



Obtenção de Compósitos Xerogel de Carbono e Grafeno Aplicados como Materiais Eletrocatalíticos

FONSECA, B. C. S.¹, LABAT, G. A. A.², MATSUSHIMA, J. T.³ BALDAN, M. R.⁴

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluna de doutorado no curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

³Faculdade de Tecnologia, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁴Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Divisão de Laboratórios Associados de Sensores e Materiais.

beatriz_alpinopolis@hotmail.com

Resumo. Xerogel de carbono, material carbonoso poroso, e híbridos formados por xerogel de carbono e grafeno, têm sido empregados em dispositivos eletroquímicos e como suportes eletrocatalíticos, porém, em geral, a obtenção desses materiais se baseia em métodos complexos e de alto custo. Desta forma, objetivou obter um material formado por xerogel de carbono e grafeno (XG-G) por um método simples e com reutilização de um resíduo da indústria de celulose, o licor negro que, posteriormente, será empregado como suporte eletrocatalítico na redução de CO₂ em combustíveis. Por meio de análises morfológica e estrutural verificou-se que o método de síntese empregado possibilitou a incorporação do grafeno na estrutura do xerogel de carbono. No entanto, um aumento da proporção mássica de grafeno em relação ao xerogel nas próximas etapas do trabalho pode contribuir para mudanças estruturais mais significativas.

Palavras-chave: Xerogel de carbono; Grafeno; Eletrocatalise.

1. Introdução

Materiais à base de carbono têm sido desenvolvidos para dispositivos eletroquímicos de baixo custo e sustentáveis que convertem e armazenam energia, como por exemplo, células combustíveis e supercapacitores [Alegre, Sebastián and Lázaro, 2019]. Xerogéis de carbono são materiais nanoestruturados obtidos da carbonização de géis orgânicos, e suas características texturais (área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros) dependem de um controle minucioso das condições experimentais no processo [Cadenas et al., 2013]. Alguns métodos para obtenção desses materiais carbonosos são descritos na literatura e os principais são o hidrotermal e o método sol-gel [Yu et al. 2017] e [Han et al. 2019].

A utilização de materiais carbonosos se estende, também, às aplicações eletrocatalíticas. Xerogéis de carbono, por exemplo, têm sido empregados como suporte eletrocatalítico devido a presença de muitos poros e alta área superficial, que disponibiliza



mais sítios ativos em catalisadores e, conseqüentemente, beneficia o processo de transferência de massa [Yu et al., 2017].

O método via polimerização sol-gel seguido por secagem supercrítica é extensivamente utilizado para a produção de materiais com alta área superficial e grande volume de mesoporos. A secagem supercrítica é empregada para evitar tensões capilares e encolhimento na produção de sólidos monolíticos com alta porosidade. No entanto, do ponto de vista industrial, a temperatura e pressão necessárias na secagem supercrítica elevam o custo de operação, além de apresentar manipulação perigosa. Outro aspecto a ser considerado é o fato da maioria dos estudos para obtenção de aerogéis e xerogéis de carbono utilizarem materiais tóxicos como precursores: fenol ou compostos de sílica [Labat et al., 2015].

Tendo em vista estas limitações, este trabalho visa obter xerogel de carbono por um método com custo baixo, que não utilize altas pressão e temperatura, mas sim secagem direta ao ar. Além disso, a síntese do xerogel de carbono compreenderá um processo de reutilização de resíduos da indústria de celulose, pois, será empregado o licor negro em sua forma bruta no processo.

O xerogel de carbono produzido neste trabalho será posteriormente empregado como suporte catalítico em eletrocatalisadores formados por óxidos. Este sistema catalítico será utilizado no processo de redução eletroquímica de CO_2 para conversão em combustíveis. A conversão de CO_2 em combustíveis por meio da redução eletroquímica é um processo limpo e eficiente que além de amenizar o impacto de CO_2 no meio ambiente, possibilita a geração de energia sustentável [Sun et al., 2017] e [Fun et al., 2018]. Mas, para se atingir alta eficiência no processo de redução eletroquímica do CO_2 , é necessário o desenvolvimento de catalisadores com apropriadas propriedades eletrônicas, alta seletividade, inovadores e econômicos [Sun et al. 2017] e [Fun et al. 2018]. A contribuição do xerogel de carbono produzido será a disponibilização de sítios ativos, por meio da alta porosidade e a área superficial presentes em sua estrutura. A alta porosidade é essencial nesta conversão eletroquímica, pois, no início do processo, o CO_2 deve ser adsorvido na superfície do catalisador pelos poros e, após a quebra das ligações químicas do mesmo e a formação de novas ligações, os produtos formados são dessorvidos para a superfície.

Apesar das grandes vantagens relacionadas ao xerogel de carbono na atividade catalítica, há a necessidade de se aumentar a condutividade elétrica deste material, e uma das alternativas é introduzir grafeno em sua estrutura. Materiais à base de grafeno possuem excelente condutividade elétrica e alta área superficial, propiciando um maior transporte de carga e efeitos de acoplamento eletrônico e estrutural, acelerando a conversão de CO_2 [Ma et al., 2019].

Assim sendo, o intuito desse trabalho é desenvolver um suporte catalítico formado por xerogel de carbono e grafeno (XC-G), através de um método simples e sustentável que reutilize um resíduo industrial (licor negro) e que contenha as características essenciais para a futura aplicação na conversão eletroquímica de CO_2 em combustíveis.



2. Metodologia

- Síntese dos suportes carbonosos

O suporte carbonoso formado por xerogel de carbono e grafeno (XC-G) foi sintetizado a partir da mistura de licor negro bruto, resorcinol (precursor secundário mais reativo), formaldeído e PMMA. A mistura obtida passou pelo processo de cura em condições ambientais, carbonização e lavagem. Para efeitos de comparação foi confeccionado também o xerogel de carbono puro (XC). A Figura 1 evidencia as etapas desta síntese.

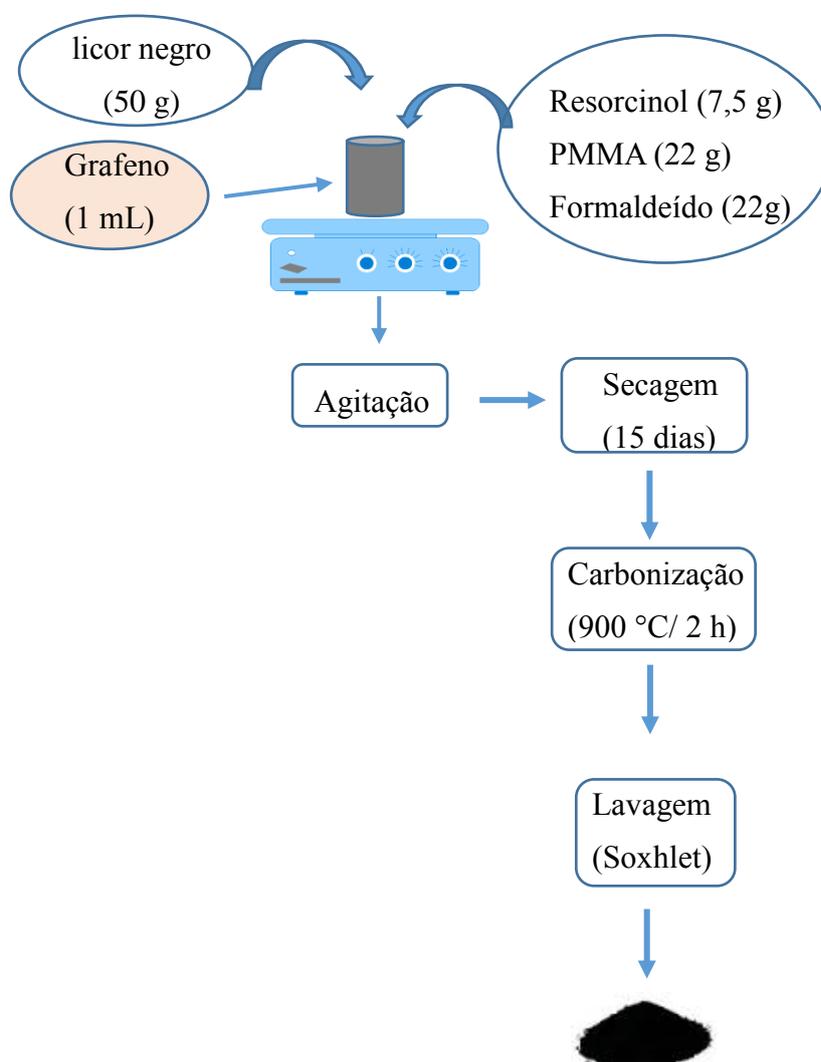


Figura 1. Fluxograma da obtenção das amostras XC/XC-G.



- Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foi empregada para se obter informações sobre a morfologia das amostras sintetizadas. O ensaio foi conduzido no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-5310. As amostras foram apenas dispersadas em fita de carbono autocolante, a operação foi em modo SE e sob uma tensão de 5 KV.

- Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para se obter informações sobre a estrutura dos materiais. Os espectros Raman foram obtidos pelo HORIBA LabRam HR Evolution, utilizando um feixe laser (514 nm), com intensidade de 25%.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização por MEV

A Figura 2 ilustra as micrografias da amostra XC (a e b). A observação das imagens permite inferir que o xerogel de carbono possui uma grande quantidade de poros acompanhada de uma ampla distribuição de tamanho dos mesmos. Estão presentes na estrutura do xerogel tanto poros de tamanho reduzido (apontados pela seta amarela) como poros maiores (seta vermelha). A rugosidade apontada pela seta azul (micrografia b) evidencia a existência de poros com larguras mínimas e que não são bem resolvidos na imagem.

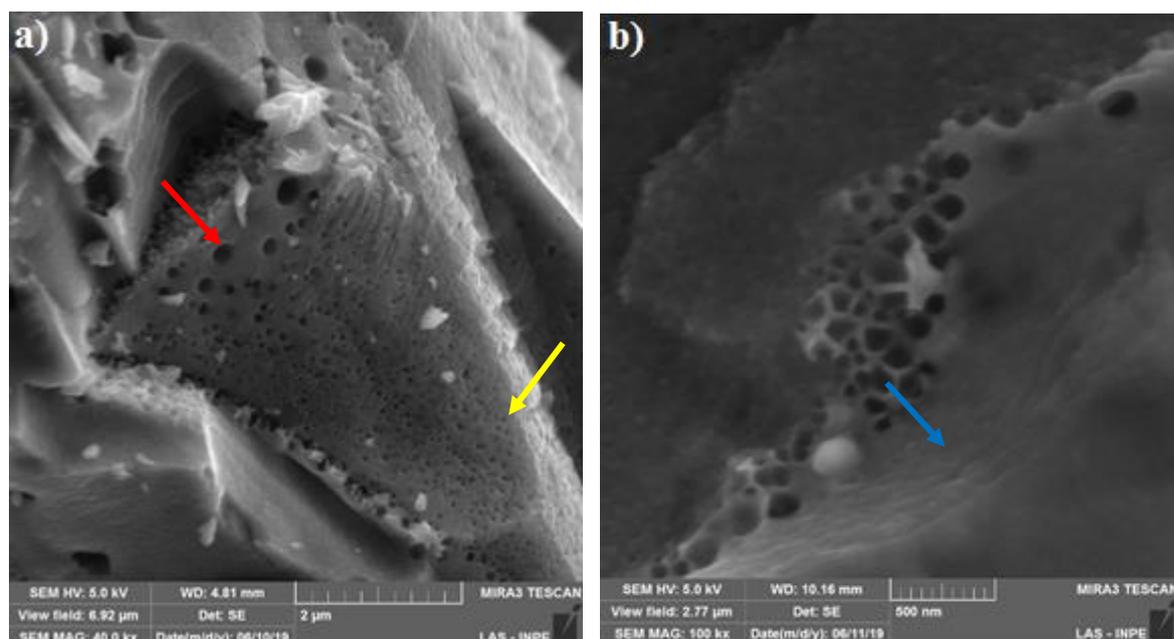


Figura 2. Micrografias da amostra XC.



A micrografia da Figura 3 corresponde ao grafeno de origem comercial utilizado na síntese. Por esta micrografia observa-se como características predominantes a transparência e espessura fina das folhas de grafeno.

Para efeitos de comparação, na Figura 4 são apresentadas as micrografias da amostra XC (a) e da amostra XC-G (b). Ao compará-las observa-se que diferentemente da amostra XC (a), a amostra XC-G (b) possui lamelas tanto na região superficial como na região do *bulk*, como apontado pelas setas brancas. Pode-se concluir que possivelmente durante a síntese da amostra XC-G ocorreu uma incorporação satisfatória das folhas de grafeno na estrutura do xerogel de carbono, abrangendo todo o volume.

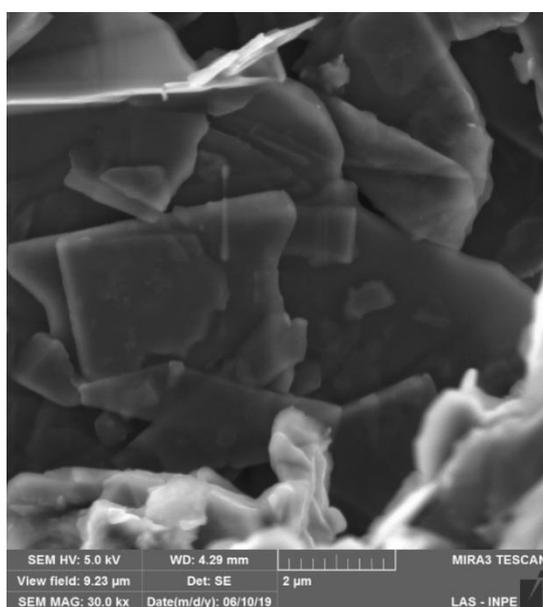


Figura 3. Micrografia do grafeno.

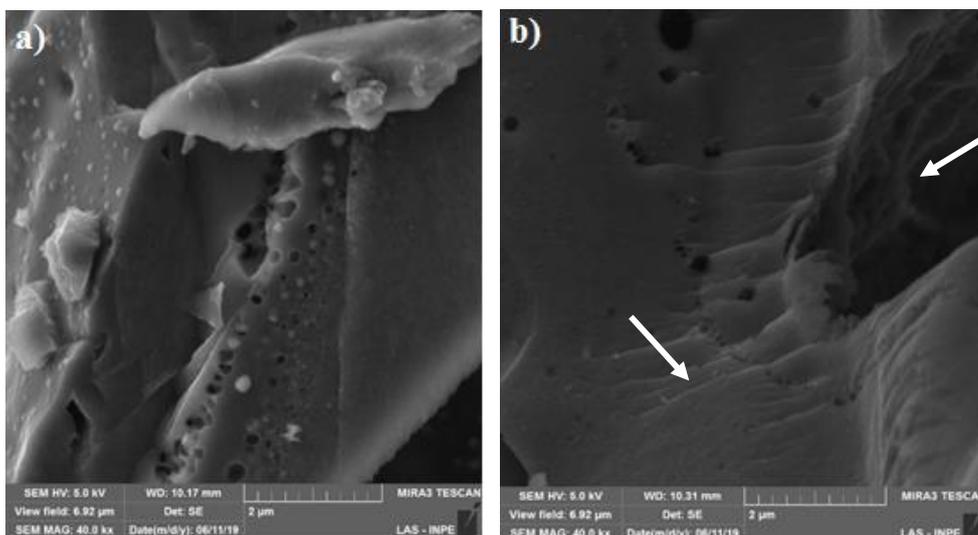


Figura 4. Micrografias da amostra XC (a) e amostra XC-G (B).



3.2 Caracterização por espectroscopia Raman

A Figura 5 compara os espectros Raman obtidos para as amostras XC, XC-G e grafeno. As bandas presentes nos três espectros, com deslocamentos Raman em torno de 1340 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , correspondem a banda D e G, respectivamente. Estas bandas são características de materiais carbonosos e, em geral, os defeitos e desordem são atribuídos à banda D. Já a banda G reflete a integridade estrutural do grafite e está relacionado com o movimento de estiramento de ligações de átomos de carbono com hibridização sp^2 . A banda 2D presente no espectro da amostra de grafeno pode ser atribuída às multicamadas do grafeno [Li et al., 2019] e [Liu et al., 2016].

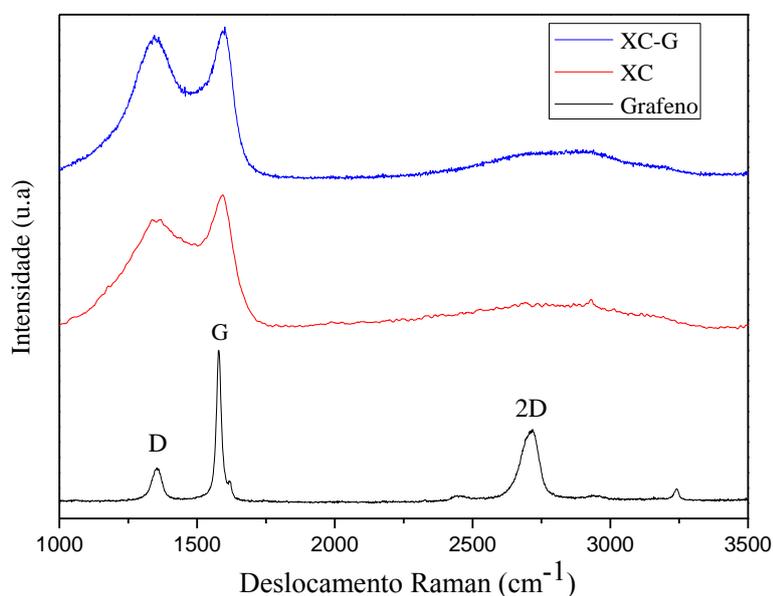


Figura 5. Espectros Raman das amostras XC-G, XC e grafeno.

Pela comparação entre os espectros XC e XC-G nota-se que as bandas D e G da amostra XC-G são mais definidas e alargadas. Além disso, verifica-se um aumento da intensidade das mesmas. Estas diferenças evidenciam uma mudança estrutural no XC e, possivelmente, estão relacionadas com a incorporação do grafeno em sua estrutura, revelando uma forte interação entre estes dois materiais. Possivelmente, mesmo com a inserção de grafeno no XC, uma estrutura amorfa e com defeitos ainda é predominante, pois, a natureza amorfa, característica de uma ordem de curto alcance, é evidenciada em um espectro pelo alargamento das bandas D e G [Li et al., 2019].

Yang et al. desenvolveram xerogel de carbono funcionalizado com grafeno para aplicação em supercapacitores. Eles observaram por meio da espectroscopia Raman que amostras que continham quantidades em massa de grafeno igual ou superior a 2.5 % apresentaram bandas D e G mais estreitas, revelando uma diminuição de carbono amorfo e



compostos aromáticos. Além disso, foi observado nesses materiais um aumento do grau de grafitação e condutividade [Yang et al, 2018]. Assim, deduz-se que uma aparente modificação das bandas Raman características de materiais híbridos formados por XC e grafeno é influenciada pelo percentual mássico de seus constituintes. Logo, não foram observadas diferenças significativas nas bandas D e G da amostra XC-G (Figura 5) e, conseqüentemente, nem mudanças na estrutura amorfa e de defeitos, devido a quantidade reduzida de grafeno utilizada na síntese.

Rodríguez et al. produziram híbridos formados por xerogel de carbono e grafeno, com diferentes percentuais em massa de grafeno (3% e 9%). Eles concluíram que a condutividade elétrica desses materiais produzidos aumentou linearmente com o aumento de grafeno na estrutura [Rodríguez et al, 2018].

O presente trabalho constitui um teste preliminar de um estudo que será explorado mais a fundo, principalmente no que diz respeito à quantidade de grafeno presente no material e a influência nas propriedades estruturais.

4. Conclusão

Este trabalho constitui um estudo preliminar que tem como intuito obter suportes eletrocatalíticos formados por XC e grafeno para futuras aplicações na redução eletroquímica de CO₂. Foi analisado as propriedades morfológicas e estruturais dos materiais XC e XC-G obtidos pelo método de síntese que emprega a reutilização do licor negro, resíduo industrial. A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia Raman mostraram que a metodologia utilizada possibilitou a incorporação de grafeno na estrutura do XC. Porém, não foram verificadas mudanças estruturais significativas, possivelmente devido a quantidade reduzida de grafeno utilizada na síntese. Os passos seguintes deste estudo englobarão novas sínteses com aumento da proporção mássica de grafeno na estrutura do XC, além da análise de outras propriedades do material, como por exemplo, a condutividade elétrica e área superficial.

Agradecimentos: Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro fornecido ao desenvolvimento deste estudo.

Referências

- Alegre, C., Sebastián, D. and Lázaro, M. J. (2019). Carbon xerogels electrochemical oxidation and correlation with their physico-chemical properties. *Carbon*, vol. 144, p. 382-394.
- Cadenas, A. F., et al. (2013). Metal-doped carbon xerogels for the electro-catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons. *Carbon*, vol. 56, p. 324-331.
- Fan, Q., et al. (2018). Electrochemical CO₂ reduction to C₂₊ species: Heterogenous electrocatalysts, reaction pathways, and optimization strategies. *Materials Today Energy*, vol. 10, p. 280-301.



- Han, X., et al. (2019). Effects of substrate porosity in carbon aerogel supported copper for electrocatalytic carbon dioxide reduction. *Electrochimica Acta*, vol. 297, p. 545-552.
- Labat, G. A., Szczurek, A., Fierro, V. and Celzard, A. (2015). Unique bimodal carbon xerogels from soft templating of tannin. *Materials Chemistry and Physics*, p. 193-20
- Li, Q., et al. (2019). One-step approach for fabrication of 3D porous carbon/graphene composites as supercapacitor electrode materials. *Catalysis Today*, vol. 330, p. 228-239.
- Liu, Y., et al. (2016). Fabrication of 3D foam-like hybrid carbon materials of porous carbon/graphene and its electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, vol. 196, p. 153-161.
- Ma, T., et al. (2019). Graphene based materials for electrochemical CO₂ reduction. *Journal of CO₂ Utilization*, vol.30, p. 168-182.
- Rodríguez, M. C., et al. (2018). Performance of carbon xerogel-graphene hybrids as electrodes in aqueous supercapacitors. *Electrochimica Acta*, vol. 276, p. 28-36.
- Sun, Z., et al. (2017). Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials. *Chem*, vol.3, p. 560-587.
- Yang, X., et al. (2018). Graphene functionalized bio-carbon xerogel for achieving high-rate and high-stability supercapacitors. *Electrochimica Acta*, vol. 282, p. 813-821.
- Yu, J., et al. (2017). Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO₂/carbon aerogels: The effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity. *Applied Catalysis A, General*, vol. 545, p. 159-166.