

Estudo de redução do óxido de grafeno para aplicação como suporte de catalisadores de células a combustível de baixa temperatura

Rodiney Randello de Souza, Almir Oliveira Neto e Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

Recentemente, filmes de óxido de grafeno reduzido (*rGO*) tem sido considerados como um potencial suporte de catalisadores de células a combustível em relação ao convencional negro de fumo, devido às propriedades aperfeiçoadas, dentre as quais elevadas área superficial ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e mobilidade eletrônica ($2.10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[1]. Nesse sentido, diversas metodologias de síntese química têm sido investigadas para preparação de óxido de grafeno reduzido visando à obtenção de filmes condutores em larga escala e com baixo custo.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o estudo de redução de óxido de grafeno (*GO*) por meio de reações químicas utilizando diferentes agentes redutores, tais como ácido ascórbico (*AA*), bissulfito de sódio (*BS*), borohidreto de sódio (*BhS*) e sulfito de sódio (*SS*).

METODOLOGIA

O *GO* foi sintetizado com base no método Hummers aprimorado por Marcano *et al.*^[2]. O processo de redução foi realizado adicionando-se 10% em massa de cada agente redutor a suspensões contendo 1% em massa de *GO*, sob aquecimento a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação por 1 h. As amostras foram lavadas com solução diluída de *HCl*, água deionizada e solução diluída de metanol, secas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa por 16 h e desaglomeradas em almofariz de ágata. Os produtos obtidos foram

caracterizados por difração de raios X (*XRD*), espectroscopias no infravermelho (*DRIFTS*) e Raman.

RESULTADOS

Os resultados de *XRD* do grafite, do óxido de grafeno sintetizado e dos óxidos reduzidos são apresentados na Figura 1.

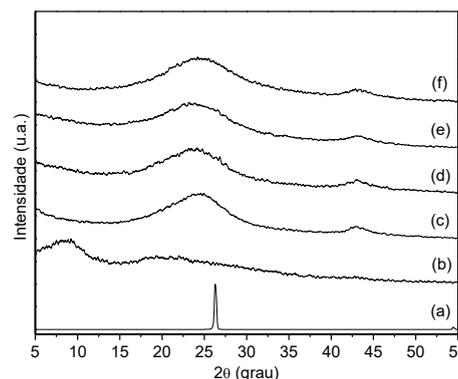


Figura 1. Difrátogramas de Raios X do Grafite (a), *GO* (b), Óxidos de Grafeno Reduzidos com *AA* (c), *BhS* (d), *SS* (e), e *BS* (f).

Em relação ao grafite (Figura 1) 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^o) devido à remoção de parte dos grupos funcionais, o que tem sido atribuído a uma restauração parcial da estrutura do grafite^[3]. De forma geral, os resultados indicaram que todos os reagentes foram promissores em converter o GO a rGO.

O efeito do agente redutor na remoção dos grupos funcionais foi avaliado por *DRIFTS*, como apresentado na Figura 2.

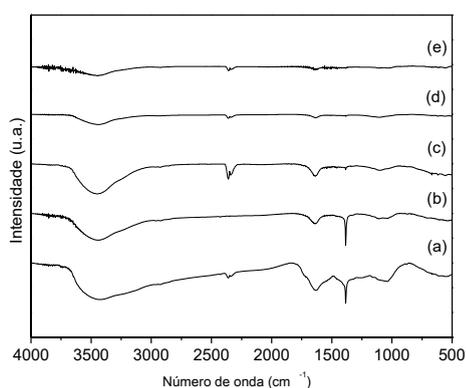


Figura 2. Espectros no Infravermelho do GO (a), Óxidos de Grafeno Reduzidos com AA, (b) *BhS*, (c) *SS*, (d) e *BS* (e).

Observou-se (Figura 2) 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 O–H (~3423 cm⁻¹), C=O (~1637 cm⁻¹) e C–O (~1025 cm⁻¹).

Com a análise dos espectros Raman (não apresentados), verificou-se a presença de duas bandas características: a *G*, referente às vibrações C=C, e a *D*, associada a defeitos^[4]. Conforme indicam os dados de I_D/I_G apresentados na TABELA 1, o uso de sulfito e bissulfito possibilitou a obtenção de amostras com as menores concentrações de defeitos, em acordo com as análises de *DRIFTS* (Figura 2). Além disso, o deslocamento da banda *D* para menores números de onda indica 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 tem sido atribuído ao efeito provocado por dopagem

do tipo *p*. Este resultado é indicativo da melhor capacidade do bissulfito em remover elétrons do GO, gerando maior deficiência eletrônica e produzindo um material com características próximas de semicondutores do tipo-*p*^[5].

TABELA 1. Análise dos Espectros Raman

| Amostra | Posição da banda (cm ⁻¹) | | I_D/I_G |
|----------------|--------------------------------------|----------|-----------|
| | <i>D</i> | <i>G</i> | |
| <i>rGO-AA</i> | 1356,6 | 1597,8 | 0,897 |
| <i>rGO-BhS</i> | 1354,6 | 1599,8 | 0,883 |
| <i>rGO-SS</i> | 1352,6 | 1603,9 | 0,841 |
| <i>rGO-BS</i> | 1352,6 | 1605,9 | 0,875 |

CONCLUSÕES

De forma geral, o conjunto de resultados indicou a efetividade do bissulfito na produção de rGO para aplicação como suporte e coletor de corrente em células a combustível. O potencial de uso do material será verificado em reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [61] Sharma *et al.*, J. Power Sources, 208, 96-119, 2012.
- [62] Marcano *et al.*, ACS Nano, 4, 806-814, 2010.
- [63] Abdolhosseinzadeh *et al.*, Nature, 5, 1-7, 2015.
- [64] Dresselhaus *et al.*, Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 1, 89-108, 2010.
- [65] Liu *et al.*, Nanotechnology, 20, 1-7, 2009.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC