



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Lízia Alana Xavier Bulin

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM GRAFENO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Florianópolis
2024

Lízia Alana Xavier Bulin

**DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM GRAFENO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Físico-Química.

Orientador(a): Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra.
Coorientador(a): Prof. Eduardo Guilherme Cividini Neiva, Dr.

Florianópolis

2024

Bulin, LÍZIA ALANA XAVIER

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL
SUPPORTADOS EM GRAFENO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL COM
POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL / LÍZIA ALANA
XAVIER BULIN ; ORIENTADOR, DANIELA ZAMBELLI MEZALIRA,
COORIENTADOR, EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA, 2024.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Eletrocatalisadores de níquel. 3.
Grafeno funcionalizado. 4. Eletro-oxidação do glicerol. 5.
Células a combustível. I. Mezalira, Daniela Zambelli. II.
Neiva, Eduardo Guilherme Cividini. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

Lízia Alana Xavier Bulin

Desenvolvimento de eletrocatalisadores de níquel suportados em grafeno para a eletro-oxidação do glicerol com potencial aplicação em células a combustível

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 30 de julho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Deise Schafer, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Química.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2024

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer profundamente aos meus pais, Ivonete e José, à minha amada irmã Cibele, à minha zelosa avó Nilda e à toda minha família, por todo amor, suporte e carinho comigo durante toda minha vida. Vocês são a minha base e motivação. Amo muito vocês.

A todos amigos e colegas que foram presentes e tão prestativos nessa etapa: obrigada por tornarem o meu cotidiano, muitas vezes exaustivo, em algo leve e divertido. Vocês fizeram a diferença. Um agradecimento especial aos meus amigos de longa data, que o tempo passou como um piscar de olhos, mas o companheirismo continua o mesmo: Bruno, Caynan, Benja, Schai, Luiz, Gui, Luan e Júlia. Todos são muito valiosos para mim e sou muito abençoada por ter a amizade de vocês.

À Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira, por ser a melhor orientadora do mundo, por estar sempre presente, por ter acreditado no meu potencial, pelas oportunidades e pelo incentivo sem fim em cada etapa da minha trajetória acadêmica. Serei eternamente grata por toda a sua contribuição na minha vida. Ao meu coorientador Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva, pelo apoio, disponibilidade e conhecimento compartilhado. Admiro profundamente vocês como pessoas e cientistas; vocês são referências e fonte de inspiração para mim.

Ao grupo de pesquisa LaSiNC, pela parceria do dia a dia, por todos os nossos cafés e por nossas histórias. Foi uma honra trabalhar entre amigos. Agradeço a todos pela colaboração, companheirismo e pelo ambiente acolhedor que tornaram cada dia especial. O 308 sempre vai ter um lugar no meu coração. Um agradecimento imenso à Ana, Brenda, Breno, Carol, César, Giovanna, Fernanda, Laíze, Maria, Thomas e a todos os que me auxiliaram de alguma maneira neste trabalho.

À Central de Análises, ao Dr. Nilton Cezar Pereira pelas análises de FTIR, à Dra. Natália Bruzamarello Caon pelas análises de TGA e ao Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi pelas análises de XRD. À Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão do LEMA/LARES, pelas análises de AAS. Ao LCME/UFSC, em especial ao Dr. Eduardo de Almeida Isoppo, por todo o suporte e treinamento nos microscópios.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UFSC), ao Departamento de Química e à UFSC pela possibilidade de realizar este trabalho, contribuindo imensamente na minha formação acadêmica e profissional. Aos órgãos de fomento CNPq, à CAPES e FAPESC, por todo o suporte financeiro.

RESUMO

A crescente demanda energética mundial e os desafios ambientais envolvidos na produção de energia têm intensificado o estudo e desenvolvimento de tecnologias que utilizem fontes renováveis para sua obtenção. As reações de eletro-oxidação do glicerol (REG) mostram potenciais aplicações nas células a combustível (FCs), utilizando glicerol (GLY) como combustível renovável. Essas reações não apenas permitem a geração de energia elétrica de forma mais sustentável, como também podem gerar subprodutos de alto valor comercial. Para que ocorra um bom desempenho e funcionamento desses dispositivos, as REG exigem a utilização de eletrocatalisadores eficientes e de baixo custo. O níquel é um metal não nobre que apresenta significativa atividade catalítica na oxidação de álcoois, cujo comportamento e mecanismo nessas reações são amplamente estudados. De forma a aprimorar o desempenho eletroquímico do Ni, o uso de suportes catalíticos de grafeno funcionalizado com grupos oxigenados e nitrogenados visa aumentar a área superficial dos eletrocatalisadores e proporcionar uma melhor ancoragem do metal sobre o suporte. Neste trabalho, a funcionalização do grafeno comercial (Gr) com oxigênio foi realizada utilizando tratamento ácido (GON), a partir do qual grupos nitrogenados foram inseridos empregando NH_4NO_3 (N-GON). As análises indicaram que, através do método poliol, foi possível inserir entre 3 e 4% de níquel nos materiais sintetizados. Os materiais funcionalizados foram capazes de ancorar um maior percentual de metal, expressando a importância da funcionalização desses suportes. As caracterizações evidenciaram a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nos eletrocatalisadores e mostraram que os materiais possuem estabilidades térmicas distintas. Esse comportamento afirma a alteração estrutural ocasionada pelas funcionalizações do grafeno, que apresentaram um baixo teor de oxidação, conforme era proposto pela metodologia utilizada. Os estudos morfológicos dos materiais mostraram que houve uma deposição heterogênea de aglomerados de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre os suportes. Apenas na amostra de Ni suportado em GON (Ni/GON) foram detectadas nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com tamanho de 9 nm, indicando que os grupos oxigenados do suporte foram eficientes na estabilização e ancoragem dessas espécies. As medidas eletroquímicas confirmaram a atividade catalítica dos eletrocatalisadores sintetizados nas REG em meio alcalino. A variação da concentração de GLY, em uma concentração fixa do eletrólito, evidenciou uma alteração de mecanismo de transferência de elétrons entre as moléculas de GLY com as espécies de NiOOH formadas na superfície do eletrodo. Os materiais de Ni suportado em GON e N-GON sofreram significativas diminuições de corrente após a aplicação de mais de 100 ciclos de reação. Essa perda de atividade está relacionada a ocorrência de mudanças estruturais dos materiais e seu lixiviamento para a solução durante as ciclagens, já que possivelmente há uma maior interação dos grupos funcionais dos suportes com as espécies formadas durante a eletro-oxidação. Aumentos instáveis nos valores de corrente durante as medidas de cronoamperometria (CA) indicaram que os eletrocatalisadores estão provavelmente oxidando o GLY e seus intermediários de maneira sucessiva. Dentre os três materiais preparados, o Ni suportado em grafeno comercial (Ni/Gr) foi o que apresentou melhor desempenho eletroquímico nas REG, exibindo também, uma maior estabilidade às condições impostas. Os resultados obtidos apontam que estes eletrocatalisadores possuem potencial aplicação para as células a combustível de glicerol direto (DGFCs), onde mais estudos são necessários para complementar o presente trabalho.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores de níquel; Grafeno funcionalizado; Eletro-oxidação do glicerol; células a combustível.

ABSTRACT

The growing global energy demand and the environmental challenges involved in energy production have intensified the study and development of technologies that use renewable sources for energy generation. Glycerol electro-oxidation reactions (REG) have potential applications in fuel cells, using glycerol (GLY) as a renewable fuel. These reactions not only allow for more sustainable electrical energy generation but can also produce high-value commercial by-products. For optimal performance and functionality of these devices, glycerol electro-oxidation reactions require efficient and low-cost electrocatalysts. Nickel is a non-noble metal that exhibits significant catalytic activity in the oxidation of alcohols, whose behavior and mechanisms in these reactions are widely studied. To enhance the electrochemical performance of nickel, the use of catalytic supports of graphene functionalized with oxygen and nitrogen groups aims to increase the surface area of the electrocatalysts and provide better metal anchoring on the support. In this work, the functionalization of commercial graphene with oxygen was carried out using acid treatment (GON), from which nitrogen groups were introduced using NH_4NO_3 (N-GON). Analyses indicated that, through the polyol method, it was possible to incorporate between 3 and 4% nickel into the synthesized materials. The functionalized materials were anchoring a higher percentage of metal, highlighting the importance of functionalizing these supports. Characterizations revealed the formation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in the electrocatalysts and showed that the materials possess distinct thermal stabilities. This behavior confirms the structural alteration caused by the graphene functionalizations, which presented a low oxidation level, as proposed by the applied methodology. Morphological studies of the materials showed heterogeneous deposition of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ agglomerates on the supports. Only in the Ni supported on GON (Ni/GON) sample were $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles detected, with a size of 9 nm, indicating that the oxygen groups in the support efficiently stabilizing and anchoring these species. Electrochemical measurements confirmed the catalytic activity of the synthesized electrocatalysts in REG in an alkaline medium. The variation in glycerol concentration, at a fixed electrolyte concentration, revealed a change in the electron transfer mechanism between GLY molecules and NiOOH species formed on the electrode surface. The Ni materials supported on GON and N-GON experienced significant current decreases after more than 100 reaction cycles. This loss of activity is related to structural changes in the materials and their leaching into the solution during cycling, as there is possibly a greater interaction between the functional groups on the supports and the species formed during electro-oxidation. Unstable increases in current values during chronoamperometry (CA) measurements indicated that the electrocatalysts are probably oxidizing GLY and its intermediates successively. Among the three prepared materials, the Ni supported on commercial graphene (Ni/Gr) exhibited the best electrochemical performance in REG, also demonstrating greater stability under the imposed conditions. The results obtained suggest that these electrocatalysts have potential applications for direct glycerol fuel cells (DGFCs), where further studies are needed to complement the present work.

Keywords: Nickel electrocatalysts; Graphene supports; Functionalization; Glycerol electrooxidation reactions; Fuel cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática geral do funcionamento de uma FC.....	18
Figura 2 – Reação de transesterificação de óleos e gorduras para obtenção de biodiesel e glicerol.....	22
Figura 3 – Possíveis intermediários formados a partir a eletro-oxidação do glicerol..	23
Figura 4 – Representação do Diagrama de Bode para as fases do Ni(OH) ₂ e NiOOH	26
Figura 5 – Perfil voltamétrico das fases α -Ni(OH) ₂ e β - Ni(OH) ₂	27
Figura 6 – Voltamograma cíclico da oxidação de glicerol 0,2 mol L ⁻¹ em NaOH 0,2 molL ⁻¹ apresentado na tese de Borsbomm-Hanson. O círculo azul representa a formação de NiOOH, o círculo vermelho indica a oxidação do glicerol e o círculo verde representa a redução de NiOOH.....	29
Figura 7 – Perfil voltamétrico da utilização de carbono Vulcan XC-72 contendo níquel em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência de glicerol (linha preta) e na presença de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ (linha vermelha).....	30
Figura 8 – Representação da estrutura do grafeno (A) e de uma estrutura alternativa para o óxido de grafeno (B).....	32
Figura 9 – Representação do grafeno com a presença de espécie oxigenadas e nitrogenadas na sua estrutura.....	33
Figura 10 – Representação esquemática do procedimento de oxidação do grafeno comercial (GON).....	38
Figura 11 – Representação esquemática do procedimento de nitrogação do GON (N-GON).....	39
Figura 12 – Representação esquemática da síntese dos eletrocatalisadores de Ni.....	39
Figura 13 – Imagem fotográfica da célula de três eletrodos utilizada nas medidas eletroquímicas.....	42
Figura 14 – Difratomogramas dos suportes catalíticos Gr (linha preta), GON (linha azul), e N-GON (linha rosa)	44
Figura 15 – Difratomogramas dos eletrocatalisadores Ni/Gr (linha violeta), Ni/GON (linhaverde) e Ni/N-GON (linha laranja).....	45
Figura 16 – (A) Curvas de TGA das amostras: Gr (linha preta), GON (linha azul) e N-GON (linha rosa); (B) Curvas de DTG dos respectivos materiais	47

Figura 17 – (A) Curvas de TGA: Ni/Gr (linha lilás), Ni/GON (linha verde), e Ni/N-GON (linha laranja); (B) Curvas de DTG dos respectivos compósitos de Ni.....	49
Figura 18 – Espectros na região do infravermelho dos materiais (A) grafeno (linha preta), grafeno oxidado (linha azul), grafeno nitrogenado (linha rosa), e (B) Ni/Gr (linha roxa), Ni/GON (linha verde), Ni/N-GON (linha laranja).....	51
Figura 19 – Micrografias da amostra de grafeno comercial (2DM) em diferentes magnificações (A e B)	53
Figura 20 – Imagens de SEM e de TEM das amostras Ni/Gr (A e D) , Ni/GON (B e E) e Ni/N-GON (C e F)	54
Figura 21 – Imagens de TEM (A e B) e histograma (C) de distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel na amostra de Ni/GON.....	55
Figura 22 – Voltamogramas (50° ciclo) da ativação dos eletrodos modificados com os eletrocatalisadores de Ni em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ : Ni/Gr (linha violeta), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja). Velocidade de varredura: 0,1 V s ⁻¹	56
Figura 23 – Voltamogramas da reação de eletro-oxidação do glicerol (100° ciclo) com os eletrocatalisadores Ni/Gr (linha roxa), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja) nas concentrações de glicerol: (A) 0,05 mol L ⁻¹ ; (B) 0,1 mol L ⁻¹ ; (C) 0,2 mol L ⁻¹ ; (D) 0,3 mol L ⁻¹ ; (E) 0,4 mol L ⁻¹ e (F) 0,5 mol L ⁻¹ . Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L ⁻¹	59
Figura 24 – Voltamogramas da ativação (50° ciclo) dos eletrocatalisadores Ni/Gr (A) , Ni/GON (C) e Ni/N-GON (E) em meio alcalino e das reações de eletro-oxidação do glicerol (100° ciclo) variando a concentração do álcool em 0,05 (linha azul), 0,1 (linha vermelha), 0,2 (linha verde), 0,3 (linha laranja), 0,4 (linha roxa) e 0,5 mol L ⁻¹ (linha rosa) para os eletrocatalisadores Ni/Gr (B) , Ni/GON (D) e Ni/N-GON (F) . Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L ⁻¹	61
Figura 25 – Voltamogramas (20° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹) na presença de: GCE sem modificação (linha marrom); Gr (linha preta); GON (linha azul); N-GON (linha rosa); Ni/Gr (linha violeta); Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja).....	63
Figura 26 – Voltamogramas da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ na presença dos eletrocatalisadores: (A) Ni/Gr, (B) Ni/GON e (C) Ni/N-GON. Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L ⁻¹	65

Figura 27 – Voltamogramas (500° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ na presença dos electrocatalisadores: Ni/Gr (linha roxa), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja). Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L ⁻¹	66
Figura 28 – Curvas cronoamperométricas da eletro-oxidação do glicerol 0,1 mol L ⁻¹ (0,5 V) em KOH 1,0 mol L ⁻¹ na presença de: GCE sem modificação (linha marrom); Gr (linha preta); GON (linha azul); N-GON (linha rosa); Ni/Gr (linha violeta); Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja).....	67
Figura 29 – Voltamogramas (100° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ imediatamente após preparo da dispersão (linha verde), 16 dias após o preparo da dispersão (linha vermelha) e 26 dias após o preparo da dispersão (linha azul) na presença dos electrocatalisadores: (A) Ni/Gr, (B) Ni/GON e (C) Ni/N-GON. Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L ⁻¹	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de preços de precursores metálicos, de acordo com o site da Sigma-Aldrich ao final do mês de junho/2024	24
Tabela 2 – Porcentagem de perdas de massa dos suportes catalíticos conforme a variação de temperatura durante as análises de TGA	47
Tabela 3 – Porcentagem de perdas de massa dos eletrocatalisadores conforme a variação de temperatura durante as análises de TGA	49
Tabela 4 – Percentuais de Ni obtidos por AAS e TGA nos compósitos	50
Tabela 5 – Dados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de oxidação e redução dos eletrocatalisadores de níquel em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS** – Espectroscopia de absorção atômica (*do inglês, atomic absorption spectroscopy*)
- AEM** - Células de membrana de troca aniônica (*do inglês, anion exchange membrane*)
- CA** – Cronoamperometria (*do inglês, chronoamperometry*)
- CE** – Contra eletrodo (*do inglês, counter electrode*)
- CV** – Voltametria cíclica (*do inglês, cyclic voltammetry*)
- d₀₀₂** – Espaçamento entre camadas de grafeno
- DAFCs** – Células a combustível de álcool direto (*do inglês, direct alcohol fuel cells*)
- DEFCs** – Células a combustível de etanol direto (*do inglês direct ethanol fuel cells*)
- DGFCs** – Células a combustível de glicerol direto (*do inglês, direct glycerol fuel cells*)
- DMFCs** – Células a combustível de metanol direto (*do inglês, direct methanol fuel cells*)
- DTG** – Derivada termogravimétrica
- E_a** – Potencial de pico anódico
- E_c** – Potencial de pico catódico
- EG** – Etilenoglicol
- E_{step}** – Incremento de potencial (*do inglês, potential step*)
- FCV** – veículos células a combustível (*do inglês, fuel cell vehicle*)
- FTIR** – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (*do inglês, Fourier-transform infrared spectroscopy*)
- GCE** – Eletrodo de carbono vítreo (*do inglês, glassy carbon electrode*)
- GLY** – glicerol (*do inglês, glycerol*)
- GO** – Óxido de grafeno (*do inglês, graphene oxide*)
- GON** – Óxido de grafeno preparado pelo tratamento com ácido nítrico
- Gr** – Grafeno comercial
- i** – Corrente
- i_a** – Corrente anódica
- i_c** – Corrente catódica
- LCME** – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- LEMA/LARES** – Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa e Laboratório de Análise de Resíduos

MCFCs – Células a combustível de carbonato fundido (do inglês, *molten carbonate fuel cells*)

N-GON – Óxido de grafeno preparado pelo tratamento com ácido nítrico funcionalizado com nitrogênio

OER – reação de desprendimento de oxigênio (do inglês, *oxygen evolution reaction*)

PAFCs - Células a combustível de ácido fosfórico (do inglês, *phosphoric acid fuel cells*)

PEM – Células de membrana de troca de prótons (do inglês, *proton exchange membrane*)

RE – Eletrodo de referência (do inglês, *reference electrode*)

REG – Reações de eletro-oxidação do glicerol

SEM – Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electron microscopy*)

SOFCs – Células a combustível de óxido sólido (do inglês, *solid oxide fuel cells*)

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*)

t_{eq} – Tempo de equilíbrio

TGA – Análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)

t_{interv} – Tempo de intervalo

T_{máx} - Temperatura de máxima taxa de decomposição de massa

WE – Eletrodo de trabalho (do inglês, *work electrode*)

XRD – Difração de raios X (do inglês, *x-ray diffraction*)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	A TECNOLOGIA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	18
2.2	PRODUÇÃO E APLICAÇÕES DO GLICEROL	21
2.3	ELETRCOCATALISADORES DE NÍQUEL E SUAS PROPRIEDADES.....	24
2.4	GRAFENO COMO SUPORTE CATALÍTICO.....	31
2.5	MÉTODO POLIOL E A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS.....	34
3.	OBJETIVOS.....	36
3.1	OBJETIVO GERAL.....	36
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	37
4.2	PREPARO DOS SUPORTES CATALÍTICOS.....	37
4.3	SÍNTESE DOS ELETRCOCATALISADORES DE NÍQUEL.....	39
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	40
4.5	CARACTERIZAÇÕES ELETRQUÍMICAS.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	44
5.1.1	Difração de raios X (XRD).....	44
5.1.2	Análises termogravimétricas (TGA).....	46
5.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	51
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (SEM e TEM).....	52
5.2	ESTUDOS ELETRQUÍMICOS	56
5.2.1	Variação da concentração de glicerol.....	58
5.2.2	Reações de eletro-oxidação do glicerol.....	62
5.2.3.	Estabilidade dos eletrocatalisadores.....	64
6.	CONCLUSÃO.....	70
7.	PESPERCTIVAS FUTURAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e o seu estilo de vida cada vez mais vinculado ao uso de tecnologias, resulta em uma demanda energética maior a cada ano. Contudo, a principal fonte de energia utilizada atualmente é proveniente de combustíveis fósseis, cuja dependência está cada vez mais comprometida devido aos seus recursos não renováveis e extremamente poluentes. Dessa forma, as crises climáticas e energéticas emergentes têm gerado uma urgência por estudos e expansão de rotas sustentáveis para produção de energia elétrica¹.

Dentre as tecnologias alternativas em desenvolvimento para a geração de eletricidade de maneira renovável e pouco poluente, destacam-se as células a combustível (FCs, do inglês *fuel cells*). Nesses dispositivos, a oxidação do combustível ocorre no ânodo da célula, enquanto a redução do oxigênio proveniente do ar atmosférico acontece no cátodo. Esse processo produz um fluxo de elétrons, convertendo energia química em energia elétrica².

Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com diversos compostos que possam ser utilizados como combustíveis para as FCs. Atualmente, os estudos com hidrogênio (H₂) estão em estágios avançados de comercialização, onde as células que utilizam H₂ já estão inseridas no mercado, principalmente em sistemas portáteis, estacionários e no setor automobilístico^{3,4}. Porém, o uso do gás H₂ envolve muitas problemáticas acerca de sua obtenção, inflamabilidade, armazenamento e transporte, impactando na segurança e nos custos relacionados a sua utilização⁵.

Como alternativa, destacam-se as células a combustível de líquido direto (DLFCs, do inglês *direct liquid fuel cells*), que utilizam majoritariamente álcoois como combustível. Dentre os principais álcoois em estudo, o glicerol (GLY, do inglês *glycerol*) oferece vantagens como a sua obtenção renovável, já que é subproduto da produção de biodiesel⁶. Com o aumento do uso do biodiesel, impulsionado pelas legislações ambientais, especialmente no Brasil⁷, a geração de GLY vem superando a sua demanda no mercado, tornando-se um resíduo extremamente volumoso⁸. Portanto, a aplicação de GLY nas FCs não só aproveita sua abundância, mas também contribui para a sustentabilidade do processo de produção do biodiesel, transformando um resíduo problemático em uma fonte valiosa de energia⁹.

Entre as propriedades favoráveis do GLY estão sua baixa volatilidade, baixa inflamabilidade e baixa toxicidade. O GLY também possui uma significativa densidade

energética teórica de 6,26 kWh L⁻¹ ¹⁰. Além da possibilidade de gerar eletricidade através das FCs, as REG também são capazes de produzir intermediários de valor agregado. No entanto, um dos maiores desafios para este tipo de aplicação é a necessidade de catalisadores que sejam de baixo custo, eficientes, estáveis ao longo do tempo e resistentes às condições das FCs⁸.

De acordo com a literatura, as espécies de hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) são bastante relatadas por apresentarem uma boa resposta catalítica na eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino¹¹⁻¹⁶. Por serem derivados de um metal não nobre, possuem um preço mais acessível e podem demonstrar estabilidade em determinadas condições, sendo promissores candidatos para a eletrocatalise das REG ¹⁷.

Para aprimorar as propriedades dos catalisadores de Ni, suportes catalíticos de grafeno podem ser usados para aumentar a área superficial e a condutividade elétrica dos materiais, permitindo um melhor desempenho eletrocatalítico. Além disso, a funcionalização do grafeno com diferentes grupos funcionais permite a ancoragem e estabilização mais eficaz de nanopartículas metálicas sobre as suas estruturas, podendo gerar comportamentos eletroquímicos distintos¹⁸⁻²⁰.

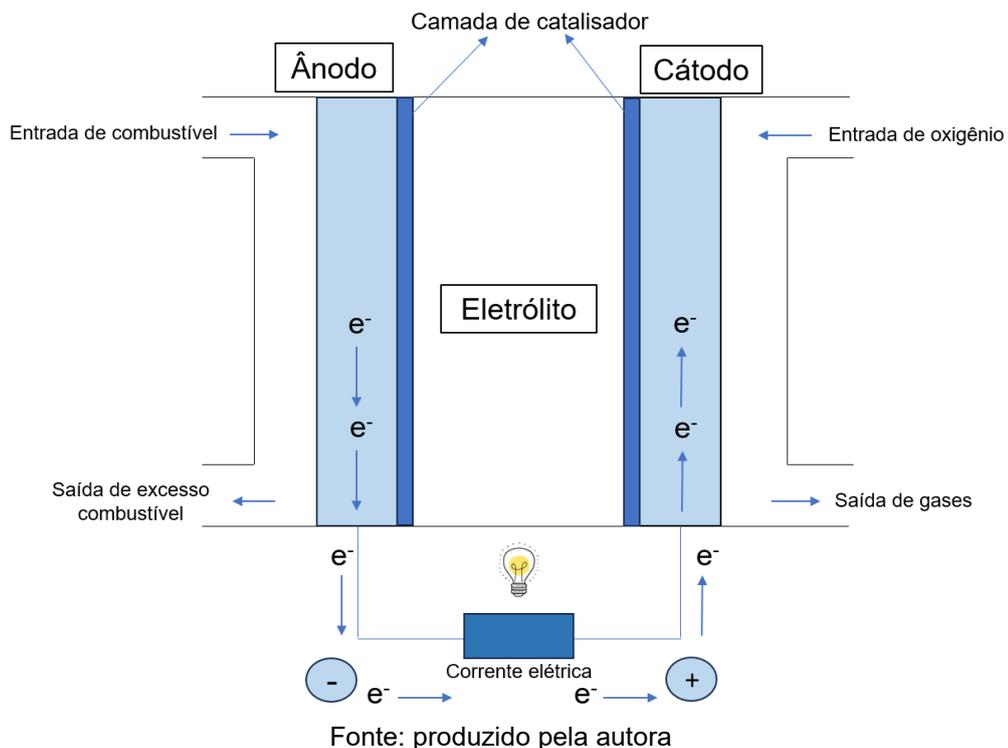
Dessa forma, o presente trabalho visa estudar as características e o desempenho eletroquímico de eletrocatalisadores de Ni suportados em grafeno funcionalizado com oxigênio e nitrogênio nas REG, para potencial aplicação em FCs que utilizam meio alcalino. Para tais estudos, a funcionalização do grafeno comercial (Gr) foi efetuada com ácido nítrico (HNO₃), enquanto a nitrogenação foi feita utilizando nitrato de amônio (NH₄NO₃) como fonte de nitrogênio. Para o preparo dos compósitos de níquel suportado em grafeno, empregou-se o método poliol. A caracterização destes materiais foi feita através de espectroscopia de absorção atômica (AAS, do inglês *atomic absorption spectroscopy*), difração de raios X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*), microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) e de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*), análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*). Para os estudos eletroquímicos das REG, as medidas foram realizadas em meia célula, sendo aplicadas as técnicas de voltametria cíclica (CV, do inglês *cyclic voltammetry*) e cronoamperometria (CA, do inglês *chronoamperometry*).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A TECNOLOGIA DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As FCs são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química proveniente da oxidação de combustíveis e pela redução de oxidantes, em energia elétrica. Essa tecnologia permite a obtenção de eletricidade de maneira renovável, eficiente e com baixa emissão de poluentes². De maneira geral, as FCs são compostas por um ânodo e um cátodo, separados por um eletrólito. O eletrólito permite a condução de íons entre os eletrodos e impede a passagem de elétrons, a qual deve seguir por um circuito externo para que ocorra a produção de eletricidade¹. Embora as FCs possuam uma tecnologia semelhante à das baterias, já que ambas empregam reações eletroquímicas para seu funcionamento, e a principal diferença entre esses sistemas é que, nas FCs, os reagentes são armazenados na parte externa do dispositivo, onde a célula opera na medida com que essas espécies vão sendo fornecidas^{2,3}. A representação geral de uma FC está exposta na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática geral do funcionamento de uma FC



O principal combustível empregado nesses dispositivos, é o gás hidrogênio (H_2), o qual é considerado, por muitos pesquisadores, como o combustível do futuro. O seu uso nas FCs permite a produção de eletricidade de corrente contínua, calor e água, esta última podendo ser reutilizada para gerar H_2 por meio do processo de eletrólise. Assim, desde que a obtenção de H_2 seja proveniente de fontes renováveis e de maneiras sustentáveis, sua utilização nesses dispositivos pode gerar energia elétrica de maneira extremamente limpa, com uma emissão de um total de zero poluentes, o que representa suas principais vantagens^{1,5,21}.

Dentre as potenciais aplicações das FCs que utilizam H_2 , destacam-se as pesquisas que visam o seu uso no setor de transportes terrestres^{3,22}, marítimos²³ e aéreos^{24,25}. Como exemplo do avanço dessa tecnologia no mercado, pode-se citar que empresas como Honda, Toyota, Hyundai e Audi, que já lançaram modelos chamados veículos de células a combustível (FCV, do inglês *fuel cell vehicle*)^{3,26}, mas ainda enfrentam muitos desafios para estabelecer sua expansão comercial no Brasil, por exemplo, principalmente por conta da infraestrutura necessária para o abastecimento destes veículos com H_2 . Inclusive, apesar do hidrogênio ser considerado o combustível do futuro, muitos estudos ainda são necessários para o desenvolvimento dessas tecnologias de maneira a aprimorar seu desempenho e empregabilidade, onde a cada avanço científico, ampliam-se as possibilidades de suas aplicações²².

Ainda que a reatividade eletroquímica do hidrogênio seja considerada superior à qualquer outra espécie que venha a ser utilizada como combustível nestes dispositivos¹, o emprego do hidrogênio apresenta problemas relacionados à segurança, armazenamento e transporte, já que é altamente explosivo em contato com a atmosfera, e sua conservação na forma líquida demanda condições extremas de temperatura e pressão. Os processos envolvidos na aplicação do H_2 ainda são muito caros, o que compromete o custo-benefício das FCs de hidrogênio e a sua ampliação no mercado para competir com as demais formas de obtenção de energia. Além disso, existe a necessidade de altíssimos investimentos em infraestrutura para a distribuição deste gás⁵. Portanto, as problemáticas mencionadas abrem espaço para a exploração e o estudo de outras espécies como potenciais combustíveis nas FCs. Um exemplo é o uso de hidrocarbonetos, que podem ser convertidos em H_2 , assim como uma variedade de álcoois que podem ser empregados diretamente, ou como fonte de H_2 ^{2,27,28}.

As FCs podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, o que influencia diretamente na temperatura de operação de trabalho das células²⁹. FCs que operam em altas temperaturas apresentam alta eficiência, possibilitando a reforma dos combustíveis constituídos de hidrocarbonetos a hidrogênio e não demandam a necessidade do uso de catalisadores para promover as demais reações eletroquímicas. Exemplos de FCs de alta temperatura incluem as células que utilizam carbonato fundido como eletrólito, também conhecidas como MFCs (do inglês, *molten carbonate fuel cells*) que operam na faixa de temperatura entre 550 e 700 °C, e as que utilizam óxidos sólidos chamadas de SOFCs (do inglês, *solid oxide fuel cell*), que funcionam entre 600 e 1100 °C. Contudo, devido às elevadas temperaturas de operação, os componentes destas células ficam facilmente suscetíveis à corrosão, o que exige o uso de materiais com elevada estabilidade térmica e condutividade, visando aumentar a vida útil destes dispositivos³.

Já as FCs que operam em baixas temperaturas, apresentam um menor custo de operação e permitem o uso de uma maior variedade de materiais na construção dos dispositivos, devido à menor degradação causada pelas condições de temperatura. No entanto, essas células demandam o uso de catalisadores para seus processos eletroquímicos ocorrerem, o que representa um desafio para a eficiência dessas células. Exemplos destes tipos de FCs incluem^{1-3,29}:

- Células que utilizam ácido fosfórico como eletrólito (PAFCs, do inglês *phosphoric acid fuel cells*), operando em temperaturas de aproximadamente 150 a 220 °C;
- Células de membrana trocadora de prótons (PEM, do inglês *proton exchange membrane*), cujas temperaturas empregadas ficam entre 70 e 90 °C;
- Células de membrana de troca aniônica (AEM, do inglês *anion exchange membrane*), que operam numa faixa de temperatura entre 23 e 70 °C;
- Células a combustível de álcool direto (DAFCs, do inglês *direct alcohol fuel cells*), que podem operar desde a temperatura ambiente, até 130 °C.

Por ser de maior interesse para este trabalho, abordaremos mais detalhes acerca das DAFCs, em especial, às que empregam glicerol como combustível.

As FCs também podem ser classificadas de acordo com o tipo de álcool que empregam como combustível. Dentre as principais estão as células a combustível de metanol direto (DMFCs, do inglês *direct methanol fuel cells*), etanol direto (DEFCs, do inglês *direct ethanol fuel cells*) e de glicerol direto (DGFCs, do inglês *direct glycerol*

fuel cells). O desenvolvimento das DAFCs visa a sua aplicação em sistemas portáteis, apresentando como vantagens a considerável densidade energética dos álcoois, assim como a maior simplicidade de operação, o que inclui o seu funcionamento em temperatura ambiente^{30,31}.

Atualmente, o processo de comercialização das DMFCs está mais avançado frente às demais DAFCs. Em grande parte, esse avanço se deve à estrutura do metanol (CH_3OH) ser a mais simples entre os álcoois, o que elimina a necessidade de clivagem de ligações C-C, permitindo que sua oxidação completa até CO_2 seja mais eficiente e menos complexa em termos de eletrocatalisadores e sistemas de reação⁴, e possuindo uma densidade energética teórica considerável de $4,8 \text{ kW h L}^{-1}$ ³².

Além do metanol, o etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) também se destaca como combustível nas FCs, uma vez que pode ser obtido a partir da biomassa, possuindo ampla disponibilidade no mercado, e apresenta uma densidade energética teórica de $6,4 \text{ kW h L}^{-1}$. No entanto, propriedades como a volatilidade e inflamabilidade tanto do metanol quanto do etanol, somado à cinética lenta das suas reações, trazem desvantagens e limitações operacionais para seu emprego nas FCs. Além disso, a toxicidade do metanol também pode comprometer a segurança na manipulação e exposição a este combustível^{32,33}.

Sendo assim, o glicerol mostra-se como uma alternativa promissora, segura e sustentável para ser utilizado nas FCs, comparado ao metanol e etanol, já que é um álcool não volátil, não inflamável, não tóxico, apresenta origem renovável e seu preço na forma bruta é bastante acessível^{31,32,34,35}.

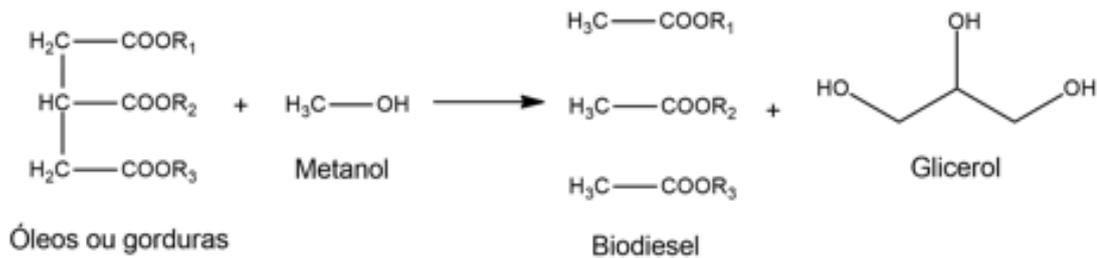
2.2 PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol é um poliálcool com três grupos hidroxila, sendo comercialmente conhecido como glicerina. Sua principal obtenção ocorre através da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, representada na Figura 2. Essa reação é amplamente utilizada para a geração de biodiesel, da qual estima-se que a cada 100 kg de biodiesel produzidos são gerados 10 kg de glicerol bruto^{36,37}.

O Brasil é um dos principais produtores globais de biodiesel, cuja produção e uso de biocombustíveis é incentivada pela implementação da Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), de forma a valorizar os recursos energéticos⁷. Conseqüentemente, há uma produção significativa de glicerol anualmente, a qual já

supera sua demanda de mercado. Esse cenário pode representar um desafio para a sustentabilidade do processo de obtenção do biodiesel, exigindo o desenvolvimento de mais aplicações para o glicerol e o aumento sua valorização econômica⁹.

Figura 2 – Reação de transesterificação de óleos e gorduras para obtenção de biodiesel e glicerol

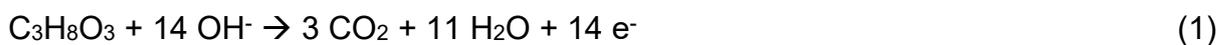


Fonte: Adaptado de Ben *et al.*, 2022³⁷

Com nomenclatura IUPAC 1,2,3-propanotriol, o glicerol já possui uma vasta aplicação nos setores de indústria como solvente para compostos aromatizantes, além de ser muito utilizado como umectante e aditivo em alimentos, produtos farmacêuticos e em cosméticos. Além das suas propriedades já mencionadas, esse álcool possui alta miscibilidade em meio aquoso, alta viscosidade e uma densidade de energia teórica de 6,26 kWh L⁻¹^{9,32,37}.

A busca pela ampliação da valorização e da exploração das propriedades do glicerol, acabaram trazendo destaque para as DGFCs. Nesses dispositivos, as reações de eletro-oxidação do glicerol permitem não apenas a geração de energia elétrica no ânodo dessas células, como também possibilita a formação de espécies intermediárias com grande importância comercial de maneira mais sustentável do que as rotas de produção tradicionais¹⁷.

De acordo com Melle *et al.*³⁸, a oxidação completa do glicerol até CO₂ em meio alcalino, que teoricamente ocorre no ânodo das DGFCs, pode ser representada pela equação 1.



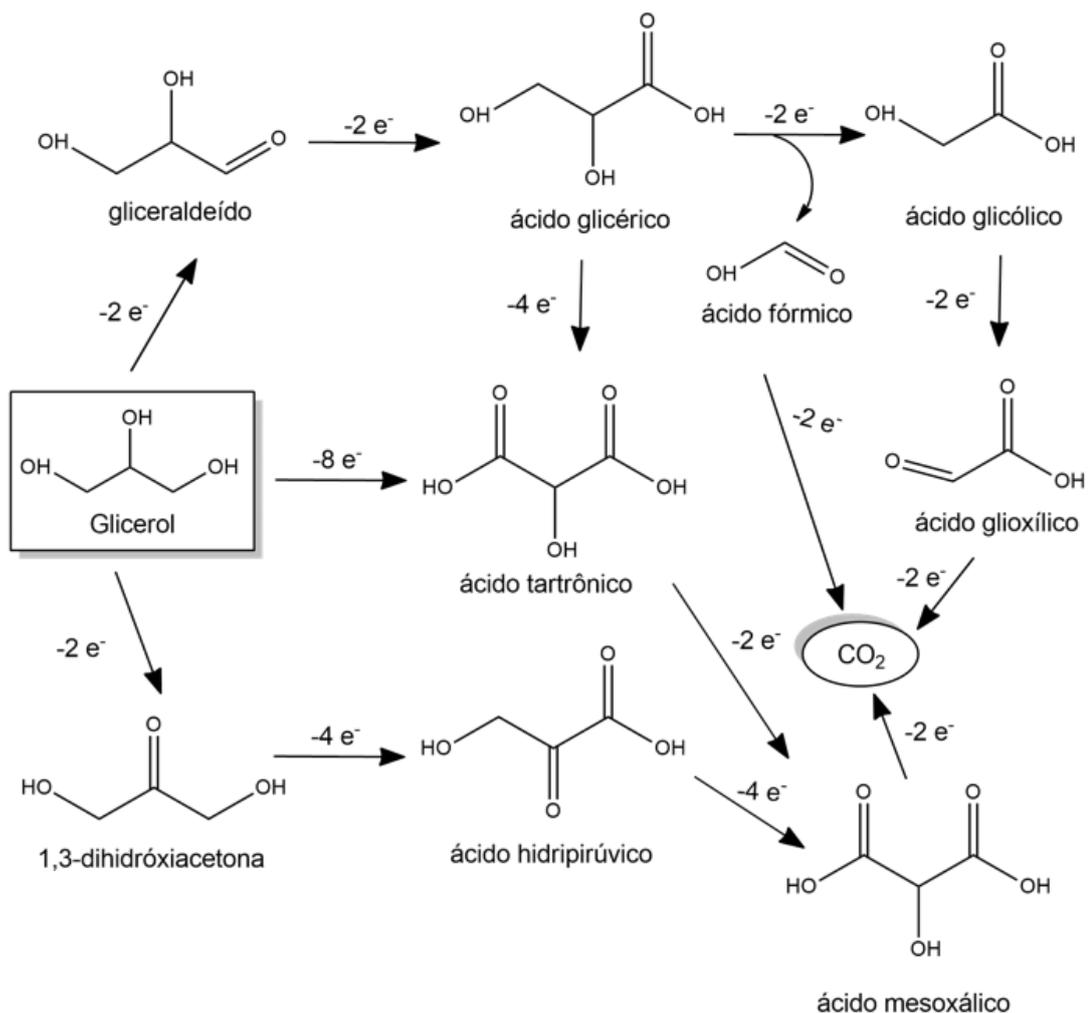
Segundo Antolini *et al.*¹⁷ e Simões *et al.*³⁹, também há a possibilidade de ocorrer a oxidação completa do glicerol até íons carbonato (CO₃²⁻) em meio básico, conforme a equação 2.



Contudo, a complexidade estrutural do glicerol e a necessidade de clivagem de ligações C-C, acaba dificultando a ocorrência das reações descritas nas equações 1 e 2 em condições ambientes. Como resultado, a oxidação parcial do glicerol e a formação de intermediários predominam os processos que ocorrem nas DGFCs^{17,31}.

As reações de oxidação do glicerol podem gerar inúmeros compostos com valores de mercado que podem superar o do próprio glicerol, como o gliceraldeído, dihidróxiacetona, ácido tartônico e ácido glicérico, que possuem aplicação principalmente farmacêutica⁸. A Figura 3 ilustra as possíveis espécies formadas através da oxidação parcial do glicerol⁴⁰.

Figura 3 – Possíveis intermediários formados a partir a eletro-oxidação do glicerol



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2021⁴⁰

De acordo com Antolini¹⁷, as reações de eletro-oxidação de álcoois apresentam uma cinética mais rápida em meio alcalino do que em condições ácidas. Isso ocorre porque a primeira etapa de desprotonação do álcool é catalisada pela base, gerando alcóxidos, enquanto a segunda etapa da desprotonação depende da eficiência do eletrocatalisador utilizado¹⁷.

Embora as FCs que utilizam álcoois como combustíveis já sejam comercializadas, as DGFCs ainda não estão bem estabelecidas no mercado, enfrentando muitos desafios e necessitando de muitos estudos adicionais. Melhorias na eficiência, durabilidade e redução de custos são necessárias para tornar as DGFCs competitivas e viáveis para ampla utilização. Dessa forma, a eficiência e o custo dos eletrocatalisadores das reações de eletro-oxidação do GLY desempenham um papel crucial no funcionamento e na comercialização dessa tecnologia.

2.3 ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL E SUAS PROPRIEDADES

Os estudos com DGFCs em meio alcalino ganharam destaque recentemente, onde a maior parte destes estudos emprega eletrocatalisadores constituídos principalmente de metais nobres, como Pt, Pd e Au, por conta do melhor desempenho apresentado por estes materiais na eletrocatalise de álcoois⁴¹⁻⁴³. A Tabela 1 apresenta uma comparação de preços entre os principais precursores metálicos empregados na síntese de eletrocatalisadores^{17,44-47}.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de eletrocatalisadores à base de níquel voltados para os processos de eletro-oxidação do glicerol têm ganhado maior visibilidade e relevância na literatura, destacando-se pelo seu custo-benefício^{11,12,16,48,49}.

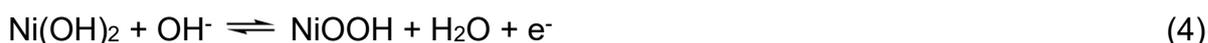
Tabela 1 – Comparação de preços de precursores metálicos, de acordo com o site da Sigma-Aldrich ao final do mês de junho/2024

Precursor metálico	Preço (R\$) por grama (g)	Pureza (%)
Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O	2,13	98,0
Ni(Cl) ₂ ·6H ₂ O	35,60	99,9
H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	993,00	≥ 99,9
RhCl ₃	8.400,00	98

HAuCl ₄	439,50	99,9
Na ₂ PdCl ₄	941,00	≥ 99,9
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	53,80	≥ 98

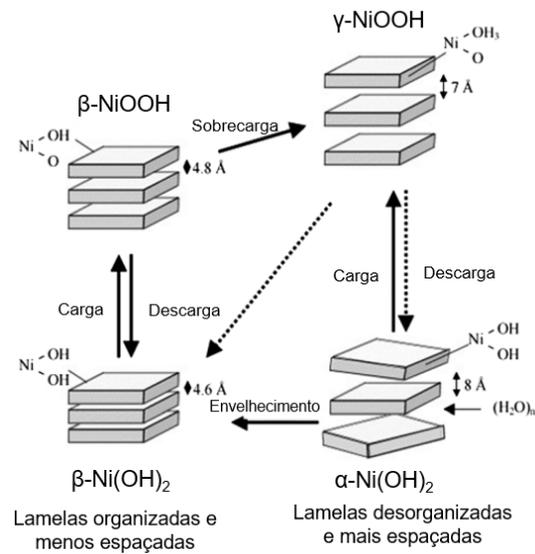
Fonte: produzido pela autora

Os metais não nobres, como o Ni, apresentam melhor desempenho em meios básicos. Em soluções alcalinas, o níquel metálico forma espontaneamente hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) em sua superfície, com Ni com carga 2+, que pode oxidar eletroquimicamente na presença de íons OH⁻, produzindo a espécie oxihidróxido de níquel (NiOOH), onde o níquel assume a carga 3+. O contato do Ni com o meio alcalino também pode formar óxido de níquel (NiO), que igualmente oxida para gerar NiOOH conforme as equações mostradas a seguir^{11,50,51}.



A formação de Ni(OH)₂ ou NiO é crucial para os processos catalíticos, uma vez que é a partir destes compostos que é formado o NiOOH, espécie eletroquimicamente ativa na oxidação de álcoois^{11,12,17}. As espécies de Ni(OH)₂ podem existir em duas estruturas cristalinas: α-Ni(OH)₂ e β-Ni(OH)₂, ambas com estruturas do tipo brucita, que consistem em lamelas empilhadas uma sobre as outras. Ao oxidarem, essas fases compõem os pares redox α-Ni(OH)₂/γ-NiOOH e β-Ni(OH)₂/β-NiOOH, conforme ilustrado na Figura 4 pelo Diagrama de Bode, que representa estas estruturas^{51,52}. As espécies de oxihidróxido de níquel, por sua vez, podem reduzir e formar novamente o hidróxido de níquel, de acordo com a reação reversa exposta na equação 4.

Figura 4 – Representação do Diagrama de Bode para as fases do Ni(OH)₂ e NiOOH

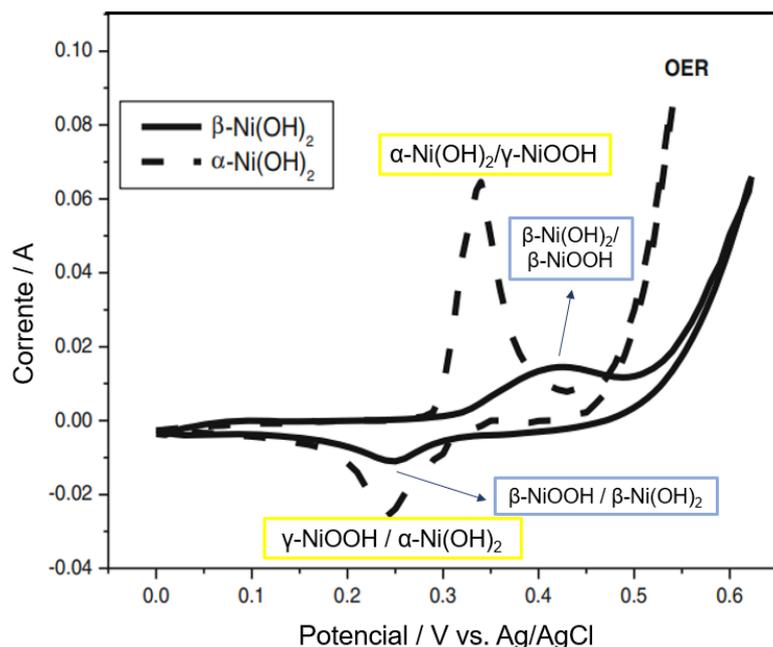


Fonte: Adaptado de Doyle *et al.*, 2013 ⁵¹

A estrutura α-Ni(OH)₂ é a forma hidratada, possuindo moléculas de água ou ânions entre suas lamelas, o que aumenta sua distância interlamelar em comparação à fase β-Ni(OH)₂. Além disso, a desorganização das lamelas da fase α possibilita uma maior área superficial e exposição de seus sítios ativos, conferindo uma atividade catalítica superior à da fase β, que possui uma estrutura mais cristalina. As espécies γ-NiOOH e β-NiOOH são similares, diferenciando-se basicamente pela distância entre suas lamelas, ocasionada pela presença de água e ânions intercalados nas lamelas no composto γ-NiOOH^{53,54}. Apesar das potenciais características para aplicações eletroquímicas, a espécie α-Ni(OH)₂ é instável e pode sofrer uma transformação irreversível para a fase β-Ni(OH)₂ ao longo das ciclagens em meio alcalino. Essa modificação estrutural, chamada de envelhecimento, também pode alterar a resposta eletroquímica dos processos⁵⁴. Ainda, a espécie β-NiOOH, ao sofrer uma sobrecarga quando exposto a potenciais muito altos, transforma-se na fase γ-NiOOH.

A Figura 5 compara as respostas eletroquímicas das fases α e β-Ni(OH)₂ em meio alcalino^{55,56}.

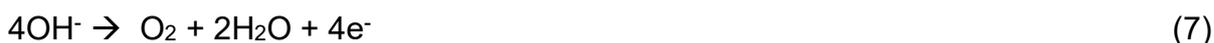
Figura 5 – Perfil voltamétrico das fases α -Ni(OH)₂ (linha pontilhada) e β - Ni(OH)₂ (linha contínua)



Fonte: Adaptado de Aghazadeh *et al.*, 2014⁵⁵

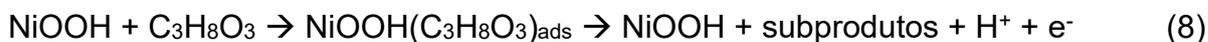
Os processos dos pares redox α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH ocorrem em menores valores de potenciais anódicos (E_a) e catódicos (E_c), além de apresentarem uma menor diferença de potencial de pico (ΔE_p) comparado ao par β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH. Além disso, as correntes anódicas (i_a) e catódicas (i_c) são maiores para as fases α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH. Isso se deve à maior capacidade de carga do par α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH e as características estruturais dessas espécies ^{53,55,57}.

O aumento expressivo de corrente em aproximadamente 0,5 V, mostrado na Figura 5, é justificado pela ocorrência da reação de desprendimento de oxigênio (OER, do inglês *oxygen evolution reaction*), que é a oxidação dos íons OH⁻, resultando na produção de O₂, conforme a equação 7⁵⁸.



A presença de NiOOH é essencial para ocorrência da eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino, onde as reações entre as espécies de NiOOH e de glicerol podem seguir através de dois mecanismos de transferência de elétrons: direto e indireto^{12,14}. No mecanismo de transferência de elétrons direta, representado na equação 8, as moléculas de glicerol se adsorvem na superfície do NiOOH, sofrem

oxidação e, em seguida, são desorvidas para o meio, sem consumo de NiOOH. A presença de um pico catódico nos voltamogramas indica a ocorrência dessas reações, representando a regeneração da espécie Ni(OH)₂¹⁴.



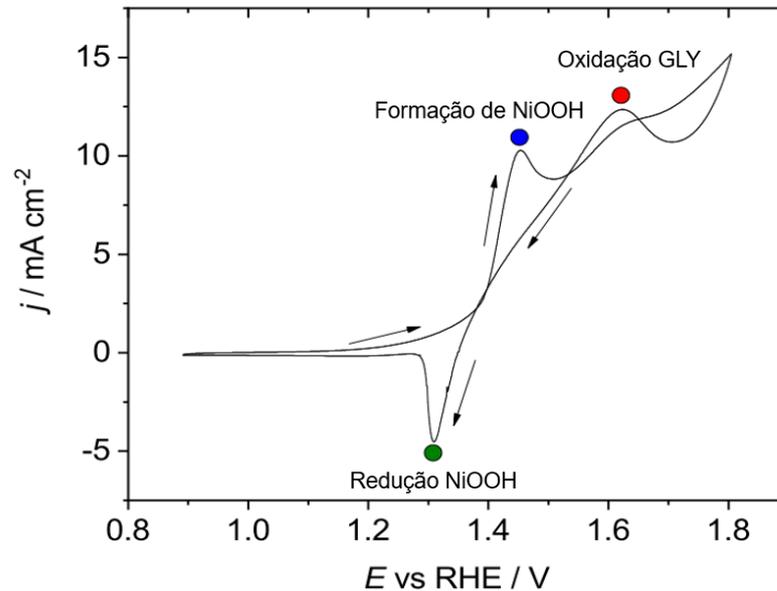
No mecanismo de transferência de elétrons indireto, mais conhecido como mecanismo de Fleischmann⁵⁹, o glicerol interage com as espécies de NiOOH, resultando na oxidação do glicerol para seus intermediários e na redução do NiOOH para Ni(OH)₂ (equação 9). Essa reação pode resultar na remoção parcial ou completa do NiOOH da superfície do eletrodo, o que pode gerar uma corrente catódica de baixa intensidade ou até mesmo sua ausência, dependendo das condições experimentais^{12,17}.



No trabalho de Borsbomm-Hanson⁶⁰, o autor estudou extensivamente as reações de eletro-oxidação do níquel e do glicerol em diferentes temperaturas, abordando sobre os diferentes mecanismos e a cinética envolvida nesses processos. A Figura 6 mostra um dos seus resultados obtidos durante o estudo eletroquímico de voltametria cíclica, utilizando níquel como eletrodo de trabalho (WE, do *inglês work electrode*) e uma solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ na presença de glicerol 0,2 mol L⁻¹.

Como representado na Figura 6, os picos anódicos da varredura direta dos voltamogramas na presença de glicerol são atribuídos à formação de NiOOH, com a oxidação imediata das moléculas de glicerol nas proximidades, seguida do pico referente à oxidação do glicerol. Na varredura reversa, pode haver um pico associado à oxidação das espécies intermediárias formadas durante a varredura direta, assim como a presença diminuída ou ausência do pico catódico, referente à redução do NiOOH a Ni(OH)₂^{11,12,60}.

Figura 6 – Voltamograma cíclico da oxidação de glicerol 0,2 mol L⁻¹ em NaOH 0,2 mol L⁻¹ apresentado na tese de Borsboom-Hanson⁶⁰. O círculo azul representa a formação de NiOOH, o círculo vermelho indica a oxidação do GLY e o círculo verde representa a redução de NiOOH



Fonte: Adaptado de Borsboom-Hanson, 2021⁶⁰

Conforme Simpson *et al.*⁶¹, as espécies de NiOOH também podem atuar como catalisadores nas reações de desprendimento de oxigênio, conforme apresentado nas equações 10 e 11. A reação global desses processos resulta na equação 7.



Dependendo da concentração de glicerol na solução, a OER pode ser negligenciada ou ocorrer em potenciais mais positivos. Isso ocorre devido à maior afinidade das moléculas de glicerol pelas espécies de NiOOH na superfície do eletrodo, em comparação com os íons hidroxila do meio. Essa interação faz com que a reação da equação 7 ocorra em maiores valores de potencial, comparado à ausência de glicerol^{14,16,61}. Além disso, o valor de pKa do glicerol, igual a 14,15, indica que em soluções com pH próximos a 14,0, os íons hidroxila podem promover a desprotonação de parte das moléculas de GLY (equação 12). Essa desprotonação pode gerar íons glicerolato (GLY⁻), contribuindo para o consumo das espécies OH⁻⁶¹.

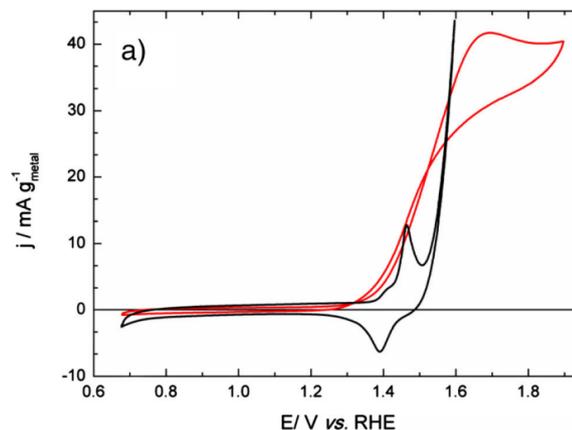


A equação 12 também representa que a primeira etapa de desprotonação do álcool em meio alcalino é catalisada pela base, enquanto a segunda etapa depende do eletrocatalisador utilizado¹⁷.

Os autores Houache *et al.*⁴⁹ e Oliveira *et al.*¹³, observaram que o potencial de início da oxidação do glicerol é próximo ao potencial de formação de NiOOH, reforçando relatos da literatura de que essa espécie é a eletroquimicamente ativa na eletro-oxidação de álcoois e outras moléculas orgânicas. Assim, uma vez que há NiOOH na superfície do eletrodo, um dos mecanismos das equações 8 ou 9 procede, resultando na oxidação do glicerol. A Figura 7 ilustra os resultados dos autores Oliveira *et al.*, onde empregaram o GCE modificado com um material de Ni suportado em carbono Vulcan XC-72, na oxidação de 0,1 mol L⁻¹ de glicerol em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Estes voltamogramas foram expressos em função da densidade de corrente, calculada pela razão entre corrente e a quantidade de metal presente sobre o eletrodo.

As reações de eletro-oxidação do glicerol nas Figuras 6 e 7 apresentaram diferentes perfis voltamétricos. Esse comportamento possivelmente está relacionado às reações seguirem predominantemente o mecanismo de transferência direto de elétrons na Figura 6, enquanto seguem o mecanismo de transferência indireto de elétrons na Figura 7. Um indicativo desse comportamento é a ausência de um pico catódico na solução contendo GLY no resultado dos autores Oliveira *et al.*¹³.

Figura 7 – Perfil voltamétrico da utilização de carbono Vulcan XC-72 contendo níquel em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência de glicerol (linha preta) e na presença de glicerol 0,1 mol L⁻¹ (linha vermelha)



Fonte: Oliveira *et al.*, 2015¹³

Para aprimorar a resposta eletroquímica das espécies de Ni na eletro-oxidação do glicerol, suportes catalíticos podem ser empregados. Esses suportes aumentam a condutividade elétrica e a área superficial dos materiais, melhorando a distribuição dos catalisadores e contribuindo para uma maior eficiência e estabilidade do processo eletroquímico.

2.4 GRAFENO COMO SUPORTE CATALÍTICO

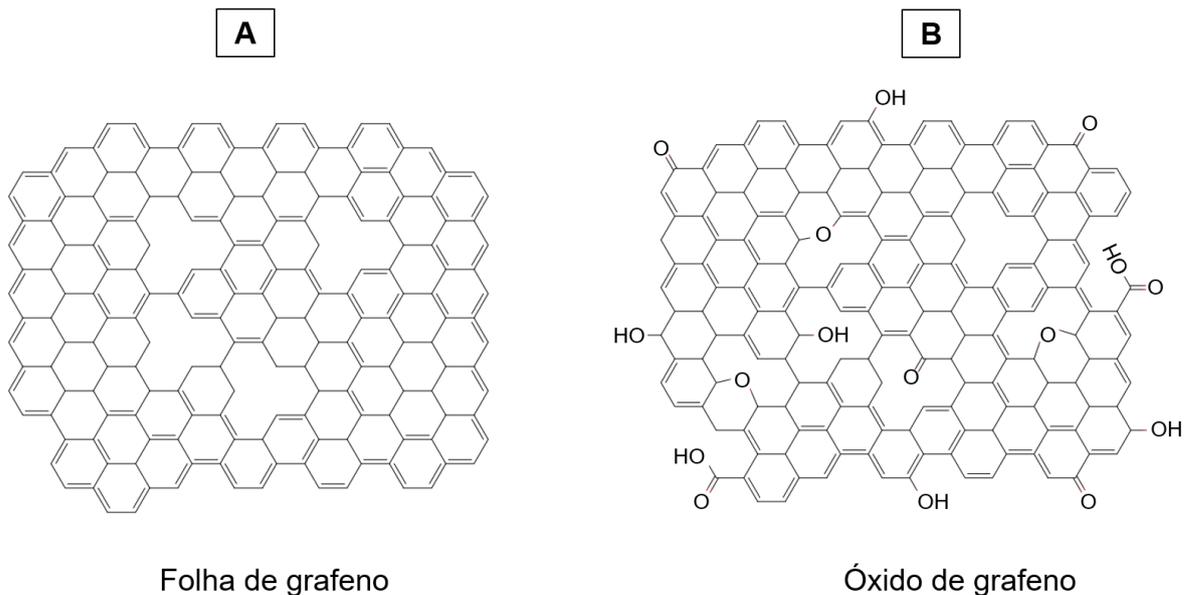
De acordo com Mahyari e Shaabani ⁶², um material é considerado um bom suporte catalítico quando apresenta uma alta área superficial, interage efetivamente com os catalisadores para garantir a sua ancoragem, levando a uma boa dispersão sobre a sua estrutura. Além disso, deve demonstrar estabilidade química nas condições de trabalho para manter a estrutura do catalisador estável ⁶². Portanto, a ampla utilização de materiais carbonáceos em escala nanométrica como suportes catalíticos para o preparo de catalisadores heterogêneos pode ser atribuída à presença dessas características nesses materiais¹⁸.

Dentre os materiais carbonáceos, destaca-se o grafeno, atualmente considerado o nanomaterial mais forte e fino do mundo. O grafeno pode apresentar uma espessura de aproximadamente 0,34 nm, com um comprimento de ligação C-C de 0,142 nm e uma área superficial que pode alcançar até 2600 m² g⁻¹ ^{18,63}.

Estruturalmente, o grafeno é um material bidimensional, constituído de átomos de carbono organizados em um arranjo hexagonal, com hibridização sp² e ligações duplas conjugadas⁶³. A ressonância e deslocalização de elétrons nos anéis de benzeno conferem uma elevada estabilidade estrutural ao grafeno, tornando sua superfície relativamente inerte. No entanto, as extremidades das folhas de grafeno podem apresentar uma maior reatividade química^{64,65}. Além das extremidades, o grafeno pode apresentar defeitos estruturais, causados principalmente pelo método de síntese utilizado para seu preparo, que também servem como pontos de reatividade. Esses defeitos podem estar relacionados à vacância de átomos de carbono sp², com uma maior presença de carbonos sp³ ⁶⁴. A presença de pontos de reatividade na superfície do grafeno permite a inserção de heteroátomos ou grupos funcionais, agregando ou modificando as propriedades do material, possibilitando uma melhor interação com partículas metálicas e resultando em uma ancoragem mais distribuída e efetiva¹⁸.

A funcionalização do grafeno com oxigênio geralmente leva à inserção de grupos funcionais hidroxila (-OH), epóxi (-C-O-C), carbonila (-C=O) e carboxila (-COOH). A geração destes grupos altera a hibridização dos carbonos de sp^2 para sp^3 (com exceção da carbonila), modificando a conjugação das ligações duplas destes carbonos e aumentando os defeitos na estrutura do grafeno⁶³. A Figura 8 ilustra uma folha de grafeno e uma possível estrutura do óxido de grafeno, onde é possível observar o aumento de defeitos gerados pela inserção do oxigênio na estrutura do material. Segundo a literatura, estes grupos oxigenados podem agir como locais de ancoragem e crescimento de nanopartículas metálicas, devido à maior interação do Ni com o oxigênio comparado ao carbono^{19,66,67}.

Figura 8 – Representação da estrutura do grafeno **(A)** e de uma estrutura alternativa para o óxido de grafeno **(B)**

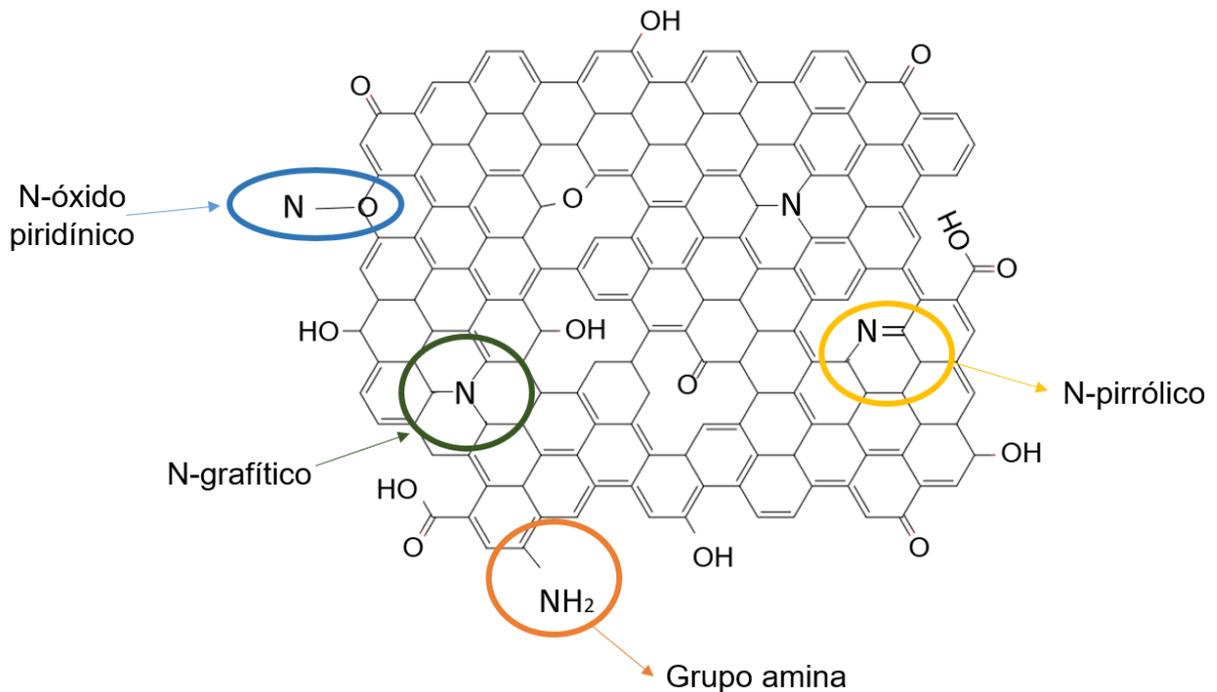


Fonte: produzido pela autora

O trabalho dos autores Zhou *et al.*⁶⁶ procurou compreender melhor a interação entre o óxido de níquel e óxido de grafeno através da preparação de seus compósitos. De acordo com esta pesquisa, a ancoragem do Ni sobre o grafeno funcionalizado com oxigênio ocorre por meio de ligações de C-O-Ni, chamadas de pontes de oxigênio. Segundo esses estudos, quanto maior o percentual de oxigênio presente, maior é a interação interfacial por meio dessas ligações, sendo elas responsáveis pelos efeitos sinérgicos do material⁶⁶.

Além da inserção de grupos oxigenados ou de átomos de oxigênio, a funcionalização do grafeno e óxido de grafeno com grupos nitrogenados ou sua dopagem com nitrogênio também é bastante explorada na literatura⁶⁸⁻⁷⁰. A incorporação de nitrogênio na estrutura do grafeno pode resultar na formação de três tipos de ligações entre o carbono e o nitrogênio, podendo ser classificadas como grafítica, piridínica e pirrólica⁷¹, conforme esquematizado na Figura 9. Ao utilizar óxido de grafeno como precursor, alguns grupos funcionais de oxigênio ainda podem permanecer no grafeno após a inserção de nitrogênio em sua estrutura⁷².

Figura 9 – Representação do grafeno com a presença de espécie oxigenadas e nitrogenadas na sua estrutura



Fonte: produzido pela autora

Shabnam *et al.*²⁰ e Zhang *et al.*⁷³ afirmam que a presença de espécies de nitrogênio pode aumentar a condutividade eletrônica do suporte, além de permitir uma interação mais forte com metais, incluindo nanopartículas de Ni, prevenindo a sua aglomeração e garantindo uma boa dispersão sobre a superfície do grafeno.

Nos estudos realizados por Shabnam *et al.*²⁰, os autores investigaram e compararam a atividade eletrocatalítica de níquel suportado em grafeno e em grafeno dopado com nitrogênio, nas reações de eletro-oxidação de etanol, glicose e glicerol em meio alcalino. Os resultados confirmaram que o eletrocatalisador de Ni suportado

em grafeno dopado com nitrogênio apresentou maior atividade eletrocatalítica, evidenciada por maiores densidades de corrente nas reações de eletro-oxidação. Segundo os pesquisadores, a dopagem com nitrogênio aumentou a condutividade elétrica e a quantidade de defeitos na estrutura do grafeno, o que resultou em uma melhor resposta eletroquímica e uma ancoragem mais eficaz das nanopartículas de níquel, em comparação com o material não dopado²⁰.

2.5 MÉTODO POLIOL E A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS

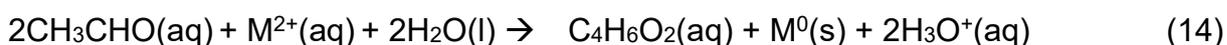
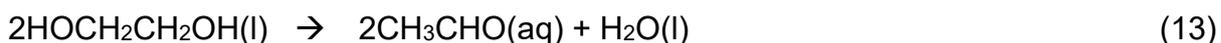
O emprego de nanomateriais vêm sendo cada vez mais explorados em variadas aplicações, principalmente voltadas para as células a combustível^{10,74-76}. A redução do tamanho dos eletrocatalisadores resulta em um aumento da área superficial, possibilitando uma maior exposição dos seus sítios ativos e, conseqüentemente, melhorando o desempenho eletroquímico em comparação ao uso de materiais em microescala⁷⁵. Além disso, os nanomateriais apresentam propriedades físico-químicas diferentes do que um mesmo material em dimensões macroscópicas⁷⁷.

Dentro os diferentes métodos para obtenção de eletrocatalisadores de níquel suportado em grafeno, uma metodologia que se destaca pela sua simplicidade, eficiência e baixo custo é o método polioliol. Neste método, um poliálcool é utilizado como solvente e agente passivante, podendo também atuar como agente redutor. Essa metodologia é amplamente utilizada na síntese de nanopartículas metálicas voltadas para aplicações em catálise, sensores e dispositivos eletrônicos, uma vez que é capaz de produzir partículas de tamanhos e formatos controláveis. A escolha da temperatura de trabalho é fundamental para a obtenção das espécies desejadas. A alta temperatura de ebulição dos poliálcoois permite a realização de reações em faixas de temperaturas mais elevadas, o que pode resultar em uma boa cristalinidade dos produtos formados⁷⁸.

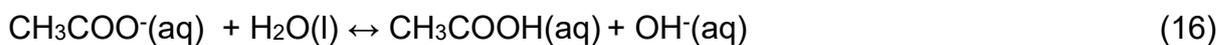
Na síntese de partículas de Ni utilizando esta metodologia, geralmente emprega-se o etilenoglicol (EG) como poliálcool, e acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) como precursor metálico. Nessas reações, o controle da temperatura é extremamente importante para a obtenção de níquel metálico ou hidróxido de níquel. Além da obtenção dessas espécies, também é possível realizar a sua deposição sobre o

suporte catalítico, como o grafeno, de maneira simultânea durante esses processos, afetando drasticamente as características das nanopartículas metálicas^{54,78}.

De acordo com os autores Neiva *et al.*⁵⁴, o uso de temperaturas próximas ao valor da temperatura de ebulição do EG (198 °C) pode levar à formação de aldeído, e, conseqüentemente, reduzir o Ni²⁺ a Ni⁰. Sob essas condições, obtém-se preferencialmente níquel metálico, conforme as equações 13 e 14.



Porém, ao trabalhar em temperaturas um pouco menores do ponto de ebulição do EG, o poliálcool pode produzir íons alcóxidos ao reagir com íons acetato proveniente do precursor metálico. Os íons acetato, por sua vez, podem interagir com a água de hidratação presente no próprio precursor e gerar íons hidroxila (OH⁻) no meio. Uma vez juntos em solução, as espécies OH⁻ e Ni²⁺ reagem formando o hidróxido de níquel. Essas reações estão expressas nas equações 15 a 17⁵⁴.



3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver eletrocatalisadores de níquel suportado em grafeno funcionalizado e avaliar a sua eficiência eletroquímica na eletro-oxidação do glicerol, visando a aplicação em células a combustível.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar a estrutura do grafeno comercial através da inserção de grupos oxigenados e nitrogenados;
- Empregar o método poliol, utilizando etilenoglicol como agente passivante e redutor, para deposição do níquel sobre os diferentes tipos de grafeno funcionalizado;
- Avaliar o impacto dos grupos oxigenados e nitrogenados na estrutura dos suportes catalíticos na formação de espécies e deposição de níquel na superfície dos materiais;
- Aplicar diferentes técnicas de caracterização para analisar a composição química, propriedades físicas e morfologia dos materiais sintetizados;
- Estudar o comportamento eletroquímico dos catalisadores em meio alcalino na presença de glicerol, empregando voltametria cíclica;
- Analisar a influência da concentração de glicerol no eletrólito;
- Investigar o efeito do envelhecimento das dispersões utilizadas no preparo dos eletrodos de trabalho na performance eletroquímica dos catalisadores;
- Avaliar a estabilidade das respostas de corrente dos catalisadores de níquel mediante repetidas ciclagens na voltametria cíclica e medidas de cronoamperometria.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

O grafeno comercial (Gr) utilizado como suporte foi fornecido pela empresa 2DM. Conforme a ficha técnica, o grafeno foi produzido através do processo top-down que consiste da esfoliação da grafite ou óxido de grafite até a obtenção de folhas de grafeno⁷⁹. O grafeno possui área específica média de $137,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tamanho lateral médio de $1 \text{ }\mu\text{m}$ e 98% de pureza.

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram ácido nítrico (HNO_3 , Analyticals, 65%), nitrato de amônio (NH_4NO_3 , Quimex, 95%), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Quimidrol, 99,5 °GL), acetato de níquel tetra hidratado ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%), tratado termicamente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h em estufa a vácuo, acetona (Quimidrol, 99,5%), etilenoglicol (Vetec, 99,5 %), hidróxido de potássio (KOH, Fmaia, Neon e êxodo, todos com 85% de pureza) e glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Sigma Aldrich, 99,5% e Neon, 99,7%), isopropanol (Quimidrol) e solução Nafion TM ¹¹⁷ (Aldrich).

Os equipamentos empregados foram chapa de aquecimento com agitação (IKA C-MAG HS 7), banho de ultrassom (Ultronique, modelo Q3.0 / 37A, frequência 37 kHz), forno horizontal, centrífuga (Daiki), estufa (FANEM), potenciostatos EmStatBlue3, EmStat4s e PalmSens4, conforme sua disponibilidade, controlados pelo software PSTrace versões 5.7 e 5.9. Para o polimento do eletrodo de carbono vítreo (GCE), foram utilizadas suspensões de Al_2O_3 de $1,0$ e $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ (Mícron Scientific) e tecidos de polimento de 200 e 220 mm (Mícron Scientific).

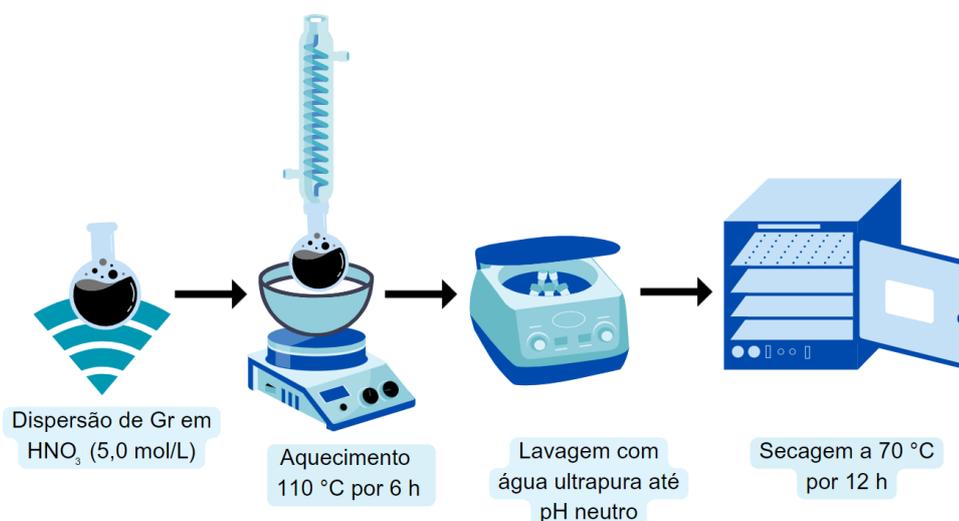
4.2 PREPARO DOS SUPORTES CATALÍTICOS

Os suportes catalíticos utilizados nesse trabalho foram grafeno comercial, óxido de grafeno preparado pelo tratamento com ácido nítrico (GON) e óxido de grafeno funcionalizado com nitrogênio (N-GON).

Para a obtenção do GON, foi realizada a funcionalização do Gr com oxigênio (Figura 10) seguindo uma adaptação das metodologias descritas por Lalire et al.⁸⁰ e Araújo et. al.⁸¹. Esse tratamento é descrito como um processo de oxidação suave, sem alterações estruturais muito significativas. O procedimento consistiu na dispersão

de 1 g de Gr em 50 mL de uma solução de HNO_3 5,0 mol L^{-1} , utilizando banho de ultrassom por 1 h. Em seguida, a dispersão foi aquecida a 110 °C, sendo mantida sob agitação por 6 h. Após resfriamento, o material foi lavado com água ultrapura por meio de centrifugação, até atingir o pH neutro. O material foi seco em estufa a 70 °C por 12 h.

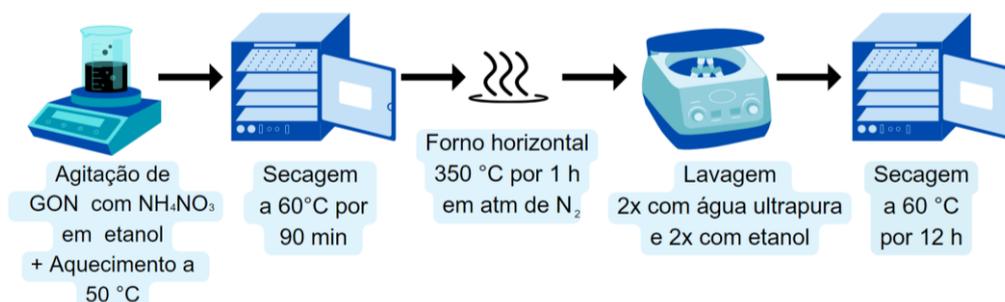
Figura 10 – Representação esquemática do procedimento de oxidação do grafeno comercial (GON)



Fonte: produzido pela autora

A funcionalização do GON com nitrogênio (N-GON), representada na Figura 11, foi realizada seguindo uma metodologia modificada descrita por Sun et al.⁸². A proporção mássica de 1:1 GON e NH_4NO_3 foi macerada até que a mistura dos sólidos apresentasse uniformidade. Em seguida, foram adicionados 25 mL de etanol, e a mistura foi submetida a agitação magnética por 1 h. O solvente foi evaporado a 50 °C, sob agitação constante. O material remanescente foi seco e calcinado a 350 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} por 1 h, utilizando um fluxo de N_2 de 40 mL min^{-1} . Após, o material foi centrifugado e lavado com etanol e água ultrapura. O material foi seco em estufa a 60 °C por 12 h.

Figura 11 – Representação esquemática do procedimento de nitrogenação do GON (N-GON)

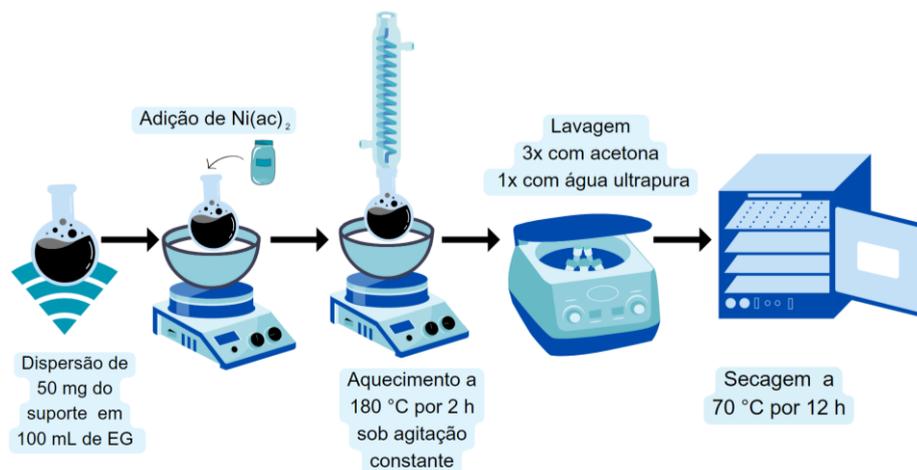


Fonte: produzido pela autora

4.3 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL

A síntese dos eletrocatalisadores de níquel foi conduzida utilizando o método polioli, seguindo o procedimento experimental descrito por Neiva e Zarbin⁸³, conforme o esquema da Figura 12. A proporção mássica teórica de níquel nos materiais sintetizados foi de 10% do metal em relação ao suporte catalítico. Ao todo, foram preparados três eletrocatalisadores: Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON.

Figura 12 – Representação esquemática da síntese dos eletrocatalisadores de Ni



Fonte: produzido pela autora

A síntese desses materiais consistiu na dispersão de 50 mg do suporte catalítico de interesse em 100 mL de etilenoglicol (EG), utilizando banho de ultrassom por 1 h. Em seguida, foi adicionado o precursor metálico acetato de níquel, e a mistura foi aquecida a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h sob constante agitação. Após o resfriamento, 50 mL de acetona foram adicionados ao sistema para auxiliar na precipitação do material, e

deixou-se em repouso por 12 h. O material foi então lavado por centrifugação utilizando acetona e água ultrapura. Os materiais resultantes foram secos em estufa a 70 °C por 12 h.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para obter informações acerca das propriedades dos suportes catalíticos e dos eletrocatalisadores de níquel, foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização: difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção atômica (AAS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A análise de XRD foi realizada no Laboratório de Cristalografia da Central de Análises, do Departamento de Química da UFSC, a fim de identificar as fases cristalinas dos materiais estudados. Utilizou-se um difratômetro Bruker, modelo D2 PHASER, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) e detector LYNXEYE. Os difratogramas foram obtidos em uma faixa de ângulo 2θ de 5 a 60° para os suportes, e de 5 a 50° para os eletrocatalisadores, com incremento de 0,06° e tempo de 1 s por passo.

Para estimar a distância entre as camadas de grafeno (espaçamento d), utilizou-se a Lei de Bragg, expressa pela equação (18)^{80,84–87}:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (18)$$

Nessa equação, n é o número de ordem da difração e representa um número inteiro ($n=1,2,3,\dots$). Geralmente, assume-se que $n = 1$, pois isso corresponde à difração de primeira ordem, que é a mais intensa e mais facilmente observada⁸⁵. λ é o comprimento de onda da radiação incidente. No equipamento utilizado, a fonte é a radiação de Cu K α , com um valor de λ igual a 1,54184 Å. A letra d representa o espaço interplanar responsável pela difração. θ é o ângulo de incidência dos raios X em relação à superfície da amostra⁸⁷.

A análise termogravimétrica foi empregada para investigar a degradação térmica das amostras e avaliar a influência da funcionalização e da inserção do metal na estrutura dos materiais. As medidas foram realizadas em um analisador

termogravimétrico Shimadzu TGA-50, localizado no Laboratório de Análises Térmicas da Central de Análises, do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético (20% O₂ e 80% N₂).

Para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais, foi utilizada a técnica de FTIR. As análises foram efetuadas na Central de Análises do Departamento de Química, em um equipamento da marca Bruker Optics (modelo Alpha), gerenciado pelo software Mentor. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas, usando brometo de potássio (KBr).

A técnica de AAS foi empregada para quantificar o percentual de níquel nos eletrocatalisadores. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa e Laboratório de Análise de Resíduos (LEMA/LARES), do Departamento de Química da UFSC. Para isso utilizou-se um espectrômetro ContrAAS700, com forno de grafite. As amostras foram preparadas com 2,0 mg de Ni/Gr, 5,1 mg de Ni/GON e 4,7 mg de Ni/N-GON, adicionados a uma mistura de ácidos bidestilados composta por 700 µL de HNO₃ (65%), 300 µL de H₂SO₄ (96%), 600 µL de HCl (70%) e 400 µL de água destilada. As suspensões foram deixadas em repouso por vários dias antes das análises para garantir uma eficiente dissolução das amostras.

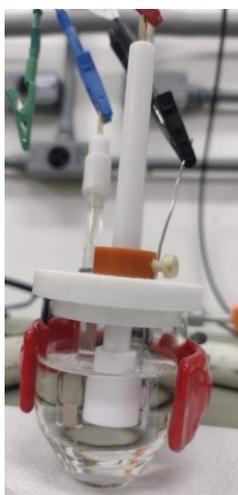
As análises morfológicas dos materiais foram realizadas utilizando SEM e TEM. As micrografias foram conduzidas utilizando os microscópios eletrônicos JEOL JSM - 6390 LV para SEM, operando a 15 kV com uma altura de trabalho de 15 mm, e JEM-1011 para TEM, operando a 80 kV. Ambas as análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

Para a preparação das amostras de SEM, os materiais em pó foram depositados sobre uma fita de cobre dupla face (Electron Microscopy Sciences) e fixados a um suporte de alumínio com 1 cm de altura, sendo realizado o recobrimento com Au. Para TEM, uma pequena quantidade do material foi dispersa em 300 µL de isopropanol utilizando banho de ultrassom por 5 min. Duas gotas dessa dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre (300 mesh) recoberta com um fino filme de carbono (Electron Microscopy Sciences, CF300-CU-UL) e deixadas secar a temperatura ambiente. Para estimar o tamanho médio das nanopartículas e elaborar um histograma das imagens obtidas por TEM, foram medidas cerca de 380 nanopartículas utilizando o software ImageJ.

4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Para as medidas eletroquímicas, foi utilizada uma célula composta por três eletrodos (Figura 13) constituída por um fio de platina (Pt) como contra eletrodo (CE, do inglês *counter electrode*), um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl (sat) e um eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *glassy carbon electrode*) com diâmetro de 4 mm e área geométrica de 0,126 cm² como eletrodo de trabalho.

Figura 13 – Imagem fotográfica da célula de três eletrodos utilizada nas medidas eletroquímicas



Fonte: produzido pela autora

Os estudos do desempenho electrocatalítico dos materiais sintetizados foram conduzidos em meio básico utilizando um GCE com a superfície modificada através do método drop-casting, que consistiu na deposição de 5 μL de uma dispersão contendo os electrocatalisadores de interesse (Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON). Após a deposição, o eletrodo foi seco em estufa a 60 °C antes de cada medida, garantindo a formação de um filme sobre o WE. Cada dispersão foi preparada com 1 mg do material em estudo, 750 μL de água destilada, 240 μL de isopropanol e 10 μL de uma solução de Nafion, utilizado para obtenção de um filme homogêneo. A dispersão foi feita em banho de ultrassom por 30 min, resultando em uma concentração final do catalisador de 1 mg mL⁻¹. Antes das deposições, o GCE foi limpo mecanicamente com tecidos de polimento, utilizando suspensões de Al₂O₃ de 1,0 e 0,3 μm para remoção de possíveis impurezas presentes na superfície do eletrodo. Para assegurar a limpeza final do GCE, o eletrodo foi submetido ao banho de ultrassom por 5 min mergulhado em uma solução contendo 5 mL de água e 5 mL de etanol.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas empregando um potenciostato, sob as seguintes condições experimentais: tempo de equilíbrio (t_{eq}) de 5 s, velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ e um incremento de potencial (E_{step}) de $0,0002 \text{ V}$. O volume de eletrólito inserido na célula eletroquímica foi de 30 mL. Antes de cada análise, as soluções foram purgadas por 10 min com N_2 para remoção do oxigênio dissolvido no meio.

A eletro-oxidação do glicerol na presença dos eletrocatalisadores foi estudada em uma faixa de potencial de 0,0 a 0,9 V durante 100 ciclos voltamétricos. Antes de cada reação, os sítios ativos de Ni na superfície dos eletrocatalisadores foram eletroquimicamente ativados pela aplicação de 50 ciclos em uma faixa de potencial de 0,0 a 0,6 V, utilizando uma solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.

Para avaliar a influência da concentração de glicerol na resposta eletroquímica dos materiais, a concentração do eletrólito foi mantida constante em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, variando-se a concentração do álcool (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Esse estudo também teve como objetivo otimizar a concentração do glicerol para as demais medidas eletroquímicas. Um eletrodo foi preparado e ativado para cada concentração.

A estabilidade da resposta eletroquímica do GCE modificado com os eletrocatalisadores foi avaliada aplicando 500 ciclos de CV, observando-se a variação da corrente ao longo do tempo frente às condições de teste. Adicionalmente, foram conduzidos estudos de cronoamperometria para monitorar a resposta do eletrodo sob potencial de oxidação fixo durante a eletro-oxidação do glicerol. Cada análise foi realizada ao longo de 3600 s, registrando a corrente a intervalos (t_{interv}) de 1 s.

Também foi realizado um estudo para avaliar o envelhecimento das dispersões contendo os eletrocatalisadores ao longo do tempo. Compararam-se os voltamogramas obtidos imediatamente após o preparo da dispersão (dia 0), com aqueles obtidos após 16 e 26 dias de preparo, sob as mesmas condições experimentais. Essa abordagem permitiu investigar possíveis alterações estruturais e composicionais nos materiais catalíticos devido ao contato prolongado com os solventes de dispersão, que poderiam influenciar no desempenho dos catalisadores nas reações de eletro-oxidação do glicerol.

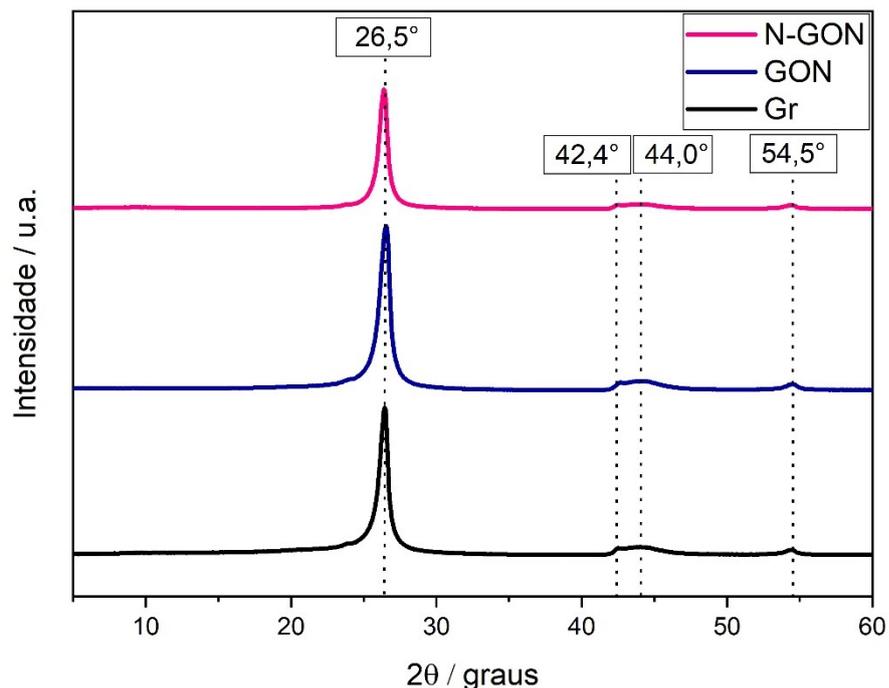
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.1.1 Difração de raios X (XRD)

Na Figura 14 estão apresentados os difratogramas obtidos para os suportes catalíticos. A presença do pico em 2θ igual a $26,5^\circ$ em todos os materiais, é correspondente ao plano de difração (002) do carbono, com um espaçamento entre camadas d_{002} de $3,36 \text{ \AA}$. Esse valor foi calculado utilizando a Lei de Bragg, representada pela equação (18). Nos resultados de XRD do trabalho de Lalire *et al.*⁸⁰, os autores obtiveram um pico em 2θ igual a $26,4^\circ$ para suas amostras de grafite, grafeno e de óxido de grafeno preparado utilizando ácido nítrico, e também utilizaram a Lei de Bragg para calcular o espaçamento d das suas amostras. O valor calculado foi igual a $3,37 \text{ \AA}$ para estes materiais, utilizando uma fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ de $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, sendo semelhante ao valor do espaçamento d_{002} obtido para as amostras deste trabalho.

Figura 14 – Difratogramas dos suportes catalíticos Gr (linha preta), GON (linha azul), e N-GON (linha rosa)



Fonte: produzido pela autora

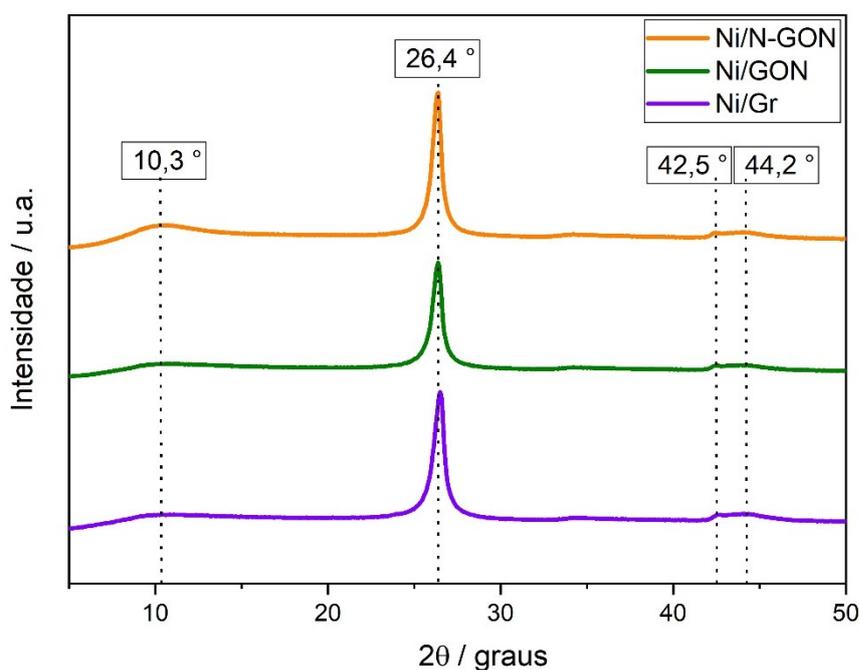
Conforme pode ser observado nos difratogramas, não houve alteração na posição dos picos após os processos de funcionalização com grupos oxigenados e nitrogenados. Isso indica que o tratamento ácido realizado não resultou em mudanças estruturais significativas, como a intercalação de grupos oxigenados entre as camadas. De acordo com resultados de XRD apresentados na literatura^{80,86,88-90}, que utilizaram o método de Hummers para a oxidação do grafeno, essa intercalação teria ocasionado o deslocamento do pico 2θ de $26,5^\circ$ para próximo de $11,0^\circ$, o que não foi observado nesse estudo.

Outros picos de menor intensidade obtidos em $42,6^\circ$, $44,2^\circ$ e $54,5^\circ$ correspondem aos planos cristalinos do carbono (100), (101) e (004), respectivamente^{86,91}.

Segundo Losic *et al.*⁸⁴, devido à semelhança das posições dos picos entre grafeno e grafite, a técnica de XRD por si só não é suficiente para distinguir satisfatoriamente entre esses materiais. Portanto, a caracterização deve ser complementada com análise termogravimétrica (TGA) para obter informações mais detalhadas e confiáveis.

Os difratogramas obtidos para as amostras dos suportes de grafeno após a inserção do Ni estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Difratogramas dos eletrocatalisadores Ni/Gr (linha violeta), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja)



Fonte: produzido pela autora

É possível verificar que esses materiais exibiram similaridade com as análises de XRD dos suportes. No entanto, para todas as amostras, observa-se um pico de baixa intensidade em 2θ igual a $10,3^\circ$, que pode ser atribuído ao plano cristalino (003) do Ni(OH)_2 , sugerindo a presença da espécie $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, conhecida por sua estrutura desordenada e morfologia em formato esférico⁵⁴ e de flores⁹²⁻⁹⁵. Contudo, para uma confirmação definitiva da presença desta espécie seria necessário observar outros picos característicos em aproximadamente 34 e 61° ^{96,97}.

A ausência de um pico intenso e bem definido em 44° , associado ao níquel metálico⁹⁸⁻¹⁰⁰, sugere que o método poliol possivelmente favoreceu a formação preferencial de Ni(OH)_2 sobre os suportes catalíticos⁵⁴.

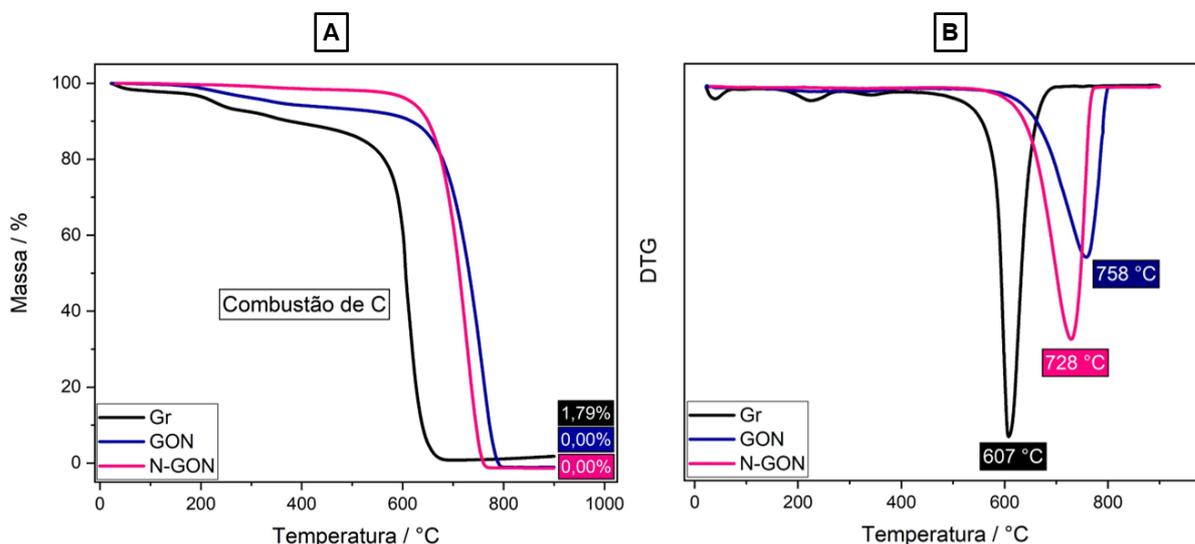
A baixa intensidade e definição dos picos relacionados ao Ni também podem ser atribuídos à presença de partículas de tamanho nanométrico, o que pode resultar no alargamento dos picos¹⁰¹. Somada à essa justificativa, em relação ao perfil dos picos presentes nos difratogramas, está a possibilidade de haver um baixo percentual de Ni nas amostras, cuja presença poderia ter sido insuficiente para uma detecção satisfatória do equipamento.

5.1.2 Análises termogravimétricas (TGA)

Os resultados das análises de TGA e as derivadas termogravimétricas (DTG) das amostras de Gr, GON e N-GON estão ilustradas na Figura 16. Nas curvas de TGA (Figura 16 A), a perda de massa na região entre 400 e 900°C ocorre devido à combustão do carbono, principal constituinte da estrutura do grafeno¹⁰². As curvas de DTG (Figura 16 B), indicam a temperatura de máxima taxa de decomposição de massa ($T_{\text{máx}}$) para cada amostra, sendo um importante parâmetro para auxiliar na comparação entre as propriedades térmicas e estruturais dos materiais^{84,102}.

Os resultados mostraram que as amostras de grafeno comercial e funcionalizado apresentaram diferentes valores de $T_{\text{máx}}$, evidenciando que estes materiais possuem estabilidades térmicas distintas. Os termogramas confirmam que os processos de funcionalização modificaram a estrutura do grafeno.

Figura 16 – **(A)** Curvas de TGA das amostras: Gr (linha preta), GON (linha azul) e N-GON (linha rosa); **(B)** Curvas de DTG dos respectivos materiais



Fonte: produzido pela autora

Para facilitar a comparação das proporções de perda de massa das amostras em cada faixa de temperatura, os dados obtidos a partir da Figura 16 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagem de perdas de massa dos suportes catalíticos conforme a variação de temperatura durante as análises de TGA

Suportes	< 100 °C	100 – 360 °C	360 – 900 °C	T _{máx}
Gr	2,08%	7,45%	88,68%	607 °C
GON	0,24%	5,02%	94,74%	758 °C
N-GON	0,08%	1,15%	98,77%	728 °C

Fonte: elaborado pela autora

Conforme exposto na Tabela 2, em temperaturas abaixo de 100 °C, o Gr apresentou uma pequena perda de massa, de aproximadamente 2%, possivelmente associada à evaporação de água ou outros solventes utilizados durante a produção do material comercial^{102,103}. Já entre 100 e 360 °C, houve uma degradação de 7,45% de sua massa total. Nessa região, a redução de massa pode ser atribuída à possível existência de grupos oxigenados remanescentes dos processos de obtenção deste material^{102,103} e também ser um indício da presença de carbono amorfo na amostra, o qual possui uma temperatura de decomposição em torno de 350 °C^{103–105}. A massa

residual de 1,79% obtida ao final da análise é consistente com o valor indicado na ficha de informações do grafeno comercial, que informa um teor de 98% de pureza.

A amostra de GON apresentou uma perda de massa de apenas 5,0% na região referente à decomposição de grupos oxigenados presentes na estrutura. Esse valor indica um baixo grau de oxidação do material, o que está em concordância com os resultados de XRD das amostras e com a proposta da metodologia utilizada^{80,81}.

O Gr apresentou um valor de $T_{\text{máx}}$ igual a 607 °C, enquanto a $T_{\text{máx}}$ do GON foi igual a 758 °C. Esses valores podem ser justificados pela presença de impurezas no grafeno comercial, possivelmente de natureza metálica, que catalisam o processo de combustão do carbono e levam à sua decomposição em temperaturas mais baixas¹⁰⁶. Essa justificativa é reforçada pela massa residual da amostra de GON ser praticamente zero, indicando que o tratamento ácido removeu as espécies indesejadas e resultou no aumento da estabilidade térmica da estrutura.

A baixa perda de massa da amostra de N-GON até a temperatura de 360 °C, pode ser justificada pela realização do tratamento térmico a 350 °C durante o processo de funcionalização. O valor do parâmetro $T_{\text{máx}}$ do N-GON foi igual a 728 °C, mostrando que houve uma diminuição da estabilidade térmica do material em comparação ao GON, como resultado da inserção de nitrogênio em sua estrutura.

A Figura 17 apresenta os termogramas e as curvas de DTG dos compósitos de níquel e grafeno, cujos valores de percentuais de perda de massa das amostras e dos dados de $T_{\text{máx}}$ referente à combustão do carbono estão resumidos na Tabela 3.

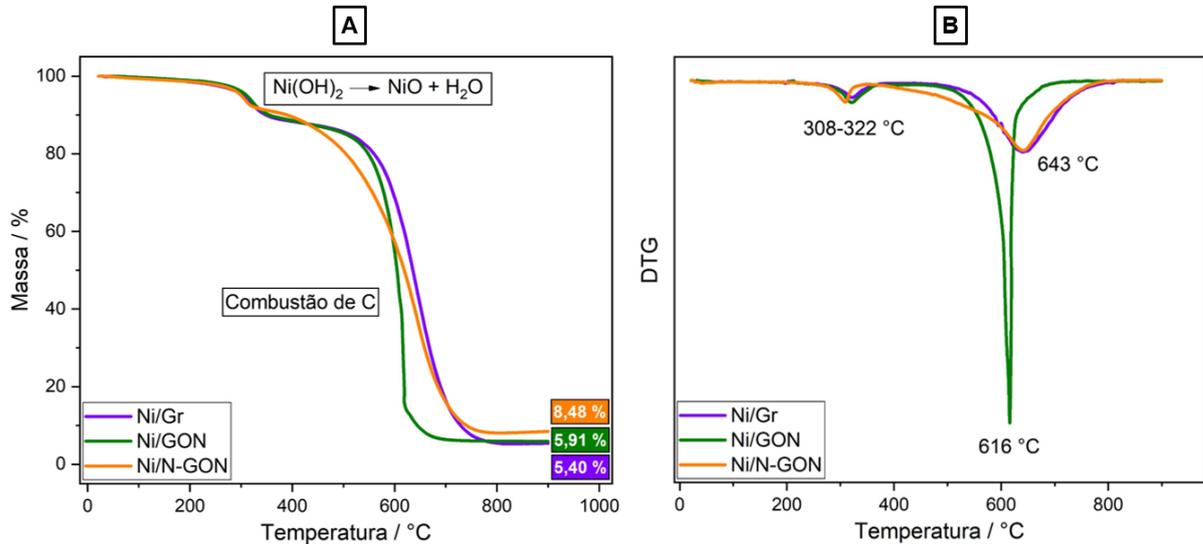
Para os materiais contendo níquel, a perda de massa no intervalo de 308-322 °C, conforme pode ser visualizado na Figura 17 B, pode estar associada à decomposição de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) formado durante a síntese poliol. Nessa faixa de temperatura, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é decomposto em óxido de níquel (NiO) e água, conforme mostrado na reação da equação 19^{107,108}.



De acordo com a Tabela 3, na região entre 250 e 360 °C, as perdas de massa das amostras de Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON foram de 8,25%, 8,46% e 6,87%, respectivamente. Esses valores são superiores aos obtidos para os respectivos suportes nessa faixa de temperatura (Figura 17 e Tabela 2), o que reforça a hipótese da presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nos compósitos e a ocorrência da reação 19. Além disso, esses valores também indicam a possível saída do solvente empregado no método

poliol remanescente nas amostras e também do acontecimento da decomposição de grupos funcionais presentes nos materiais.

Figura 17 – (A) Curvas de TGA: Ni/Gr (linha lilás), Ni/GON (linha verde), e Ni/N-GON (linha laranja); (B) Curvas de DTG dos respectivos compósitos de Ni



Fonte: produzido pela autora

Tabela 3 – Porcentagem de perdas de massa dos eletrocatalisadores conforme a variação de temperatura durante as análises de TGA

Catalisadores	<100 °C	250–360 °C	360 – 900 °C	T _{máx} combustão de carbono	% residuais
Ni/Gr	0,56%	8,25%	84,0%	643 °C	5,40
Ni/GON	0,31%	8,46%	83,8%	616 °C	5,91
Ni/N-GON	0,65%	6,87%	82,5%	643 °C	8,48

Fonte: elaborado pela autora

Conforme a Figura 17 B e a Tabela 3, os valores de T_{máx} atribuídos à combustão de carbono das amostras com níquel foram inferiores aos dos seus respectivos suportes (Figura 16 B e Tabela 2). Isso indica que a decomposição do carbono ocorreu em temperaturas mais baixas para as amostras contendo metal. Esse fenômeno pode ser atribuído à natureza catalítica do níquel à oxidação do carbono, demandando menor energia para ocorrer a combustão dos suportes carbonáceos^{106,109}.

Nas análises de TGA da Figura 17 A, observou-se uma massa residual significativa após a completa degradação do material analisado, cujos valores estão apresentados na Tabela 3. Essa espécie não degradada está associada à presença de níquel nas amostras, uma vez que o hidróxido de níquel decompõe-se formando NiO, conforme indicado na reação 16⁷⁶, permanecendo estável até o final da análise. As porcentagens residuais das amostras contendo Ni foram de 5,40%, 5,91% e 8,48% para Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON, respectivamente, onde assumiu-se que esses valores referem-se à presença de NiO. Dessa forma, as porcentagens de Ni foram estimadas a partir dos percentuais de NiO ao final análise na temperatura de 900 °C.

Devido à impureza de 1,79% não decomposta no Gr comercial, ao subtrair essa massa residual do material Ni/Gr, a massa aproximada referente ao NiO poderia ser estimada como sendo apenas 3,6%. Como após a funcionalização os suportes de grafeno tiveram suas massas residuais reduzidas para próximo a zero, as massas residuais observadas para Ni/GON e Ni/N-GON permanecem inalteradas.

Ao realizar a conversão dos percentuais de massa de NiO para Ni, os resultados de TGA indicaram a presença de 2,34%, 4,64% e 6,66% de Ni presente nos eletrocatalisadores Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON, respectivamente.

A presença de níquel nos materiais também foi confirmada pelas análises de AAS, como demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Percentuais de Ni obtidos por AAS e TGA nos compósitos

Amostras	% de Ni (AAS)	% de Ni (TGA)
Ni/Gr	3,6 (± 0,1)	2,34
Ni/GON	3,9 (± 0,1)	4,62
Ni/N-GON	4,1 (± 0,2)	6,66

Fonte: elaborado pela autora

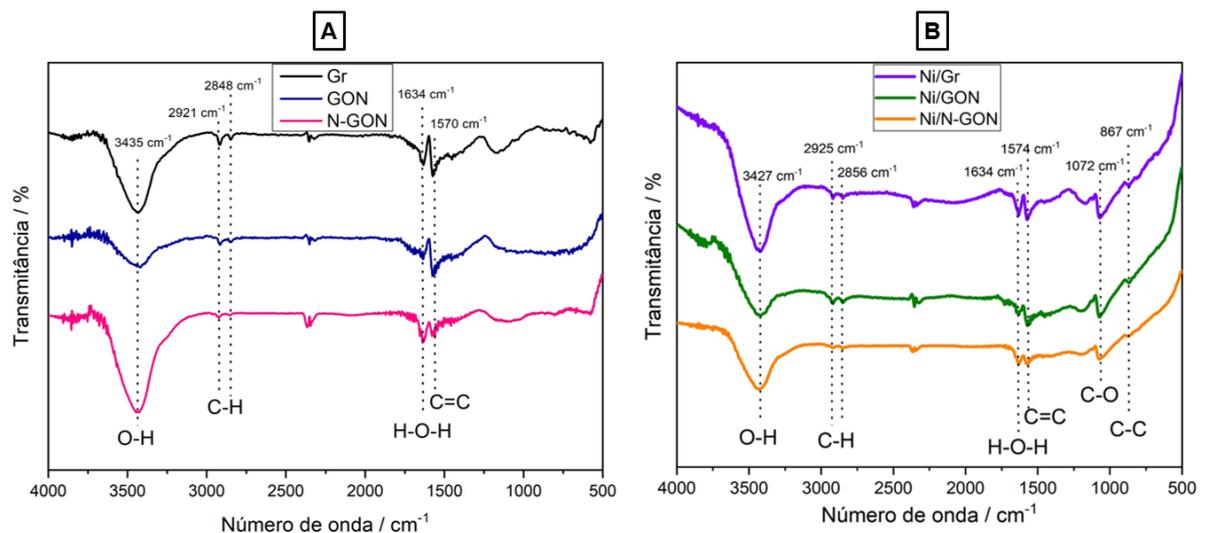
Embora os resultados de AAS e TGA apresentem discrepância, ambas as técnicas indicaram uma quantidade de Ni nos materiais sintetizados inferiores ao valor teor teórico estimado de 10%. A quantificação por AAS pode ser considerada mais precisa, pois mede diretamente a quantidade de Ni na amostra, enquanto a técnica de TGA pode incluir outras espécies não decompostas, o que pode interferir nos resultados. Os valores percentuais mais altos de Ni nos materiais funcionalizados possivelmente estão relacionados à presença de grupos funcionais oxigenados e

nitrogenados, que podem ter facilitado a ancoragem das partículas metálicas sobre os suportes. Os valores percentuais de Ni em Ni/GON e Ni/N-GON são estatisticamente semelhantes, conforme indicado pelo desvio padrão calculado, sugerindo que a funcionalização impactou de maneira semelhante a ancoragem do metal.

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho para as amostras dos suportes catalíticos e dos materiais contendo Ni, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Espectros na região do infravermelho dos materiais **(A)** grafeno (linha preta), grafeno oxidado (linha azul), grafeno nitrogenado (linha rosa), e **(B)** Ni/Gr (linha roxa), Ni/GON (linha verde), Ni/N-GON (linha laranja)



Fonte: produzido pela autora

Em ambas as Figuras 18 A e 18 B, uma banda larga em torno de 3430 cm^{-1} é atribuída ao modo de alongamento do grupo O-H, sugerindo a presença de água absorvida pela pastilha de KBr ou grupos funcionais hidroxila. As bandas de baixa intensidade em aproximadamente 2920 e 2850 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de alongamento simétrico e assimétrico de C-H, respectivamente, comuns em materiais carbonáceos^{54,110,111}. A banda em 1634 cm^{-1} está associada à presença de água nas amostras⁵⁴. Já a banda em cerca de 1570 cm^{-1} corresponde ao alongamento aromático C=C, característica dos anéis aromáticos do grafeno^{112,113} e que foram mantidas após a incorporação de níquel.

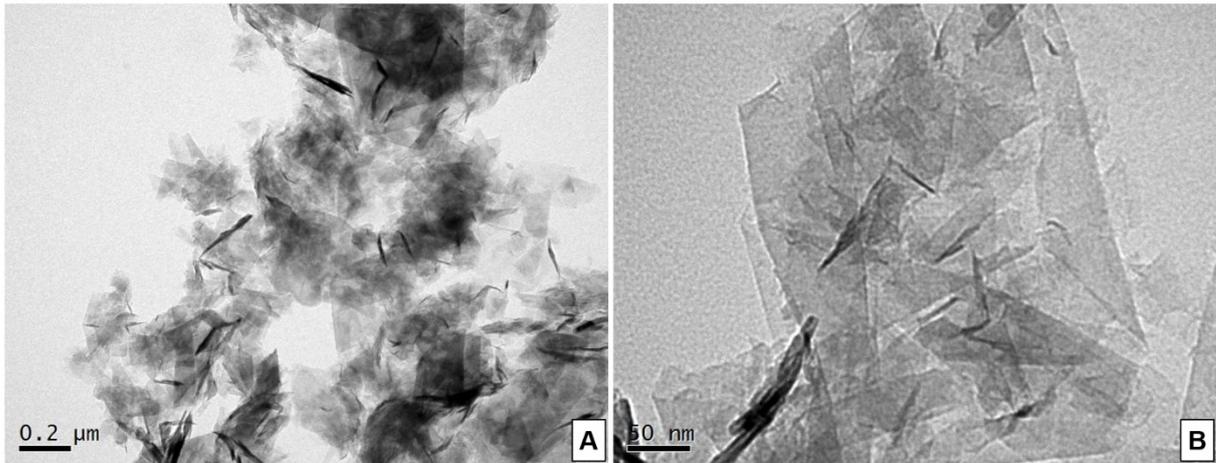
Na Figura 18 B, observam-se bandas em 1072 cm^{-1} e 867 cm^{-1} que não estavam presentes nos espectros dos suportes (Figura 18 A). A banda em 1072 cm^{-1} pode ser atribuída à frequência de alongamento das ligações C-O^{112,114}, enquanto a banda em 867 cm^{-1} é relativa ao alongamento da ligação C-C. A ausência dessas bandas nos espectros da Figura 18 A sugere que ambas podem estar relacionadas a resíduos de etilenoglicol que possam ter permanecido da síntese utilizando o método polioliol, mesmo após o processo de lavagem⁵⁴. Contudo, os autores Koyakutty *et al.*¹¹⁵ relataram que a presença de uma banda em aproximadamente 1122 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de alongamento C-O, derivados das ligações C-OH/C-O-Ni, havendo a possibilidade da banda em 1072 cm^{-1} corresponder a essas ligações.

Pelas análises de FTIR, não foi possível detectar as bandas características das espécies de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, as quais usualmente se apresentam em 650 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de flexão das ligações Ni-O-H. A banda intensa em 470 cm^{-1} , referente às vibrações de alongamento das ligações Ni-O, também não foi observada¹¹⁶⁻¹¹⁸. Também não foi possível observar bandas distinguíveis relacionadas aos grupos nitrogenados no material funcionalizado com N, cuja presença de ligações C=N ou C-N deveriam exibir bandas em aproximadamente 1575 cm^{-1} e em cerca de 1200 cm^{-1} ^{119,120}, respectivamente. A ausência destas bandas pode ser atribuída ao baixo percentual destas espécies nas amostras.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (SEM e TEM)

Entre os suportes empregados, as análises de TEM foram realizadas apenas para o grafeno não funcionalizado, conforme ilustrado na Figura 19. As imagens de TEM evidenciaram a morfologia de folhas em multicamadas da amostra de grafeno comercial fornecida pela empresa 2DM. Nessa representação, as áreas mais escuras provavelmente incidam a orientação ou empilhamento destas folhas¹²¹, como pode ser observado com mais detalhes na Figura 19 B.

Figura 19 – Micrografias da amostra de grafeno comercial (2DM) em diferentes magnificações (A e B)

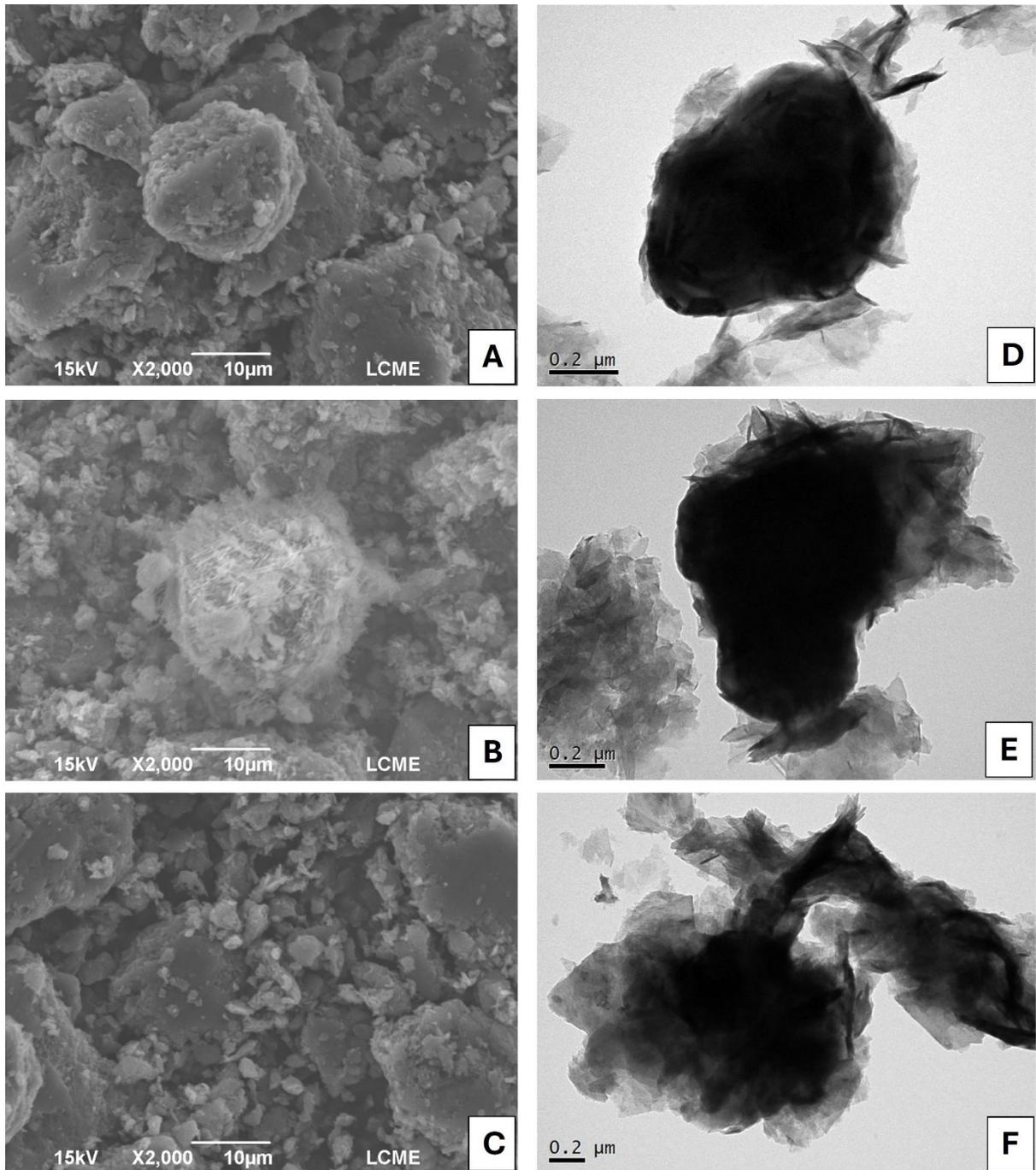


Fonte: produzido pela autora

Na Figura 20, estão apresentadas as imagens obtidas por SEM e TEM dos materiais contendo níquel. As micrografias nas Figuras 20 A, 20 B e 20 C mostram que o material sintetizado apresentou uma morfologia irregular e agregada. A ampliação de 2000 vezes permite visualizar uma superfície rugosa com pequenos aglomerados. No entanto, não é possível distinguir de forma satisfatória as partículas de níquel do suporte.

Na Figura 20 B, é possível observar regiões mais claras no formato de finas lamelas, o que pode indicar uma morfologia diferenciada devido à funcionalização com oxigênio. As micrografias nas Figuras 20 D, 20 E e 20 F mostram regiões escuras e densas, indicando possivelmente a presença de aglomerados de hidróxido de níquel sobre os suportes.

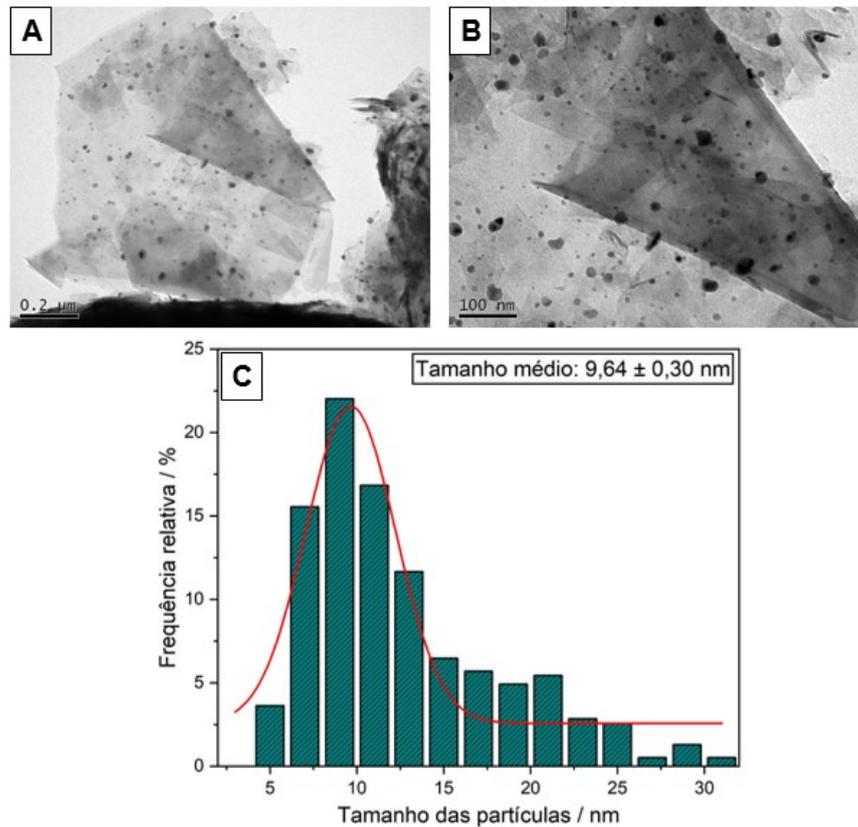
Figura 20 – Imagens de SEM e de TEM das amostras Ni/Gr (A e D), Ni/GON (B e E) e Ni/N-GON (C e F)



Fonte: produzido pela autora

Para o material Ni/GON, foi possível visualizar algumas regiões onde se observa a presença de nanopartículas de hidróxido de níquel distribuídas sobre a superfície do grafeno oxigenado. As micrografias apresentadas na Figura 21 revelam que as partículas de níquel são bem distribuídas.

Figura 21 – Imagens de TEM (A e B) e histograma (C) de distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel na amostra de Ni/GON



Fonte: produzido pela autora

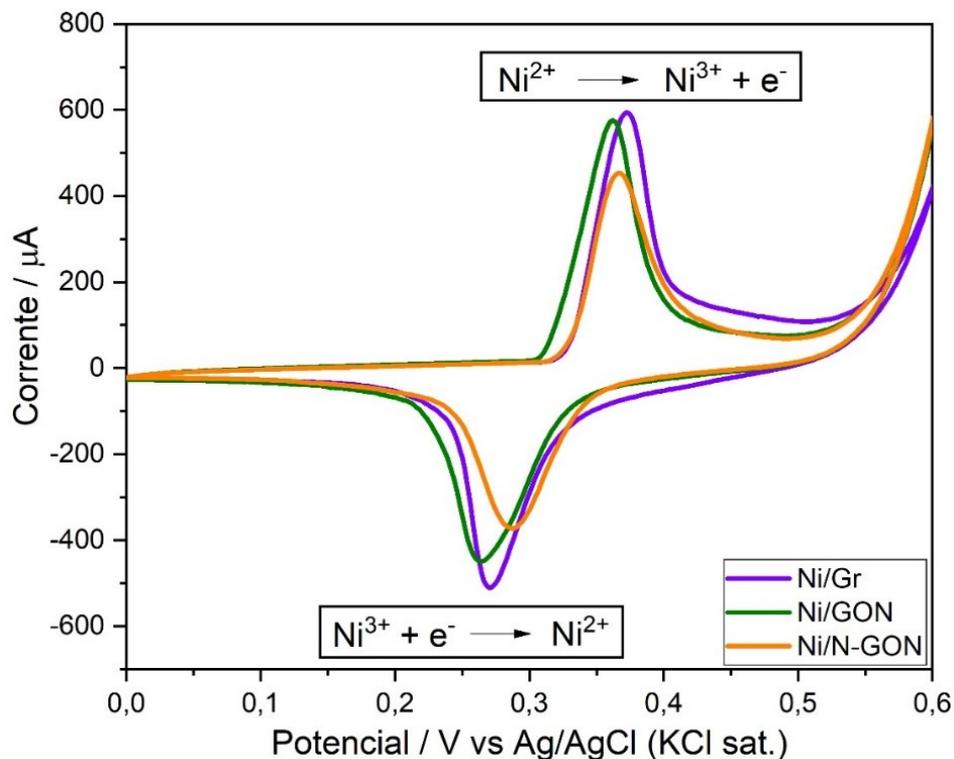
A escala de 0,2 μm na Figura 21 A permite identificar a ancoragem uniforme das nanopartículas de hidróxido de níquel, o que corrobora a discussão dos dados de XRD acerca da baixa definição e intensidade dos picos obtidos. Na Figura 21 B, com uma ampliação maior, é possível ver mais claramente essas nanopartículas menores distribuídas de maneira homogênea sobre o grafeno. As partículas apresentam formatos circulares irregulares e tamanhos variados. Conforme mostrado no histograma na Figura 21 C, o tamanho médio das nanopartículas é de $9,64 \pm 0,30$ nm. A maioria das partículas está concentrada na faixa de 5 a 15 nm, com uma distribuição relativamente estreita, indicando um controle eficaz do tamanho das nanopartículas durante o processo de síntese.

Mesmo após o processo de sonicação, realizado para o preparo da amostra de TEM, as NPs de Ni permaneceram ancoradas sobre o suporte oxigenado, sem aglomeração, indicando uma forte interação interfacial^{66,122}.

5.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Com base nos resultados de TGA, que sugerem a presença de hidróxido de níquel em todos os compósitos sintetizados, realizou-se o estudo de voltametria cíclica. Na Figura 22, é apresentado o voltamograma cíclico do GCE modificado com os eletrocatalisadores de níquel em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, ilustrando o comportamento eletroquímico dos materiais na ausência do glicerol.

Figura 22 – Voltamogramas (50° ciclo) da ativação dos eletrodos modificados com os eletrocatalisadores de Ni em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹: Ni/Gr (linha violeta), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja). Velocidade de varredura: 0,1 V s⁻¹



Fonte: produzido pela autora

Os voltamogramas revelam um pico anódico em torno de 0,36 V, indicativo da oxidação do Ni(OH)₂ para NiOOH conhecido como o par redox Ni²⁺/Ni³⁺. Os picos catódicos em torno de 0,27 V, observados durante a varredura reversa, correspondem à redução do NiOOH de volta para Ni(OH)₂, associados ao par redox Ni³⁺/Ni²⁺ 12,123,124. A análise de CV pode ser utilizada para confirmar a presença de Ni nas dispersões depositadas sobre o GCE. A Tabela 5 apresenta os valores de potenciais de pico

anódicos (E_a), potencial de pico catódico (E_c), e outros dados relevantes obtidos dos voltamogramas mostrados na Figura 22.

Tabela 5 – Dados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de oxidação e redução dos eletrocatalisadores de níquel em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹.

	Ni/Gr	Ni/GON	Ni/N-GON
E_a / V	0,372	0,362	0,366
E_c / V	0,272	0,264	0,288
ΔE_p / V	0,100	0,098	0,078
i_a / mA	0,576	0,574	0,436
i_c / mA	-0,352	-0,368	-0,305
i_c / i_a	0,610	0,640	0,700

Fonte: elaborado pela autora

Com base nos dados obtidos, observa-se que a reação do par redox Ni²⁺/Ni³⁺ é um processo quasi reversível, com valores de diferença de potencial de pico (ΔE_p) de até 100 mV, o que sugere uma cinética de transferência de carga moderada, onde isso possivelmente está associada à espessura do filme formado sobre o GCE. Além disso, a razão entre a corrente anódica (i_a) e catódica (i_c) de cada material ser diferente de 1, indica que nem todas as espécies oxidadas estão sendo reduzidas novamente^{12,93,123}. Além disso, é relatado na literatura que o processo de transferência de cargas do par redox Ni²⁺/Ni³⁺ é afetado pela morfologia do material presente^{92,97}.

A ciclagem do material depositado na superfície do eletrodo é realizada para ativar os eletrocatalisadores em contato com o eletrólito, melhorando a área ativa disponível para reações eletroquímicas. À medida que as ciclagens são executadas, observa-se um aumento nos valores de corrente, indicativo de uma maior formação de NiOOH. Isso sugere uma exposição crescente dos sítios ativos de Ni na superfície do eletrodo, resultando em uma maior atividade eletrocatalítica^{54,125}. A ativação dos eletrodos precede todas as reações em estudo.

5.2.1 Variação da concentração de glicerol

Para avaliar a relação entre a resposta catalítica dos eletrocatalisadores de Ni nas reações de eletro-oxidação do glicerol, variou-se a concentração do álcool, mantendo-se constante a concentração do eletrólito.

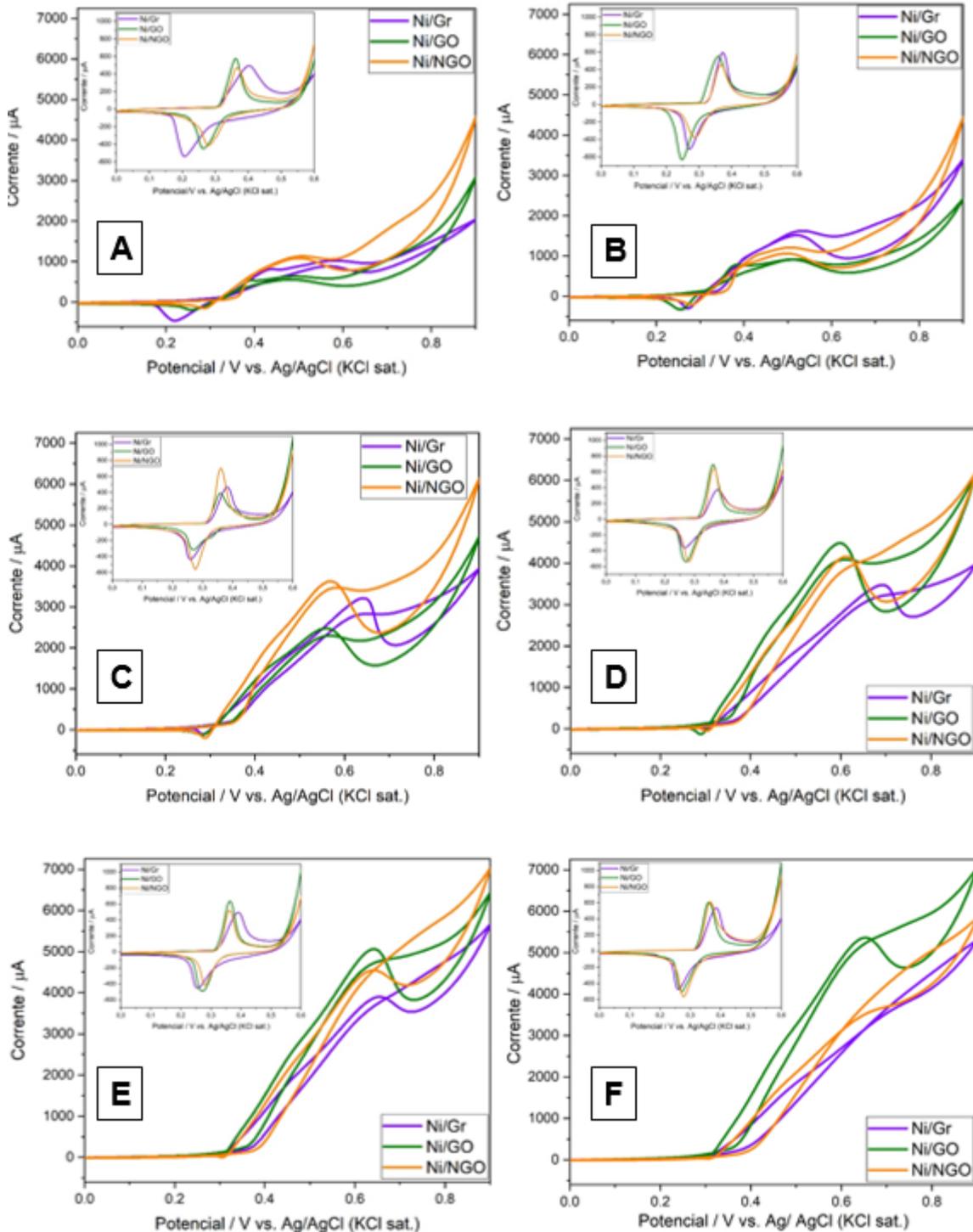
Segundo Wang *et al.*¹¹, as respostas de corrente estão relacionadas à razão entre $[GLY]/[OH^-]$, uma vez que a eletro-oxidação do glicerol está diretamente associada à presença das espécies de NiOOH. A formação de NiOOH depende da disponibilidade de íons hidroxila para ser formado, conforme já mencionado anteriormente nas Equações 3 a 6, 8 e 9. Os autores justificam que, em concentrações de GLY acima de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, a quantidade de OH^- se torna insuficiente para reagir com o excesso de GLY em solução, impedindo a formação adequada de NiOOH necessária para uma oxidação eficiente.

Oliveira e colaboradores¹³ observaram que, ao variar a concentração de glicerol em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o início do processo de oxidação do GLY coincidiu com o mesmo potencial de formação do NiOOH em todas as concentrações. Isso indica que a oxidação do álcool ocorre apenas após a presença de NiOOH no meio. O estudo revelou que, em concentrações do álcool acima de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, houve uma mudança na cinética e no mecanismo das reações. Esses resultados foram confirmados pelos experimentos com FTIR *in situ*, que mostraram a produção de diferentes intermediários dependendo da concentração de glicerol presente.

A Figura 23 apresenta os voltamogramas obtidos para a reação de oxidação do álcool nas diferentes concentrações estudadas. Cada voltamograma inclui as medidas correspondentes à ativação do eletrodo em estudo. Observou-se que o aumento da concentração de glicerol resultou em alterações significativas nos perfis de oxidação do álcool. Em particular, houve uma considerável diminuição na corrente catódica com o aumento da concentração de glicerol, até seu completo desaparecimento na concentração mais alta de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Figura 23 F.

Figura 23 – Voltamogramas da reação de eletro-oxidação do glicerol (100° ciclo) com os electrocatalisadores Ni/Gr (linha roxa), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja) nas concentrações de glicerol: **(A)** 0,05 mol L⁻¹; **(B)** 0,1 mol L⁻¹; **(C)** 0,2 mol L⁻¹; **(D)** 0,3 mol L⁻¹; **(E)** 0,4 mol L⁻¹ e **(F)** 0,5 mol L⁻¹. Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes.

Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L⁻¹



Fonte: produzido pela autora

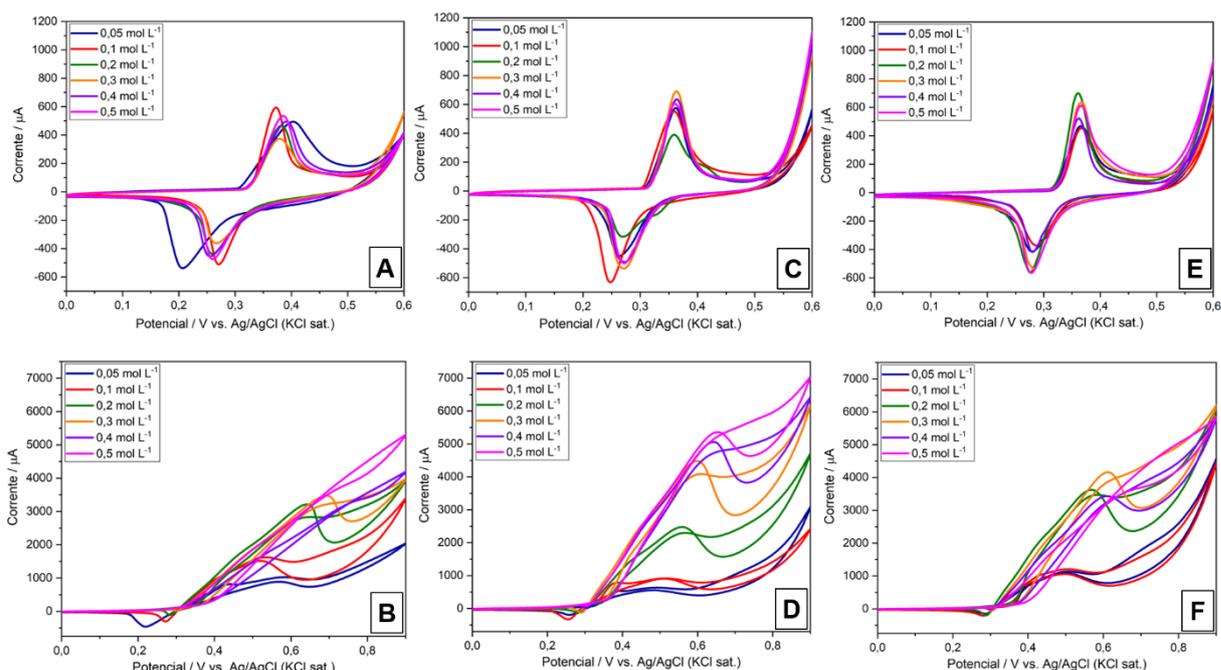
De acordo com Houache et.al.¹⁴ e Antolini¹⁷, em baixas concentrações de glicerol, predomina o mecanismo de transferência direta de elétrons, onde as moléculas de glicerol se adsorvem na superfície do NiOOH e são oxidadas por íons hidroxila (OH^-) presentes na superfície. Nesse caso, não há consumo de NiOOH, e os voltamogramas apresentam um pico catódico referente à redução de NiOOH. O mecanismo direto está representado na Equação 8¹⁴.

Por outro lado, em altas concentrações de glicerol, onde há uma diminuição significativa ou ausência do pico catódico, as reações seguem o mecanismo de transferência indireta de elétrons. Essas reações estão de acordo com o mecanismo de Fleischmann, que propõe que o NiOOH é consumido durante o processo de eletro-oxidação das moléculas de glicerol, sendo reduzido a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e removido da superfície do eletrodo. Essa reação está expressa na Equação 9^{14,17,59}.

Os voltamogramas exibidos na Figura 23 corroboram a discussão anterior, indicando que, em concentrações de glicerol acima de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, as reações seguiram predominantemente o mecanismo de transferência indireta de elétrons. Conseqüentemente, o consumo significativo de NiOOH pelas REG resultou na diminuição significativa e até na eliminação do pico catódico.

Na Figura 24 estão apresentados os voltamogramas de cada eletrodo preparado e ativado previamente às medidas das reações de eletro-oxidação do GLY, em concentrações de $0,05$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY. Além da supressão do pico catódico com o aumento da concentração do álcool, observou-se que à medida que a concentração de GLY aumenta, observa-se uma perda de definição dos picos anódicos nos voltamogramas (Figura 24). Comparando os resultados da variação de concentração de GLY para cada eletrocatalisador, essa perda de definição foi mais pronunciada para o Ni/Gr e Ni/N-GON especialmente em concentrações de GLY superiores a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Em contraste, o material Ni/GON manteve um perfil de oxidação consistente em todas as concentrações, com a corrente anódica aumentando proporcionalmente à variação da concentração do álcool até $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 24 – Voltamogramas da ativação (50° ciclo) dos eletrocatalisadores Ni/Gr (A), Ni/GON (C) e Ni/N-GON (E) em meio alcalino e das reações de eletro-oxidação do glicerol (100° ciclo) variando a concentração do álcool em 0,05 (linha azul), 0,1 (linha vermelha), 0,2 (linha verde), 0,3 (linha laranja), 0,4 (linha roxa) e 0,5 mol L⁻¹ (linha rosa) para os eletrocatalisadores Ni/Gr (B), Ni/GON (D) e Ni/N-GON (F). Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L⁻¹



Fonte: produzido pela autora

Este estudo revelou que, acima de uma determinada concentração, não apenas o mecanismo de transferência de elétrons pode ser alterado, mas também a espécie eletroativa NiOOH pode se tornar insuficiente ou ser desativada pelo processo das reações eletroquímicas. O acúmulo excessivo de moléculas de álcool na interface eletrodo-solução pode ter levado a uma maior produção de intermediários, capazes de envenenar os sítios ativos da superfície do catalisador, reduzindo a eficiência na oxidação do glicerol. Isso foi evidenciado pela perda de definição dos picos anódicos para os eletrocatalisadores Ni/Gr e Ni/N-GON em GLY 0,5 mol L⁻¹. Esses resultados sugerem que a alta concentração de glicerol pode ter levado à desativação desses catalisadores, enquanto o Ni/GON demonstrou melhor desempenho nas condições estudadas.

Uma observação ao comparar os voltamogramas deste estudo com os artigos citados, que utilizaram eletrocatalisadores à base de Ni em meio alcalino, foi que os perfis de eletro-oxidação do glicerol apresentados na literatura foram diferentes dos

voltamogramas obtidos. Em sua maioria, apresentaram picos anódicos com pouca definição e até mesmo ausentes. No entanto, esses estudos demonstram que, ainda assim, os materiais foram ativos e eficientes na oxidação incompleta do GLY^{11-13,15,16,20,49,98,126,127}

Diante do estudo de variação da concentração, optou-se por realizar as demais análises eletroquímicas dos eletrocatalisadores utilizando soluções de KOH 1,0 mol L⁻¹ com glicerol 0,1 mol L⁻¹. Essa escolha foi motivada pelo fato de que, nessas condições, os materiais exibiram valores de potenciais e correntes de pico relativamente próximos entre si, proporcionando uma certa uniformidade na análise comparativa dos eletrocatalisadores frente as REG.

5.2.2 Reações de eletro-oxidação do glicerol

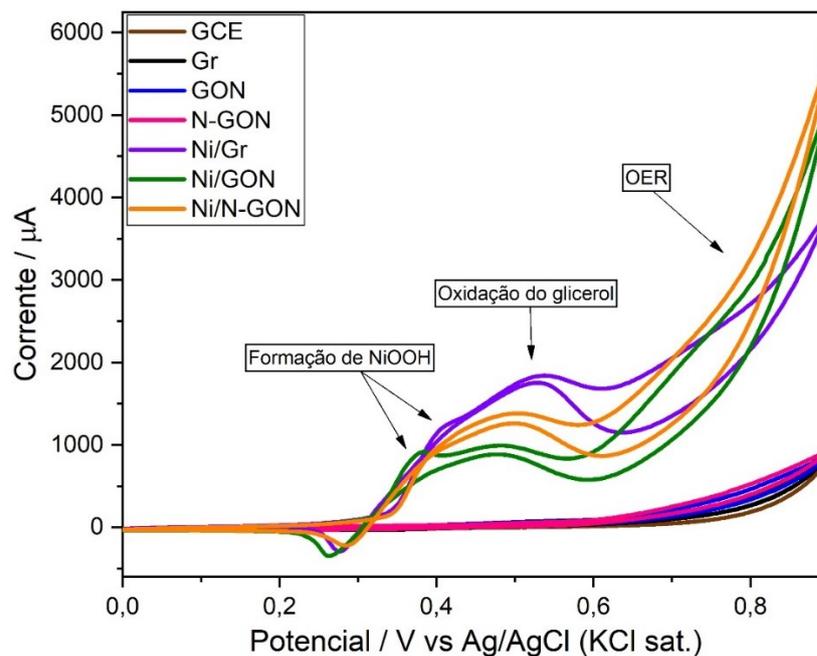
Medidas de CV foram conduzidas para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores sintetizados frente a reação de eletro-oxidação do glicerol, com cada medida consistindo em 100 ciclos. A Figura 25 apresenta o 20° ciclo de CV dos respectivos materiais em KOH 1,0 mol L⁻¹, na presença de glicerol 0,1 mol L⁻¹. Para garantir que o WE e os suportes não apresentem atividade catalítica e não interfiram nos resultados obtidos para os eletrocatalisadores (na presença de Ni), foram realizadas medidas apenas com o GCE, sem modificação, e com o GCE modificado apenas com os suportes (Gr, GON, N-GON).

Os voltamogramas do GCE sem modificação e modificado com os suportes não apresentaram resposta de corrente significativa ao processo, indicando que esses materiais não manifestaram atividade catalítica na eletro-oxidação do álcool em estudo. Essa análise comprova que o níquel e suas interações desempenham um papel fundamental nas REG.

Os materiais contendo níquel exibiram perfis de corrente semelhantes, onde o Ni/Gr apresentou maiores valores de corrente anódica, enquanto o Ni/GON exibiu picos de oxidação em menores valores de potencial. Observa-se um pico anódico em cerca de 0,380–0,410 V, que coincide com os valores de E_a obtidos durante a ativação dos materiais, atribuídas a oxidação de Ni(OH)₂ a NiOOH. Maiores valores de corrente nessa região e o deslocamento para potenciais mais positivos, comparado à Figura 22, podem estar relacionados com a interação de moléculas de glicerol com as

primeiras espécies de NiOOH formadas na superfície do catalisador, resultando em uma sobreposição de correntes referentes a duas reações de oxidação^{128,129}.

Figura 25 – Voltamogramas (20° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹) na presença de: GCE sem modificação (linha marrom); Gr (linha preta); GON (linha azul); N-GON (linha rosa); Ni/Gr (linha violeta); Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja)



Fonte: produzido pela autora

Além dos picos referentes à oxidação do níquel, observam-se picos em potenciais maiores correspondentes à oxidação do glicerol, em aproximadamente 0,540 V, 0,483 V e 0,504 V para os eletrocatalisadores Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON, respectivamente. Na varredura reversa, em valores de E_a semelhantes, há a presença de outro pico anódico, possivelmente relacionado à oxidação dos intermediários formados na varredura direta¹¹. Além disso, um pico catódico referente à oxidação do NiOOH a Ni(OH)₂^{11,13,14} é observado. Apesar da menor intensidade de corrente, os processos de oxidação nos materiais funcionalizados iniciaram em potenciais mais baixos.

Com base nos voltamogramas da Figura 25, é possível observar que a OER sofreu um deslocamento para potenciais mais positivos na presença de glicerol, comparado à Figura 22. Esse comportamento segue os relatos da literatura^{13,14,16}, que

afirmam que esse deslocamento é consequência da maior interação das moléculas de glicerol com as espécies NiOOH do que com os íons OH⁻. Além disso, o aumento de i_a a partir de aproximadamente 0,6 V, foi muito mais expressivo nas medidas com os eletrocatalisadores de Ni frente aos materiais sem Ni, afirmando a ação catalítica das espécies de NiOOH na OER⁶¹.

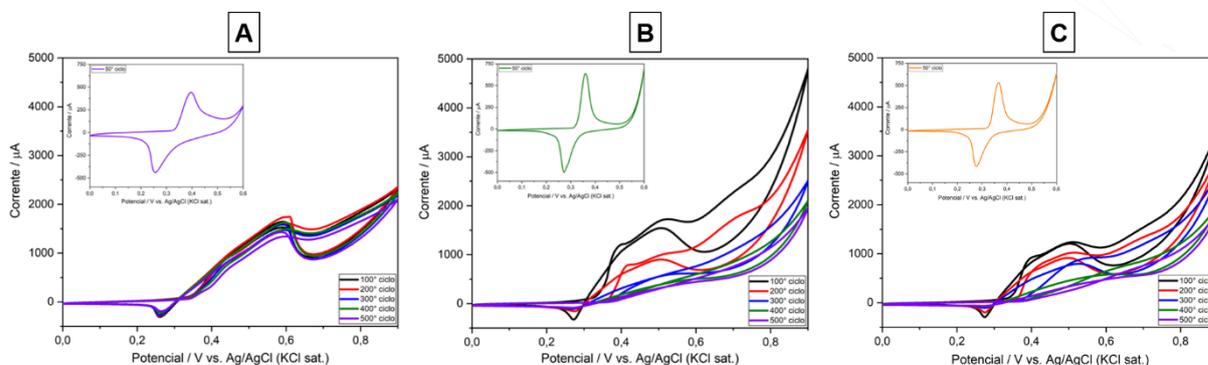
5.2.3 Estabilidade dos eletrocatalisadores

Para analisar a estabilidade da resposta eletroquímica do GCE modificado com as dispersões dos eletrocatalisadores nas REG, foram realizados estudos aplicando 500 ciclos de CV, utilizando soluções de KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo glicerol 0,1 mol L⁻¹. Os resultados estão apresentados na Figura 26.

Comparando as ativações de cada material, no destaque da Figura 26, observa-se que o perfil da ativação do Ni/Gr apresenta menores valores de corrente e potenciais de pico mais deslocados, levando a uma maior histerese, comparados ao Ni/GON e Ni/N-GON. Esses resultados da ativação reforçam a hipótese de que a fase β -Ni(OH)₂ está presente no Ni/Gr, possuindo menores valores de corrente e potenciais de pico mais deslocados, enquanto a fase α -Ni(OH)₂ aparenta estar presente no Ni/GON e Ni/N-GON.

Ao comparar os valores de corrente de oxidação do glicerol na varredura direta entre os ciclos 100 e 500, observou-se uma queda percentual de corrente entre esses ciclos de aproximadamente 12,08%, 79,55% e 60,95% para os materiais de Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON, respectivamente. Esses dados apontam que o GCE modificado com as dispersões dos compósitos de Ni suportado nos grafenos funcionalizados apresentaram maior perda de atividade catalítica à medida que as ciclagens foram realizadas.

Figura 26 – Voltamogramas da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ na presença dos electrocatalisadores: **(A)** Ni/Gr, **(B)** Ni/GON e **(C)** Ni/N-GON. Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L⁻¹

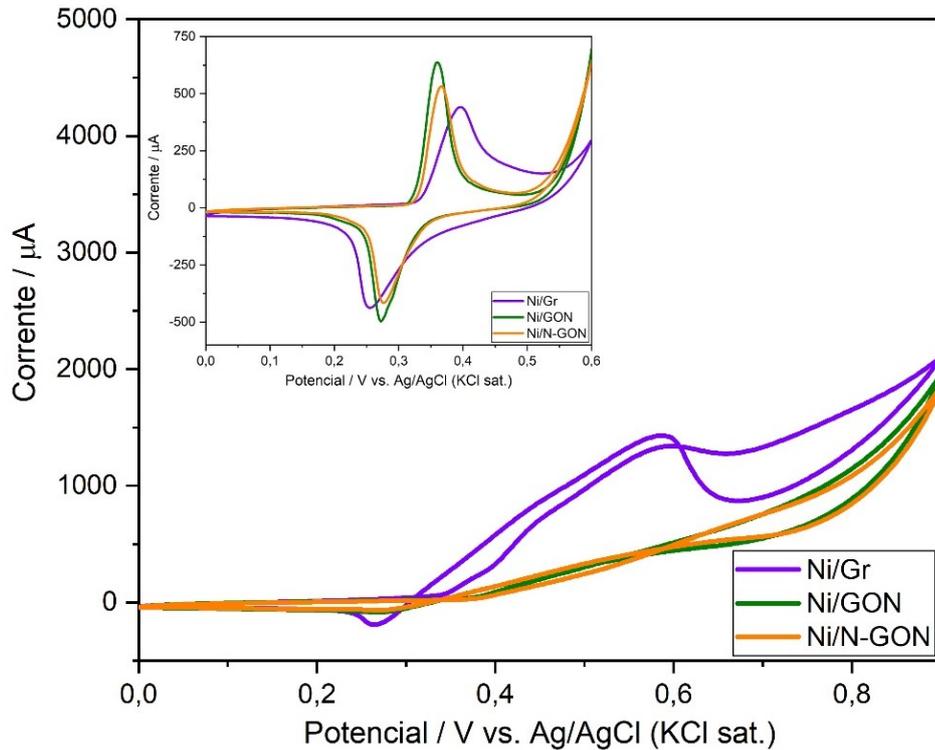


Fonte: produzido pela autora

Além disso, observa-se que os picos de oxidação do álcool aparecem em valores de E_a mais positivos para o material de Ni suportado em grafeno comercial, em comparação aos materiais funcionalizados. No entanto, a partir do 300° ciclo, conforme mostrado nas Figuras 26 B e 26 C, houve uma perda significativa de atividade dos electrocatalisadores na oxidação do glicerol. No 500° ciclo, ocorreu praticamente o desaparecimento total do pico anódico e catódico na presença de Ni/GON e Ni/N-GON, exibidos na Figura 27, onde a ausência do pico catódico indica consumo total da espécie de NiOOH do meio. Esse comportamento não foi observado para o Ni/Gr, o qual manteve sua atividade catalítica até o ciclo 500.

Esses resultados indicam que o suporte de grafeno comercial (Ni/Gr) proporciona maior estabilidade eletroquímica em comparação aos suportes funcionalizados (Ni/GON e Ni/N-GON), sugerindo que a estrutura e a natureza do suporte desempenham um papel crucial na durabilidade dos electrocatalisadores.

Figura 27 – Voltamogramas (500° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ na presença dos electrocatalisadores: Ni/Gr (linha roxa), Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja). Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L⁻¹



Fonte: produzido pela autora

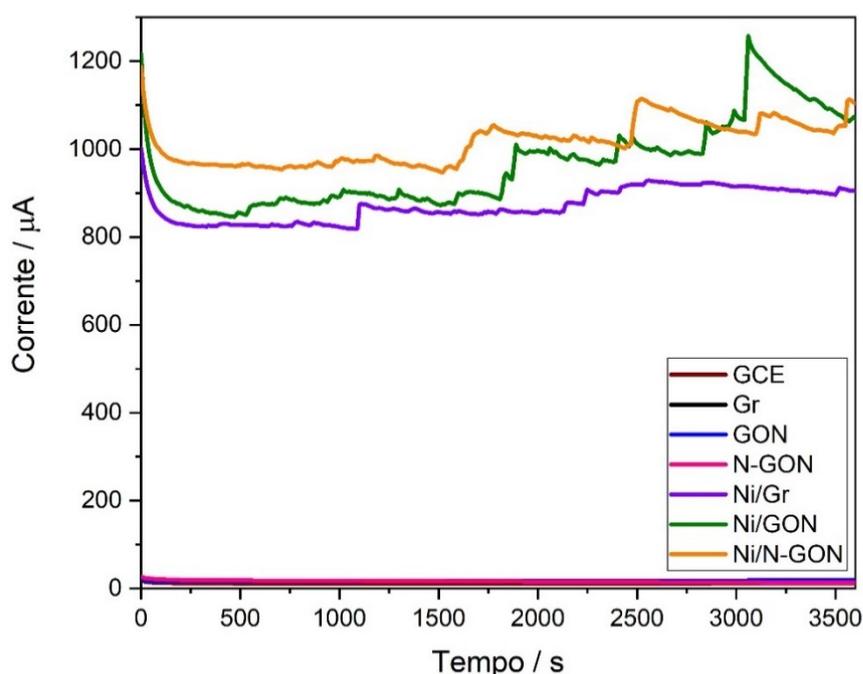
Uma possível explicação para o comportamento observado a partir do 300° ciclo pode estar relacionada à maior interação entre os grupos oxigenados e nitrogenados dos suportes com os subprodutos formados durante as reações eletroquímicas. Essa interação poderia aumentar a afinidade dos filmes com a solução em comparação com a superfície do GCE, resultando no seu lixiviamento. Devido à ausência desses grupos funcionais no Ni/Gr, seu filme pode ter apresentado uma maior estabilidade de resposta, provavelmente devido à menor afinidade com as moléculas formadas durante o processo, mantendo-se mais estável sobre a superfície do GCE.

Outro fator que pode ter contribuído para a perda de atividade dos electrocatalisadores mencionados é a ocorrência de desprendimento de oxigênio, produzido pela oxidação dos íons hidroxila em solução. A geração do gás oxigênio ao longo dos ciclos pode ter produzido bolhas que se acumularam na superfície do

eletrodo, interferindo na aproximação de outras moléculas de glicerol para a continuidade do mecanismo do eletro-oxidação do álcool.

O estudo de cronoamperometria também foi realizado para avaliar a estabilidade dos materiais e seus resultados estão ilustrados na Figura 28. A escolha do valor de potencial fixo de 0,5 V levou em consideração os potenciais de oxidação do glicerol observados nos voltamogramas apresentados na Figura 25.

Figura 28 – Curvas cronoamperométricas da eletro-oxidação do glicerol 0,1 mol L⁻¹ (0,5 V) em KOH 1,0 mol L⁻¹ na presença de: GCE sem modificação (linha marrom); Gr (linha preta); GON (linha azul); N-GON (linha rosa); Ni/Gr (linha violeta); Ni/GON (linha verde) e Ni/N-GON (linha laranja)



Fonte: produzido pela autora

Esse estudo demonstrou que o eletrodo GCE sem modificação e os suportes catalíticos não apresentaram resposta de corrente durante a CA, corroborando os resultados obtidos na CV que indicaram a ausência de atividade catalítica destes eletrodos na oxidação do glicerol. Nos materiais contendo níquel, observou-se que logo nos primeiros minutos houve um decréscimo da corrente. Inicialmente, os sítios ativos estão disponíveis para a adsorção de moléculas de álcool, porém após os primeiros minutos de reação, as espécies intermediárias formadas durante a oxidação do álcool ocupam esses sítios ativos, diminuindo a atividade catalítica. Após isso, verificou-se que a resposta de corrente se tornou bastante instável, com aumentos

sucessivos ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, além da oxidação do glicerol, ocorre a oxidação de seus intermediários a esse potencial, resultando em diferentes liberações de elétrons, o que justificaria os aumentos de corrente observados.

Apesar de apresentar menores valores, o material Ni/Gr foi o que sofreu menos instabilidade de resposta de corrente dentre os três eletrocatalisadores em estudo.

5.2.4 Estabilidade das dispersões

A preparação dos eletrodos de trabalho aplicado nas medidas eletroquímicas envolve a dispersão do material utilizando banho de ultrassom. Embora esse método seja bastante eficiente na dispersão do grafeno, ele pode modificar a estrutura do material em estudo. Além disso, manter o eletrocatalisador em contato com o solvente por períodos prolongados também pode levar a alterações em suas propriedades.

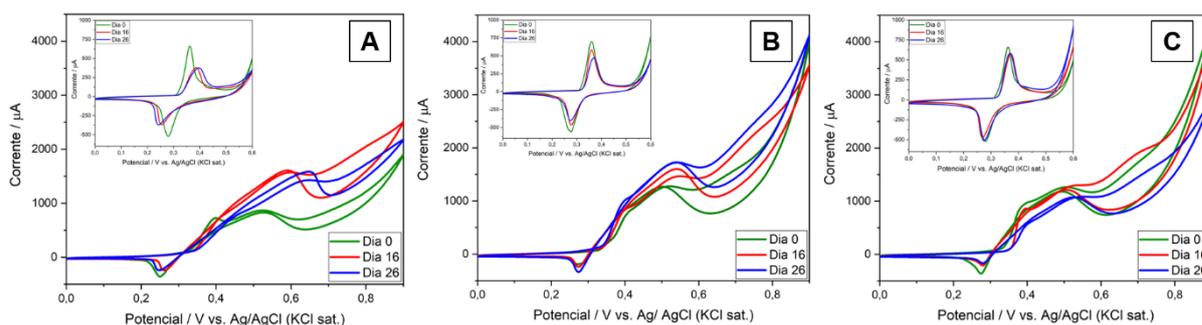
Devido a esses fatores, foi efetuado um estudo para avaliar a resposta eletroquímica nas REG das dispersões do Ni/Gr, Ni/GON e Ni/N-GON ao longo do tempo. Para isso, foram realizadas as reações no dia em que as dispersões foram preparadas, considerado como dia 0. Essas mesmas dispersões foram testadas novamente após 16 e 26 dias, para monitorar possíveis mudanças na resposta eletroquímica do material. Os voltamogramas deste estudo estão apresentados na Figura 29.

Todos os perfis voltamétricos da reação de eletro-oxidação do glicerol apresentaram modificações visíveis quando as dispersões foram aplicadas nos dias zero, 16 e 26.

O material Ni/Gr, mostrado na Figura 29 A, exibiu uma mudança significativa com o pico de oxidação do glicerol deslocando-se para potenciais mais positivos, além de um aumento na corrente. Essa alteração está possivelmente associada à transformação da fase α para a fase β -Ni(OH)₂. Isso corrobora com o voltamograma em destaque da ativação do catalisador, onde é possível ver que o pico anódico referente a reação de oxidação Ni(OH)₂/NiOOH deslocou-se do potencial de 0,361 V no dia zero para 0,386 V e 0,397 V nos dias 16 e 26, respectivamente. Além disso, foram observados maiores valores de ΔE_p ao longo do tempo, indicando uma maior dificuldade no processo de transferência de cargas entre as espécies. Esse fator

reforça a mudança estrutural das espécies de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no Ni/Gr, já que o par redox $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-NiOOH}$ possui maiores valores de ΔE_p do que o par $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\lambda\text{-NiOOH}$ ^{118,130}. Esta alteração também é evidenciada pelo aumento do valor de E_a , apesar do aumento de corrente, referente aos picos de oxidação do glicerol conforme o envelhecimento da dispersão. Isso indica que o processo está exigindo a aplicação de um maior valor de potencial para ocorrer, indicando que a ocorrência desta reação está sendo mais dificultada no dia 16 e posteriormente no dia 26, comparados ao dia 0 do preparo da dispersão.

Figura 29 – Voltamogramas (100° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ imediatamente após preparo da dispersão (linha verde), 16 dias após o preparo da dispersão (linha vermelha) e 26 dias após o preparo da dispersão (linha azul) na presença dos eletrocatalisadores: (A) Ni/Gr, (B) Ni/GON e (C) Ni/N-GON. Inserido em gráfico menor os voltamogramas de ativação (50° ciclo) dos eletrodos correspondentes. Todas medidas foram realizadas em KOH 1,0 mol L⁻¹



Fonte: produzido pela autora

Para o material Ni/GON, o perfil de ativação obtido nos diferentes dias foi similar, onde apresentou um pequeno deslocamento para potenciais mais positivos e diminuição de corrente. Na presença de glicerol, a corrente de oxidação foi maior no último dia de teste, indicando que o eletrocatalisador apresentou relativa estabilidade e maior disponibilidade de sítios ativos ao longo do tempo. Comportamento semelhante foi registrado para o eletrocatalisador Ni/N-GON, com exceção de que a corrente de oxidação do glicerol decaiu do dia 16 para 26, indicando nesse caso uma diminuição de atividade catalítica do material quando a dispersão fica estocada. Sendo assim, pode-se afirmar que, de maneira geral, as dispersões dos três materiais exibiram um bom desempenho eletroquímico nas REG mesmo após 26 dias.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, a oxidação e nitrogenação do grafeno comercial foram realizadas com sucesso, utilizando as metodologias estabelecidas. O método poliol mostrou-se eficiente na síntese dos nanocompósitos de Ni suportados em grafeno permitindo uma deposição de aproximadamente 4% de níquel sobre os suportes. As diversas técnicas de caracterização sugeriram a funcionalização dos suportes, com a formação de Ni(OH)_2 , possivelmente na fase alfa. O material Ni/GON apresentou a formação de nanopartículas de 9 nm, enquanto nos demais materiais foram visualizados apenas aglomerados micrométricos, indicando que o suporte oxigenado permitiu uma melhor estabilização e ancoragem das nanopartículas metálicas.

Os estudos eletroquímicos mostraram que a variação da concentração de glicerol, em uma concentração fixa de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, afetou o mecanismo da reação. Em concentrações abaixo de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ do álcool, as REG seguiram predominantemente um mecanismo de transferência direta de elétrons. Enquanto, acima dessa concentração, os processos seguem principalmente o mecanismo de transferência indireta de elétrons. O estudo de estabilidade revelou que, a partir de 300 ciclos, os materiais Ni/GON e Ni/N-GON apresentaram uma perda significativa no valor da corrente, possivelmente devido lixiviação parcial do material, devido a funcionalização dos suportes, ou a reação de desprendimento de O_2 . As medidas de CA mostraram valores de corrente instáveis, com aumentos sucessivos ao longo do tempo de análise, o que pode estar relacionado a oxidação do glicerol e dos subprodutos formados.

No estudo sobre o envelhecimento das dispersões, foi verificado que a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ estava presente predominantemente nas dispersões recém preparadas. A partir do 16º dia, observou-se uma alteração nas respostas de corrente durante a ativação e oxidação do glicerol para o material Ni/Gr, sugerindo a transformação desta fase para a fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Apesar dessa modificação, as demais dispersões apresentaram estabilidade mesmo após 26 dias da preparação.

Em resumo, os três eletrocatalisadores de Ni sintetizados exibiram atividade catalítica na eletro-oxidação do glicerol e possuem potencial aplicação em células a combustível de glicerol direto. Entre os três materiais, o Ni/Gr apresentou maior estabilidade nas condições experimentais, principalmente em termos de estabilidade de resposta de corrente.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para complementar este trabalho, é recomendável a realização de medidas de espectroscopia Raman, a fim de identificar o aumento de defeitos na estrutura do grafeno causados pela funcionalização dos suportes, além de confirmar a formação do hidróxido de níquel. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), também seria valiosa para detectar a presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados com maior precisão, além de confirmar a ancoragem do hidróxido de níquel.

A caracterização dos materiais utilizando um goniômetro de ângulo de contato permitiria determinar a tensão superficial e a molhabilidade entre os suportes catalíticos e as soluções confirmando a funcionalização do grafeno e reforçando os argumentos acerca do lixiviamento dos filmes para a solução após a aplicação de 500 ciclos de reação. Uma outra técnica que poderia ser realizada para confirmar o lixiviamento, é a análise de AAS nos eletrólitos após as medidas eletroquímicas.

Para uma maior compreensão acerca da morfologia dos materiais, poderia ser realizadas as análises de microscopia eletrônica de transmissão em campo escuro, com o objetivo de detectar partículas metálicas na superfície das amostras permitindo identificar a presença de Ni nos aglomerados sintetizados. Além disso, o emprego da microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (FEG-SEM) pode ser empregada para obter uma maior magnificação e definição das imagens da superfície das amostras, onde juntamente com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) permitiria um mapeamento dos elementos presentes nestes materiais.

Além do estudo da variação da concentração de glicerol realizado neste trabalho, também é essencial investigar a variação da concentração do eletrólito (KOH), acompanhada de medidas de pH in situ nas soluções. Esse estudo permitirá estabelecer uma relação mais sólida sobre a presença e a influência das espécies de glicerol protonadas e desprotonadas (glicerolato) no meio. Essas espécies podem existir em diferentes proporções nas soluções alcalinas, conforme o pH da mesma, visto a proximidade do valor de pKa do GLY com meios extremamente básicos. Além disso, a identificação dos subprodutos formados seria possível empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) após a realização das medidas eletroquímicas.

Os atuais estudos foram realizados com solução de glicerol com 99,7% de pureza, uma vez que primeiramente é necessário compreender acerca das interações entre as moléculas de glicerol com os eletrocatalisadores em estudo. Contudo, uma vez que esse conhecimento for expandido, testes podem ser ampliados utilizando o glicerol bruto, já que um dos processos que mais encarecem este álcool são as suas etapas de purificação. Dessa forma, com resultados promissores, seria possível empregar diretamente o resíduo de glicerol gerado na produção de biodiesel como combustível para geração de energia elétrica de maneira renovável, barateando os custos do uso destes dispositivos.

O desenvolvimento de protótipos de FCs básicas utilizando glicerol como combustível e empregando os eletrocatalisadores de Ni seria um próximo passo, visando a aplicação em sistemas de pequeno porte.

REFERÊNCIAS

- ¹ABDELKAREEM, Mohammad Ali *et al.* Environmental aspects of fuel cells: A review. **Science of The Total Environment**, v. 752, p. 141803, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.141803
- ²SHARAF, Omar Z.; ORHAN, Mehmet F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, 2014. DOI 10.1016/j.rser.2014.01.012
- ³OLABI, A.G.; WILBERFORCE, Tabbi; ABDELKAREEM, Mohammad Ali. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. **Energy**, v. 214, p. 118955, 2021. DOI 10.1016/j.energy.2020.118955
- ⁴BERRETTI, Enrico *et al.* Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 6, n. 1, p. 30, 2023. DOI 10.1007/s41918-023-00189-3
- ⁵FELSEGHI, Raluca-Andreea *et al.* Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications. **Energies**, v. 12, n. 23, p. 4593, 2019. DOI 10.3390/en12234593
- ⁶ONG, B.C.; KAMARUDIN, S.K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 10142–10157, 2017. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.01.117
- ⁷CANABARRO, N.I. *et al.* Sustainability assessment of ethanol and biodiesel production in Argentina, Brazil, Colombia, and Guatemala. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 171, p. 113019, 2023. DOI 10.1016/j.rser.2022.113019
- ⁸FAN, Linfeng *et al.* Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **Energy Technology**, v. 9, n. 2, p. 2000804, 2021. DOI 10.1002/ente.202000804
- ⁹PIRZADI, Zahra; MESHKANI, Fereshteh. From glycerol production to its value-added uses: A critical review. **Fuel**, v. 329, p. 125044, 2022. DOI 10.1016/j.fuel.2022.125044
- ¹⁰RAVIPATI, Manaswini; BADHULIKA, Sushmee. Nanoporous Copper–Metal Organic Framework Microneedles on Nickel Foam as a Bifunctional Electrocatalyst for Glycerol Fuel Cell and Electrochemical Glycerol Detection in Biodiesel. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 7, p. 7277–7288, 2024. DOI 10.1021/acsanm.4c00002
- ¹¹WANG, Hui *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet network entrapped nickel nanoparticles as an efficient catalyst for electro-oxidation of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28821–28835, 2020. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.07.269
- ¹²HOUACHE, Mohamed S.E. *et al.* Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 310–319, 2018. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.08.089

- ¹³OLIVEIRA, V. L. *et al.* Kinetic Investigations of Glycerol Oxidation Reaction on Ni/C. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 447–454, 2015. DOI 10.1007/s12678-015-0261-2
- ¹⁴HOUACHE, Mohamed S. E. *et al.* Electrochemical Valorization of Glycerol on Ni-Rich Bimetallic NiPd Nanoparticles: Insight into Product Selectivity Using in Situ Polarization Modulation Infrared-Reflection Absorption Spectroscopy. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 17, p. 14425–14434, 2019. DOI 10.1021/acssuschemeng.9b01070
- ¹⁵HABIBI, Biuck; DELNAVAZ, Nasrin. Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni–Cu and Ni–Co) nanoparticles in alkaline media. **RSC Advances**, v. 6, n. 38, p. 31797–31806, 2016. DOI 10.1039/C5RA26006J
- ¹⁶NACEF, Mouna *et al.* Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 75, p. 37670–37678, 2021. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.07.104
- ¹⁷ANTOLINI, Ermete. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 980, 2019. DOI 10.3390/catal9120980
- ¹⁸JULKAPLI, Nurhidayatullaili Muhd; BAGHERI, Samira. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 948–979, 2015. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.10.129
- ¹⁹Ji, Zhenyuan *et al.* Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 3471, 2012. DOI 10.1039/c2jm14680k
- ²⁰SHABNAM, Luba *et al.* Nickel-Nanoparticles on Doped Graphene: A Highly Active Electrocatalyst for Alcohol and Carbohydrate Electrooxidation for Energy Production. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 23, p. 3799–3808, 2018. DOI 10.1002/celec.201800818
- ²¹SINGLA, Manish Kumar; NIJHAWAN, Parag; OBEROI, Amandeep Singh. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 13, p. 15607–15626, 2021. DOI 10.1007/s11356-020-12231-8
- ²²AMINUDIN, M.A. *et al.* An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 11, p. 4371–4388, 2023. DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156
- ²³SÜRER, Meryem Gizem; ARAT, Hüseyin Turan. Advancements and current technologies on hydrogen fuel cell applications for marine vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 45, p. 19865–19875, 2022. DOI 10.1016/j.ijhydene.2021.12.251
- ²⁴SVENSSON, Christian; OLIVEIRA, Amir A.M.; GRÖNSTEDT, Tomas. Hydrogen fuel cell aircraft for the Nordic market. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 61, p. 650–663, 2024. DOI 10.1016/j.ijhydene.2024.02.382

- ²⁵YUSAF, Talal *et al.* Sustainable hydrogen energy in aviation – A narrative review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 52, p. 1026–1045, 2024. DOI 10.1016/j.ijhydene.2023.02.086
- ²⁶TANAKA, Shintaro *et al.* Fuel cell system for Honda CLARITY fuel cell. **eTransportation**, v. 3, p. 100046, 2020. DOI 10.1016/j.etrans.2020.100046
- ²⁷SU, Hanrui; HU, Yun Hang. Progress in low-temperature solid oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126235, 2020. DOI 10.1016/j.cej.2020.126235
- ²⁸MOHAMMED, Hanin *et al.* Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency. **Energy**, v. 172, p. 207–219, 2019. DOI 10.1016/j.energy.2019.01.105
- ²⁹SAZALI, Norazlianie *et al.* New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review. **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 99, 2020. DOI 10.3390/membranes10050099
- ³⁰FADZILLAH, D.M. *et al.* Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 3031–3054, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.11.089
- ³¹BANJONG, Jatuporn *et al.* High performance alkaline-acid direct glycerol fuel cells for portable power supplies via electrode structure design. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 2244–2256, 2020. DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.11.041
- ³²ZAKARIA, Khalid *et al.* Direct Glycerol Fuel Cells: Comparison with Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 9, p. 2578–2585, 2019. DOI 10.1002/celec.201900502
- ³³FADZILLAH, Dahiyah Mohd; KAMARUDIN, Siti Kartom; ZAINOODIN, Azran Mohd. Design and simulation for improved performance via PUMP-LESS direct ethanol fuel cell for mobile application. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 11, p. 15683–15695, 2022. DOI 10.1002/er.8264
- ³⁴HREN, Maša *et al.* Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 3, p. 604–637, 2021. DOI 10.1039/D0SE01373K
- ³⁵BRAUN, Michael *et al.* From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 41, p. 100829, 2023. DOI 10.1016/j.cogsc.2023.100829
- ³⁶ZHANG, Jianan *et al.* Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112206, 2022. DOI 10.1016/j.rser.2022.112206
- ³⁷BEN, Zhu Ying; SAMSUDIN, Hayati; YHAYA, Mohd Firdaus. Glycerol: Its properties, polymer synthesis, and applications in starch based films. **European Polymer Journal**, v. 175, p. 111377, 2022. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2022.111377

- ³⁸MELLE, Gabriel *et al.* Glycerol electro-oxidation at Pt in alkaline media: influence of mass transport and cations. **Electrochimica Acta**, v. 398, p. 139318, 2021. DOI 10.1016/j.electacta.2021.139318
- ³⁹SIMÕES, Mário; BARANTON, Stève; COUTANCEAU, Christophe. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3–4, p. 354–362, 2010. DOI 10.1016/j.apcatb.2009.10.008
- ⁴⁰WEI-YI ZHANG *et al.* Recent Advances in Glycerol Electrooxidation on Pt and Pd: from Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Journal of Electrochemistry**, v. 27, n. 3, p. 233–256, 2021. DOI <https://doi.org/10.13208/j.electrochem.201252>
- ⁴¹ALABA, Peter Adeniyi *et al.* A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 37, n. 7, p. 779–811, 2021. DOI 10.1515/revce-2019-0013
- ⁴²COUTANCEAU, Christophe; BARANTON, Stève; KOUAMÉ, Roméo S. Bitty. Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 100, 2019. DOI 10.3389/fchem.2019.00100
- ⁴³LI, Tianyu; HARRINGTON, David A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. **ChemSusChem**, v. 14, n. 6, p. 1472–1495, 2021. DOI 10.1002/cssc.202002669
- ⁴⁴BHUNIA, Kousik; KHILARI, Santimoy; PRADHAN, Debabrata. Monodispersed PtPdNi Trimetallic Nanoparticles-Integrated Reduced Graphene Oxide Hybrid Platform for Direct Alcohol Fuel Cell. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7769–7778, 2018. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b00721
- ⁴⁵ASHOK, Anchu *et al.* Single Step Synthesis of Porous NiCoO₂ for Effective Electrooxidation of Glycerol in Alkaline Medium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 15, p. J3301–J3309, 2018. DOI 10.1149/2.0401815jes
- ⁴⁶TANG, Tian *et al.* Reusable and active Pt@Co-NC catalysts for oxidation of glycerol. **Renewable Energy**, v. 153, p. 472–479, 2020. DOI 10.1016/j.renene.2020.02.029
- ⁴⁷ZHOU, Yongfang; SHEN, Yi; LUO, Xuanli. Optimizing the activity and selectivity of glycerol oxidation over core-shell electrocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 130–138, 2020. DOI 10.1016/j.jcat.2019.10.037
- ⁴⁸ZAKARI, Rukayat S.B. *et al.* Effect of phosphorus on the physicochemical and electrochemical properties of Ni/Carbon electrodes for glycerol electrooxidation. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, p. 100768, 2024. DOI 10.1016/j.cscee.2024.100768
- ⁴⁹HOUACHE, Mohamed S.E. *et al.* Morphology alteration of nickel microstructures for glycerol electrooxidation. **Journal of Catalysis**, v. 404, p. 348–361, 2021. DOI 10.1016/j.jcat.2021.10.010

- ⁵⁰MIAO, Yuqing *et al.* Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 428–439, 2014. DOI 10.1016/j.bios.2013.10.008
- ⁵¹DOYLE, Richard L. *et al.* Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 33, p. 13737, 2013. DOI 10.1039/c3cp51213d
- ⁵²BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode— I. Über das Nickel (II)-Hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 8, p. 1079–1087, 1966. DOI 10.1016/0013-4686(66)80045-2
- ⁵³URSO, Mario; PRIOLO, Francesco; MIRABELLA, Salvo. Investigating the charge-discharge behaviour of Ni(OH)₂ nanowalls. **Applied Surface Science**, v. 534, p. 147585, 2020. DOI 10.1016/j.apsusc.2020.147585
- ⁵⁴NEIVA, Eduardo G. C. *et al.* One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 33806, 2016. DOI 10.1038/srep33806
- ⁵⁵AGHAZADEH, Mustafa *et al.* Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 6, p. 1569–1584, 2014. DOI 10.1007/s10008-014-2381-7
- ⁵⁶KIM, Min-Seuk; HWANG, Tai-Sup; KIM, Kwang-Bum. A Study of the Electrochemical Redox Behavior of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1537–1543, 1997. DOI 10.1149/1.1837637
- ⁵⁷DANCZUK, Marins *et al.* Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized α -Ni(OH)₂. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 8, p. 2279–2287, 2014. DOI 10.1007/s10008-014-2478-z
- ⁵⁸PLEVOVÁ, Michaela; HNÁT, Jaromír; BOUZEK, Karel. Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. **Journal of Power Sources**, v. 507, p. 230072, 2021. DOI 10.1016/j.jpowsour.2021.230072
- ⁵⁹FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 39–49, 1971. DOI 10.1016/S0022-0728(71)80040-2
- ⁶⁰TORY BORSBOOM-HANSON. **High Temperature Electrochemical Studies on Nickel: Glycerol and Nickel Electro-oxidation**. [s. d.]. 238 f. - University of Victoria, [s. d.].
- ⁶¹SIMPSON, David E.; JUDA, Keith E.; ROY, Dipankar. Electroanalytical Assessment of the Function of Nickel in Alkaline Electrocatalysis of Glycerol. **Electrocatalysis**, v. 9, n. 1, p. 86–101, 2018. DOI 10.1007/s12678-017-0421-7

- ⁶²MAHYARI, Mojtaba; SHAABANI, Ahmad. Nickel nanoparticles immobilized on three-dimensional nitrogen-doped graphene as a superb catalyst for the generation of hydrogen from the hydrolysis of ammonia borane. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 39, p. 16652–16659, 2014. DOI 10.1039/C4TA03940H
- ⁶³YU, Wang *et al.* Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020. DOI 10.1039/D0RA01068E
- ⁶⁴RODRÍGUEZ-PÉREZ, Laura; HERRANZ, Ma Ángeles; MARTÍN, Nazario. The chemistry of pristine graphene. **Chemical Communications**, v. 49, n. 36, p. 3721, 2013. DOI 10.1039/c3cc38950b
- ⁶⁵YANG, Gao *et al.* Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 613–648, 2018. DOI 10.1080/14686996.2018.1494493
- ⁶⁶ZHOU, Guangmin *et al.* Oxygen Bridges between NiO Nanosheets and Graphene for Improvement of Lithium Storage. **ACS Nano**, v. 6, n. 4, p. 3214–3223, 2012. DOI 10.1021/nn300098m
- ⁶⁷SALIMIAN, Maryam *et al.* Nanoengineered nickel/reduced graphene oxide composites: Control of interfacial nanostructure for tunable electrophysical properties. **Applied Surface Science**, v. 498, p. 143781, 2019. DOI 10.1016/j.apsusc.2019.143781
- ⁶⁸PELLENZ, Leandro *et al.* Functionalization of graphene with nitrogen-based groups for water purification via adsorption: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 48, p. 102873, 2022. DOI 10.1016/j.jwpe.2022.102873
- ⁶⁹SARMA, Sweety; RAY, Sekhar C.; STRYDOM, André M. Electronic and magnetic properties of nitrogen functionalized graphene-oxide. **Diamond and Related Materials**, v. 79, p. 1–6, 2017. DOI 10.1016/j.diamond.2017.08.011
- ⁷⁰USTAVYTSKA, Olena *et al.* One-Step Electrochemical Preparation of Multilayer Graphene Functionalized with Nitrogen. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 175, 2017. DOI 10.1186/s11671-017-1957-4
- ⁷¹TANG, Qing; ZHOU, Zhen; CHEN, Zhongfang. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 4541, 2013. DOI 10.1039/c3nr33218g
- ⁷²TALUKDER, Niladri *et al.* Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability. **Carbon**, v. 185, p. 198–214, 2021. DOI 10.1016/j.carbon.2021.09.025
- ⁷³ZHANG, Mingmei *et al.* Nickel core–palladium shell nanoparticles grown on nitrogen-doped graphene with enhanced electrocatalytic performance for ethanol oxidation. **RSC Advances**, v. 6, n. 40, p. 33231–33239, 2016. DOI 10.1039/C6RA06416G

- ⁷⁴KAUR, Akaljot *et al.* Supported bimetallic nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 29, p. 15820–15849, 2021. DOI 10.1016/j.ijhydene.2021.02.037
- ⁷⁵WU, Tianze; HAN, Ming-Yong; XU, Zhichuan J. Size Effects of Electrocatalysts: More Than a Variation of Surface Area. **ACS Nano**, v. 16, n. 6, p. 8531–8539, 2022. DOI 10.1021/acsnano.2c04603
- ⁷⁶FARAH HANIS NIK ZAIMAN, Nik; SHAARI, Norazuwana. Review on flower-like structure nickel based catalyst in fuel cell application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 119, p. 1–76, 2023. DOI 10.1016/j.jiec.2022.11.048
- ⁷⁷KOLAHALAM, Lalitha A. *et al.* Review on nanomaterials: Synthesis and applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2182–2190, 2019. DOI 10.1016/j.matpr.2019.07.371
- ⁷⁸FIÉVET, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 14, p. 5187–5233, 2018. DOI 10.1039/C7CS00777A
- ⁷⁹PONIATOWSKA, Aleksandra; TRZASKOWSKI, Maciej; CIACH, Tomasz. Production and properties of top-down and bottom-up graphene oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 315–324, 2019. DOI 10.1016/j.colsurfa.2018.10.049
- ⁸⁰LALIRE, Thibaut *et al.* Correlation between multiple chemical modification strategies on graphene or graphite and physical/electrical properties. **FlatChem**, v. 33, p. 100376, 2022. DOI 10.1016/j.flatc.2022.100376
- ⁸¹ARAÚJO, Mariana P. *et al.* Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. **RSC Advances**, v. 7, n. 23, p. 14290–14301, 2017. DOI 10.1039/C6RA28868E
- ⁸²SUN, Hongqi *et al.* Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 134–141, 2014. DOI 10.1016/j.apcatb.2014.02.012
- ⁸³NEIVA, Eduardo G.C.; ZARBIN, Aldo J.G. Flexible and ITO-free asymmetric energy storage devices based on graphene/Ni(OH)₂ nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 528, p. 146944, 2020. DOI 10.1016/j.apsusc.2020.146944
- ⁸⁴LOSIC, Dusan *et al.* Accounting Carbonaceous Counterfeits in Graphene Materials Using the Thermogravimetric Analysis (TGA) Approach. **Analytical Chemistry**, v. 93, n. 34, p. 11859–11867, 2021. DOI 10.1021/acs.analchem.1c02662
- ⁸⁵ALI, Bisma *et al.* Synthesis and characterization of high-quality multi layered graphene by electrochemical exfoliation of graphite. **Research on Engineering Structures and Materials**, 2022. DOI 10.17515/resm2022.384na0121
- ⁸⁶ALAM, Syed Nasimul; SHARMA, Nidhi; KUMAR, Lailesh. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain

Reduced Graphene Oxide (rGO)*. **Graphene**, v. 06, n. 01, p. 1–18, 2017. DOI 10.4236/graphene.2017.61001

⁸⁷KHAN, Hayat *et al.* Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— XRD. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 6, p. 1255–1266, 2020. DOI 10.1002/cjce.23747

⁸⁸SIBURIAN, R. *et al.* New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 182–187, 2018. DOI 10.13005/ojc/340120

⁸⁹YASIN, Ghulam *et al.* Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 7, p. 1701166, 2018. DOI 10.1002/adem.201701166

⁹⁰SALEEM, Hareema; HANEEF, Mobeen; ABBASI, Hina Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1–7, 2018. DOI 10.1016/j.matchemphys.2017.10.020

⁹¹LIU, Yan-Jia; HUANG, Wu-Jang. Quantitative Analysis of Graphene Sheet Content in Wood Char Powders during Catalytic Pyrolysis. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 5, p. 406–410, 2013. DOI 10.1016/j.jmst.2013.03.008

⁹²BHAT, Karthik S; NAGARAJA, H S. Morphology-dependent electrochemical performances of nickel hydroxide nanostructures. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 265, 2019. DOI 10.1007/s12034-019-1951-9

⁹³GAO, Minrui *et al.* Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 19, p. 7077–7084, 2014. DOI 10.1021/ja502128j

⁹⁴AGUILERA, L. *et al.* Understanding electrochemical performance of Ni(OH)₂ films: a study contributions to energy storage. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 5, p. 1621–1628, 2018. DOI 10.1007/s10008-017-3737-6

⁹⁵MAO, Hui *et al.* Enhanced electrocatalytic performance for the oxidation of methanol by hierarchical NiS/Ni(OH)₂@polypyrrole/graphene oxide nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 355–367, 2019. DOI 10.1016/j.apsusc.2018.11.188

⁹⁶KAWABATA, Koki *et al.* Selective Synthesis of α -Nickel Hydroxide through a Polyol Process. **Crystals**, v. 14, n. 3, p. 203, 2024. DOI 10.3390/cryst14030203

⁹⁷HALL, David S. *et al.* Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 471, n. 2174, p. 20140792, 2015. DOI 10.1098/rspa.2014.0792

⁹⁸GHAITH, Mohamed E. *et al.* Electrocatalysis by design: Enhanced electro-oxidation of glycerol at NiOx nanoparticle modified 3D porous carbon felts. **International**

Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 16, p. 9658–9668, 2020. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.01.213

⁹⁹WANG, Yanan *et al.* Facile Fabrication of Nickel Supported on Reduced Graphene Oxide Composite for Oxygen Reduction Reaction. **Nanomaterials**, v. 13, n. 24, p. 3087, 2023. DOI 10.3390/nano13243087

¹⁰⁰TANG, Jimin *et al.* Three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel decorated with Ni nanoparticles with tunable and unique microwave absorption. **Carbon**, v. 152, p. 575–586, 2019. DOI 10.1016/j.carbon.2019.06.049

¹⁰¹HOLDER, Cameron F.; SCHAAK, Raymond E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019. DOI 10.1021/acsnano.9b05157

¹⁰²FARIVAR, Farzaneh *et al.* Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505–513, 2021. DOI 10.1016/j.carbon.2021.04.064

¹⁰³DEHGHANZAD, Behzad *et al.* Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods. **RSC Advances**, v. 6, n. 5, p. 3578–3585, 2016. DOI 10.1039/C5RA19954A

¹⁰⁴HU, Hui *et al.* Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13838–13842, 2003. DOI 10.1021/jp035719i

¹⁰⁵BANNOV, Alexander G.; POPOV, Maxim V.; KURMASHOV, Pavel B. Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 1, p. 349–370, 2020. DOI 10.1007/s10973-020-09647-2

¹⁰⁶GALETTI, Agustin Esteban *et al.* Synthesis of Nickel Nanoparticles Supported on Carbon Using a Filter Paper as Biomorphic Pattern for Application in Catalysis. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1278–1283, 2015. DOI 10.1590/1516-1439.023115

¹⁰⁷TAHMASEBI, Sadaf *et al.* Remarkably Stable Nickel Hydroxide Nanoparticles for Miniaturized Electrochemical Energy Storage. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 8, p. 7294–7305, 2020. DOI 10.1021/acsaem.0c00483

¹⁰⁸ZIDE, Dorcas *et al.* Electrochemical Studies of the Nickel-based Hydroxide Electrode for the Oxygen Evolution Reaction and Coulombic Efficiency of the Electrode. **Electroanalysis**, v. 32, n. 12, p. 2703–2712, 2020. DOI 10.1002/elan.202060202

¹⁰⁹EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA. **NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE GRAFENO COM NÍQUEL OU HIDRÓXIDO DE NÍQUEL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS E APLICAÇÃO EM BATERIAS, SENSORES E DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS.** 2016. 185 f. Tese - UFPR, 2016.

- ¹¹⁰JEBUR, Sura.K.; BRAIHI, Auda J.; HASSAN, Ali S. Graphene effects on the structural, morphological and optical properties of PEDOT:PSS thin films. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 2733–2740, 2022. DOI 10.1016/j.matpr.2021.09.255
- ¹¹¹ABEDI, Hadi; MEHRPOOYA, Mehdi. Synthesis of three-metal layered double hydroxide and dual doped graphene oxide composite as a novel electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 875, p. 160047, 2021. DOI 10.1016/j.jallcom.2021.160047
- ¹¹²AL-GAASHANI, R. *et al.* XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.04.165
- ¹¹³ALIYEV, Elvin *et al.* Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, p. 1180, 2019. DOI 10.3390/nano9081180
- ¹¹⁴SADHUKHAN, Sourav *et al.* Synthesis of RGO/NiO nanocomposites adopting a green approach and its photocatalytic and antibacterial properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 247, p. 122906, 2020. DOI 10.1016/j.matchemphys.2020.122906
- ¹¹⁵KOYAKUTTY, Haseena; NIRANJANA, J.S.; BUSHIRI, M. Junaid. Defect rich Ni/NiO-graphene heterostructures with oxygen bridges for enhanced electrocatalytic glucose oxidation towards selective sensing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 309, p. 128330, 2023. DOI 10.1016/j.matchemphys.2023.128330
- ¹¹⁶LOKHANDE, P.E.; CHAVAN, U.S. Nanostructured Ni(OH)₂/rGO composite chemically deposited on Ni foam for high performance of supercapacitor applications. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 1, p. 52–56, 2019. DOI 10.1016/j.mset.2018.10.003
- ¹¹⁷ZHAO, Jiangshan *et al.* Gas-liquid diffusion synthesis of different Ni(OH)₂ nanostructures for their supercapacitive performance. **Chemical Physics**, v. 525, p. 110395, 2019. DOI 10.1016/j.chemphys.2019.110395
- ¹¹⁸MAO, Yingling; ZHOU, Benhu; PENG, Sen. Simple deposition of mixed α , β -nickel hydroxide thin film onto nickel foam as high-performance supercapacitor electrode material. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 12, p. 9457–9467, 2020. DOI 10.1007/s10854-020-03485-6
- ¹¹⁹KUMAR, M. Praveen *et al.* On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route. **RSC Adv.**, v. 4, n. 73, p. 38689–38697, 2014. DOI 10.1039/C4RA04927F
- ¹²⁰TIAN, Konghu *et al.* N-doped reduced graphene oxide/waterborne polyurethane composites prepared by in situ chemical reduction of graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 94, p. 41–49, 2017. DOI 10.1016/j.compositesa.2016.11.020

- ¹²¹ALBERS, Peter W. *et al.* The characterisation of commercial 2D carbons: graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Advances**, v. 3, n. 6, p. 2810–2826, 2022. DOI 10.1039/D1MA01023A
- ¹²²RAN, Gu *et al.* Enhanced response of sensor on serotonin using nickel-reduced graphene oxide by atomic layer deposition. **Bioelectrochemistry**, v. 140, p. 107820, 2021. DOI 10.1016/j.bioelechem.2021.107820
- ¹²³KWAN, Kin-Wa *et al.* Electrochemical actuation of nickel hydroxide/oxyhydroxide at sub-volt voltages. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 248, p. 657–664, 2017. DOI 10.1016/j.snb.2017.04.009
- ¹²⁴SHRUTHI, B.; BHEEMA RAJU, V.; MADHU, B.J. Synthesis, spectroscopic and electrochemical performance of pasted β -nickel hydroxide electrode in alkaline electrolyte. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 683–689, 2015. DOI 10.1016/j.saa.2014.07.009
- ¹²⁵SINGH, Ramesh Kumar; SCHECHTER, Alex. Electrochemical investigation of urea oxidation reaction on β Ni(OH)₂ and Ni/Ni(OH)₂. **Electrochimica Acta**, v. 278, p. 405–411, 2018. DOI 10.1016/j.electacta.2018.05.049
- ¹²⁶OLIVEIRA, V.L. *et al.* Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 255–262, 2014. DOI 10.1016/j.electacta.2013.11.127
- ¹²⁷HOUACHE, Mohamed S. E. *et al.* Modification of Nickel Surfaces by Bismuth: Effect on Electrochemical Activity and Selectivity toward Glycerol. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 13, p. 15095–15107, 2020. DOI 10.1021/acsami.9b22378
- ¹²⁸EL-SHAFEI, A.A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 89–95, 1999. DOI 10.1016/S0022-0728(99)00235-1
- ¹²⁹GOETZ, McKenna K.; BENDER, Michael T.; CHOI, Kyoung-Shin. Predictive control of selective secondary alcohol oxidation of glycerol on NiOOH. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 5848, 2022. DOI 10.1038/s41467-022-33637-7
- ¹³⁰AGHAZADEH, Mustafa *et al.* Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 6, p. 1569–1584, 2014. DOI 10.1007/s10008-014-2381-7