalhamento (Figura 11A) foram introduzidos na estrutura a partir da criação de zonas de deformação com a combinação das etapas de tratamento ultrassônico, centrifugação e homogeneização da suspensão com auxílio do dispersor de alto desempenho.

A formação de estruturas heterogêneas pôde ser observada com auxílio de MET (Figura 12).

Figura 12 – Micrografias representativas das microestruturas do GO (A, B) e rGO (C, D) obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em (C), destaque para a região com buracos (defeitos no plano basal).

Fonte: autor da tese.

Em regiões com maior grau de esfoliação, verificou-se a presença de empilhamentos compostos por poucas folhas individuais (3–5 monocamadas) cujas espessuras (h) foram estimadas em torno de 0,35 nm (Figura 12b). Em adição, vacâncias, localmente introduzidas, resultaram da combinação entre o agressivo ataque químico promovido pelo KMnO_4 e o efeito preventivo do H_3PO_4 .

As dimensões laterais das folhas de GO e de rGO foram aferidas com auxílio de espalhamento dinâmico de luz (*DLS – Dynamic Light Scattering*), como ilustrado pelos gráficos de distribuição de diâmetros na Figura 13.

Figura 13 – Curvas de distribuição de diâmetro (D) de folhas do GO (A) e rGO (B).

Fonte: autor da tese.

Os resultados indicaram distribuições diferenciais dos tipos mono e bimodal no caso dos coloides de óxido de grafeno (Figura 13A) e de óxido reduzido de grafeno (Figura 13B), respectivamente. Com base nos resultados das distribuições de volume cumulativo, boa parte (59%) do volume de folhas de GO apresentou largura de 0,47 μm (Figura 13A). Em contrapartida, a maior parte (83%) do volume de folhas de rGO apresentou largura de 1,58 μm (Figura 13B). Como observado, este aumento no comprimento das folhas possivelmente ocorreu pela adsorção de porções de uma camada sobre a outra como resultado das interações atrativas entre as superfícies. Esta tendência de aumento nas dimensões laterais originou-se do processo de desoxigenação das superfícies, o qual levou a uma maior agregação das camadas ou partes de camadas.

A composição de grupos orgânicos ligados às superfícies das folhas e o processo de desoxigenação foram avaliados por espectroscopia no infravermelho (Figura 14).

Figura 14 – Espectros IR de pós de GO (A) e rGO (B).

Fonte: autor da tese.

Verificou-se pelo espectro de absorção do GO (Figura 14A) a presença de uma banda alargada com centro em 3423 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento entre átomos de oxigênio e de hidrogênio em grupamentos O-H.

As bandas de baixa intensidade em 2966 e 2923 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente, entre átomos de carbono e de hidrogênio em grupos C-H . As bandas na região de 2400 a 2000 cm^{-1} puderam ser identificadas como modos de estiramento em grupos O=C=O . A banda de fraca intensidade assinalada em 1716 cm^{-1} foi relacionada aos modos de estiramento entre átomos de oxigênio e de hidrogênio em grupamentos carboxílicos. Uma banda de média absorção centrada em 1637 cm^{-1} foi interpretada como sendo uma vibração de estiramento entre átomos de carbono e de oxigênio em C=O , enquanto o pico intenso em 1384 cm^{-1} foi associado aos modos de flexão em grupamentos C-(C=O)-C . A presença de bandas características, relativas a grupamentos O-H e grupos C-(C=O)-C , corrobora a combinação entre o agressivo ataque químico promovido pelo KMnO_4 e o efeito preventivo do H_3PO_4 , tal como observado pelas Figuras 11 e 12. Atribuiu-se a banda centrada em 1025 cm^{-1} às vibrações simétricas entre átomos de carbono e de oxigênio em grupos C-O , ao passo que a região de 900 a 400 cm^{-1} aos modos de flexão em grupos =C-H [149,156]. Após redução do GO (Figura 14B), as intensidades das bandas de absorção referentes aos grupos funcionais contendo oxigênio, tais como O-H , C=O e C-O , diminuíram consideravelmente conforme notado pela comparação dos espectros na Figura 14, confirmando a desoxigenação parcial das folhas. Contudo, a presença da banda intensa em 1384 cm^{-1} , associada aos grupos C-(C=O)-C , indicou que o processo de redução não contribui com a recuperação estrutural. O processo, porém, auxilia no controle da fração relativa de regiões com hibridização sp^2 e sp^3 , conforme verificado com o estudo de síntese realizado com variação de agentes redutores. Os resultados deste estudo paralelo seguem apresentados e discutidos no *ANEXO B*.

Em relação aos espectros Raman (Figura 15), as bandas D, G e 2D representam as características predominantes nos espectros apresentados. Estas bandas localizam-se nas faixas de 1320–1350, 1570–1585 e 2640–2680 cm^{-1} , respectivamente [157]. Especificamente, a banda D tem sido relacionada à presença de defeitos estruturais e bordas, ao passo que a G às vibrações de estiramento entre átomos de carbono, sendo comum aos materiais carbonáceos com hibridização sp^2 . Na comparação entre o grafite de partida, o GO e o rGO, as variações em intensidade e posição da banda D foram associadas à introdução

de defeitos, tais como buracos (vacâncias) introduzidos pelo processo de oxidação (Figura 12C). As mudanças em intensidade e posição da banda G, por sua vez, foram atribuídas aos efeitos de transferência de carga como resultado das interações entre os grupamentos orgânicos e os átomos de carbono no plano basal. Especificamente, a variação da banda G para maiores valores de número de onda, comparativamente à posição desta banda no espectro do grafite de partida, indicou um efeito de dopagem do tipo *p* nos óxidos de grafeno, que foi provocado pelos grupos funcionais [158]. Tendo em vista a maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio sobre os de carbono, estes resultados indicaram a maior capacidade dos grupos ligados em remover elétrons da rede π . Logo, a oxidação não só representa uma técnica útil na criação e controle do *gap* de energia, conforme será apresentado e discutido na sequência, mas também confere às variações reduzidas do GO mecanismos de transporte de carga, principalmente, por lacunas na camada de valência.

Figura 15 – Espectros Raman do grafite (A), GO (B) e rGO (C).

Fonte: autor da tese.

Adicionalmente, o deslocamento das bandas D e G para menores e maiores números de onda, respectivamente, indicou a maior facilidade de ocorrência das vibrações C=C como consequência do menor grau de interação

entre as camadas lamelares (Figura 15). Estes resultados, em particular, sugeriram uma adequada esfoliação, que favoreceu a produção de um óxido reduzido com características estruturais próximas de monocamadas individuais do grafite, isto é, grafeno [159]. O controle da fração relativa de regiões com hibridização sp^2 e sp^3 também foi analisado do ponto de vista da espectroscopia Raman no caso da variação de agentes redutores na síntese (ANEXO B).

A correlação entre propriedades eletrônicas e as características microestruturais foi estabelecida com auxílio da medida das energias da banda *gap* (Figura 16).

Figura 16 – Curvas de Tauc do GO e rGO obtidas após tratamento dos espectros de absorção segundo a equação (12).

Fonte: autor da tese.

Conforme verificado (Figura 16), a oxidação mostrou-se como uma técnica efetiva na criação de um *gap* na estrutura de bandas. No entanto, a oxidação excessiva, necessária para facilitar o processo de esfoliação, tornou o material um típico isolante elétrico com valor de energia de *gap* da ordem de 5 eV [78,79]. Além da contribuição dos grupos orgânicos ligados às superfícies, deve-se considerar a contribuição dos defeitos estruturais (vacâncias e bordas introduzidas) no alargamento de banda. Enquanto a presença de grande quantidade de espécies oxigenadas diminui o número de regiões com

hibridização sp^2 , os defeitos nas superfícies também provocam a quebra da propriedade simétrica da periodicidade e atuam como centros de espalhamento capazes de diminuir a energia cinética dos elétrons, reduzindo, portanto, a mobilidade eletrônica e promovendo maiores taxas de recombinação de pares elétron/lacuna. Conforme a Figura 16, houve uma diminuição na largura de banda de, aproximadamente, 5 para 3,3 eV após etapa de redução, indicando a restauração da estrutura π - π e um ganho em condução intrínseca com a remoção parcial dos grupamentos funcionais [80-83]. Uma vez que o processo de redução não contribui com a recuperação estrutural, como destacado anteriormente, a formulação de metodologias de síntese capazes de introduzir defeitos de maneira controlada (Figuras 11 e 12) torna-se bastante promissora para desenvolvimento de materiais com características microestruturais e propriedades eletrônicas adequadas aos processos eletrocatalíticos.

Por último, mas não menos importante, as características estruturais foram avaliadas com os padrões de difração de raios X (DRX), apresentados na Figura 17. Em relação ao grafite (Figura 17A) e conforme comparação dos dados de difração com a ficha ICDD 25-0284, verificou-se a presença de um pico intenso em $26,3^\circ$ ($d_{200} = 0,34$ nm) correspondente ao plano atômico (002).

Figura 17 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite (A), e GO (B) e rGO (C).

Fonte: autor da tese.

No caso do GO (Figura 17B), observaram-se o deslocamento do plano (002) para $9,1^\circ$ ($d_{200} = 0,97$ nm) e o maior alargamento deste pico. Estas mudanças ocorreram como resultado de expansão estrutural, associada ao aumento da distância entre as camadas lamelares como efeito da intercalação do solvente durante a síntese, e da quebra da propriedade simétrica da periodicidade, associada à introdução controlada de defeitos no plano basal (Figuras 11A e 12C) e à funcionalização química com grupamentos orgânicos (Figura 14), respectivamente [149]. A análise de DRX do GO também revelou um pico alargado entre 15 e 35° atribuído à fase rGO [160]. Após redução do GO (Figura 17C), verificou-se um novo deslocamento do plano (002) para $24,5^\circ$ ($d_{200} = 0,36$ nm). Este resultado é indicativo da restauração parcial da estrutura do grafite, visto que a remoção de parte dos grupos oxigenados favorece a interação atrativa por ligações de van der Waals e π - π entre folhas vizinhas, induzindo a formação de aglomerados irreversíveis (Figura 10B) e o empilhamento de folhas (Figuras 11C e 12B). Notou-se ainda um pico característico em $42,5^\circ$ [160].

5.2. Efeitos do teor de Pt nas características microestruturais, propriedades físico-químicas e eletroquímicas dos nanocatalisadores sintetizados

O teor de platina presente nas amostras de rGO impregnadas foi determinado por análise termogravimétrica (Figura 18). Como verificado na Figura 18A, as maiores perdas de massa foram observadas na faixa de 150 a 675°C como efeito da decomposição do rGO. Os resultados são indicativos de quantidades mássicas totais de Pt de 33,9, 56,8 e 72,9% para as amostras com teores nominais de 20, 40 e 60%, respectivamente. As discrepâncias entre valores nominais e medidos podem ser atribuídas à decomposição do suporte e à redução parcial do GO com ácido ascórbico, a qual foi incrementada por reação com borohidreto de sódio durante a etapa de impregnação–redução das nanopartículas. Segundo apresentado na Figura 18B, perdas de massa foram observadas em temperaturas inferiores a 150°C , as quais foram relacionadas à evolução de moléculas de água adsorvidas e/ou intercaladas entre as folhas. As maiores taxas de perda de massa ocorreram em temperaturas superiores a 500°C em decorrência do processo de combustão do suporte. O aumento em temperatura de combustão de $587,9$ para $628,5^\circ\text{C}$ ocorreu possivelmente como

efeito da maior remoção de grupos oxigenados nas superfícies das folhas de rGO após deposição de crescentes teores de Pt [161].

Figura 18 – Curvas de termogravimetria (A) e respectivas curvas derivadas (B) das amostras de rGO impregnadas com diferentes teores mássicos de platina.

Fonte: autor da tese.

Com base nestes resultados, é possível prever que elevados teores de Pt poderão ser distribuídos sobre as folhas sem indução significativa de

crescimento de cristalito, conforme foi corroborado com a análise de Williamson-Hall. De modo geral, a quebra da propriedade simétrica da periodicidade da rede, confirmada pelas modificações na microestrutura (Figuras 11A, 12C, 14, 15 e 17), é capaz de favorecer as interações metal-suporte.

Sobre as folhas, a nucleação e o crescimento das nanopartículas ocorreram nas proximidades das bordas introduzidas (Figura 19).

Figura 19 – Micrografias representativas das microestruturas dos eletrocatalisadores: 33,9% em massa de Pt em rGO (A) e 20% de Pt em negro de fumo (C) obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Histogramas de distribuição de tamanhos de aglomerados das amostras com Pt em rGO (B) e em negro de fumo (D). Em (A), destaque para a região com aglomerados preferencialmente impregnados nas vizinhanças de bordas e buracos (vacâncias no plano basal).

Fonte: autor da tese.

Conforme a Figura 19A, a localização preferencial dos componentes ativos em regiões de borda é benéfica, uma vez que os buracos introduzidos

podem facilitar o transporte de massa. Na comparação com o eletrocatalisador estado da arte (Figuras 19C e 19D), verificou-se a formação de aglomerados de maior tamanho. As diferenças com respeito aos tamanhos podem estar correlacionadas às propriedades de superfície de cada suporte, como densidade de carga e composição química de grupamentos funcionais, as quais induziram diferentes graus de interação entre os suportes e as nanopartículas impregnadas.

As características estruturais foram avaliadas por DRX (Figura 20). A análise revelou a presença de Pt metálica, em concordância com a ficha ICDD 76-414, além da fase do suporte, em todas as amostras. Na comparação com a amostra comercial, notou-se uma diminuição no alargamento dos picos de Pt em todas aquelas sintetizadas, indicativo do aumento do tamanho de cristalito.

Figura 20 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt suportada em negro de fumo (i), 33,9% (ii), 56,8% (iii) e 72,9% de Pt em rGO (iv).

Fonte: autor da tese.

Os tamanhos de cristalito dos diferentes eletrocatalisadores sintetizados foram calculados com base no método de Williamson-Hall (equação 13). Após regressão linear dos dados (Figura 21), o tamanho médio de cristalito foi estimado com o valor do intercepto e a componente de microdeformação (ϵ) com o valor da inclinação das linhas de regressão. Os valores foram resumidos na Tabela 3.

Figura 21 – Curvas de W-H dos catalisadores de Pt em rGO: 33,9% (A), 56,8% (B) e 72,9% (C).

Fonte: autor da tese.

Conforme listado na Tabela 3, verificou-se que o tamanho de cristalito e as tensões internas das nanopartículas não foram modificados com o aumento de concentração de Pt. Estes resultados corroboram a hipótese de afinidade melhorada com o aumento do teor de metais em decorrência da quebra da propriedade simétrica da periodicidade. Dessa forma, as modificações na microestrutura favoreceram as interações metal–suporte em concordância com a literatura [161].

Tabela 3 – Teor de metais e propriedades estruturais dos eletrocatalisadores suportados em negro de fumo e rGO

Amostra	Teor nominal (% massa Pt)	Teor medido (% massa Pt)	Propriedades estruturais da fase Pt	
			d (nm)	ε ($\times 10^{-2}$)
20Pt/C	20	–	–	–
20Pt/rGO	20	33,9	$11,0 \pm 4,1$	$2,9 \pm 0,9$
40Pt/rGO	40	56,8	$10,8 \pm 3,8$	$2,2 \pm 0,8$
60Pt/rGO	60	72,9	$10,7 \pm 3,1$	$2,2 \pm 0,7$

Fonte: autor da tese.

As propriedades eletroquímicas foram caracterizadas em meio ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) com auxílio de uma célula de três eletrodos. As propriedades redox de todas as amostras foram apresentadas na Figura 22. Na comparação entre correntes normalizadas em termos de massa ativa (Figura 22A), verificaram-se menores valores de corrente da amostra 20Pt/rGO em relação ao eletrocatalisador comercial (20Pt/C). Esta foi atribuída a uma exposição parcial dos sítios ativos em decorrência do empilhamento de folhas, que resultou em menor utilização do catalisador. Estas características foram confirmadas com a diminuição dos valores de corrente na região do hidrogênio ($0,05\text{--}0,30 \text{ V vs. RHE}$). Com o aumento do teor de Pt, houve um ganho significativo em valores de corrente em função do menor isolamento elétrico entre as nanopartículas, maior exposição de centros catalíticos em regiões de borda, e maior área eletroquimicamente ativa (*ECSA – electrochemically active surface area*). É notável o desenvolvimento de nanocompósitos com elevado teor de Pt sem

perdas de área ativa (Figura 23) em comparação com outros materiais na literatura [161-163]. Destaca-se, portanto, a contribuição das interações metal-suporte favorecidas pela presença dos defeitos introduzidos nas folhas.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C e Pt/rGO em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náíon.

Fonte: autor da tese.

Na comparação entre correntes normalizadas em termos de *ECSA* (Figura 22B), notou-se o efeito dos pares eletroquimicamente ativos do rGO, tais como --C(=O)-- ($\sim 0,65$ V vs. *RHE*; varredura anódica) e =C(OH)-- ($\sim 0,60$ V vs. *RHE*; varredura catódica) [10]. As diferenças observadas entre 20Pt/C e 20Pt/rGO foram atribuídas à quebra da propriedade simétrica da periodicidade, conforme discutido na seção 5.1, que contribuiu com o aumento em capacitância em eletrólito ácido [10,44]. Esta característica foi confirmada com o alargamento na região de dupla camada (0,30–0,40 V vs. *RHE*) em decorrência do maior acúmulo de carga iônica e água na superfície do eletrodo. Com o aumento do teor de Pt, as influências observadas nas regiões do hidrogênio e de dupla camada puderam ser interpretadas em função da desoxigenação das superfícies das folhas, que incorreu em menores concentrações de grupos funcionais e resultou tanto na diminuição da atividade redox do rGO quanto no favorecimento de interações atrativas para o re-empilhamento de camadas.

Figura 23 – Valores de *ECSA* dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt em negro de fumo (i), 33,9% (ii), 56,8% (iii) e 72,9% de Pt em rGO (iv). Os valores foram calculados com base nas áreas dos picos de adsorção de hidrogênio nas curvas voltamétricas (Figura 22A) e na relação $Q_H/(Q_C \times m_{Pt})$, onde Q_H corresponde à carga de hidrogênio envolvida nos processos de adsorção (picos de hidrogênio na Figura 22A), Q_C corresponde à carga de $208 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ envolvida na adsorção de uma monocamada de átomos de hidrogênio em platina lisa e m_{Pt} à massa de Pt ($1,909 \mu\text{g}$) depositada na superfície do eletrodo de trabalho. Para o cálculo dos valores de *ECSA*, considerou-se a subtração dos valores de corrente capacitiva dos voltamogramas cíclicos na Figura 22A [164].

Fonte: autor da tese.

A capacidade para eletro-oxidação do etanol foi determinada por medidas de voltametria cíclica em eletrólito ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) contendo etanol ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e os resultados são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion.

Fonte: autor da tese.

A eletroatividade das nanopartículas aumentou com o teor de platina na composição dos materiais sintetizados. Os ganhos em atividade foram confirmados pelos deslocamentos para menores valores de potencial e maiores valores de corrente de pico (I_a), na varredura anódica, comparativamente ao Pt/C (Tabela 4). Com as correntes expressas em termos de massa ativa (Figura 24A), boa capacidade para oxidação de intermediários fortemente adsorvidos foi demonstrada (ganho em corrente de pico, I_c , na varredura catódica) (Tabela 4). Estes resultados ocorreram como efeito de alterações na densidade eletrônica na Pt como consequência das fortes interações metal–suporte. Estas auxiliaram na otimização do processo de transferência de carga dos átomos de carbono (suporte) para os átomos de platina (catalisador), contribuindo para oxidação de espécies carbonáceas fortemente adsorvidas.

Com as correntes expressas em termos de *ECSA* de Pt (Figura 24B), notou-se uma tendência em perda de atividade para a *EOR* com o aumento em área ativa de metal. Se, por um lado, as alterações na banda *d* do catalisador puderam facilitar o processo de oxidação de intermediários, por outro, estas também puderam favorecer a adsorção preferencial de espécies secundárias. Densidades de carga mais positivas nos átomos de platina puderam ser geradas em função do compartilhamento eletrônico com os átomos de carbono, que, por sua vez, transferiram estas cargas para os grupamentos orgânicos em decorrência da maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio [157]. Logo, a deficiência eletrônica induzida na Pt favoreceu a adsorção preferencial de intermediários da *EOR* em condições de aumento de área ativa. Uma vez que o aumento em valores de *ECSA* (Figura 23) ocorreu com a concentração de metal impregnado (Figura 28), o número crescente de ligações Pt–C contribuiu com uma maior localização das cargas nas folhas. Por fim, a indisponibilidade de novas cargas livres dificultou o processo de transferência de elétrons dos átomos de carbono (suporte) para os átomos de platina (catalisador) e, paralelamente, gerou densidades de carga mais positivas no catalisador, favorecendo a adsorção de espécies altamente reativas e com densidades de carga negativas (intermediários). O aumento em área ativa, portanto, tende a comprometer a atividade à medida que centros catalíticos necessários para adsorção de moléculas de etanol são bloqueados por intermediários com elevada reatividade. Como se vê na Figura 24b e na Tabela 4, o deslocamento positivo dos potenciais

de início da *EOR* e a diminuição dos valores de corrente catódica são indicativos de adsorção preferencial de intermediários de reação.

Tabela 4 – Comparação dos valores de correntes de pico anódica (I_a) e catódica (I_c) dos eletrodos de Pt suportada em negro de fumo e em rGO (carga metálica de $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Amostra	Corrente mássica ($\text{mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)			Corrente específica ($\text{mA}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	I_a	I_c	I_a/I_c	I_a	I_c	I_a/I_c
20Pt/C	0,334	0,328	1,02	0,0496	0,0487	1,02
33,9Pt/rGO	0,222	0,339	0,65	0,0598	0,0917	0,65
56,8Pt/rGO	0,720	0,861	0,84	0,0390	0,0467	0,84
72,9Pt/rGO	0,826	0,947	0,87	0,0282	0,0324	0,87

Fonte: autor da tese.

Adicionalmente, a razão entre as correntes de pico (I_a/I_c) pôde ser usada na investigação da tolerância dos catalisadores ao acúmulo de espécies carbonáceas fortemente adsorvidas [166]. Como se vê na Tabela 4, o aumento gradual no valor de I_a/I_c com o teor de Pt de 33,9 para 56,8% revelou um aumento na habilidade para redução do grau de envenenamento, ao passo que teores superiores impactam pouco na capacidade de dessorção de intermediários fortemente adsorvidos. Por um lado, o aumento em área ativa, contribui com a redução do grau de envenenamento em função do favorecimento das interações metal–suporte e das propriedades de transporte na Pt. Por outro, um expressivo aumento em *ECSA* claramente favoreceu a adsorção de intermediários, uma vez que o aumento de área ativa contribuiu com o aumento da concentração de etanol oxidado e, conseqüentemente, maior quantidade de espécies secundárias. Com respeito à diminuição de I_a/I_c em relação ao Pt/C, buscou-se entendimento em considerações geométricas. Por este ponto de vista, o suporte bidimensional dificultou o transporte de massa. A essa característica, soma-se o aumento em área ativa que contribuiu com o envenenamento, resultando na redução da atividade da platina como apontam os dados na Tabela 4.

Informações adicionais em relação à capacidade de desativação do eletrocatalisador frente a intermediários da *EOR* foram obtidas ao se avaliar a dependência da corrente de oxidação com o tempo de reação (Figura 25).

Figura 25 – Curvas de cronoamperometria (I vs. t) dos eletrodos de Pt/C e Pt/rGO imersos em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturada com N_2 . As curvas foram registradas a $0,60 \text{ V}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e ECSA (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion.

Fonte: autor da tese.

As curvas corrente vs. tempo, apresentadas na Figura 25, foram obtidas a partir de experimentos de cronoamperometria em eletrólito ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) contendo etanol ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) mediante aplicação de um potencial constante de relevância em tecnologia de células a combustível ($0,60 \text{ V}$ vs. *RHE*). Como observado na Figura 25, houve geração de uma acentuada corrente de oxidação de moléculas de etanol nos primeiros segundos de reação. Verificou-se uma tendência de diminuição da corrente global com o tempo, que foi atribuída ao envenenamento da platina por subprodutos da *EOR*. Com as correntes expressas em termos de massa ativa (Figura 25A), observou-se um melhor transporte de massa para dessorção de intermediários com o teor de metal impregnado. As influências observadas puderam ser interpretadas em função das interações metal–suporte e da maior área ativa que incorreram em adequadas propriedades de transporte, resultando em menor energia de ligação Pt–O(intermediários da *EOR*) e dessorção facilitada de subprodutos. Por outro lado, a existência de uma composição ótima de fase eletroativa foi verificada após tratamento dos dados em função da área eletroquimicamente ativa (Figura 25B). Estes resultados são indicativos da obtenção de um adequado balanço energético de ligações Pt–O(intermediários da *EOR*) com impregnação de teores mássicos na faixa de 50 a 60%, fornecendo um efeito sinérgico entre a eletroatividade e a habilidade para redução do grau de envenenamento. Os valores de corrente obtidos ao término da reação são apresentados na Figura 26.

Em última análise, o mecanismo reacional proposto baseia-se na hipótese de decomposição catalítica do etanol com adsorção de espécies carbonáceas e ionização do hidrogênio formado, segundo consenso geral na literatura [5]. Com base nos resultados apresentados, elevados teores de Pt puderam ser distribuídos sobre as folhas de rGO sem indução significativa de crescimento de cristalito e de aumento em tensões internas na rede cristalina como efeito da capacidade das folhas em acomodar maiores concentrações de metais. De acordo com os resultados experimentais, a quebra da propriedade simétrica da periodicidade da rede favoreceu as interações metal–suporte, o que resultou em uma tendência de aumento em área de superfície eletroquimicamente ativa. Em termos de propriedades eletrocatalíticas, os catalisadores de platina suportados em rGO proveram menores potenciais de oxidação comparativamente ao catalisador de Pt suportado em negro de fumo. Nestas condições, atribuiu-se a

promoção da reação de oxidação do etanol ao aumento em área ativa, o qual resultou no favorecimento da decomposição do etanol via clivagem das ligações –O–H [5].

Figura 26 – Valores de corrente obtidos ao fim dos experimentos de cronoamperometria sobre 20% de Pt em negro de fumo (i), 33,9% (ii), 56,8% (iii) e 72,9% de Pt em rGO (iv). Os dados foram normalizados por unidade de massa (A) e ECSA (B) de catalisador.

Fonte: autor da tese.

Concomitantemente, grupos funcionais oxigenados presentes nas folhas de rGO auxiliaram no processo de oxidação de espécies carbonáceas adsorvidas sobre os centros catalíticos. Especificamente, pares de grupos eletroquimicamente ativos, como -C(=O)- (provenientes da oxidação de grupos -C(-H)= , pico em $\sim 0,65$ V na Figura 22B) e =C(-OH)- (provenientes da redução de -C(=O)- , ombro em $\sim 0,60$ V na Figura 22B) [10,44], sofreram reações redox para geração de carga, que foi transferida para a Pt. A atividade superior dos eletrocatalisadores sintetizados pôde ser atribuída tanto ao elevado teor de Pt, o qual forneceu adequado contato elétrico entre as folhas re-empilhadas, quanto à presença de grupos funcionais eletroquimicamente ativos no suporte, que favoreceram as interações metal-suporte.

A despeito da perspectiva tecnológica de nanomateriais baseados em óxidos reduzidos de grafeno e platina em reações anódicas, as escassas reservas mundiais e o elevado preço deste metal nobre tornam-se fatores limitantes para a comercialização e aplicação prática das células a combustível [1-4]. Diante desta questão, uma segunda abordagem foi desenvolvida na busca por maior utilização catalítica em nanocompósitos com teores mássicos de metal nobre inferiores a 50%. Conforme apresentado na seção 4.1, a otimização da metodologia de síntese envolveu etapas de funcionalização direcionada a fim de se minimizar o re-empilhamento de folhas em etapas de processamento. Os resultados desta segunda contribuição seguem apresentados nas seções 5.3 e 5.4.

5.3. Efeitos da otimização da metodologia de síntese e processamento nas propriedades eletrônicas e estruturais do óxido reduzido de grafeno

Além das etapas de intercalação ácida e oxidação, combinadas com a preparação de dispersões em termos de parâmetros de solubilidade, a incorporação de macromoléculas lineares pode resultar em melhor controle da tendência de aglomeração das folhas e, como efeito, transporte de massa facilitado. Conforme observado pelos padrões de raios X (Figura 27), verificou-se não somente uma expansão estrutural após funcionalização covalente, mas também um ordenamento de curto alcance, que ocorreu como resultado da heterogeneidade de características do GO, como tamanho e formato de folhas, rugosidade superficial, e grau de oxidação [167].

Figura 27 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite (A), rGO (B) e rGO funcionalizado com 0,4 (C), 4 (D) e 40 mmol (E) de CTAB.

Fonte: autor da tese.

Do ponto de vista eletrônico, notou-se uma discreta redução no *gap* após funcionalização com 4 mmol do surfactante, especificamente (Figura 28).

Figura 28 – Curvas de Tauc do GO e rGO sem e com funcionalização (4 mmol CTAB) obtidas após tratamento dos espectros de absorção segundo a equação (12).

Fonte: autor da tese.

Conforme verificado (Figura 28), o maior distanciamento entre camadas vizinhas facilitou a transferência de carga entre o agente redutor e o GO, contribuindo com o estreitamento do *gap* de 5 eV para ~3,0 eV. Dessa forma, esta formulação de metodologia de síntese torna-se bastante promissora para restauração da estrutura π - π se variadas as condições de redução química.

5.4. Efeitos da otimização da metodologia de síntese e processamento nas características microestruturais e eletroquímicas dos nanocatalisadores sintetizados

Sobre as folhas funcionalizadas, nanopartículas de platina foram inicialmente impregnadas com teor mássico nominal de 20% e caracterizadas.

Figura 29 – Micrografias (MEV-FEG) representativas da microestrutura de Pt/rGO sem (A) e com (B) funcionalização direcionada por CTAB a 4 mmol. Teor nominal de Pt= 20% massa

Fonte: autor da tese.

Conforme a Figura 29, observou-se uma redução no estado de agregação de folhas como resultado do processo de intercalação do surfactante e expansão estrutural. O teor de platina presente nas novas amostras foi determinado por análise termogravimétrica (Figura 30).

Figura 30 – Curvas de termogravimetria (A) e respectivas derivadas (B) das amostras baseadas em óxidos reduzidos de grafeno sem (rGO) e com funcionalização (f-rGO) direcionada pelo CTAB à concentração de 0,4 (i), 4 (ii) e 40 (iii) mmol.

Fonte: autor da tese.

Como verificado na Figura 30A, as maiores perdas de massa também foram observadas na faixa de 150 a 675 °C como efeito da decomposição do rGO. Adicionalmente, as diferenças observadas na faixa mais estreita de 200 a 500 °C foram atribuídas aos crescentes teores de surfactante ligado às folhas.

As discrepâncias entre valores nominais e medidos foram atribuídas à decomposição do suporte, à contribuição dos diferentes teores de surfactante ligado e à redução parcial do GO com ácido ascórbico, que foi incrementada por reação com borohidreto de sódio durante a etapa de impregnação–redução das nanopartículas. Segundo apresentado na Figura 30B, um novo evento de perda de massa na faixa de 200 a 250 °C foi atribuído à decomposição do CTAB, que coincide com as temperaturas de fusão deste surfactante (237 a 243 °C) [168]. As maiores taxas de perda de massa ocorreram em temperaturas superiores a 500 °C em decorrência do processo de combustão do suporte.

O efeito de modificações induzidas (minimização do re-empilhamento de folhas e promoção do transporte de massa) pelo surfactante de amônio foi sequencialmente avaliado com base na caracterização das propriedades eletroquímicas dos nanomateriais (Figuras 31 e 32). Na comparação entre correntes normalizadas em termos de massa ativa (Figura 31A), notou-se um expressivo aumento em valores de corrente quando as nanopartículas foram suportadas em folhas funcionalizadas com 4 mmol do surfactante.

O expressivo aumento em valores de corrente quando as nanopartículas foram suportadas em folhas funcionalizadas com 4 mmol do surfactante foi atribuído à maior exposição dos centros catalíticos em decorrência da expansão estrutural auxiliada por efeitos estéricos das macromoléculas preferencialmente coordenadas aos grupos carboxílicos nas bordas das folhas. Em geral, maior área ativa (Figura 31), favorecida por interações metal–suporte, e capacitância aumentada (Figura 31A), promovida pela eficiente intercalação e interação das moléculas do solvente como efeito do distanciamento entre camadas, puderam refletir em maior utilização das nanopartículas metálicas.

Com o aumento do teor de surfactante intercalado, houve uma perda em valores de corrente (Figura 31A). Analogamente à discussão em seções anteriores, o aumento de área ativa somado às favorecidas interações metal–suporte puderam contribuir com a adsorção de intermediários de oxidação do surfactante [169], envenenando a Pt. Na comparação entre correntes

normalizadas em termos de *ECSA* (Figura 31B), as diferenças observadas foram principalmente atribuídas à expansão estrutural, que contribui com maior exposição dos centros catalíticos e promoveu o transporte de massa.

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). Velocidade de varredura: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Condições ambientes. Correntes normalizadas por massa (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion. Amostras baseadas em f-rGO: i= 0,4, ii= 4 e iii= 40 mmol de CTAB.

Fonte: autor da tese.

Figura 32 – Valores de *ECSA* dos eletrocatalisadores (a) 20Pt/C, (b) 33,9Pt/rGO, (c) 31,3Pt/f-rGO (i), (d) 38,5Pt/f-rGO (ii) e (e) 41,5Pt/f-rGO (iii). (i), (ii) e (iii) correspondem aos teores nominais de 0,4, 4 e 40 mmol de CTAB, respectivamente. Os valores foram calculados com base nas áreas dos picos de adsorção de hidrogênio nas curvas voltamétricas (Figura 30A) e na relação $Q_H/(Q_C \times m_{Pt})$, onde Q_H corresponde à carga de hidrogênio envolvida nos processos de adsorção (picos de hidrogênio na Figura 30A), Q_C corresponde à carga de $208 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ envolvida na adsorção de uma monocamada de átomos de hidrogênio em platina lisa e m_{Pt} à massa de Pt ($1,909 \mu\text{g}$) depositada na superfície do eletrodo de trabalho. Para o cálculo dos valores de *ECSA*, considerou-se a subtração dos valores de corrente capacitiva dos voltamogramas cíclicos na Figura 30A [164].

Fonte: autor da tese.

A reorganização estrutural afetou significativamente a oxidação do etanol sobre as nanopartículas metálicas (Figura 33). Com as correntes expressas em termos de massa ativa (Figura 33A e Tabela 5), superior eletroatividade (ganho em corrente de pico, I_a , na varredura anódica) foi demonstrada como resultado da expansão estrutural, incorrendo em maior utilização catalítica. Notou-se um expressivo aumento em valor de corrente de pico catódica (I_c) quando as nanopartículas foram suportadas em folhas funcionalizadas com 4 mmol do surfactante, confirmando a excelente capacidade para oxidação de intermediários fortemente adsorvidos. Estes resultados também ocorreram como efeito de alterações na densidade eletrônica na Pt em consequência de fortes interações metal-suporte e favorecendo a oxidação de espécies carbonáceas adsorvidas. As influências das interações metal-suporte sobre o tamanho de cristalito serão evidenciadas e discutidas na seção 5.5. A

diminuição no valor de I_c observada para a amostra preparada com menor concentração de surfactante pôde ser atribuída à heterogeneidade de características do óxido reduzido e funcionalizado, como tamanho e formato de folhas, rugosidade superficial, e grau de oxidação, enquanto a diminuição no valor observado para a amostra preparada com maior concentração de CTAB foi associada ao envenenamento da Pt. Esta diminuição também pôde ser interpretada com base em variações de eletronegatividade entre os diferentes átomos. Densidades de carga ainda mais positivas nos átomos de platina puderam ser geradas em função do compartilhamento eletrônico com os átomos de carbono, que, por sua vez, transferiram estas cargas para os grupamentos orgânicos (grupo amônio do surfactante ligado aos grupamentos carboxílicos, por sua vez, ligados aos átomos de carbono em regiões periféricas da rede). Analogamente à discussão anterior (seção 5.2), a deficiência eletrônica induzida na Pt favoreceu a adsorção preferencial de intermediários da *EOR* em condições de excesso de CTAB.

Com as correntes expressas em termos de *ECSA* de Pt (Figura 33B e Tabela 5), notou-se uma tendência em perda de atividade para a *EOR* e em capacidade para oxidação de subprodutos fortemente adsorvidos à medida em que houve aumento da concentração de surfactante intercalado. Por esta perspectiva, as alterações na banda *d* do catalisador, discutidas com base em variações de eletronegatividade entre os diferentes átomos, puderam favorecer o envenenamento na Pt com adsorção preferencial de espécies secundárias quanto mais grupos amônio interagiram com grupos carboxílicos. Interessantemente, valores de corrente de pico similares, e superiores aos valores obtidos com Pt/C, foram observados no caso dos nanomateriais baseados em rGO funcionalizado com 4 e 40 mmol de CTAB (Figura 33B e Tabela 5). Logo, a manutenção da atividade para a *EOR* e da capacidade para oxidação de subprodutos ainda pôde ser favorecida como resultado de expansão estrutural e estabelecimento de adequadas interações metal–suporte (estas influências serão evidenciadas na seção seguinte). Por fim, mas não menos importante, a razão entre as correntes de pico (Tabela 5), por sua vez, indicou uma tendência geral de aumento da tolerância ao acúmulo de espécies carbonáceas fortemente adsorvidas na Pt após introdução do surfactante na rede do óxido de grafeno reduzido.

Figura 33 – Voltamogramas dos eletrodos de Pt/C, Pt/rGO e Pt/f-rGO ($i=0,4$, $ii=4$ e $iii=40$ mmol de CTAB) imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). Curvas registradas a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5 – Comparação dos valores de correntes de pico anódica (I_a) e catódica (I_c) dos eletrodos de Pt suportada em negro de fumo e em rGO sem e com funcionalização (carga metálica de $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$). i= 0,4, ii= 4 e iii= 40 mmol de CTAB.

Amostra	Corrente mássica ($\text{mA}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)			Corrente específica ($\text{mA}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{m}^{-2}$)		
	I_a	I_c	I_a/I_c	I_a	I_c	I_a/I_c
20Pt/C	0,334	0,328	1,02	0,0496	0,0487	1,02
33,9Pt/rGO	0,222	0,339	0,65	0,0598	0,0917	0,65
31,3Pt/f-rGO (i)	0,350	0,194	1,80	0,1228	0,0682	1,80
38,5Pt/f-rGO (ii)	0,687	0,490	1,40	0,0604	0,0431	1,40
41,5Pt/f-rGO (iii)	0,462	0,319	1,45	0,0652	0,0450	1,45

Fonte: autor da tese.

Em suma, o distanciamento entre camadas e as adequadas interações metal–suporte contribuíram com a redução do grau de envenenamento em função de maior exposição de centros catalíticos, menores tamanhos de cristalito (conforme seção 5.5) e transporte de massa facilitado. Outras informações sobre a capacidade de desativação foram obtidas com as curvas I versus t (Figura 34). Os valores de corrente obtidos ao término da reação são resumidos pela Figura 35.

Em relação aos resultados das medidas estacionárias, observou-se, com as correntes expressas em termos de massa ativa (Figuras 34A e 35A), superior capacidade para oxidação de espécies carbonáceas fortemente adsorvidas quando as nanopartículas foram suportadas em folhas funcionalizadas com 4 mmol do surfactante. As influências observadas foram interpretadas como efeito como efeito de combinação entre alterações na densidade eletrônica na Pt em consequência de adequadas interações metal–suporte e expansão estrutural como resultado da intercalação do surfactante na estrutura de camadas do óxido reduzido de grafeno. Com as correntes expressas em termos de $ECSA$ (Figuras 34B e 35B), as diferenças observadas refletiram os efeitos de alterações na banda d do catalisador, discutidas anteriormente a partir de considerações sobre as variações de eletronegatividade entre os átomos. Estes dados corroboram,

portanto, a discussão prévia a respeito da mudança do grau de envenenamento na Pt quanto mais grupos amônio interagiram com grupos carboxílicos.

Figura 34 – Curvas I vs. t dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . Curvas registradas a $0,60 \text{ V}$ em condições ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e ECSA (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion. i= 0,4, ii= 4 e iii= 40 mmol de CTAB.

Fonte: autor da tese.

O conjunto de resultados revelou, portanto, a existência de uma faixa de concentração ótima para funcionalização do rGO, permitindo um adequado balanço energético de ligações Pt–O(intermediários da *EOR*) e contribuindo positivamente na eletrocatalise.

Figura 35 – Valores de corrente obtidos ao fim dos experimentos de cronoamperometria sobre (a) 20Pt/C, (b) 33,9Pt/rGO, (c) 31,3Pt/f-rGO (i), (d) 38,5Pt/f-rGO (ii), e (e) 41,5Pt/f-rGO (iii). (i), (ii) e (iii) correspondem aos teores nominais de 0,4, 4 e 40 mmol de CTAB, respectivamente. Os dados foram normalizados por unidade de massa (A) e ECSA (B) de catalisador.

Fonte: autor da tese.

A despeito das questões tecnológicas dos nanomateriais baseados em óxidos reduzidos de grafeno e platina em reações anódicas, os impactos do aumento do teor de Pt ainda foram avaliados após preparação e caracterização de novos eletrocatalisadores suportados no óxido reduzido de grafeno e funcionalizado com 4 mmol do surfactante. Os resultados foram relatados e discutidos na seção 5.5.

5.5. Efeitos do teor de Pt nas propriedades físicas e eletroquímicas dos nanocatalisadores baseados em óxido reduzido de grafeno expandido

Determinou-se o teor de metais impregnado sobre as folhas funcionalizadas com 4 mmol de surfactante por análise termogravimétrica (Figura 36). Conforme verificado na Figura 36A as maiores perdas de massa foram observadas na faixa de 150 a 650 °C como efeito da decomposição do suporte de carbono. Segundo apresentado na Figura 36B, observaram-se novas perdas de massa na faixa de 200 a 300 °C, as quais foram relacionadas à decomposição do surfactante intercalado. As maiores taxas de perda de massa ocorreram em temperaturas superiores a 500 °C como resultado de combustão do suporte. Em relação às amostras funcionalizadas, notou-se que este processo ocorreu em temperaturas menores e representa outro indicativo da presença do surfactante na estrutura do óxido reduzido de grafeno. Especificamente, verificou-se um comportamento de aumento em temperatura de combustão com o teor de Pt similarmente ao notado no caso das amostras não funcionalizadas.

Os padrões de difração de raios X das amostras são apresentados na Figura 37. De modo geral, a análise revelou a presença de Pt metálica, além da fase do suporte, em todas as amostras. Não foram notadas alterações significativas em alargamento de picos de Pt.

Os tamanhos de cristalito foram calculados com base no método de Williamson-Hall (equação 13) e os valores resumidos na Tabela 6. Observou-se uma discreta diminuição em tamanho médio de cristalito da platina após impregnação das folhas de rGO funcionalizadas. Notou-se também que as tensões internas na rede não foram modificadas. A tendência em controle de tamanho médio resultou como efeito de modificações eletrônicas na rede, que incorreram em maior estabilização das nanopartículas.

Figura 36 – Curvas de termogravimetria (A) e respectivas curvas derivadas (B) das amostras de rGO e f-rGO (ii) impregnadas com diferentes teores mássicos de platina. ii= 4 mmol de CTAB.

Fonte: autor da tese.

Figura 37 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos electrocatalisadores: (a) 33,9Pt/rGO, (b) 56,8Pt/rGO, (c) 38,5Pt/f-rGO (ii), e (d) 60,9Pt/f-rGO (ii).

Fonte: autor da tese.

Tabela 6 – Teor de metais e propriedades estruturais dos electrocatalisadores suportados em negro de fumo e rGO sem e com funcionalização direcionada por CTAB à 4 mmol.

Amostra	Teor nominal (% massa Pt)	Teor medido (% massa Pt)	Propriedades estruturais da fase Pt	
			d (nm)	ϵ ($\times 10^{-2}$)
20Pt/C	20	–	–	–
20Pt/rGO	20	33,9	$11,0 \pm 4,1$	$2,9 \pm 0,9$
20Pt/f-rGO (ii)	20	38,5	$9,5 \pm 4,5$	$3,0 \pm 1,2$
40Pt/rGO	40	56,8	$10,8 \pm 3,8$	$2,2 \pm 0,8$
40Pt/f-rGO (ii)	40	60,9	$7,5 \pm 1,8$	$2,4 \pm 0,8$

Fonte: autor da tese.

A maior estabilização foi justificada com base nas densidades de carga mais positivas que puderam ser geradas nos átomos de carbono das regiões periféricas em decorrência da maior eletronegatividade dos átomos de nitrogênio (grupo amônio do surfactante ligado aos grupamentos carboxílicos) sobre os de carbono. Logo, a remoção de elétrons das bandas dos átomos de carbono favoreceu as interações com os átomos de platina, resultando em fortes ligações metal-suporte e controle dos tamanhos de cristalito.

As propriedades eletroquímicas foram caracterizadas em meio ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) com auxílio de uma célula de três eletrodos. Com o aumento do teor de Pt nas amostras funcionalizadas, houve diminuição em valores de corrente (Figuras 38A e 38B), confirmada com a região do hidrogênio ($0,05\text{--}0,30 \text{ V vs. RHE}$). Tal característica afetou significativamente a área ativa, resultando em um valor de *ECSA* de $7,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ para 60,9Pt/f-rGO (ii). A despeito do melhor controle em tamanho de cristalito, é possível que a reação de oxidação do hidrogênio tenha sido limitada pela oxidação preferencial do surfactante [169]. Em relação à capacidade para eletro-oxidação do etanol (Figuras 39, 40 e 41), verificou-se um melhor transporte de massa para intermediários adsorverem na camada catalítica. Em suma, o expressivo aumento em teor metálico e a expansão da estrutura do rGO contribuíram para o aumento da concentração de etanol oxidado e, conseqüentemente, maior quantidade de intermediários. Por este ponto de vista, o rGO facilitou o transporte de massa para intermediários, que resultou no envenenamento e na redução da atividade da platina.

De modo geral, as análises microestruturais e eletroquímicas indicaram que folhas de rGO (funcionalizadas com 4 mmol do surfactante de amônio) impregnadas com nanopartículas de platina (teor nominal de 20% em massa) tendem a ser materiais promissores para uso em células a combustível. Os resultados indicaram satisfatório desenvolvimento de características físico-químicas das folhas, que permitiu a formação de uma microestrutura capaz de propiciar uma minimização de polarizações por ativação e por transferência de massa em escala laboratorial. Confirmou-se, dessa forma, a efetividade do conjunto de estratégias inicialmente adotadas para desenvolvimento dos catalisadores. Nestes termos, testes em células a combustível foram realizados

para estudo do comportamento dos nanomateriais em uma condição de maior escala e verificação de potencial de aplicação tecnológica.

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e *ECSA* (B) de Pt. Carga metálica: $27 \text{ }\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion. ii= 4 mmol CTAB.

Fonte: autor da tese.

Figura 39 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e área de superfície eletroquimicamente ativa (B) de Pt. Carga metálica: 27 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion. ii= 4 mmol CTAB.

Fonte: autor da tese.

Figura 40 – Curvas I vs. t dos eletrodos imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturadas com N_2 . O potencial dos eletrodos foi referenciado ao eletrodo de hidrogênio (*RHE*). As curvas foram registradas a $0,60 \text{ V}$ e à temperatura e pressão ambientes. Correntes normalizadas em termos de massa depositada (A) e área de superfície eletroquimicamente ativa (B) de Pt. Carga metálica: $27 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eletrodos preparados sem adição de Náfion.

Fonte: autor da tese.

Figura 41 – Valores de corrente obtidos ao fim dos experimentos de cronoamperometria sobre (a) 20Pt/C, (b) 33,9Pt/rGO, (c) 38,5Pt/f-rGO (ii), (d) 56,8Pt/rGO, (e) 60,9Pt/f-rGO (ii). Os dados foram normalizados por unidade de massa (A) e ECSA (B) de catalisador. ii= 4 mmol de CTAB.

Fonte: autor da tese.

5.6. Efeitos da variação da composição do ânodo no desempenho de células a combustível unitárias alimentadas por etanol

As características elétricas de células a combustível unitárias contendo os catalisadores sintetizados, como materiais anódicos, e um catalisador comercial, como catalisador catódico, são apresentadas na Figura 42. Um resumo das características elétricas segue apresentado na Tabela 7.

Figura 42 – Características elétricas de células a combustível com os catalisadores sintetizados, como materiais anódicos, Náfion 117, como membrana, e um catalisador comercial, como material catódico. Área: 5 cm². Carga: 1 mg_{Pt}·cm⁻². Etanol (2 mol·L⁻¹) foi alimentado no ânodo a 1 mL·min⁻¹ sob pressão de 1 bar e gás oxigênio humidificado foi introduzido no cátodo a 200 sccm sob pressão de 2 bar. Temperatura de operação: 100 °C.

Fonte: autor da tese.

Na comparação com o catalisador estado da arte, os resultados das medidas de polarização (E vs. i) demonstraram o aumento de polarizações por ativação sobre os catalisadores sintetizados, como indicado pela diminuição em valores de potencial de circuito aberto e aumento em valores de sobrepotencial (Figura 42 e Tabela 7), comprometendo as eficiências de conversão energética (P vs. i). Estas características resultaram do envenenamento na Pt, conforme discutido em seções anteriores. Em condições de ampliação de escala, no entanto, as características microestruturais das folhas de óxido de grafeno

reduzido contribuíram para a perda de atividade eletrocatalítica e a diminuição da tolerância ao envenenamento na Pt por intermediários fortemente adsorvidos.

Tabela 7 – Características elétricas de células a combustível unitárias, alimentadas por etanol, contendo os catalisadores sintetizados, como materiais anódicos, Náfion 117, como membrana, e um catalisador comercial, como material catódico.

Composição do ânodo	Potencial de circuito aberto (mV)	η^* (mV)	$P_{\max.}$ ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i^{**} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
20Pt/C	513,9	630,1	3,2	21,1
33,9Pt/rGO	468,8	675,2	1,8	7,6
38,5Pt/f-rGO (ii)	381,7	762,3	1,5	7,9
56,8Pt/rGO	431,3	712,7	2,7	18,6
60,9Pt/f-rGO (ii)	401,2	742,8	1,9	14,3
72,9Pt/rGO	368,4	775,6	1,6	14,1

*O sobrepotencial (η) foi calculado como a diferença entre o potencial termodinâmico (1,144 V) e o potencial de circuito aberto.

**Densidade de corrente medida em relação à máxima densidade de potência.

Fonte: autor da tese.

Os resultados são indicativos da contribuição dos materiais sintetizados para o aumento de polarizações por perda ôhmica, em decorrência do aumento de resistividade (Figura 42). A despeito dos esforços realizados para promoção do transporte de massa, estes resultados demonstram a necessidade de estudos para modificação de propriedades eletrônicas no rGO. Embora tenha sido possível verificar uma tendência em diminuição de *gap* de 5 para 3 eV, a mobilidade eletrônica comprometeu o desempenho visto que valores de *gap* de 0,5 a 0,7 eV são requisitos para aplicações em células a combustível. Logo, as perdas em atividade eletrocatalítica e em capacidade de oxidação de intermediários também foram atribuídas a uma maior taxa de recombinação dos pares elétron/buraco, uma vez que estas cargas tiveram que se deslocar por um volume maior até atingir a superfície do material, comprometendo as propriedades de transporte na interface entre os átomos de carbono e de platina.

6. CONCLUSÕES

A rota de esfoliação química por intercalação ácida e oxidação associada ao uso de surfactante CTAB e redução com ácido ascórbico, avaliada neste trabalho, mostrou-se adequada para obtenção de óxidos reduzidos de grafeno, o que tornou as folhas adequadas para uso em eletrocatalise. A adição de elevada quantidade de permanganato de potássio, a temperatura de reação, além do longo período de síntese, geraram materiais com elevado grau de oxidação. Com a finalidade de se minimizar a superoxidação da superfície e prevenir a excessiva formação de vacâncias, adicionou-se o ácido fosfórico, que contribuiu para obtenção de estruturas com menor grau de defeitos no plano basal. A funcionalização *in situ*, por sua vez, possibilitou a obtenção de materiais bidimensionais com maior distanciamento entre camadas.

As características microestruturais do suporte influenciaram fortemente as propriedades físicas e promoveram alterações na banda *d* dos catalisadores suportados como resultado das fortes interações metal–suporte formadas. Do que foi exposto, concluiu-se que as técnicas de síntese e processamento foram efetivamente incorporadas ao desenvolvimento do óxido reduzido de grafeno, permitindo a formação de uma microestrutura mais adequada aos processos eletrocatalíticos. Na comparação com o catalisador estado-da-arte, verificou-se, em escala laboratorial, uma atividade aumentada em até 2,5 vezes com o uso da composição otimizada (38,5% em massa de Pt sobre rGO funcionalizado com 4 mmol do surfactante).

Em relação ao desempenho de células a combustível unitárias fabricadas com os materiais desenvolvidos, a reação de oxidação do etanol ocorreu mais lentamente sobre os catalisadores sintetizados e comprometeu as eficiências de conversão energética. Apesar dos esforços realizados para promoção do transporte de massa, o conjunto dos resultados indicou a necessidade de estudos para modificação de propriedades eletrônicas no rGO com a finalidade de aumentar a atividade eletrocatalítica e a tolerância ao envenenamento na Pt por intermediários fortemente adsorvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIAKARAS, P. PEMFCS and AEMFCS directly fed with ethanol: a current status comparative review. ***Journal of Applied Electrochemistry***, v. 43, p. 119-136, 2013.
2. VERHELST, S. Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal combustion engines. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 39, p. 1071-1085, 2014.
3. DODDS, P. E.; STAFFELL, I.; HAWKES, A. D.; LI, F.; GRÜNEWALD, P.; McDOWALL, W.; EKINS, P. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 40, p. 2065-2083, 2015.
4. KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 38, p. 9438-9453, 2013.
5. WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: from reaction mechanisms to catalytic materials. ***Catalysts***, v. 5, p. 1507-1534, 2015.
6. AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 41, p. 4214-4228, 2016.
7. SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts – A review. ***Journal of Power Sources***, v. 208, p. 96-119, 2012.
8. ANTOLINI, E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 123-124, p. 52-68, 2012.

9. ZHANG, B.; FAN, L.; ZHONG, H.; LIU, Y.; CHEN, S. Graphene nanoelectrodes: fabrication and size-dependent electrochemistry. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 135, p. 10073-10080, 2013.
10. AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; LATIFF, N. M.; LOO, A. H.; WONG, C. H. A.; ENG, A. Y. S.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Graphene and its electrochemistry – an update. ***Chemical Society Reviews***, v. 45, p. 2458-2493, 2016.
11. DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. ***Chemical Society Reviews***, v. 39, p. 228-240, 2009.
12. SANLI, L. I.; BAYRAM, V.; YARAR, B.; GHOBADI, S.; GÜRSEL, S. A. Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation–reduction methods. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 41, p. 3414-3427, 2016.
13. LUO, J.; KIM, J.; HUANG, J. Material processing of chemically modified graphene: some challenges and solutions. ***Accounts of Chemical Research***, v. 46, p. 2225-2234, 2013.
14. JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. ***Current Opinion in Colloid and Interface Science***, v. 20, p. 367-382, 2015.
15. MARINKAS, A.; ARENA, F.; MITZEL, J.; PRINZ, G. M.; HEINZEL, A.; PEINECKE, V.; NATTER, H. Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells. ***Carbon***, v. 58, p. 139-150, 2013.
16. WOO, S.; LEE, J.; PARK, S.-K.; KIM, H.; CHUNG, T. D.; PIAO, Y. Enhanced electrocatalysis of PtRu onto graphene separated by Vulcan carbon spacer. ***Journal of Power Sources***, v. 222, p. 261-266, 2013.
17. SANLI, L. I.; BAYRAM, V.; YARAR, B.; GHOBADI, S.; GÜRSEL, S. A. Engineered catalyst layer design with graphene-carbon black hybrid supports for enhanced platinum utilization in PEM fuel cell. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 42, p. 1085-1092, 2017.

18. KANNINEN, P.; LUONG, N. D.; SINH, L. H.; FLÓREZ-MONTAÑO, J.; JIANG, H.; PASTOR, E.; SEPPÄLÄ, J.; KALLIO, T. Highly active platinum nanoparticles supported by nitrogen/sulfur functionalized graphene composite for ethanol electro-oxidation. ***Electrochimica Acta***, v. 242, p. 315-326, 2017.
19. MING, H.; LI, X.; WEI, Y.; BU, L.; KANG, Z.; ZHENG, J. Facile synthesis of ionic-liquid functionalized graphite oxide nanosheets for a highly efficient fuel cell. ***RSC Advances***, v. 3, p. 3655-3660, 2013.
20. SOO, L. T.; LOH, K. S.; MOHAMAD, A. B.; DAUD, W. R. W.; WONG, W. Y. An overview of the electrochemical performance of modified graphene used as an electrocatalyst and as a catalyst support in fuel cells. ***Applied Catalysis A: General***, v. 497, p. 198-210, 2015.
21. EKRAMI-KAKHKI, M.-S.; FARZANEH, N.; FATHI, E. Superior electrocatalytic activity of Pt–SrCoO_{3-δ} nanoparticles supported on functionalized reduced graphene oxide-chitosan for ethanol oxidation. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 42, p. 21131-21145, 2017.
22. FORONDA, J. R. F.; CABRERA, S. M. R.; CUMPAS, D. L.; VILLAR, P. G. A.; TAN, J. L.; TONGOL, B. J. V. Enhanced electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on reduced graphene oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) RGO/PEDOT composite towards ethanol oxidation. ***Journal of Chemistry***, v. 2013, p. 1-7, 2013.
23. GUDARZI, M. M. Colloidal stability of graphene oxide: Aggregation in two dimensions. ***Langmuir***, v. 32, p. 5058-5068, 2016.
24. AYÁN-VARELA, M.; PAREDES, J.I.; VILLAR-RODIL, S.; ROZADA, R.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D. A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. ***Carbon***, v. 75, p. 390-400, 2014.
25. KONIOS, D.; STYLIANAKIS, M.M.; STRATAKIS, E.; KYMAKIS, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 430, p. 108-112, 2014.
26. LILLOJA, J.; KIBENA-PÖLDSEPP, E.; MERISALU, M.; RAUWEL, P.; MATISEN, L.; NIILISK, A.; CARDOSO, E. S. F.; MAIA, G.; SAMMELSELG, V.; TAMMEVESKI, K. An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin. ***Catalysts***, v. 6, p. 1-18, 2016.

27. MARTINEZ, U.; DUMONT, J.H.; HOLBY, E.F.; ARTYUSHKOVA, K.; PURDY, G.M.; SINGH, A.; MACK, N.H.; ATANASSOV, P.; CULLEN, D.A.; MORE, K.L.; CHHOWALLA, M.; ZELENAY, P.; DATTELBAUM, A.M.; MOHITE, A.D.; GUPTA, G. Critical role of intercalated water for electrocatalytically active nitrogen-doped graphitic systems. **Science Advances**, v. 2, p. 1-6, 2016.
28. ZHAO, X.; HAYNER, C. M.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage applications. **ACS Nano**, v. 5, p. 8739-8749, 2011.
29. LUO, B.; YAN, X.; XU, S.; XUE, Q. Polyelectrolyte functionalization of graphene nanosheets as support for platinum nanoparticles and their applications to methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 429-434, 2012.
30. PARK, J.Y.; KIM, S. Preparation and electroactivity of polymer-functionalized graphene oxide-supported platinum nanoparticles catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 6275-6282, 2013.
31. ZHAO, W.; ZHOU, X.; XUE, Z.; WU, B.; LIU, X.; LU, X. Electrodeposition of platinum nanoparticles on polypyrrole-functionalized graphene. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 2566-2573, 2013.
32. LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.
33. LEGER, J.-M.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. In: KOPER, M. T. M. (Ed.). **Fuel cell catalysis – A surface science approach**. New Jersey, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2009, v. 1, p. 343-373.
34. BARBIR, F. **PEM fuel cells: theory and practice**. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2005. Cap. 3, fuel cell electrochemistry. p. 33-72.
35. BARBIR, F. **PEM fuel cells: theory and practice**. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2005. Cap. 4, main cell components, materials properties, and processes. p. 73-118.

36. DE, A.; ADHIKARY, R.; DATTA, J. Proactive role of carbon nanotube-polyaniline conjugate support for Pt nano-particles toward electro-catalysis of ethanol in fuel cell. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 42, p. 25316-25325, 2017.
37. PINITHCHAIKAKULA, A.; THEMSIRIMONGKON, S.; PROMSAWAN, N.; WEANKEAW, P.; OUNNUNKAD, K.; SAIPANYA, S. An investigation of polydopamine-graphene oxide composite as a support for an anode fuel cell catalyst. ***Electrocatalysis***, v. 8, p. 36-45, 2017.
38. GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. B.; ZHU, F.-C.; JIANG, Y.-X.; SUN, S.-G.; GUO, J.; SUN, L.; CHEN, R. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. ***Journal of Power Sources***, v. 311, p. 81-90, 2016.
39. GOEL, J.; BASU, S. Effect of support materials on the performance of direct ethanol fuel cell anode catalyst. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 39, p. 15956-15966, 2014.
40. HUR, S. H.; PARK, J.-N. Graphene and its application in fuel cell catalysis: a review. ***Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering***, v. 8, p. 218-233, 2013.
41. LI, Y.; HAN, L.; AN, B.; WANG, Y.; WANG, L.; YIN, X.; LU, J. Preparation of platinum catalysts supported on functionalized graphene and the electrocatalytic properties for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell. ***Journal of Materials Science: Materials in Electronics***, v. 27, p. 6208-6215, 2016.
42. LI, F.; GUO, Y.; LIU, Y.; YAN, J.; WANG, W.; GAO, J. Excellent electrocatalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets prepared by a direct redox between Na_2PtCl_4 and graphene oxide. ***Carbon***, v. 67, p. 617-626, 2014.
43. LI, F.; GUO, Y.; WU, T.; LIU, Y.; WANG, W.; GAO, J. Platinum nano-catalysts deposited on reduced graphene oxides for alcohol oxidation. ***Electrochimica Acta***, v. 111, p. 614-620, 2013.
44. AMBROSI, A.; CHUA, C. K.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Electrochemistry of graphene and related materials. ***Chemical Reviews***, v. 114, p. 7150-7188, 2014.

45. BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY JUNE 2012. Produced by British Petroleum. Disponível em: <<http://www.bp.com/statisticalreview>>. Acesso em: 24 out. 2016.
46. OLSON, D. W. **Graphite (natural)**. Virginia: U.S. Geological Survey, Jan. 2016.
47. LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, p. 385-388, 2008.
48. KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J.; KIM, P.; CHOI, J.; HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, p. 706-710, 2009.
49. CHEN, J.-H.; JANG, C.; XIAO, S.; ISHIGAMI, M.; FUHRER, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 206-209, 2008.
50. GHOSH, S.; BAO, W.; NIKA, D. L.; SUBRINA, S.; POKATILOV, E. P.; LAU, C. N.; BALANDIN, A. A. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. **Nature Materials**, v. 9, p. 555-558, 2010.
51. MURALI, R.; YANG, Y.; BRENNER, K.; BECK, T.; MEINDL, J. D. Breakdown current density of graphene nanoribbons. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 243114, 2009.
52. NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T. R.; Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, v. 320, p. 1308, 2008.
53. IANNAZZO, D.; PISTONE, A.; GALVAGNO, S. Functionalization methods of graphene. In: THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. (Ed.). **Chemical functionalization of carbon nanomaterials**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015, v. 1, p. 510-537.
54. CASTRO NETO, A. H.; 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.

55. KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials Today**, v. 10, p. 20-27, 2007.
56. MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, p. 51-87, 2009.
57. LIAO, L.; PENG, H.; LIU, Z. Chemistry makes graphene beyond graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 12194-12200, 2014.
58. GÜTTINGER, J.; MOLITOR, F.; STAMPFER, C.; SCHNEZ, S.; JACOBSEN, A.; DRÖSCHER, S.; ENSSLIN, K. Transport through graphene quantum dots. **Reports on Progress in Physics**, v. 75, p. 126502, 2012.
59. BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. CVD graphene electrochemistry: the role of graphitic islands. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 15825-15828, 2011.
60. LIU, M. N.; ZHANG, R.; CHEN, W. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: Synthesis, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 5117-5160, 2014.
61. TANG, Q.; ZHOU, Z.; CHEN, Z. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. **Nanoscale**, v. 5, p. 4541-4583, 2013.
62. WANG, L.; QIN, K.; LI, J.; ZHAO, N.; SHI, C.; MA, L.; HE, C.; HE, F.; LIU, E. Doping and controllable pore size enhanced electrochemical performance of free-standing 3D graphene films. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 598-604, 2018.
63. WEI, M.; QIAO, L.; ZHANG, H.; KARAKALOS, S.; MA, K.; FU, Z.; SWIHART, M. T.; WU, G. Engineering reduced graphene oxides with enhanced electrochemical properties through multiple-step reductions. **Electrochimica Acta**, v. 258, p. 735-743, 2017.
64. TAKAHASHI, T.; SUGAWARA, K.; NOGUCHI, E.; SATO, T.; TAKAHASHI, T. Band-gap tuning of monolayer graphene by oxygen adsorption. **Carbon**, v. 73, p. 141-145, 2014.

65. VINOGRADOV, N. A.; SCHULTE, K.; NG, M. L.; MIKKELSEN, A.; LUNDGREN, E.; MARTENSSON, N.; PREOBRAJENSKI, A. B. Impact of atomic oxygen on the structure of graphene formed on Ir(111) and Pt(111). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 9568-9577, 2011.
66. HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, v. 72, p. 754-771, 1939.
67. RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 76, p. 381-417, 1947.
68. SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 369, p. 327-340, 1969.
69. NAKAJIMA, T.; MABUCHI, A.; HAGIWARA, R. A new structural model of graphite oxide. **Carbon**, v. 26, p. 357-361, 1988.
70. NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, v. 32, p. 469-475, 1994.
71. HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M.; LERF, A. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 53-56, 1998.
72. SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 2740-2749, 2006.
73. GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 403-408, 2009.
74. CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 6027-6053, 2012.

75. ERICKSON, K.; ERNI, R.; LEE, Z.; ALEM, N.; GANNETT, W.; ZETTL, A. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced Materials**, v. 22, p. 4467-4472, 2010.
76. 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.
77. BECERRIL, H. A.; MAO, J.; LIU, Z.; STOLTENBERG, R. M.; BAO, Z.; CHEN, Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, p. 463-470, 2008.
78. XU, X.; ZHOU, Y.; YUAN, T.; LI, Y. Methanol electrocatalytic oxidation on Pt nanoparticles on nitrogen doped graphene prepared by the hydrothermal reaction of graphene oxide with urea. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 587-595, 2013.
79. LUO, Z.; VORA, P. M.; MELE, E. J.; JOHNSON, A. T. C.; KIKKAWA, J. M. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 1-3, 2009.
80. SINGH, M.; YADAV, A.; KUMAR, S.; AGARWAL, P. Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp^2/sp^3 fraction. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 236-242, 2015.
81. VELASCO-SOTO, M. A.; PÉREZ-GARCÍA, S. A.; ALVAREZ-QUINTANA, J.; CAO, Y.; NYBORG, L.; LICEA-JIMÉNEZ, L. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. **Carbon**, v. 93, p. 967-973, 2015.
82. HUNT, A.; KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A. Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification. **Carbon**, v. 75, p. 366-371, 2014.
83. SHEN, Y.; YANG, S.; ZHOU, P.; SUN, Q.; WANG, P.; WAN, L.; LI, J.; CHEN, L.; WANG, X.; DING, S.; ZHANG, D. W. Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. **Carbon**, v. 62, p. 157-164, 2013.

84. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROSOV, 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.
85. WHITNER JR, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond Related Materials**, v. 46, p. 25-34, 2014.
86. HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F. M.; SUN, Z.; DE, S.; MCGOVERN, I. T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y. K.; BOLAND, J. J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTHY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, J.; SCARDACI, V.; FERRARI, A. C.; COLEMAN, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 563-568, 2008.
87. OYER, A. J.; CARRILLO, J.-M. Y.; HIRE, C. C.; SCHNIEPP, H. C.; ASANDEI, A. D.; DOBRYNIN, A. V.; ADAMSON, D. H. Stabilization of graphene sheets by a structured benzene/hexafluorobenzene mixed solvent. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 5018-5021, 2012.
88. LAVIN-LOPEZ, M. P.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A. Solvent-based exfoliation via sonication of graphitic materials for graphene manufacture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 845-855, 2016.
89. LOTYA, M.; HERNANDEZ, Y.; KING, P. J.; SMITH, R. J.; NICOLOSI, V.; KARLSSON, L. S.; BLIGHE, F. M.; DE, S.; WANG, Z.; MCGOVERN, I. T.; DUESBERG, G. S.; COLEMAN, J. N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 3611-3620, 2009.
90. LOTYA, M.; KING, P. J.; KHAN, U.; DE, S.; COLEMAN, J. N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. **ACS Nano**, v. 4, p. 3155-3162, 2010.
91. NARAYAN, R.; LIM, J.; JEON, T.; LI, D. J.; KIM, S. K. Perylene tetracarboxylate surfactant assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene nanosheets with facile re-dispersibility in aqueous/organic polar solvents. **Carbon**, v. 119, p. 555-568, 2017.

92. ASGAR, H.; DEEN, K. M.; RIAZ, U.; RAHMAN, Z. U.; SHAH, U. H.; HAIDER, W. Synthesis of graphene via ultra-sonic exfoliation of graphite oxide and its electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 206, p. 7-11, 2018.
93. PÉREZ-MARTÍNEZ, P.; GALVAN-MIYOSHI, J. M.; ORTIZ-LÓPEZ, J. Ultrasonic cavitation effects on the structure of graphene oxide in aqueous suspensions. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 10782-10792, 2016.
94. SIERRA, U.; ÁLVAREZ, P.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; MENÉNDEZ, R. A multi-step exfoliation approach to maintain the lateral size of graphene oxide sheets. **Carbon**, v. 80, p. 830-832, 2014.
95. QI, X.; ZHOU, T.; DENG, S.; ZONG, G.; YAO, X.; FU, Q. Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 1785-1793, 2014.
96. BOTAS, C.; PÉREZ-MAS, A. M.; ÁLVAREZ, P.; SANTAMARÍA, M.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; MENÉNDEZ, R. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. **Carbon**, v. 63, p. 576-578, 2013.
97. QIU, Y.; MOORE, S.; HURT, R.; KÜLAOTS, I. Influence of external heating rate on the structure and porosity of thermally exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 111, p. 651-657, 2017.
98. ZHANG, C.; LV, W.; XIE, X.; TANG, D.; LIU, C.; YANG, Q.-H. Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. **Carbon**, v. 62, p. 11-24, 2013.
99. BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; GUTIÉRREZ, M. D.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. **Carbon**, v. 52, p. 476-485, 2013.
100. KIM, C.-J.; KHAN, W.; PARK, S.-Y. Structural evolution of graphite oxide during heat treatment. **Chemical Physics Letters**, v. 511, p. 110-115, 2011.

101. ZHANG, H.-B.; WANGM J.-W.; YAN, Q.; ZHENG, W.-G.; CHEN, C.; YU, Z.-Z. Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 5392-5397, 2011.
102. DONG, H.; SU, H.; CHEN, Z.; YU, H.; YU, H. Fabrication of electrochemically reduced graphene oxide modified gas diffusion electrode for in-situ electrochemical advanced oxidation process under mild conditions. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1501-1509, 2016.
103. HAYES, W. I.; JOSEPH, P.; MUGHAL, M. Z.; PAPAKONSTANTINOU, P. Production of reduced graphene oxide in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behavior. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, p. 361-380, 2015.
104. PALANISELVAM, T.; AIYAPPA, H. B.; KURUNGOT, S. An efficient oxygen reduction electrocatalyst from graphene by simultaneously generating pores and nitrogen doped active sites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 23799-23805, 2012.
105. VALLÉS, C.; DRUMMOND, C.; SAADAoui, H.; FURTADO, C. A.; HE, M.; ROUBEAU, O.; ORTOLANI, L.; MONTHIOUX, M.; PÉNICAUD, A. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 15802-15804, 2008.
106. SHIOYAMA, H.; YAMADA, Y.; UEDA, A.; KOBAYASHI, T. Graphite intercalation compounds as PEMFC electrocatalyst supports. **Carbon**, v. 43, p. 2374-2378, 2005.
107. MARQUES, G. da C.; SILVA, A. J. R. da; DIAS, H.; NOVAES, S. F. **Física: tendências e perspectivas**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
108. LI, Y.; CHOPRA, N. Progress in large-scale production of graphene. Part 2: Vapor methods. **The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 67, p. 44-52, 2015.
109. THE CARBORUNDUM COMPANY. Edward G. Acheson. **Production of artificial crystalline carbonaceous materials**. US492767 A, 28 de fevereiro 1893.

110. TANAKA, S.; KERN, R. S.; DAVIS, R. F.; WENDELKEN, J. F.; XU, J. Vicinal and on-axis surfaces of 6H-SiC(0001) thin films observed by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, v. 350, p.247-253, 1996.
111. TSUKAMOTO, T.; HIRAI, M.; KUSAKA, M.; IWAMI, M.; OZAWA, T.; NAGAMURA, T.; NAKATA, T. Structural analysis of the heat-treated 4H(6H)-SiC(0001)Si surface. **Surface Science**, v. 371, p. 316-320, 1997.
112. BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X.; OGBAZGHI, A. Y.; FENG, R.; DAI, Z.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; DE, W. A. H. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19912-19916, 2004.
113. EMTSEV, K. V.; BOSTWICK, A.; HORN, K.; JOBST, J.; KELLOGG, G. L.; LEY, L.; MCCHESENEY, J. L.; OHTA, T.; RESHANOV, S. A.; RÖHRL, J.; ROTENBERG, E.; SCHMID, A. K.; WALDMANN, D.; WEBER, H. B.; SEYLLER, T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. **Nature Materials**, v. 8, p. 203-207, 2009.
114. LI, X. S.; CAI, W. W.; AN, J. H.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D. X.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, R.; RUO, S. R. Large-area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, v. 324, p. 1312-1314, 2009.
115. BAE, S.; KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J.-S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LE, T.; KIM, H. R.; SONG, Y.; AHN, J.-H.; HONG, B. H.; IJIMA, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v. 5, p. 574-578, 2010.
116. HAO, Y.; BHARATHI, M. S.; WANG, L.; LIU, Y.; CHEN, H.; NIE, S.; WANG, X.; CHOU, H.; TAN, C.; FALLAHZAD, B.; RAMANARAYAN, H.; MAGNUSON, C. W.; TUTUC, E.; YAKOBSON, B. I.; McCARTY, K. F.; ZHANG, Y.-W.; KIM, P.; HONE, J.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper, **Science**, v. 342, p.720-723, 2013.
117. CAI, J.; RUFFIEX, P.; JAAFAR, R.; BIERI, M.; BRAUN, T.; BLANKENBURG, S.; MUOTH, M.; SEITSONEN, A. P.; SALEH, M.; FENG, X.; MÜLLEN, K.; FASEL, R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. **Nature**, v. 466, p. 470-473, 2010.

118. BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. ***Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences***, v.149, p. 249-259, 1859.
119. STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der draphitsaure. ***Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft***, v. 31, p.1481-1487, 1898.
120. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 80, p.1339, 1958.
121. CAO, J.; ZHANG, Y. Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. ***Journal of Nanomaterials***, v. 2015, p. 1-5, 2015.
122. SHAMAILA, S.; SAJJAD, A.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. ***Chemical Engineering Journal***, v. 294, p. 458-477, 2016.
123. KOVTYUKHOVA, N. I.; OLLIVIER, P. J.; MARTIN, B. R.; MALLOUK, T. E.; CHIZHIK, S. A.; BUZANEVA, E. V.; GORCHINSKIY, A. D. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. ***Chemistry of Materials***, v. 11, p. 771-778, 1999.
124. BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M. ARES, P.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. ***Carbon***, v. 50, p. 275-282, 2012.
125. OJHA, K.; ANJANEYULU, O.; GANGULI, A. Graphene-based hybrid materials: Synthetic approaches and properties. ***Current Science***, v. 107, p. 397-418, 2014.
126. CHEN, T.; ZENG, B.; LIU, J.; DONG, J.; LIU, X.; WU, Z.; YANG, X.; LI, Z. High throughout exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. ***Journal of Physics: Conference Series***, v. 188, p. 1-5, 2009.
127. ALI-BOUCETTA, H.; BITOUNIS, D.; RAVEENDRAN-NAIR, R.; SERVANT, A.; VAN den BOSSCHE, J.; KOSTARELOS, K. Purified graphene oxide dispersions lack in vitro cytotoxicity and in vivo pathogenicity. ***Advanced Healthcare Materials***, v. 2, p. 433-441, 2013.

128. SUN, L.; FUGETSU, B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. **Materials Letters**, v. 109, p. 207-210, 2013.
129. YANG, H.; LI, H.; ZHAI, J.; SUN, L.; YU, H. Simple synthesis of graphene oxide using ultrasonic cleaner from expanded graphite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 17878-17883, 2014.
130. HAN, J. T.; JANG, J. I.; KIM, H.; HWANG, J. Y.; YOO, H. K.; WOO, J. S.; CHOI, S.; KIM, H. Y.; JEONG, H. J.; JEONG, S. Y. Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1-7, 2014.
131. MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 806-814, 2010.
132. LI, C.; SHI, Y.; CHEN, X.; HE, D.; SHEN, L.; BAO, N. Controlled synthesis of graphite oxide: Formation process, oxidation kinetics, and optimized conditions. **Chemical Engineering Science**, v.176, p. 319-328, 2018.
133. CASTALDO, R.; LAMA, G. C.; APREA, P.; GENTILE, G.; LAVORGNA, M.; AMBROGI, V.; CERRUTI, P. Effect of the oxidation degree on self-assembly, adsorption and barrier properties of nano-graphene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 102-115, 2018.
134. LI, J.; JI, B.; JIANG, R.; ZHANG, P.; CHEN, N.; ZHANG, G.; QU, L. Hierarchical hole-enhanced 3D graphene assembly for highly efficient capacitive deionization. **Carbon**, v. 129, p. 95-103, 2018.
135. LI, C.; SHI, Y.; CHEN, X.; HE, D.; SHEN, L.; BAO, N. Controlled synthesis of graphite oxide: Formation process, oxidation kinetics, and optimized conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 176, p. 319-328, 2018.
136. KABIR, S.; SEROV, A.; ATANASSOV, P. 3D-Graphene supports for palladium nanoparticles: Effect of micro/macropores on oxygen electroreduction in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 255-264, 2018.
137. WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY. James Tour; Dmitry Kosynkin. **Highly oxidized GO and methods for production thereof**. US 9428394 B2, 30 de agosto 2016.

138. HIGGINBOTHAM, A. L.; KOSYNKIN, D. V.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; TOUR, J. M. Lower-defect GO nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, p. 2059-2069, 2010.
139. HOFMANN, U.; FRENZEL, A. The reduction of graphite oxide by hydrogen sulfide. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, v. 68, p. 149-151, 1934.
140. STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558-1565, 2007.
141. ZHANG, J.; YANG, H.; SHEN, G.; CHENG, P.; ZHANG, J.; GUO, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, p. 1112-1114, 2010.
142. De SILVA, K. K. H.; HUANG, H.-H.; JOSHI, R. K.; YOSHIMURA, M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants . **Carbon**, v. 119, p. 190-199, 2017.
143. PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217-224, 2009.
144. SUI, Z; ZHANG, X.; LEI, Y.; LUO, Y. Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels. **Carbon**, v. 49, p. 4314-4321, 2011.
145. XU, C.; SHI, X.; JI, A.; SHI, L.; ZHOU, C.; CUI, Y. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. **PLoS One**, v. 10, p. 1-15, 2015.
146. GAO, J.; LIU, F.; LIU, Y.; MA, N.; WANG, Z.; ZHANG, X. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2213-2218, 2010.
147. DAI, J.; WANG, G.; MA, L.; WU, C. Study on the surface energies and dispersibility of graphene oxide and its derivatives. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 3895-3907, 2015.

148. FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D.; ROTHSCILD, Z. **Princípios físico-químicos em farmácia**. São Paulo: EDUSP, 2003.
149. ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Nature**, v. 5, p. 1-7, 2015.
150. HYUN, M.; KIM, S.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; JUNG, D. Effect of NaBH_4 concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, p. 138-145, 2008.
151. VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A.; BRILLAS, E.; ARIAS, C.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. Structural characterization of Ru-modified carbon-supported Pt nanoparticles using spontaneous deposition with CO oxidation activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 18469-18478, 2012.
152. TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8-10, p. 569-585, 1972.
153. SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2354-2358, 1998.
154. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; NANDENHA, J.; BUZZO, G. S.; SILVA, J. C. M.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; de SOUZA, R. F. B. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 392-396, 2014.
155. BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Influence of the relative volumes between catalyst and Nafion ionomer in the catalyst layer efficiency. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 14680-14689, 2014.
156. PENDOLINO, F.; CAPURSO, G.; MADDALENA, A.; RUSSO, S. L. The structural change of graphene oxide in a methanol dispersion. **RSC Advances**, v. 4, p. 32914-32917, 2014.

157. WANG, H.; MAIYALAGAN, T.; WANG, X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 781-794, 2012.
158. LIU, Y.; GAO, L.; SUN, J.; WANG, Y.; ZHANG, J. Stable Nafion-functionalized graphene dispersions for transparent conducting films. **Nanotechnology**, v. 20, p. 1-7, 2009.
159. HU, Y.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 68-73, 2015.
160. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.
161. JANG, B.; CHOI, E.; PIAO, Y. Preparation of well-dispersed Pt nanoparticles on solvothermal graphene and their enhanced electrochemical properties. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 834-839, 2013.
162. SUN, C. -L.; TANG, J. -S.; BRAZEAU, N.; WU, J. -J.; NTAIS, S.; YIN, C. -W.; CHOU, H. -L. BARANOVA, E. A. Particle size effects of sulfonated graphene supported Pt nanoparticles on ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 282-289, 2015.
163. CHOI, S. M.; SEO, M. H.; KIM, H. J.; KIM, W. B. Synthesis of surface-functionalized graphene nanosheets with high Pt-loadings and their applications to methanol electrooxidation, **Carbon**, v. 49, p. 904-909, 2010.
164. GROVES, M. N.; CHAN, A. S. W.; MALARDIER-JUGROOT, C.; JUGROOT, M. Improving platinum catalyst durability with a doped graphene support. **Chemical Physics Letters**, v. 481, p. 214-219, 2009.
165. SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2354-2358, 1998.

166. YE, L.; LI, Z.; ZHANG, L.; LEI, F.; LIN, S. A green one-pot synthesis of Pt/TiO₂/graphene composites and its electro-photo-synergistic catalytic properties for methanol oxidation. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 433, p. 156-162, 2014.
167. MEGN, Y.; GALL, E.; KE, F.; ZENG, Z.; KOPCHICK, B.; TIMSINA, R.; QIU, X. Structure and interaction of graphene oxide–cetyltrimethylammonium bromide complexation. ***The Journal of Physical Chemistry C***, v. 119, p. 21135-21140, 2015.
168. KIM, J. H.; JUNG, K. Y.; PARK, K. Y.; CHO, S. B. Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of Al(NO₃)₂·9H₂O precursor: Effect of CTAB and urea. ***Microporous and Mesoporous Materials***, v. 128, p. 85-90, 2010.
169. MULYANI, R.; NOVIANDRI, I.; BUCHARI, B.; CIPTATI, C.; CHAILAPAKUL, O. Electrochemical oxidation of sodium dodecylbenzenesulphonate, cetyltrimethyl-ammonium bromide and oleic acid at platinum and cobalt hydroxide modified platinum electrodes. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 9, p. 2410-2419, 2014

ANEXO A – Análise do comportamento de dispersão do *rGO* em misturas etanol/2-propanol/dimetilformamida

Cálculo dos valores *R* em suspensões contendo etanol/2-propanol/dimetilformamida e *rGO*

Nas Tabelas A1 e A2 são listados os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen (*HSP – Hansen Solubility Parameters*) dos solventes e do *rGO* usados no preparo das tintas condutoras. Os valores *HSP* do etanol, do 2-propanol e da dimetilformamida foram obtidos da literatura [24], enquanto aqueles correspondentes às misturas foram calculados usando a seguinte equação:

$$\bar{\delta}_{\text{blenda}} = \sum \phi_{n,\text{comp}} \cdot \bar{\delta}_{n,\text{comp}}$$

onde ϕ representa a fração volumétrica de cada componente.

Os valores *HSP* do *rGO* foram obtidos do trabalho de Ayán-Varela *et al.* [24]. O termo *R* para cada suspensão foi calculado conforme a seguinte equação:

$$R = \sqrt{4(\bar{\delta}_{D,\text{solvente}} - \bar{\delta}_{D,\text{rGO}})^2 + (\bar{\delta}_{P,\text{solvente}} - \bar{\delta}_{P,\text{rGO}})^2 + (\bar{\delta}_{H,\text{solvente}} - \bar{\delta}_{H,\text{rGO}})^2}$$

onde $\bar{\delta}_D$, $\bar{\delta}_P$ e $\bar{\delta}_H$ correspondem aos parâmetros referentes às forças de dispersão, interações polares e ligações de hidrogênio, respectivamente. Quanto menor o valor da distância *R*, menor o custo energético para mistura dos componentes e, portanto, maiores o grau de dispersão e a quantidade de folhas individuais em suspensão.

Tabela A1 – Valores R calculados para etanol, 2-propanol e misturas etanol/2-propanol.

Substância	δ_D (MPa) ^{1/2}	δ_P (MPa) ^{1/2}	δ_H (MPa) ^{1/2}	R
rGO	16,9	10,7	14,1	–
Etanol	15,8	8,8	19,4	6,04
90:10	15,8	8,53	19,1	5,88
80:20	15,8	8,26	18,8	5,73
70:30	15,8	7,99	18,5	5,62
60:40	15,8	7,72	18,2	5,53
50:50	15,8	7,45	17,9	5,46
40:60	15,8	7,18	17,6	5,43
30:70	15,8	6,91	17,3	5,43
20:80	15,8	6,64	17	5,45
10:90	15,8	6,37	16,7	5,51
2-propanol	15,8	6,1	16,4	5,59

Fonte: autor da tese.

Tabela A2 – Valores R calculados para misturas etanol/2-propanol (40:60), dimetilformamida e etanol/2-propanol/dimetilformamida.

Substância	δ_D (MPa) ^{1/2}	δ_P (MPa) ^{1/2}	δ_H (MPa) ^{1/2}	R
rGO	16,9	10,7	14,1	–
Etanol/2-propanol	15,8	7,18	17,6	5,43
90:10	15,96	7,83	16,97	4,47
80:20	16,12	8,48	16,34	3,52
70:30	16,28	9,14	15,71	2,56
60:40	16,44	9,79	15,08	1,62
50:50	16,6	10,44	14,45	0,74
40:60	16,76	11,09	13,82	0,56
30:70	16,92	11,74	13,19	1,39
20:80	17,08	12,39	12,56	2,32
10:90	17,24	13,05	11,93	3,27
Dimetilformamida	17,4	13,7	11,3	4,22

Fonte: autor da tese.

ANEXO B – Efeitos da variação de agentes redutores nas características físico-químicas do óxido reduzido de grafeno

A redução do óxido de grafeno foi realizada com diferentes agentes redutores, como bissulfito de sódio, borohidreto de sódio e sulfito de sódio, para avaliação da influência de cada substância sobre as características físico-químicas do óxido reduzido frente aos efeitos do ácido ascórbico. Os processos de redução foram realizados em condições análogas às da seção 4.1, e os produtos caracterizados por difração de raios X, e espectroscopias no infravermelho e Raman.

Os padrões de difração de raios X do grafite, do óxido de grafeno sintetizado e dos óxidos reduzidos são apresentados na Figura B1.

Figura B1 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite (a), do óxido de grafeno (b) e dos óxidos reduzidos com ácido ascórbico (c), borohidreto de sódio (d), sulfito de sódio (e), e bissulfito de sódio (f).

Fonte: autor da tese.

Em relação ao grafite (Figura B1) e conforme comparação dos dados de difração com a ficha ICDD 25-0284, verificou-se a presença de um pico intenso em $26,3^\circ$, correspondendo ao plano atômico (002). Comparativamente, observou-se um deslocamento deste plano para um menor ângulo ($2\theta = 9,1^\circ$) no caso do GO. Esta mudança ocorreu como resultado de uma expansão da estrutura lamelar do grafite devido à funcionalização química causada pela etapa de oxidação, a qual promoveu a inserção de variados grupos funcionais às camadas lamelares. Após redução, verificou-se um novo deslocamento do plano (002) para um ângulo maior ($2\theta = 24,5^\circ$) devido à remoção de parte dos grupos funcionais, que foi atribuído a uma restauração parcial da estrutura do grafite. De forma geral, os resultados indicaram que todos os reagentes foram promissores na conversão do óxido a óxido reduzido.

O efeito do agente redutor na composição de grupamentos orgânicos foi avaliado por espectroscopia no infravermelho, conforme a Figura B2.

Figura B2 – Espectros no infravermelho do óxido de grafeno (a) e óxidos reduzidos com ácido ascórbico (b), borohidreto de sódio (c), sulfito de sódio (d) e bissulfito de sódio (e).

Fonte: autor da tese.

Segundo a Figura B2, verificou-se que o bissulfito promoveu melhor a desoxigenação, comprovado pela considerável diminuição nas intensidades das bandas de absorção referentes a grupos funcionais contendo oxigênio, tais como

–OH ($\sim 3423 \text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1637 \text{ cm}^{-1}$), C–(C=O)–C ($\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$) e –C–O ($\sim 1025 \text{ cm}^{-1}$).

Com a análise dos espectros Raman (não apresentados), verificou-se a presença das duas bandas características: a *G*, referente às vibrações C=C, e a *D*, associada a defeitos. Conforme indicam os dados de I_D/I_G apresentados na Tabela B1, o uso de sulfito e bissulfito possibilitou a obtenção de amostras com as maiores frações relativas de regiões com hibridização sp^2 frente a sp^3 , em acordo com os resultados apresentados na Figura B2. Contudo, o processo de redução não contribuiu com a recuperação estrutural.

Além disso, o deslocamento da banda *D* para menores números de onda indicou a maior facilidade de ocorrência das vibrações C=C como consequência do menor grau de interação entre as camadas lamelares e os grupos oxigenados. O deslocamento da banda *G* para maiores números de onda foi atribuído ao efeito provocado por dopagem do tipo *p*. Este resultado é indicativo da melhor capacidade do bissulfito em remover elétrons do óxido precursor, gerando maior deficiência eletrônica e produzindo um material com características mais próximas de semicondutores do tipo *p*.

Tabela B1 – Valores de posição e intensidade de bandas obtidos a partir da análise dos espectros Raman

Amostra	Posição da banda (cm^{-1})		I_D/I_G
	<i>D</i>	<i>G</i>	
Óxido reduzido com ácido ascórbico	1356,6	1597,8	0,897
Óxido reduzido com borohidreto de sódio	1354,6	1599,8	0,883
Óxido reduzido com sulfito de sódio	1352,6	1603,9	0,841
Óxido reduzido com bissulfito de sódio	1352,6	1605,9	0,875

Fonte: autor da tese.

ANEXO C – Publicações especializadas

Publicações em Periódicos Internacionais

CORDEIRO, G. L.; de CAMARGO, E. F.; SANTOS, M. C. L.; PEREIRA, C. V.; USSUI, V.; de LIMA, N. B.; NETO, A. O.; LAZAR, D. R. R. Improved Pt/CeO₂ electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 13, p. xx–yy, 2018.

CORDEIRO, G. L.; USSUI, V.; MESSIAS, N.; PIASENTIN, R. M.; LIMA, N. B.; NETO, A. O.; LAZAR, D. R. R. Effect of Sn loading on the characteristics of Pt electrocatalysts supported on reduced graphene oxide for application as direct ethanol fuel cell anode. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 12, p. 3795-3813, 2017.

Publicações em Anais de Eventos

CORDEIRO, G. L.; de CAMARGO, E. F.; USSUI, V.; de LIMA, N. B.; NETO, A. O.; LAZAR, D. R. R. Engineering graphene surface toward design of aggregation-resistant catalyst supports for advanced energy conversion. In: PAN AMERICAN CONGRESS OF NANOTECHNOLOGY, 1., 27-30 de nov. 2017, Guarujá, SP. ***Resumos...***

CORDEIRO, G. L.; SOUZA, R. R.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; NETO, A. O.; LAZAR, D. R. R. Efeito do condicionamento de pós de óxido de grafeno reduzido na atividade de nanoplatina para eletro-oxidação de etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 22., 06-10 de nov. 2016, Natal, RN. ***Resumos...***

CORDEIRO, G. L.; SOUZA, R. R.; YOSHITO, W. K.; LIMA, N. B.; NETO, A. O.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R. Preparação por uma rota de síntese química eco-amigável de filmes finos de óxido de grafeno reduzido. In: 60° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2016, Águas de Lindóia. **Anais do 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Águas de Lindóia, 2016, p. 1-12.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**