

Projeto: Obtenção de Catalisadores a Base de Grafeno/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para Estudo de Reações de Oxidação de Água

Orientador: Professor Dr. Juliano Alves Bonacin – DQI – IQ – UNICAMP

Autora: Aluna Nathália Paulino Gasbarro RA: 204074 – DQI – IQ UNICAMP

Coautora: Doutoranda Pamyly Layene dos Santos – DQI – IQ – UNICAMP

Órgão de Fomento: CNPq – SAE UNICAMP

RESUMO PROJETO PIBIC

1. CONTEXTO DO PROJETO

O mundo moderno tem sido acometido pelas diversas catástrofes naturais e a saturação do planeta frente a utilização dos recursos naturais. Dentre as diversas causas dos problemas ambientais estão, em maior contribuição, a queima de combustíveis fósseis e a geração de gases de efeito estufa. Uma alternativa para minimizar tal problema é a utilização de fontes de energia limpa e renováveis. Entre as possibilidades vigentes pode-se destacar a produção de H_2 a partir do processo de decomposição da água. No entanto, a limitação desse processo é a etapa de oxidação da água. Para obtenção de rendimentos satisfatórios é necessário a utilização de catalisadores. Portanto, o seguinte projeto se propõe a pesquisar catalisadores a base de óxido de grafeno reduzido decorado com hidróxido de níquel através de métodos fotoquímicos, de modo a minimizar o custo energético no processo de oxidação da água.

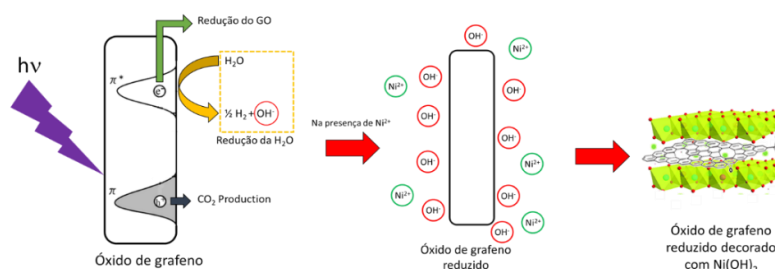


Figura 1: Esquema sugerido de formação do composto r-GO/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Realização:



Apoio:



Foi com este intuito inicial que o projeto atual foi submetido e buscou-se obter êxito em cada etapa das execuções. No entanto, é importante salientar que durante a execução do projeto começou a pandemia mundial de COVID-19, sendo assim, apesar de o projeto ter sido submetido com intuito de concluir as atividades anteriores, as medidas de isolamento social e suspensão de atividades de pesquisa, que ainda não retornaram à normalidade desde o dia 12/03/2020, obrigaram as atividades de iniciação científica se adaptarem para se desenvolver de forma remota. Logo, todos os resultados apresentados neste resumo, foram coletados em período anterior ao início da pandemia.

2. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Basicamente a execução do projeto se deu de maneira satisfatória até o momento em que foi possível executá-lo. Como a intenção era a formação de um compósito de óxido de grafeno reduzido decorado com hidróxido de níquel, iniciou-se pela produção deste compósito. A presença do níquel, bem como a resposta eletroquímica, foi monitorada por diversas voltametrias lineares, nas quais é possível verificar o desempenho do compósito na superfície do eletrodo e também a presença ou ausência do hidróxido de níquel, já que o mesmo apresenta sinal em aproximadamente 0,6 V do processo redox (NiOH/NiOOH).

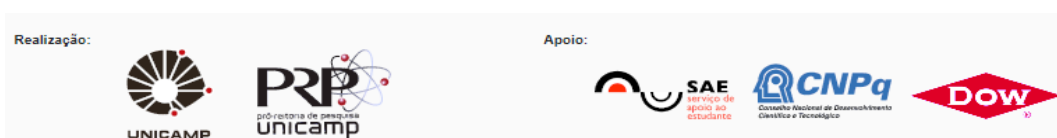
Com isso, alguns parâmetros como concentração da solução de nitrato de níquel, intensidade da luz UV, pH e concentração da solução, tipo de eletrodo, foram variados, para identificar a contribuição de cada variável no processo de síntese e buscar modular as condições para a melhor resposta. Porém, observou-se pela varredura do espectro eletrônico e pelo difratograma que o óxido de grafeno não estava reduzindo da maneira desejada o que acarretava na baixa produção do catalisador in situ e também na baixa condutividade. Então diminuiu-se a concentração do óxido de grafeno e, com isso, o mesmo passou a reduzir da forma esperada e apresentar melhores respostas eletroquímicas.

Devido a pandemia, não possível realizar os estudos de evolução de oxigênio e de sensoriamento de glicose. Porém, durante a execução do projeto avaliou-se uma outra possibilidade de execução do projeto, a qual terá os principais resultados apresentados a seguir.

3. UMA ABORDAGEM DIFERENTE

Além dos resultados obtidos, ao longo da realização do projeto algumas alternativas foram pensadas e testadas. Conforme vem sendo estudado, o crescimento de catalisadores sobre substratos em muitos casos acaba conferindo uma resposta eletroquímica melhor do que quando o catalisador é produzido para depois ser adicionado ao eletrodo através de alguma técnica de modificação, pois muitas vezes essa adição ocasiona maior resistência atrapalhando o processo de transferência de carga e diminuindo a corrente faradaica. Pensando nisso, propôs-se uma outra forma de modificação de eletrodos que consiste, basicamente, em imprimir eletrodos em uma impressora 3D com filamento condutor de PLA e grafeno e realizar o método de ativação para remover o excesso de polímero da superfície.

Feito isso, o eletrodo deve passar por um processo de oxidação eletroquímica para que fossem expostos os grupos funcionais do grafeno preso ao eletrodo. Após todo o material devidamente preparado, o eletrodo condutor deve ser mergulhado em solução de nitrato de níquel e levado ao fotorreator para que o compósito r-GO/Ni(OH)₂ se forme diretamente em sua superfície conforme esquema proposto para o óxido de grafeno em solução (Figura 1). Este estudo também estava em andamento no momento em que se iniciou a suspensão das atividades e por essa razão é possível



apresentar apenas termos em mente que uma avaliação das voltametrias lineares que puderam ser realizadas.

No voltamograma abaixo, observamos a comparação entre um eletrodo impresso que vinha passando pelo processo de fotorredução convencional (preto): imerso em solução de óxido de grafeno e nitrato de níquel e levado ao fotorreator por 24h. E um eletrodo que foi oxidado eletroquimicamente e colocado imerso em solução de nitrato de níquel e levado ao fotorreator por 24h (vermelho). Nesse estudo, foi possível observar que o substrato que se forma modificando diretamente a superfície do eletrodo apresentou melhor resposta eletroquímica do que aquele depositado por Drop Cast na superfície do eletrodo.

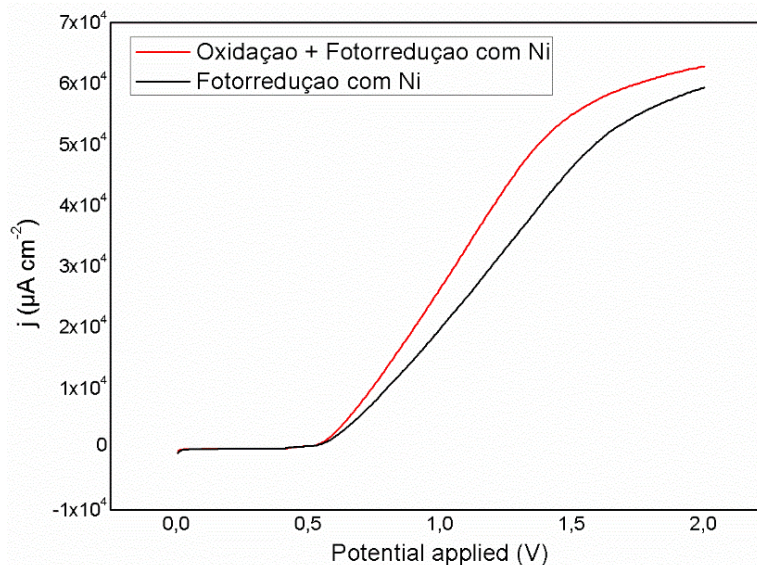


Figura 2: Perfil voltamétrico dos eletrodos fotorreduzidos imersos em solução de nitrato de níquel 0,01M.

Depois de verificar que a prévia oxidação eletroquímica é importante para o processo foi necessário testar qual a influencia da solução de níquel na qual os eletrodos estavam imersos. Para isso utilizou-se dois eletrodos devidamente preparados que foram imersos um em solução de nitrato de níquel (0,01M) e outro em água destilada e ambos permaneceram exposto a radiação UV-A por 24h e depois passaram por voltametrias lineares também realizadas nas mesmas condições dos demais testes (Figura 3). Esse procedimento permitiu verificar que o níquel realmente está aderindo a superfície do eletrodo e exercendo atividade eletroquímica.

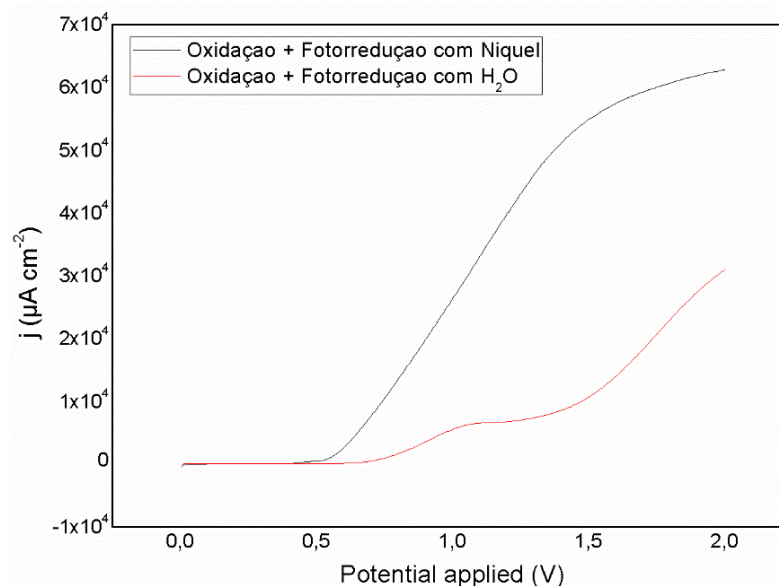


Figura 3: Perfil voltamétrico dos eletrodos fotorreduzidos imersos em em solução de nitrato de níquel (0,01M) e outro em água destilada.

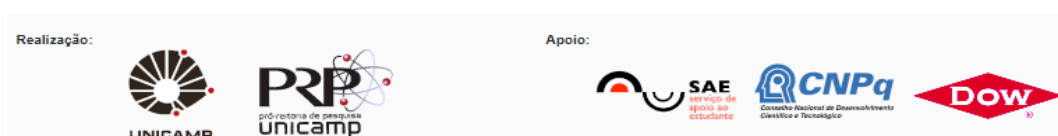
Sendo assim, verificou-se a importância de uma oxidação eletroquímica no eletrodo antes de expô-lo à radiação UV. Também se verificou a importância do eletrodo estar mergulhado sem solução que contém níquel, para que o mesmo se prenda à superfície do mesmo. Outros dois parâmetros que foram avaliados foi a concentração dessa solução de níquel na qual o eletrodo é mergulhado e identificou-se que quanto mais concentrado, mais níquel se prenda à superfície e acaba formando uma camada passivadora a qual derruba a resposta eletroquímica, dessa forma, compreendeu-se que a melhor resposta foi com a solução de concentração 0,1 M.

Além disso, avaliou-se também a influência do tipo de radiação incidida neste eletrodo que passou por tratamento eletroquímico. A constatação foi que a radiação mais intensa, UV-C, foi a que produziu melhor resposta eletroquímica, isto é, foi a reduziu da melhor forma a superfície do eletrodo e permitiu uma transferência de cargas eficiente.

Portanto, com base nos testes realizados foi possível verificar promissoras respostas eletroquímicas, as quais deveriam ser avaliadas de maneira mais aprofundada, mas não foi possível por decorrência dos desdobramentos da pandemia de COVID-19.

4. UM BREVE ESTUDO DA ELETROQUÍMICA DO HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

Muitos artigos trazem de forma bem definida as vantagens de se utilizar esse material como baixo custo, comportamento eletroquímico bem definido, alta capacitância específica, sendo, inclusive um promissor candidato a pseudocapacitor. Porém, muitas das vezes esse material requer um substrato de suporte para que não acabe segregando e esse material suporte é muito desejável que tenha alta condutividade, elevada área superficial e propriedades mecânicas desejáveis, isto é, o grafeno é uma excelente opção de material suporte para esse composto, mas há ainda o níquel foam que também possui características desejáveis. A ilustração abaixo indica com clareza o papel do hidróxido de níquel no processo de *water splitting* em meio alcalino.



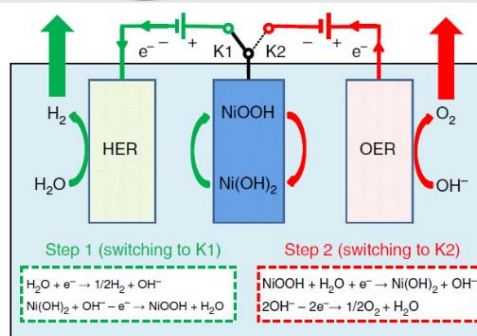


Figura 4: Ilustração do processo eletroquímico do hidróxido de níquel na divisão da água.

Além desses conceitos bastante estudados, também encontrei na literatura diversos artigos que também trabalharam com a síntese do compósito r-GO/Ni(OH)₂. Yong Huan et al. fizeram nanopartículas esféricas, porosas e ocas de hidróxido de níquel, que foi obtido em sua fase β e também obtiveram o óxido de grafeno pelo método de Hummers a partir de grafite natural e realizaram sua redução química utilizando hidrazina.¹ Já Xiaoxian Zang et al. prepara o compósito de r-GO/Ni(OH)₂ por um método solvotérmico e o caracteriza de forma a comprovar sua boa estabilidade a ciclagem e potencial capacitância.² Li li Zang et al. realiza a síntese do hidróxido de níquel e também sintetiza o óxido de grafeno também pelo método de Hummers a partir de grafite natural e realiza a redução do mesmo com borohidreto de sódio.³ Por fim, considere muito interessante ressaltar o trabalho de Cui cui et al. em que utilizaram o compósito r-GO/Ni(OH)₂ como inibidor de corrosão e atrito em placa de aço inoxidável, encontrando eficiência de proteção de aproximadamente 97,1% e 98,7%, respectivamente.⁴

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Liu, Y., Wang, R. & Yan, X. Synergistic Effect between Ultra-Small Nickel Hydroxide Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide sheets for the Application in High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *Sci. Rep.* **5**, 11095 (2015).
2. Zang, X., Sun, C., Dai, Z., Yang, J. & Dong, X. Nickel hydroxide nanosheets supported on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors. *J. Alloys Compd.* **691**, 144–150 (2017).
3. Abdalla, A. M. et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers. Manag.* **165**, 602–627 (2018).
4. Qiu, C., Liu, D., Jin, K., Fang, L. & Sha, T. Corrosion resistance and micro-tribological properties of nickel hydroxide-graphene oxide composite coating. *Diam. Relat. Mater.* **76**, 150–156 (2017).

Realização:



Apoio:

