MARCO ROBERTO GUERREIRO JÚNIOR

ELETROCATÁLISE SOBRE NANOPONTOS DE MOLIBDÊNIO ANCORADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO COM PROPRIEDADES SELETIVAMENTE CONTROLADAS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

Araraquara
2024

G934e

Guerreiro Júnior, Marco Roberto
Eletrocatálise sobre nanopontos de molibdênio ancorados em óxido de grafeno com propriedades seletivamente controladas / Marco Roberto Guerreiro Júnior. -- Araraquara, 2024
73 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Denis Ricardo Martins de Godoi

1. Amônia. 2. Nitrogênio. 3. Óxido de grafeno. 4. Molibdênio. 5. Eletrocatálise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Espera-se que o controle sistemático dos grupos oxigenados na superfície do óxido de grafeno reduzido permita o desenho de eletrocatalisadores mais eficientes para as reações de interesse.

Espera-se que os materiais à base de grafeno com propriedades seletivamente modificadas proporcionem novas investigações no uso de suportes de grafeno para eletrocatálise.

Espera-se que o estudo da interação metal-suporte dos eletrocatalisadores à base de molibdênio suportados em óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido permita a realização de estudos sistemáticos que envolvam a compreensão detalhada dos mecanismos das reações de NRR e HER.

POTENCIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

It is expected that the systematic control of oxygenated groups on the surface of reduced graphene oxide will contribute with synthesis of more efficient electrocatalysts against studied reactions.

It is expected that graphene-based materials with selectively modified properties will provide new investigations on the use of graphene supports for electrocatalysis.

It is expected that the study of metal-support interaction on molybdenum-based electrocatalysts supported on graphene oxide and reduced graphene oxide will allow systematic studies of NRR and HER reactions through a detailed understanding of their mechanisms.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Eletrocatálise sobre nanopontos de molibdênio ancorados em óxido de grafeno com propriedades seletivamente controladas"

AUTOR: MARCO ROBERTO GUERREIRO JÚNIOR
ORIENTADOR: DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (Participaçao Presencial)
Departamento de Quimica Analitica, Fisico-Quimica e Inorganica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE BARALDI DOURADO (Participaçao Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. RAPHAEL NAGAO DE SOUSA (Participaçao Presencial)
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 02 de maio de 2024

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Marco Roberto Guerreiro Júnior

Nome em Citações Bibliográficas: GUERREIRO, M.R.J.

Nascimento: 21/11/1996

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2017-2021	Graduação em Licenciatura em Química Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) – Instituto de Química
2022 – 2024	Mestrado em Química Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) – Instituto de Química

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- Participação como apresentação de pôster no XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado nos dias 2 a 5 de outubro de 2023 na Unisinos em Porto Alegre/RS. Trabalho apresentado intitulado "Eletrocatálise da Redução de Nitrogênio em Óxido de Grafeno seletivamente modificado e decorado com nanopartículas de Molibdênio".

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família por todo o apoio e suporte que sempre tive na minha vida. Aos meus pais, Marco e Cássia, que desde que nasci me ensinaram o valor da educação, do respeito, da honestidade e do amor. Sou quem sou pois eles me ensinaram assim, segui o caminho da Química e do ensino inspirado em vocês. Aos meus avós, Maria e Vitor, por todo o amor e carinho. Ao meu irmão Marcelo, que sempre vai ser o meu melhor amigo. À minha noiva Isabela, que me atura ensinando termodinâmica em um sábado de manhã, por me entender e ser a calmaria no meio da tempestade que eu passo todos os dias.

A todos os meus amigos e amigas, dentro e fora da Unesp, que me ajudaram imensamente seja direta ou indiretamente neste trabalho. Em momentos tão difíceis, a amizade de vocês me lembrava de que eu não estava sozinho nessa jornada.

Ao Instituto de Química de Araraquara, por ter mudado a minha vida. O ensino superior me transformou, hoje sou químico e início minha carreira na pesquisa graças ao ensino superior gratuito de qualidade que a Unesp fornece. Aos professores do Instituto de Química de Araraquara que amam ensinar e contribuíram na minha formação, nunca esquecerei dos seus ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi, por ter despertado a minha paixão pela área de Físico-Química e pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa. Por sempre estar comigo para tornar o meu sonho em realidade.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques e o Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, pela variedade de equipamentos que utilizamos nesta pesquisa e pela contribuição de todos os alunos do grupo.

Agradeço a todos os professores que me deram aula durante a minha vida, desde o ensino básico até o superior. Aos bons professores, pelos ensinamentos e sabedoria, e aos ruins, pelo exemplo de como nunca deverei ser.

Agradeço a Deus pela saúde e por tudo que me foi dado nessa vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À FAPESP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho: Processo N. 2019/22183-6, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

“To see a World in a Grain of Sand
And a Heaven in a Wild Flower
Hold Infinity in the palm of your hand
And Eternity in an hour”
(*Auguries of Innocence*, William Blake)

“Then as it was, then again it will be
And thought the course may change sometimes
Rivers always reach the sea’”
(*Ten Years Gone*, Led Zeppelin)

RESUMO

A amônia é essencial para a sociedade moderna e desponta como um possível carreador de hidrogênio em uma futura infraestrutura energética baseada nesse combustível. O principal método para sua obtenção é por meio do processo Haber-Bosch, o qual é energeticamente custoso e poluente. A eletroredução de nitrogênio a amônia em temperatura e pressão ambientes, utilizando energia elétrica proveniente de fontes renováveis, desponta como alternativa limpa econômica para o processo. Segundo a literatura, eletrocatalisadores à base molibdênio apresentam eficiência de conversão e corrente máxima promissoras frente à reação de redução de nitrogênio (NRR), podendo ser ancorados em óxido de grafeno (GO) e suas variações (rGO) para aprimorar a atividade catalítica por meio da modulação dos grupos oxigenados da superfície pela variação sistemática dos parâmetros de síntese. A caracterização física foi realizada por difração de raios X (DRX), análise térmica (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), Raman, ressonância magnética nuclear (RMN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização eletroquímica foi realizada em meio ácido por voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria (CA). Os resultados confirmaram a possibilidade de estabelecer um controle seletivo das espécies oxigenadas da superfície do rGO. Os nanopontos de molibdênio apresentaram tamanho de cristalito em torno de 11 nm e foram ancorados aos suportes de grafeno. Os materiais apresentaram diferenças nas atividades catalíticas frente a HER e NRR dependendo da interação metal-suporte causada pelos diferentes grupos de superfície. O estudo permitiu compreender e elucidar as relações entre as propriedades do material, a atividade catalítica e os mecanismos de reação, o que é essencial para aprimorar a tecnologia de eletroconversão de nitrogênio a amônia por meio de uma rota eficiente e sustentável.

Palavras-Chave: produção sustentável de amônia; reação de redução de nitrogênio; redução controlada de óxido de grafeno; nanopontos de molibdênio; interação metal-suporte.

ABSTRACT

Ammonia is essential for modern society and emerges as a possible hydrogen carrier in a future hydrogen-based energy infrastructure. The Haber-Bosch process is the main method for ammonia production, which is energetically costly and polluting. The electroreduction of nitrogen to ammonia at ambient temperature and pressure, using electrical energy from renewable sources, arises as a clean and economical alternative. Efficient and sustainable electrochemical fixation of nitrogen to ammonia is possible by electrocatalysts. According to the literature, molybdenum-based materials display a promising conversion efficiency and maximum current towards nitrogen reduction reaction (NRR) and can be anchored on graphene oxide (GO) and its variations (rGO) to improve catalytic activity through the modulation of the surface oxygenated groups by the systematical variation of synthesis parameters. The physical characterization was performed by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG and DSC), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical characterization was carried out in an acidic medium with cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The results confirmed the possibility of establishing selective control of surface oxygenated species of rGO. Molybdenum nanodots showed a crystallite size of around 11 nm and were anchored to the graphene-based supports, the materials displayed differences in catalytic activities towards HER and NRR depending on the metal-support interaction caused by the different surface groups. The study allowed understanding and elucidating the relationships between material properties, catalytic activity and the reactions mechanisms, which is essential to improve the technology for electroconverting nitrogen to ammonia through an efficient and sustainable route.

Keywords: sustainable ammonia production; nitrogen reduction reaction; controlled reduction of graphene oxide; molybdenum nanodots; metal-support interaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais vias mecanísticas para a redução de nitrogênio a amônia sobre a superfície de um eletrocatalisador.....16

Figura 2 - Representação do grafeno e sua capacidade de ser estruturalmente desenhado.....19

Figura 3 - Representação da estrutura química do óxido de grafeno e dos grupos oxigenados em sua superfície.....22

Figura 4 - Alterações visuais durante a síntese de óxido de grafeno. Figura 4 (a) precursor de grafite e $KMnO_4$ macerado, (b) mistura de grafite, KMnO4 e solução ácida durante agitação, (c) mistura após 24 horas de síntese em 65 ºC, (d) mistura após a adição de H_2O_2 e (e) GO macerado e seco.....26

Figura 5 - Redução de óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido. Figura 5 (a) sistema para aquecimento e controle do tempo de redução, (b) rGO após liofilização e (c) rGO após maceração.....27

Figura 6 - Síntese dos nanopontos de Mo pelo método de molten salt. Figura 6 (a) mistura inicial com os precursores sob agitação a 70 ºC, (b) mistura após adição de NaCl, (c) durante aquecimento de 800 ºC, (d) após retirar do forno e (e) material antes de ser lavado.....28

Figura 7 - Difratogramas de raios X do GO e rGO com variação nas condições de redução. Inserido: difratogramas do precursor de carbono grafite.....31

Figura 8 - Gráfico do espaçamento (d) entre as folhas de rGO em função do ângulo do seu pico de difração principal.....33

Figura 9 - Termogravimetrias em atmosfera de ar sintético de 50 ºC até 700 ºC e suas respectivas DTGs para os materiais: (a) GO, (b) rGO 0.5h 80C, (c) rGO 0.5h 130C, (d) rGO 4h 130C e (e) rGO 8h 130C. Inserido: TG do precursor de grafite nas mesmas condições.....35

Figura 10 - Curvas de DSC de GO e rGO em atmosfera de N2, taxa de aquecimento a 5 ºC por minuto.....37

Figura 11 - Espectros de FTIR em modo ATR (de 4000 até 550 cm^{-1}) de GO e rGO com variação nas condições de redução.....38

Figura 12 - Espectros de FTIR em modo ATR de GO e rGO em temperatura ambiente e seus respectivos eventos térmicos.....41

Figura 13 - Espectros Raman de GO e rGO em diferentes graus de redução.....45

Figura 14 - RMN ^{13}C de GO e rGO com variação nas condições de redução.....46

Figura 15 - Espectros deconvoluídos de RMN ^{13}C do GO e rGO.....47

Figura 16 - Difratograma de Raios X dos nanopontos de Mo_2C. Inserido: DRX do precursor molibdato de amônio tetrahidratado.....50

Figura 17 - Termogravimetria em atmosfera de ar sintético de 50 até 800 ºC e sua respectiva DTG para os nanopontos de Mo_2C. 52

Figura 18 - Espectro FTIR em modo ATR (de 4000 até 500 cm^{-1}) dos nanopontos de Mo_2C. 53

Figura 19 - Espectro Raman dos nanopontos de Mo_2C. 54

Figura 20 - Imagens de MEV para (a) GO, (b) Mo_2C, (c) Mo_2C-GO e (d) Mo_2C-rGO 0.5h 130C. 55

Figura 21 - Voltametrias cíclicas dos suportes de grafeno em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} de -0,4 até 0,4 V (vs. RHE) a 50 mV s^{-1} com rotação a 1200 rpm. 56

Figura 22 - Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} de -0,4 até 0,4 V (vs. RHE) a 50 mV s^{-1} com rotação a 1200 rpm. 57

Figura 23 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -200 mV por 30 minutos. 58

Figura 24 - (a) Recorte em 10 minutos das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -200 mV por 30 minutos. (b) Gráfico em barras representando a corrente de cada material após 10 minutos. 59

Figura 25 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com RDE a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 30 minutos. 59

Figura 26 - (a) Recorte em 10 minutos das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 30 minutos. (b) Gráfico em barras representando a corrente de cada material após 10 minutos. 60

Figura 27 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 15 minutos sob fluxo de argônio, em seguida sob fluxo de nitrogênio por 15 minutos e, por fim, sob fluxo de argônio por 10 minutos. .61

Figura 28 - Recorte das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio durante a troca de fluxo de argônio para nitrogênio. Medidas feitas em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV durante 40 minutos. 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre eletrocatalisadores nanoestruturados e de estruturas single-atom para a produção de amônia via NRR. 24

Tabela 2 - Materiais de óxido de grafeno reduzido e suas respectivas condições de redução. 27

Tabela 3 - Sinais de difratometria de raios X para cada material de grafeno e seus respectivos espaçamentos (d) calculados pela lei de Bragg. 33

Tabela 4 – Bandas de FTIR dos materiais de grafeno e suas respectivas vibrações. 39

Tabela 5 - Bandas de FTIR presentes nos espectros dos materiais de grafeno em cada evento térmico (em ºC). 44

Tabela 6 - Sinais presentes nos espectros de RMN ^{13}C dos materiais de grafeno e suas respectivas áreas integradas. 48

Tabela 7 - Sinais de DRX dos nanopontos de Mo_2C e seus respectivos planos cristalográficos, largura a meia altura e tamanho de cristalito baseado na equação de Scherrer.....51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	*Attenuated Total Reflection*
DRX	Difratometria de raios X
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
GO	Óxido de Grafeno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NRR	*Nitrogen Reduction Reaction*
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
RHE	*Reversible Hydrogen Electrode*
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
TOF	*Turnover Frequency*
XPS	*X-ray photoelectron spectroscopy*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
1.1 Produção verde de amônia 14
1.2 A reação de redução de nitrogênio (NRR) 15
2 NANOMATERIAIS PARA ELETROCATÁLISE 19
2.1 Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) 19
2.2 Eletrocatalisadores para NRR 23
3 MATERIAIS E MÉTODOS 26
3.1 Síntese de óxido de grafeno (GO) 26
3.2 Redução de GO para rGO 26
3.3 Síntese dos nanopontos de Mo 27
3.4 Suporte dos nanopontos de Mo nos materiais de grafeno 28
4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS 29
4.1 Caracterizações estruturais 29
4.2 Caracterizações eletroquímicas 29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 31
5.1 Caracterização dos materiais de grafeno (GO e rGO) 31
5.1.1 Difratometria de Raios X (DRX) 31
5.1.2 Análise térmica (TG e DSC) 34
5.1.3 Espectroscopia FTIR, Raman e RMN 38
5.2 Caracterização da fase catalítica de Mo 50
5.2.1 Difratometria de Raios X e TG 50
5.2.2 Espectroscopia FTIR, Raman e MEV 52
5.3 Ensaios eletroquímicos 56
5.3.1 Reação de desprendimento de hidrogênio 56
5.3.2 Reação de redução de nitrogênio 61
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 64
REFERÊNCIAS 66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Produção verde de amônia

O crescimento da população mundial e o avanço das crises climáticas vêm impondo um aumento contínuo ao consumo de energia. Combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e gás natural ainda são as principais fontes de energia no mundo, sendo responsáveis pela liberação de grande quantidade de gases do efeito estufa que causam o aumento da temperatura do planeta[1, 2]. As tecnologias alternativas de obtenção de energia que mitiguem a produção de gases nocivos ao meio ambiente e que atendam ao crescente rigor das regulamentações ambientais requer a busca constante por combustíveis renováveis e livres de carbono.

A utilização em larga escala de hidrogênio como combustível na forma líquida, ou como gás comprimido, é considerada uma alternativa promissora na busca para a redução da emissão de gases nocivos ao meio ambiente substituindo o motor a combustão por uma célula a combustível nos veículos de transporte[3]. Porém, ainda há várias dificuldades que inviabilizam o uso de hidrogênio como combustível, sendo um destes principais obstáculos a necessidade de uma infraestrutura própria de alto custo para transportar e armazenar o hidrogênio de forma segura[4].

A amônia líquida possui uma densidade energética bruta em torno de 11,5 MJ L^{-1}, superior à do hidrogênio líquido (8,491 MJ L^{-1}) ou do hidrogênio em gás comprimido (4,5 MJ L^{-1} a 690 bar a 15 °C) e também apresenta baixa inflamabilidade e fácil armazenamento e transporte quando comparado ao hidrogênio[5]. A amônia pode ser usada como um carreador de hidrogênio pela sua capacidade de ser decomposta em hidrogênio e nitrogênio através de um catalisador apropriado, assim despontando como possibilidade viável para substituir o hidrogênio no transporte e armazenamento.

Alguns estudos mostram que a amônia pode ser usada como combustível direto em usinas de energia e motores de navios, estes motores de amônia liberam um terço dos gases de efeito estufa comparados aos motores convencionais de combustíveis fósseis, indicando uma nova perspectiva no uso de amônia como fonte de energia[6, 7].

A amônia também apresenta grande importância nas indústrias farmacêutica, química e na agricultura[8]. De acordo com a *Food and Agriculture Organization*[9], a produção mundial de amônia em 2021 foi de 161 mil toneladas e a sua demanda está crescendo devido ao aumento populacional. A ONU projeta que a produção de

alimentos mundial terá de aumentar em 70% nos próximos anos para acompanhar o crescimento da população[10], assim há a necessidade de aumentar a produção de amônia para acompanhar sua demanda.

Apesar da enorme importância da amônia no cenário atual, o principal método para sua obtenção em larga escala continua sendo através de variações do processo Haber-Bosch[6], considerado energeticamente custoso por necessitar de altas temperatura e pressão. Para manter tais condições, são usados combustíveis fósseis que liberam gases poluentes na atmosfera, tornando o processo não sustentável. Estima-se que o processo Haber-Bosch contribua com aproximadamente 3% da emissão global de gases de efeito estufa anualmente[6]. Portanto, há a necessidade de desenvolver métodos renováveis e sustentáveis para a obtenção de amônia, livres de emissão de insumos nocivos ao meio ambiente.

1.2 A reação de redução de nitrogênio (NRR)

Dentre as alternativas recentemente estudadas, destaca-se a reação de redução de nitrogênio (NRR - *nitrogen reduction reaction*) por via eletroquímica. A possibilidade de obter amônia em condições de temperatura e pressão ambientes e, consequentemente, com menor custo energético tornam essa alternativa uma das mais promissoras para suceder o método atual de produção em grande escala[11]. Por ser um processo eletrocatalítico, é possível de ser realizado por meio do aporte de energia elétrica de fontes renováveis. O uso desta alternativa se torna bastante vantajoso no contexto brasileiro, devido a vasta rede hidroelétrica do país, no entanto as pesquisas nesta área realizadas no país ainda são escassas e necessitam de investigação científica principalmente no que diz respeito aos aspectos mecanísticos do processo.

A NRR envolve a transferência de 6 elétrons e o consumo de 6 prótons como representada na Equação 1.

$$N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_3 \quad E^0 = 0{,}148\ V \tag{1}$$

Apesar de ocorrer em um baixo potencial, a realização deste processo é dificultada pela forte ligação tripla entre os átomos de nitrogênio da molécula de N_2 (945 kJ mol^{-1}), dificultando sua operação em condições de temperatura e pressão ambientes na célula eletroquímica.

A eletrocatálise da NRR ocorre em sítios específicos na superfície do catalisador, cuja estrutura e natureza condicionam e aceleram o processo de transferência de elétrons. O mecanismo geral da NRR envolve a participação de diversos intermediários adsorvidos e pode ser estruturado em três rotas principais: via dissociativa, associativa distal e associativa alternada, como mostrado na Figura 1.

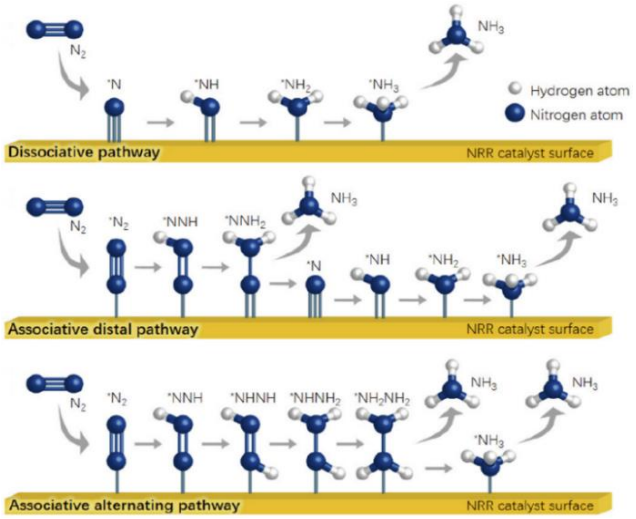


Figura 1 - Principais vias mecanísticas para a redução de nitrogênio a amônia sobre a superfície de um eletrocatalisador.

Fonte: Adaptado de Wan *et al.*[12]

A via dissociativa requer a quebra da ligação tripla da molécula de N_2 para adsorver um átomo de N_{ads} na superfície do catalisador. Em seguida, o N_{ads} é sucessivamente hidrogenado na superfície até a formação da molécula de $NH_{3,ads}$, a molécula por fim é dessorvida e liberada no meio aquoso[12].

A via associativa preserva a ligação da molécula de N_2 após sua adsorção na superfície, formando a espécie $N_{2,ads}$. Em seguida, pode ocorrer a hidrogenação de um átomo de nitrogênio até que a primeira molécula de amônia seja liberada e o segundo átomo de nitrogênio comece a ser hidrogenado para, finalmente, liberar uma segunda molécula de amônia, o que é denominado mecanismo associativo distal. Por outro lado, é possível que a hidrogenação dos átomos de nitrogênio da molécula de amônia adsorvida ocorra alternadamente, podendo assim duas moléculas de amônia serem liberadas simultaneamente, o que se denomina por mecanismo associativo alternado[12].

Dependendo da via mecanística e da superfície do eletrocatalisador sobre a qual a reação de redução de nitrogênio ocorrer, diferentes intermediários adsorvidos são formados. A via dissociativa pode produzir majoritariamente intermediários do tipo NH e NH_2, a via associativa distal produz NNH, NNH_2, NH e NH_2, enquanto a via associativa alternada produz NNH, NHNH, $NHNH_2$ e NH_2NH_2.

Métodos e técnicas espectroscópicos *in situ* e espectrométricos *online* devem ser empregados para se investigar os intermediários e produtos da NRR e assim melhorar a compreensão sobre os mecanismos da reação em diferentes superfícies[12, 13]. Por exemplo, a espectrometria de massas eletroquímica *online* (OEMS)[14] que consiste na detecção por espectrometria de massa (EM) dos produtos voláteis da reação e as espectroscopias Raman[15, 16] e FTIR[16] *in situ*, as quais permitem a identificação das espécies adsorvidas na superfície em função do potencial aplicado.

Alguns destes possíveis intermediários e produtos formados na reação podem atuar como venenos catalíticos, ou seja, intermediários ou produtos da reação que apresentam forte afinidade com os sítios ativos do eletrocatalisador, ligando-se fortemente e, consequentemente, bloqueando os sítios ativos e desativando a reação ao longo do tempo. É de interesse que os processos catalíticos sobre a superfície dos eletrocatalisadores tenham alta frequência de *turnover* (TOF) o que resulta em maior eficiência faradaica e seletividade para o produto desejado, neste caso a amônia[17].

A principal reação paralela que compete com a NRR sobre estes materiais é a reação de desprendimento de hidrogênio (HER – *hydrogen evolution reaction*). A produção de hidrogênio na superfície do eletrocatalisador impossibilita a adsorção de nitrogênio nos sítios ativos, impedindo que amônia seja formada[18, 19]. A HER está representada na Equação 2 em meio ácido e na Equação 3 em meio alcalino.

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} \quad E^0 = 0\ V \tag{2}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \quad E^0 = -0{,}828\ V \tag{3}$$

Observa-se que o potencial de equilíbrio para NRR e HER são similares em meio ácido, indicando que termodinamicamente ambas as reações ocorrem em janelas de potencial similares. Devido à competição, um dos maiores desafios na obtenção de eletrocatalisadores eficientes para a NRR está no processo de

preparação de superfícies que sejam seletivas para a redução de moléculas de N_2 ao invés de promover o desprendimento de hidrogênio.

É necessário compreender os aspectos fundamentais energéticos e mecanísticos da NRR, identificando seus intermediários e produtos, assim como avaliar as correlações entre a estrutura e a atividade catalítica para superar os obstáculos do desenvolvimento de sistemas eletroquímicos que obtenham amônia de forma eficiente e sustentável.

2 NANOMATERIAIS PARA ELETROCATÁLISE

2.1 Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

O grafeno é um material relativamente recente, sua forma isolada bidimensional foi desenvolvida em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov, mas rapidamente se destacou em diversas áreas pelas suas características e versatilidade[20]. O grafeno apresenta propriedades como impermeabilidade a gases, alta mobilidade eletrônica, condutividade térmica e capacidade de sustentar altas densidades de corrente (um milhão de vezes maior que a do cobre)[21, 22]. Além disso, o grafeno pode ser reestruturado e desenhado conforme a necessidade em sua utilização, como demonstra a Figura 2.

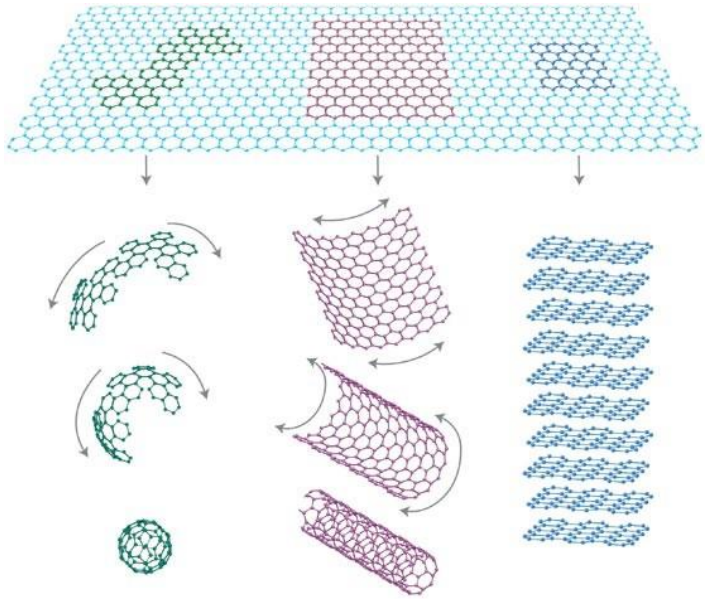


Figura 2 - Representação do grafeno e sua capacidade de ser estruturalmente desenhado.

Fonte: Geim e Novoselov[20].

A estrutura do grafeno consiste em uma monocamada de átomos de carbono sp^2 compactados em uma rede hexagonal bidimensional (2D). O grafeno possui apenas um átomo de espessura, considerado um material de estrutura bidimensional. O grafeno pode ser utilizado como uma base para diversos materiais grafíticos, sendo um deles o óxido de grafeno (GO)[20].

Inicialmente desenvolvido como grafite oxidado ou óxido grafítico[23], o óxido de grafeno é uma modificação do grafeno na qual grupos oxigenados são inseridos na superfície da folha bidimensional de carbono. A síntese do óxido de grafeno pode ser

realizada em alta pureza no laboratório de forma segura, simples e barata[21, 22]. A principal forma de sua obtenção é através do método de Hummers[23] e suas modificações que, ao longo do tempo, tornaram o processo mais seguro, eficiente, sustentável e com maior pureza final.

Dentre as diversas variações do método de Hummers para a obtenção de GO, destaca-se o método de Marcano *et al.*[24] modificado por Ranjan *et al*.[25], sendo está a rota escolhida para o desenvolvimento deste trabalho por ser mais segura e menos agressiva ao meio ambiente.

A síntese de GO geralmente consiste no uso de um precursor de carbono (como o grafite) misturado em um solvente protonado (ácido sulfúrico e/ou ácido fosfórico) e adicionado um forte agente oxidante ($KMnO_4$). Seguido de uma etapa de diluição onde a mistura é tratada com H_2O_2 para remover íons metálicos restantes, resultando em uma mistura de coloração amarela. O sólido é então separado por centrifugação e lavado com ácido clorídrico e água ultrapura até que o pH seja neutralizado. O método de Hummers pode ser alterado de diversas formas a fim de obter um GO com propriedades modificadas, como por exemplo onde a dimensão e o formato das partículas do precursor de grafite influenciam na estrutura final do GO obtido[26].

Por conta da presença de grupos oxigenados, o GO apresenta características diferentes do grafeno, como maior solubilidade e a capacidade de funcionalização de sua superfície. Além disso, o GO pode ser tratado através de diversos tipos de métodos de redução para a obtenção de óxido de grafeno reduzido (rGO)[26, 27].

O rGO é um estado intermediário entre o grafeno e o GO, considerado como uma redução parcial por apresentar menor quantidade e variedade de espécies oxigenadas em sua superfície do que o GO. O rGO pode ser obtido a partir de uma variedade de métodos, como por exemplo por tratamento de micro-ondas[28], controle térmico[29], eletrodeposição[30] e redução química[27]. Os diferentes processos de redução de GO podem alterar o rGO obtido, modificando suas características e o grau de redução.

Dentre os métodos de redução, destaca-se a redução química por ser de baixo custo e fácil síntese em laboratório. Atualmente há diversos estudos sobre a redução de GO utilizando hidrazina[31] e borohidreto de sódio[32] como agentes redutores, porém são métodos agressivos ao meio ambiente pelo uso de reagentes tóxicos durante o

processo. Assim, novos métodos de redução de GO ambientalmente seguros e baratos estão sendo estudados.

A redução de GO utilizando agentes redutores menos agressivos ao meio ambiente é chamada de redução verde *(green reduction)*. Alguns estudos apresentam que é possível obter rGO com agentes redutores verdes como ácido ascórbico[33], açúcar redutor[34], carbonato de sódio[35], aminoácidos[36], extrato de uva[37] e cascas de limão[38].

Dentre os diversos métodos de redução verde de GO, foi escolhido o etileno glicol como agente redutor devido à sua baixa toxicidade e reatividade, também pelo seu baixo custo e facilidade de uso, tornando o processo barato, simples e sustentável. O método de redução com etileno glicol também se mostra promissor pela possibilidade de variar sistematicamente os parâmetros de síntese para obter um rGO com propriedades seletivamente controladas.

O uso de GO e rGO para aplicações em eletrocatálise é relativamente recente[39-42]. Por apresentar alta área superficial e condutividade semelhantes a de outros suportes de carbono, como o carbono Vulcan, os materiais de grafeno podem ser utilizados como superfície de suporte de sítios catalíticos com dimensões atômico-moleculares, como grupos funcionais e dopagem, e até fases com dimensões maiores, como nanopartículas metálicas, nanofios, entre outros.

Devido a sua flexibilidade em serem modificados, GO e o rGO podem sofrer modificações químicas e estruturais que alteram suas propriedades eletrônicas, resultando em diferentes tipos de interação metal-suporte entre os materiais de grafeno e a fase metálica. Estas interações podem aprimorar a estabilidade do catalisador, melhorar a atividade catalítica para a reação de interesse e promover seletividade para produtos de reação desejados, evitando a formação de venenos catalíticos os quais são os principais responsáveis pela desativação da superfície catalítica[43].

Como mostrado na Figura 3, o óxido de grafeno possui uma variedade de grupos funcionais em sua superfície, como hidroxilas, carboxilas, carbonilas e epóxis.

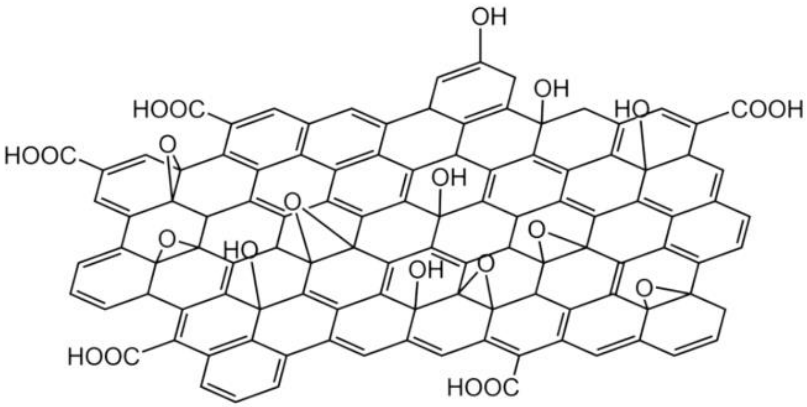


Figura 3 - Representação da estrutura química do óxido de grafeno e dos grupos oxigenados em sua superfície.

Fonte: Adaptado de Paudics *et al.*[44]

Os grupamentos epóxi e hidroxila se encontram ligados a carbonos no interior da folha de grafeno, enquanto os grupos tipo carboxila e carbonila estão ligados à carbonos na região da borda da folha de grafeno.

Por conta dos grupos oxigenados em sua superfície, o GO pode interagir com uma variedade de materiais orgânicos e inorgânicos, garantindo uma considerável variedade no seu uso como suporte para eletrocatalisadores[45].

As composições qualitativa e quantitativa dos grupos oxigenados presentes na superfície do GO e rGO podem ser controladas, por exemplo, alterando-se o tempo e a temperatura de refluxo no processo de redução de GO para rGO. Alguns trabalhos reportando a variação da quantidade de grupos oxigenados nesse tipo de material podem ser encontrados na literatura, no entanto, este tipo de estudo ainda é escasso.

Morimoto *et al.*[31] realizaram um estudo sobre o controle do conteúdo de oxigênio na superfície do GO e rGO por meio da alteração da quantidade de $KMnO_4$ e hidrazina utilizada no processo de síntese dos materiais. Os autores avaliaram o conteúdo de espécies oxigenadas por análise elementar, XPS e difração de raios X demonstrando que o aumento de hidrazina na redução de GO resulta em um rGO com menor quantidade de oxigênio em sua superfície.

Liu e Speranza[46] estudaram a variação das espécies oxigenadas no rGO com ácido iodídrico em diferentes concentrações. Os autores demonstraram que o controle do conteúdo oxigenado pode conferir diferentes propriedades para o filme de rGO obtido.

Por outro lado, até o momento, não foram encontrados trabalhos na literatura que correlacionem essas propriedades e a atividade eletrocatalítica de reações de interesse com relevância ambiental. Frente a este cenário, considera-se a necessidade de investigar os efeitos da variação da quantidade de oxigênio na superfície do GO e rGO na promoção de interações metal-suporte, para aprimorar a atividade catalítica frente a uma reação de grande interesse atual: a redução de nitrogênio a amônia.

2.2 Eletrocatalisadores para NRR

Atualmente, diversos materiais estão sendo estudados como fases ativas para a eletrocatálise da redução de nitrogênio. Eletrocatalisadores à base de metais nobres como Au[47], Ru[48], Pt[49], Ag[50] e Rh[51] mostraram desempenho promissor para a NRR, porém, por serem escassos e custosos, seu uso torna-se restrito e pouco sustentável. Metais não nobres como Fe[52], Ti[53] e Mo[54] também apresentaram atividade catalítica para a NRR, tendo como vantagem a maior abundância que os metais nobres.

A Tabela 1 compara alguns eletrocatalisadores estudados para a NRR. Eletrocatalisadores à base de molibdênio e suportados em estruturas de carbono foram escolhidos para comparação.

Tabela 1 - Comparativo entre eletrocatalisadores nanoestruturados e de estruturas single-atom para a produção de amônia via NRR.

Material	Morfologia	Potencial de início da redução (vs. RHE)	Taxa de formação de NH_3	Eficiência faradaica	Eletrólito (mol L^{-1})
Catalisadores baseados em nanoestruturas					
Mo[54]	Nanofilme	-0,29 V	3,09 × 10^{-11} mol cm^{-2} s^{-1}	0,72%	H_2SO_4 0,01
Mo/C[55]	Nanopartículas de 1,5 nm	-0,29 V	27,6 μg h^{-1} mg^{-1}	2,2%	H_2SO_4 0,01
Mo_2C/C[56]	Nanopontos	-0,3 V	11,3 μg h^{-1} mg^{-1}	7,8%	$LiSO_4$ 0,5
MoSAs-Mo_2C/NCNTs[57]	Nanotubo de carbono	-0,25 V	16,1 μg h^{-1} cm^{-2}	7.1%	H_2SO_4 0,005
Pd/C[58]	Nanopartículas	0,1 V	4.5 μg h^{-1} mg^{-1}	8,2%	PBS 0,1
Au/CeO_x-RGO[59]	Nanopartículas	-0,2 V	8,3 μg h^{-1} mg^{-1}	10,1%	HCl 0,1
$Pd_{0.2}Cu_{0.8}$/RGO[60]	Nanopartículas	-0,2 V	2,8 μg h^{-1} mg^{-1}	<1%	KOH 0,1
Catalisadores baseados em estruturas do tipo *single-atom*					
Ru/N-C[61]	Ru em C dopado com N	-0,2 V	120,9 μg h^{-1} mg^{-1}	29,6%	H_2SO_4 0,05
Ru@ZrO_2/NC[62]	Ru incorporados em ZrO_2 em C dopado com N	-0,11 V	1 mg h^{-1} mg^{-1}	21%	HCl 0,1
DrGO[63]	rGO com defeitos controlados	-0,12 V	7,3 μg h^{-1} cm^{-2}	22%	HCl 0,1
BG[64]	Grafeno dopado com B	-0,5 V	9,8 μg h^{-1} mg^{-1}	10,8%	H_2SO_4 0,05
Fe-N-C[65]	Fe em C dopado com N	0 V	7,48 μg h^{-1} mg^{-1}	56,55%	KOH 0,1
N-doped C[66]	*Metal organic framework* (MOF)	-0,3 V	57,8 μg h^{-1} cm^{-2}	10,2%	KOH 0,1
Ag/NC[67]	Ag em C dopado com N	-0,65 V	270,9 μg h^{-1} mg^{-1}	21,9%	HCl 0,1

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Materiais à base de molibdênio e ancorados em suportes de carbono vêm ganhando destaque por mostrarem promissora taxa de formação de amônia. A utilização de molibdênio como fase catalítica é promissora devido a sua capacidade de ser incorporado em superfícies de carbono, como o GO e rGO, para aprimorar as propriedades catalíticas por meio de efeitos de interação eletrônica do tipo metal-suporte[56, 68]. Também, molibdênio é um metal abundante e com preço de mercado menor quando comparado aos metais nobres, tornando uma alternativa mais sustentável e acessível para o desenho de eletrocatalisadores.

Com relação à morfologia dos eletrocatalisadores de molibdênio para a NRR, destacam-se os materiais nanoestruturados, especialmente na forma de

nanopartículas e nanopontos. Wu *et al.*[55] estudaram a NRR em nanopartículas de Mo de diferentes tamanhos (de 1,5 a 9,6 nm) suportadas em carbono e verificaram que a atividade catalítica é fortemente influenciada pelo tamanho da nanoestrutura metálica. As nanopartículas de 1,5 nm apresentaram a maior eficiência faradaica (2,2%), atividade catalítica (27,6 μg h^{-1} mg^{-1}) e estabilidade comparadas com as de maior tamanho. Nanopartículas de Mo também podem ser suportadas em óxido de grafeno e suas modificações, a fim de aprimorar seu desempenho para a NRR.

Cheng *et al.*[56] estudaram a NRR sobre nanopontos de Mo_2C sintetizados através do método *molten salt.* Estas nanoestruturas de Mo encontram-se embutidas e confinadas eletrostaticamente em nanofolhas de carbono ultrafinas. Tal configuração permitiu uma grande superfície ativa para a adsorção de nitrogênio e a estrutura da fase se mostrou resistente contra a inativação dos sítios catalíticos causados pela HER. Os nanopontos apresentaram também considerável eficiência faradaica (7,8%) e atividade catalítica (11,3 μg h^{-1} mg^{-1}).

Diante o exposto, propõe-se estudos comparativos frente a NRR sobre fases catalíticas de nanopontos de Mo suportados em GO e em rGO com variação no grau de redução, visando o desenvolvimento de materiais altamente eficientes para a eletrossíntese de amônia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese de óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do método de Marcano *et al.*[24] modificado por Ranjan *et al.*[25] utilizando grafite em pó e $KMnO_4$ como precursores. Inicialmente, grafite e $KMnO_4$ foram misturados em uma solução de H_2SO_4 e H_3PO_4, em seguida a mistura foi colocada em um evaporador rotatório sob agitação constante a temperatura de 65 ºC por 24 horas. Após este tempo, foram adicionados H_2O_2 e água ultrapura, a mistura então foi centrifugada e lavada com água ultrapura, ácido clorídrico e etanol. Por fim, o material foi liofilizado. A Figura 4 mostra as alterações visuais durante as etapas da síntese de GO.

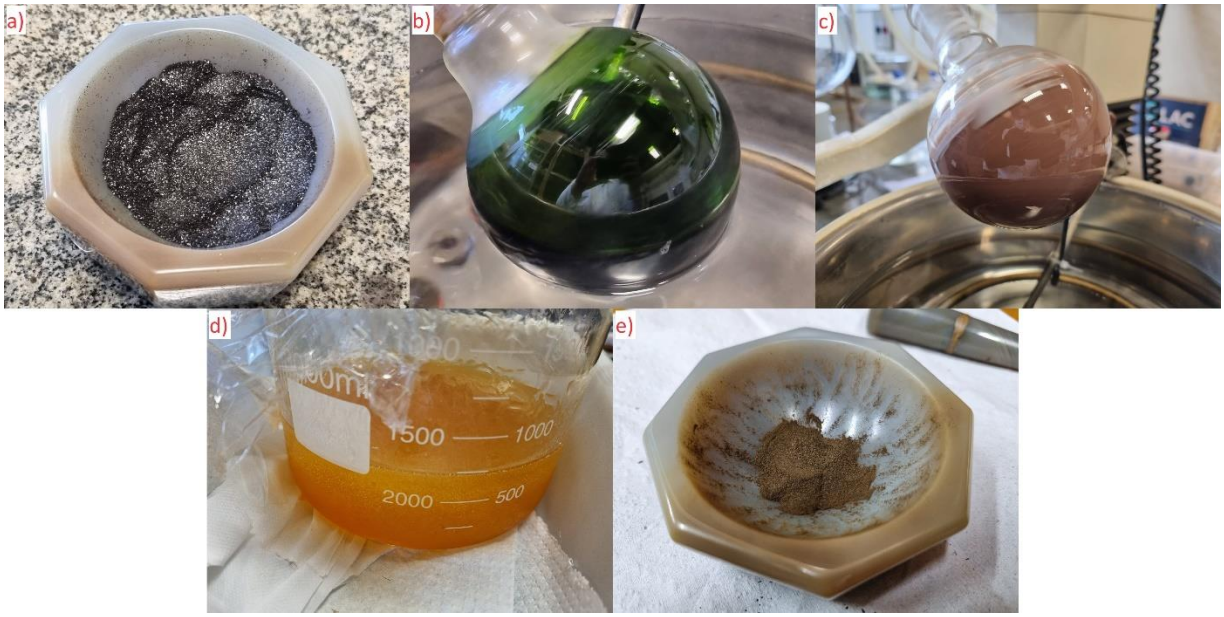


Figura 4 - Alterações visuais durante a síntese de óxido de grafeno. Figura 4 (a) precursor de grafite e $KMnO_4$ macerado, (b) mistura de grafite, KMnO4 e solução ácida durante agitação, (c) mistura após 24 horas de síntese em 65 ºC, (d) mistura após a adição de H_2O_2 e (e) GO macerado e seco.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

3.2 Redução de GO para rGO

O óxido de grafeno reduzido foi preparado utilizando o óxido de grafeno previamente sintetizado. Foram misturados etileno glicol, água ultrapura e GO sob agitação constante, em seguida foi adicionado uma solução de NaOH em etileno glicol de concentração de 1 mol L^{-1}. Sob fluxo de gás argônio, a mistura foi agitada e aquecida até um patamar de temperatura desejado, que variou entre os experimentos, e de duração também variada. A temperatura e o tempo de síntese foram variados

para obter materiais com diferentes conteúdos de oxigênio. Terminado o tempo de redução, o aquecimento foi desligado e, ainda sob agitação, resfriado até temperatura ambiente. Após centrifugado, o material foi lavado com água ultrapura, etanol e acetona. Finalmente, o material foi liofilizado. A Figura 5 apresenta algumas etapas do processo de redução de GO.

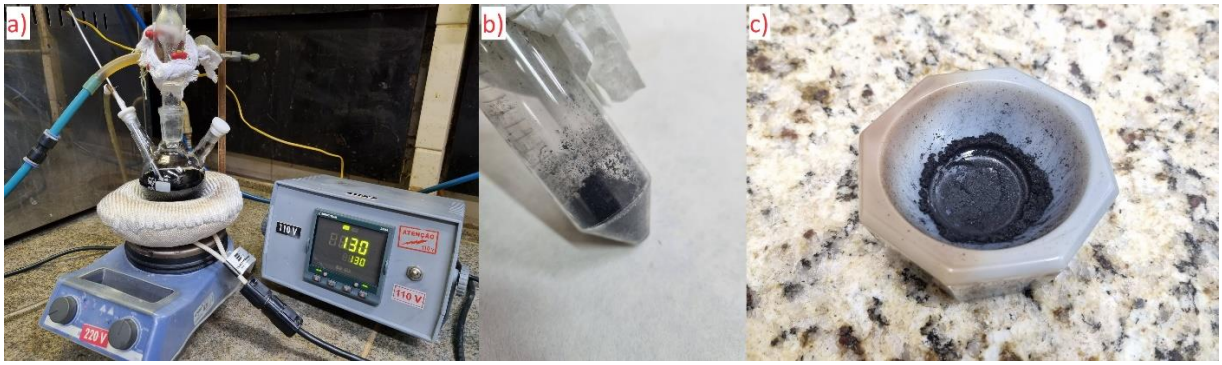


Figura 5 - Redução de óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido. Figura 5 (a) sistema para aquecimento e controle do tempo de redução, (b) rGO após liofilização e (c) rGO após maceração.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Para os estudos do controle de grupos oxigenados de rGO, foram preparados ao todo quatro materiais reduzidos com diferentes parâmetros de redução. O procedimento foi padronizado para todos os materiais reduzidos, onde foram mantidos sob temperatura constante por um tempo de redução. Os materiais e seus respectivos parâmetros de redução estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Materiais de óxido de grafeno reduzido e suas respectivas condições de redução.

Material	Tempo de redução	Temperatura
rGO 8h 130C	8 h	130 ºC
rGO 4h 130C	4 h	130 ºC
rGO 0.5h 130C	0,5 h	130 ºC
rGO 0.5h 80C	0,5 h	80 ºC

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

3.3 Síntese dos nanopontos de Mo

Os nanopontos de Mo_2C foram sintetizados utilizando como base o trabalho de Cheng *et al.*[56] Inicialmente, molibdato de amônio tetrahidratado e sacarose foram

dissolvidos em mistura de etanol e água (4:1), então aquecidos até 70 ºC sob agitação. Em seguida, NaCl foi adicionado para saturar a mistura e o conteúdo foi então transferido para uma barca. A mistura foi levada ao forno onde foi mantida a 800 ºC por duas horas sob atmosfera de N_2, após resfriamento o material foi lavado com água ultrapura e seco por liofilização. A Figura 6 apresenta as etapas na síntese dos nanopontos de Mo pelo método de *molten salt*.



Figura 6 - Síntese dos nanopontos de Mo pelo método de molten salt. Figura 6 (a) mistura inicial com os precursores sob agitação a 70 ºC, (b) mistura após adição de NaCl, (c) durante aquecimento de 800 ºC, (d) após retirar do forno e (e) material antes de ser lavado.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

3.4 Suporte dos nanopontos de Mo nos materiais de grafeno

A fase metálica de Mo_2C foi suportada nos materiais de grafeno em solução de álcool isopropílico em um microtubo. Foram adicionados 3 mg de suporte de grafeno na solução de isopropanol e mantido por 5 minutos em um banho ultrassônico para dispersão, em seguida foram adicionados 3 mg de Mo_2C e mantidos por mais 5 minutos em banho ultrassônico.

4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS

4.1 Caracterizações estruturais

Os difratogramas de Raios X foram obtidos em um equipamento Rigaku Smartlab SE, ângulo de 2º até 90º, *scan step* de 0,02º e *scan speed* de 5º por minuto. A radiação incidente foi de Cu-Kα 1,54186 Å.

As avaliações termogravimétricas foram realizadas por um PerkinElmer TGA 4000, as curvas foram feitas de 50 ºC até 700 ºC a 10 ºC por minuto.

As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q20 TA Instruments utilizando um cadinho de alumínio hermético sob atmosfera de N_2, a rampa de aquecimento foi de 25 ºC até 600 ºC a uma taxa de 5 ºC por minuto.

Os espectros de FTIR foram obtidos por um equipamento Perkin Elmer Dual Frontier, utilizando o modo de reflectância total atenuada (ATR) com um prisma de seleneto de zinco de 4000 até 500 cm^{-1} com 128 aquisições.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um equipamento Micro Raman Horiba Jobin Yvon modelo Lab RAM HR equipado com laser de 633 nm. Espectros de 100 até 3000 cm^{-1} a 40 aquisições por segundo.

Os espectros de RMN ^{13}C das amostras sólidas foram obtidos por um equipamento Bruker modelo Avance III HD 400WB com sonda de 4 mm sob frequência de rotação de 12 KHz e temperatura de análise de 298K.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em alto vácuo utilizando um Microscópio eletrônico de alta resolução e ambiental (MEV-FEG) da marca JEOL modelo JSM-IT500HR, com aceleração de 15 kV e lentes de distância de 9,6 mm.

4.2 Caracterizações eletroquímicas

As voltametrias cíclicas e cronoamperometrias foram realizadas em um potenciostato analógico PINE modelo AFRDE5 Bi-Potentiostat acoplado a um sistema de eletrodo de disco rotatório (RDE - *Rotating Disk Electrode*) PINE. Todas as medidas foram feitas em uma célula de três eletrodos em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} desoxigenada com gás argônio, sendo o contra eletrodo um fio de platina e o eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo PINE de carbono vítreo polido com diâmetro de 0,5 cm e área de 0,196 cm^2. As voltametrias cíclicas apresentadas são o terceiro ciclo após o início da medida.

As suspensões foram preparadas com 6 mg de eletrocatalisador em 500 µL de álcool isopropílico e 15 µL de Nafion 5% em massa da marca Sigma-Aldrich. Estas suspensões foram depositadas na forma de camada ultrafina com 10 µL de volume sobre o eletrodo de trabalho de carbono vítreo polido. A camada ultrafina foi seca a temperatura ambiente e hidratada, em seguida o eletrodo foi então conectado ao potenciostato.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos materiais de grafeno (GO e rGO)

5.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X do GO e rGO em diferentes condições de redução.

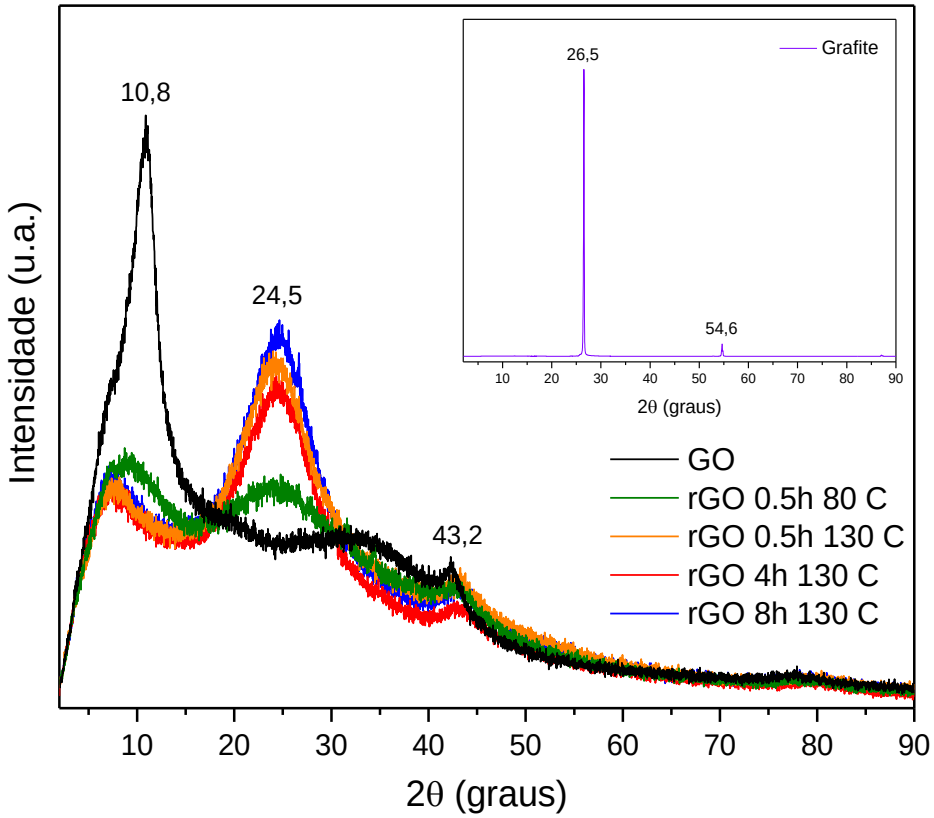


Figura 7 - Difratogramas de raios X do GO e rGO com variação nas condições de redução. Inserido: difratogramas do precursor de carbono grafite.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

O difratograma do precursor de carbono grafite apresentou dois picos acentuados em 2θ = 26,5º e 2θ = 54,6º que correspondem, respectivamente, aos planos [002] e [004]. Após a esfoliação oxidativa, estes dois picos foram deslocados para ângulos menores, apresentando assim os picos característicos do difratograma do GO em 2θ = 10,8º e 2θ = 43,2º. O desaparecimento do pico 2θ = 26,5º do precursor de grafite e o surgimento do sinal em 2θ = 10,8º no GO indica o aumento da distância interplanar das folhas de grafeno devido a inserção de grupos oxigenados. Logo, as folhas de GO se encontram menos empilhadas através das ligações $\pi - \pi$ do que o precursor de grafite. Também, o difratograma do GO não apresentar picos em

2θ = 26,5º e em 2θ = 54,6º indica que não há contaminação significativa de grafite após o processo de oxidação[69-71].

Observa-se no difratograma do GO que o seu pico de difração principal em 2θ = 10,8º apresenta largura a meia altura de 8,27482º, enquanto o pico em 2θ = 26,5º do precursor de grafite um valor de largura a meia altura de 0,17397º. Assim, é possível calcular o tamanho de cristalito para ambos aplicando a equação de Scherrer representada na Equação 4.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Onde d é uma medida da dimensão da partícula, λ é o comprimento de onda do raio X, β é a largura do pico, θ é o ângulo do feixe incidente, e k é uma constante geralmente utilizada como 1. Assim, o tamanho do cristalito do grafite é em torno de 46,9 nm enquanto o do GO 1,0 nm. O processo de oxidação resulta em um GO com tamanho de cristalito menor do que o precursor de grafite.

Os materiais de rGO apresentaram difratogramas similares entre si com a presença de picos característicos em 2θ = 24,5º e 2θ = 43,2º[71-73]. Após o processo de redução, o pico similar ao do GO em 2θ = 10,8º diminui em intensidade e há o surgimento do pico em 2θ = 24,5º, confirmando que a redução por etilenoglicol modifica a estrutura do rGO. Por conta da remoção dos grupos oxigenados na superfície durante o processo de redução, há uma diminuição na distância interplanar do rGO comparado ao GO, resultando em um maior empilhamento das folhas de grafeno na estrutura do rGO[71].

Utilizando a lei de difração de Bragg representada na Equação 5, é possível calcular o espaçamento (d) entre as folhas de grafeno para o GO e o rGO.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio X, d a distância vertical entre dois átomos e θ é o ângulo do feixe incidente. A Tabela 3 apresenta o pico principal em 2θ para cada material e a distância (d) entre suas folhas de grafeno. A Figura 8 provém uma comparação entre o espaçamento (d) das folhas de rGO conforme o aumento dos parâmetros de redução.

Tabela 3 - Sinais de difratometria de raios X para cada material de grafeno e seus respectivos espaçamentos (d) calculados pela lei de Bragg.

Material	2θ	Espaçamento (d)
GO	10,72º	8,253 Å
rGO 0.5h 80C	24,01º	3,706 Å
rGO 0.5h 130C	24,16º	3,684 Å
rGO 4h 130C	24,30º	3,663 Å
rGO 8h 130C	24,50º	3,633 Å

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

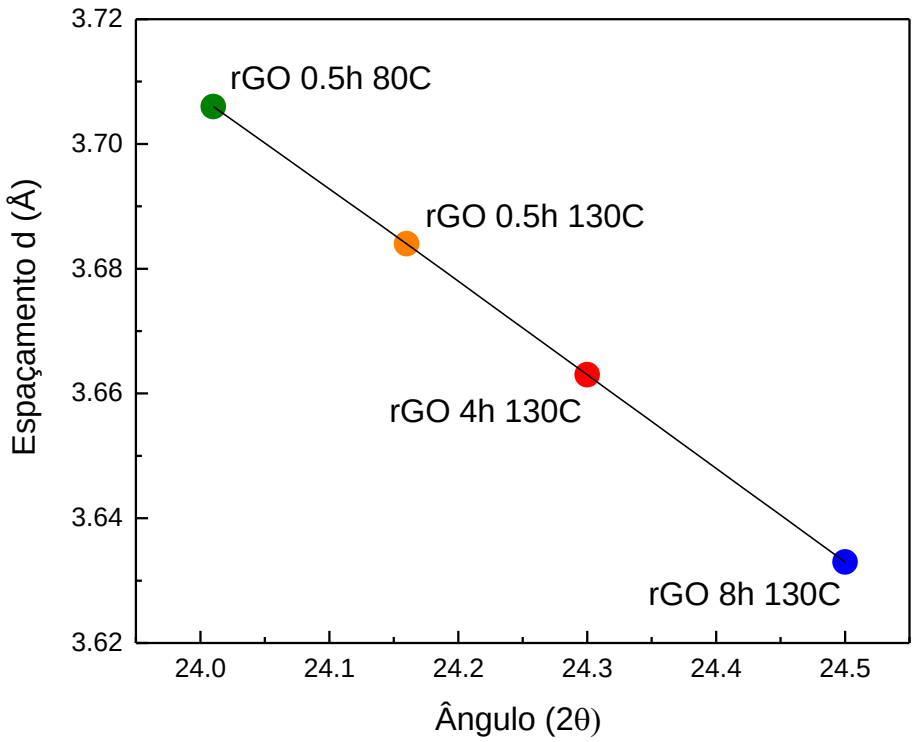


Figura 8 - Gráfico do espaçamento (d) entre as folhas de rGO em função do ângulo do seu pico de difração principal.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Após a esfoliação oxidativa, as folhas do GO possuem espaçamento de 8,253 Å entre si. Conforme o aumento dos parâmetros de redução, há um deslocamento do pico principal nos difratogramas dos materiais reduzidos para ângulos maiores. O rGO 0.5h 80C possui o maior espaçamento (3,706 Å), enquanto o rGO 8h 130C apresenta a menor distância (3,633 Å) entre as folhas.

É possível observar pela Figura 8 que há uma linearidade no aumento dos parâmetros de redução e a diminuição do espaçamento (d) entre as folhas de rGO, indicando que é possível estabelecer um controle desta distância entre as folhas de grafeno nos materiais reduzidos de acordo com o grau de redução.

5.1.2 Análise térmica (TG e DSC)

O comportamento térmico dos materiais de grafeno foi avaliado por termogravimetria. A Figura 9 mostra a esquerda a curva termogravimétrica (TG) e à direita sua correspondente derivada (DTG) para o GO e o rGO em ar sintético.

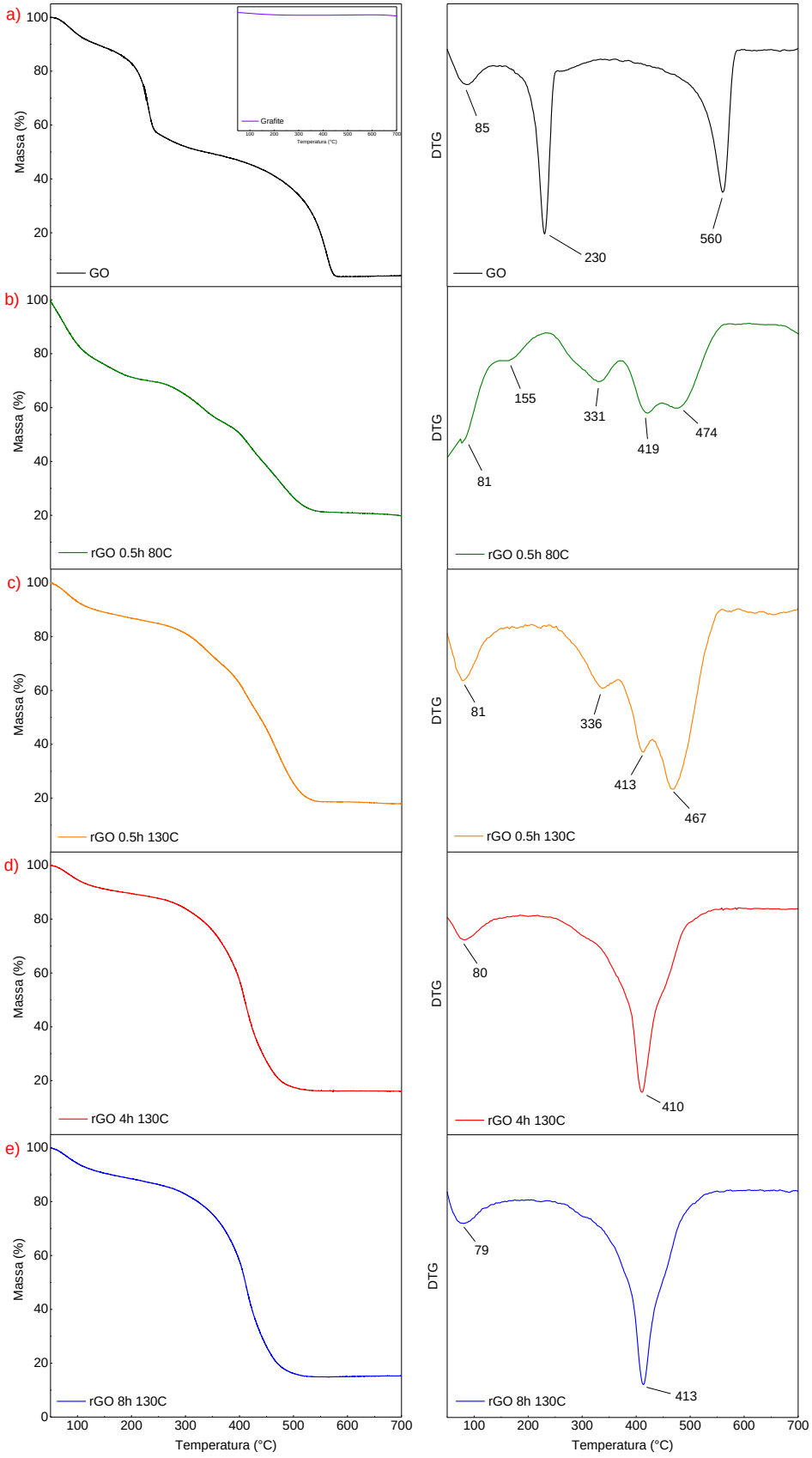


Figura 9 - Termogravimetrias em atmosfera de ar sintético de 50 ºC até 700 ºC e suas respectivas DTGs para os materiais: (a) GO, (b) rGO 0.5h 80C, (c) rGO 0.5h 130C, (d) rGO 4h 130C e (e) rGO 8h 130C. Inserido: TG do precursor de grafite nas mesmas condições.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

A curva de TG do percursor de carbono grafite apresenta pouca perda de massa até 700 °C, isso se deve pela sua estrutura empilhada de folhas de carbono que garantem maior estabilidade pelas forças de van der Waals e, assim, necessitando de maior energia para sua decomposição térmica quando comparado aos materiais de grafeno. A estrutura do GO e rGO não possui a mesma estabilidade térmica devido a presença de grupos oxigenados em sua superfície e sua natureza de folhas mais desempilhadas, como mostrado pelos difratogramas anteriores.

Em concordância com a literatura, a curva de TG do GO apresentou três eventos térmicos como observado na Figura 9 (a)[24, 74, 75]. A primeira região até 100 ºC está associada à evaporação de água adsorvida na superfície. A segunda região, de 100 a 360 ºC, está relacionada à degradação dos grupos oxigenados presentes na superfície do GO (hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxis), sendo o evento de maior perda de massa pela quantidade destes grupos na superfície. Por fim, na terceira região, acima de 400 ºC, ocorre a combustão do carbono presente na estrutura do grafeno, finalizando a queima material e restando pouca porcentagem de massa (em torno de 4%). Estas regiões e seus correspondentes eventos térmicos podem ser visualizados na curva de DTG do GO[24, 74, 75].

O comportamento térmico dos materiais reduzidos apresentados nas Figuras 9 (b), (c), (d) e (e) diferem do GO, com o desaparecimento dos eventos presentes no óxido de grafeno e o surgimento de novos, indicando que o processo de redução alterou a quantidade e a organização destes grupos oxigenados presentes na superfície[46, 76].

Há também uma variação dos eventos térmicos entre os materiais reduzidos. As curvas de TG dos materiais de maior tempo de redução, rGO 4h 130C e rGO 8h 130C, apresentaram dois principais eventos térmicos. A evaporação de água na superfície em torno de 100 ºC, seguido pela combustão de espécies oxigenadas e, simultaneamente, uma parte da estrutura de grafeno em torno de 410 ºC[24, 74-76]. A massa final restante (16% do rGO 4h 130C e 15% do rGO 8h 130C) indica que nem toda a estrutura de carbono do material foi queimada durante a TG.

Além dos dois eventos térmicos citados anteriormente, as curvas do rGO 0.5h 80C e do rGO 0.5h 130C apresentaram outros eventos em 155, 336 e 467 ºC atribuídos à combustão dos grupamentos hidroxila e epóxi presentes na superfície. Os materiais de maior tempo de redução não possuem estes eventos térmicos definidos por não possuírem estes grupamentos em grande quantidade em suas

superfícies. Esta discussão será aprofundada na próxima seção com os estudos espectroscópicos dos materiais.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) aliado com a TG permite maior compreensão do comportamento térmico do GO e rGO. A Figura 10 representa as curvas de DSC em atmosfera de N_2 para o GO e rGO com diferentes condições de redução.

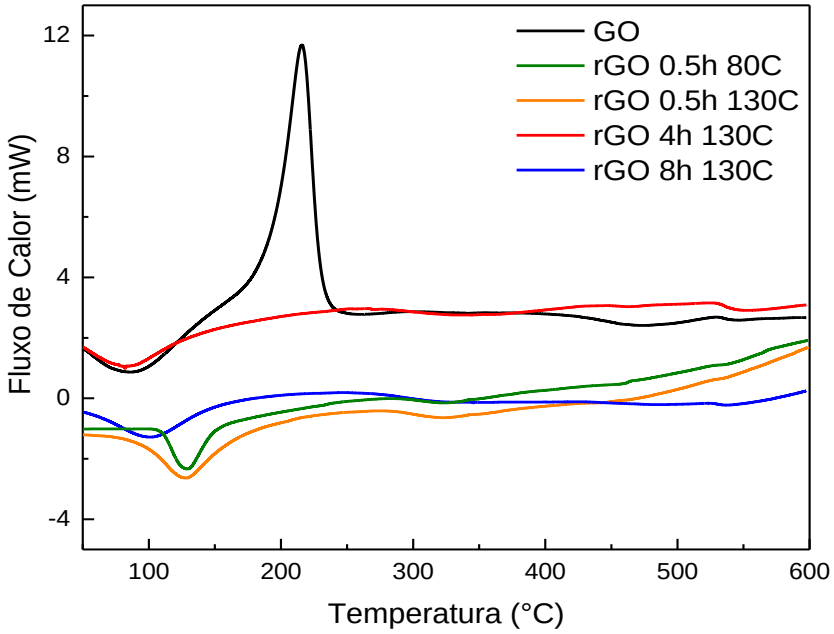


Figura 10 - Curvas de DSC de GO e rGO em atmosfera de N2, taxa de aquecimento a 5 ºC por minuto.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

As curvas de todos os materiais apresentam um pico endotérmico em torno de 100 ºC associado à evaporação da água adsorvida na superfície, assim como apresentado nas TGs anteriores pelo evento térmico em torno de 100 ºC para cada material em atmosfera oxidante.

Apenas a curva do GO possui um pico exotérmico em torno de 215 ºC correspondente à perda dos grupos oxigenados. Em atmosfera inerte, a combustão dos carbonos presentes na estrutura de grafeno não ocorre em um evento definido como na atmosfera de ar sintético.

Os materiais reduzidos mostraram maior estabilidade térmica em atmosfera inerte. Nas curvas dos materiais de rGO em atmosfera de N_2 os eventos térmicos se tornam menos definidos como nas curvas de aquecimento em ar sintético.

5.1.3 Espectroscopia FTIR, Raman e RMN

Uma avaliação por espectroscopia FTIR em modo de reflectância total atenuada (ATR - *attenuated total reflectance*) dos suportes de grafeno está apresentada na Figura 11.

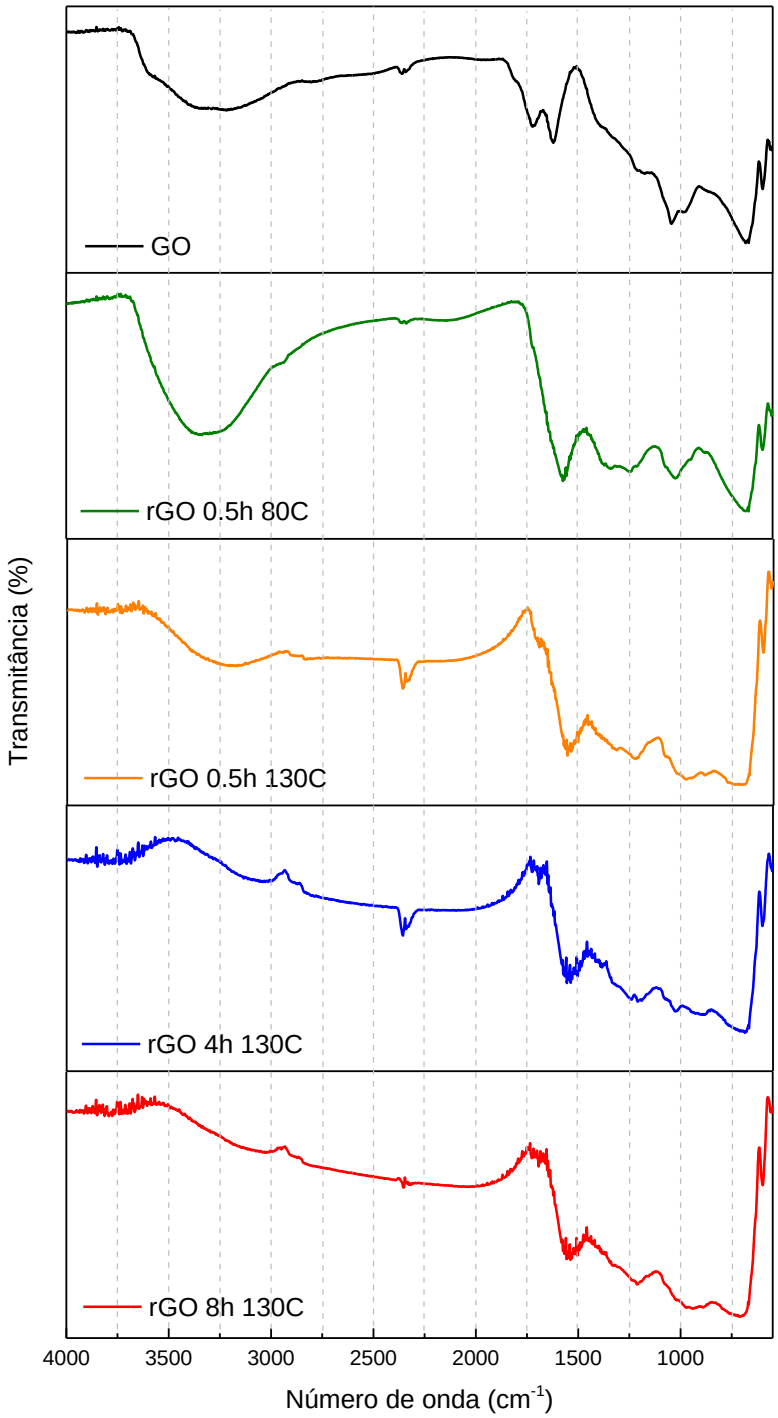


Figura 11 - Espectros de FTIR em modo ATR (de 4000 até 550 cm^{-1}) de GO e rGO com variação nas condições de redução.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

As bandas presentes nos espectros da Figura 11 e seus respectivos grupos funcionais organizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Bandas de FTIR dos materiais de grafeno e suas respectivas vibrações.

Banda (cm^{-1})	Grupo Funcional
3400-3200	ν O-H[77-79]
1700	ν C=O[77-80]
1600	ν C=C[77, 79, 80]
1550	ν C=C[79, 80]
1300	ν C-O[77, 79]
1200	ν C-O[79, 80]
1050	ν C-O[77-80]
970 e 680	δ C-H[78, 79]

Fonte: Sudesh *et al.* [77], Wang *et al.* [78], Surekha *et al.* [79] e He *et al.* [80].

No espectro do GO, a larga banda de 3400 até 3200 cm^{-1} associada às vibrações do estiramento O-H confirma a presença de hidroxilas e água na superfície do material. Também estão presentes as bandas em torno de 1700 e 1600 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações C=O e C=C respectivamente. Há também sinais em torno de 1200 e 1050 cm^{-1} que correspondem ao estiramento C-O para epóxi (C-O-C) e carboxila (COOH) respectivamente, por fim as bandas em 970 e 680 cm^{-1} são atribuídas a angulação C-H[79, 81, 82].

Os espectros de rGO compartilham alguns sinais com o espectro do GO em torno de 1200 (ν C-O), 970 (δ C-H) e 680 (δ C-H) cm^{-1}. Nota-se no espectro do material com menor condição de redução, rGO 0.5h 80C, a presença de uma banda larga acentuada entre 3400 e 3200 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, além de bandas em 1300 e 1050 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-O. Estes espectros indicam que a alteração nos parâmetros de redução possibilita o controle dos grupos oxigenados na superfície dos materiais obtidos, sendo que em menores parâmetros de redução é possível obter um rGO com uma considerável variedade de espécies oxigenadas em sua superfície.

Nos espectros dos rGOs com maiores parâmetros de redução, os sinais que representam os grupamentos O-H e C=O perdem intensidade, confirmando que estes grupamentos estão sendo removidos no processo de redução.

Nos espectros dos materiais reduzidos há também o surgimento de uma banda em torno de 1550 cm^{-1} correspondente à ligação C=C dos carbonos que constituem a estrutura do grafeno. É possível que esta banda esteja presente apenas nos materiais reduzidos devido à diminuição da distância interplanar resultante do processo de redução, havendo maior quantidade de carbonos sp^2 pelo empilhamento das folhas de grafeno[79].

Uma avaliação térmica detalhada dos materiais foi conduzida através de termogravimetria até a temperatura de um dos eventos térmicos da sua DTG e, em seguida, realizado um FTIR/ATR do resíduo. A princípio, esta técnica poderia elucidar quais grupos funcionais do GO e rGO podem ser removidos em cada um dos eventos térmicos, possibilitando um controle qualitativo das espécies oxigenadas presentes na superfície do rGO.

A análise térmica para o GO e rGO em seus respectivos eventos térmicos está representada na Figura 12.

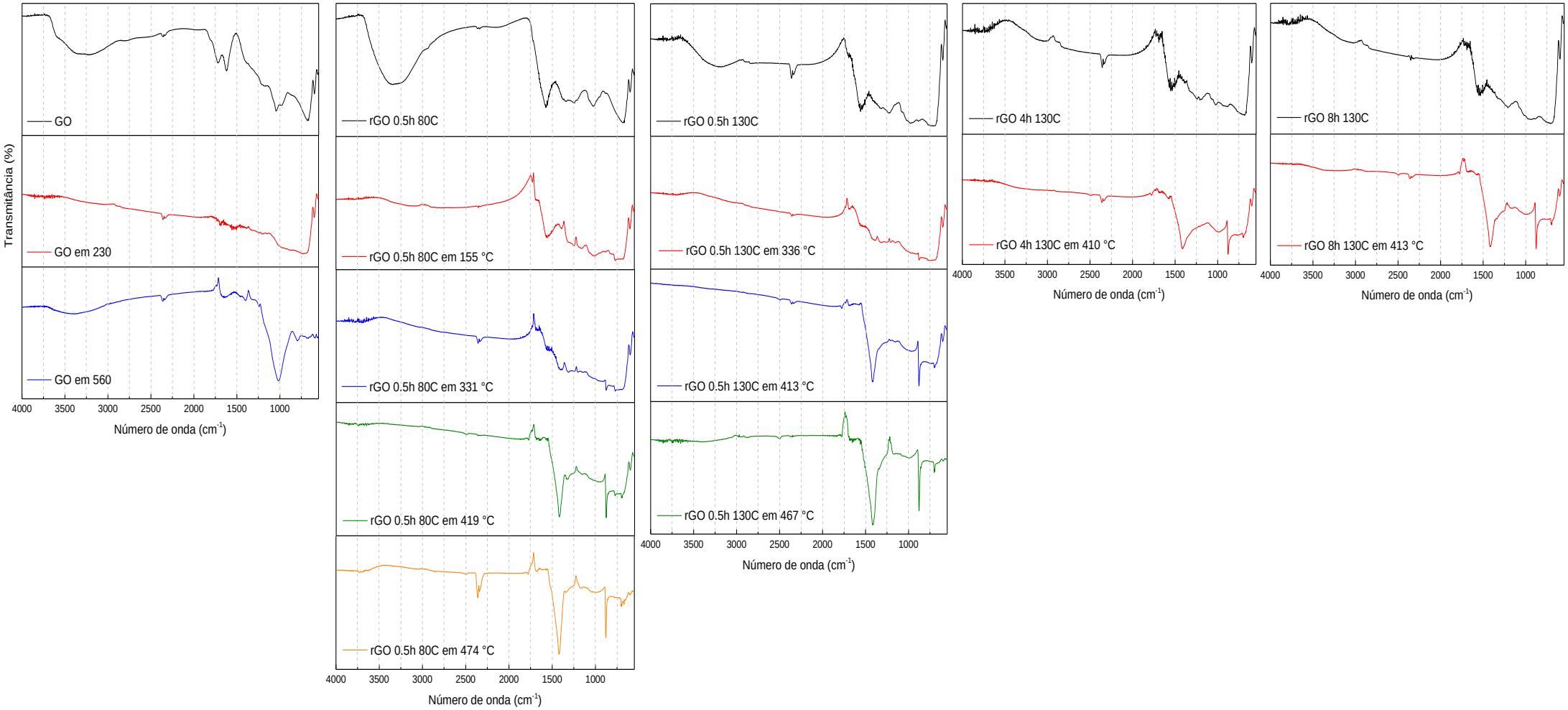


Figura 12 - Espectros de FTIR em modo ATR de GO e rGO em temperatura ambiente e seus respectivos eventos térmicos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Observa-se no espectro do GO que o primeiro evento de perda de massa em 230 ºC resulta na queima dos grupos oxigenados presentes em sua superfície, confirmado pelo desaparecimento dos sinais referentes às ligações O-H, C=O e C-O. No segundo evento de perda de massa em 560 ºC ocorre a queima de grande parte da estrutura de carbono do GO indicado pelo desaparecimento de uma das bandas da ligação C=C, reestruturando a organização de grafeno do material. Ao final da combustão, restam estruturas menores de carbono, indicado pela intensificação das bandas referentes à angulação C-H e o surgimento do sinal atribuído ao estiramento $C\text{-}H_3$.

Devido a organização do GO na forma de folhas desempilhadas, a queima dos seus grupos oxigenados de superfície e da estrutura de grafeno exige menos energia. Sendo assim possível a combustão quase completa da sua massa até 800 ºC, como observado na massa residual restante nas curvas de TG anteriores.

Nos espectros do rGO 0.5h 80C e rGO 0.5h 130C observam-se bandas referentes à ligação O-H que desaparecem após o primeiro evento térmico. Isto indica que o grupamento hidroxila e a água adsorvida na superfície pode ser facilmente removida pelo aumento de temperatura.

Em geral, os espectros dos materiais de rGO apresentam sinais atribuídos à ligação C-O e C=C mesmo após o último evento térmico, restando ainda espécies oxigenadas e estrutura de grafeno nos materiais reduzidos mesmo após os eventos térmicos. As TGs apresentadas anteriormente evidenciam isso, pois há uma maior porcentagem de massa restante ao final da queima dos rGOs quando comparado ao GO.

Observa-se que o evento térmico em torno de 410 ºC é comum entre os rGOs, nos espectros de FTIR referente aos materiais nesta temperatura observa-se o surgimento de um sinal referente à ligação C=O não presente previamente a esta temperatura. Uma possível explicação para a presença de grupos oxigenados na superfície do rGO mesmo após os eventos térmicos do material se deve a sua estrutura, onde os materiais reduzidos apresentam folhas de grafeno mais empilhadas do que no GO. Esse empilhamento de folhas permite maior estabilidade às espécies oxigenadas contidas no interior da estrutura, dificultando sua remoção pelo tratamento térmico.

A Tabela 5 apresenta as bandas presentes nos espectros dos materiais de grafeno apresentados na Figura 12, assim como as atribuições de seus respectivos grupos funcionais.

Tabela 5 - Bandas de FTIR presentes nos espectros dos materiais de grafeno em cada evento térmico (em ºC).

	GO			rGO 0.5h 80C					rGO 0.5h 130C				rGO 4h 130C		rGO 8h 130C	
Atribuição	**Até 85**	**230**	**560**	**Até 81**	**155**	**331**	**419**	**474**	**Até 81**	**336**	**413**	**467**	**Até 80**	**410**	**Até 79**	**413**
ν O-H	3374-3196	-	-	3378-3223	-	-	-	-	3192	-	-	-	-	-	-	-
ν C=O	1722	-	-	-	-	-	1774	1774	-	-	1778	1778	-	1774	-	1776
ν C=C	1621	1687	1649	-	-	1676	1675	1677	1699	1683	1683	1645	1687	1670	1692	1664
ν C=C	-	1526	-	1574	1556	1546	-	-	1551	1551	-	-	1546	1573	1538	1575
ν C-H_3	-	-	1398	-	1392	1410	1419	1419	-	1405	1415	1415	-	1411	-	1415
ν C-O	-	-	-	1345	1283	1319	1328	1339	-	1321	-	-	-	-	-	-
ν C-O	1196	-	-	1245	1167	-	1161	1167	1225	1155	1155	1174	1214	-	1207	1162
ν C-O	1046	-	-	1023	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ C-H	971	1025	1016	-	1018	-	-	-	978	-	-	997	974	987	945	997
δ C-H	-	-	-	-	-	879	878	878	-	874	875	875	-	874	-	877
δ C-H	-	-	793	-	772	772	773	-	-	727	-	-	-	772	-	-
δ C-H	682	680	682	679	695	-	695	695	697	-	697	697	696	696	696	696

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

A Figura 13 apresenta os espectros Raman dos materiais de grafeno.

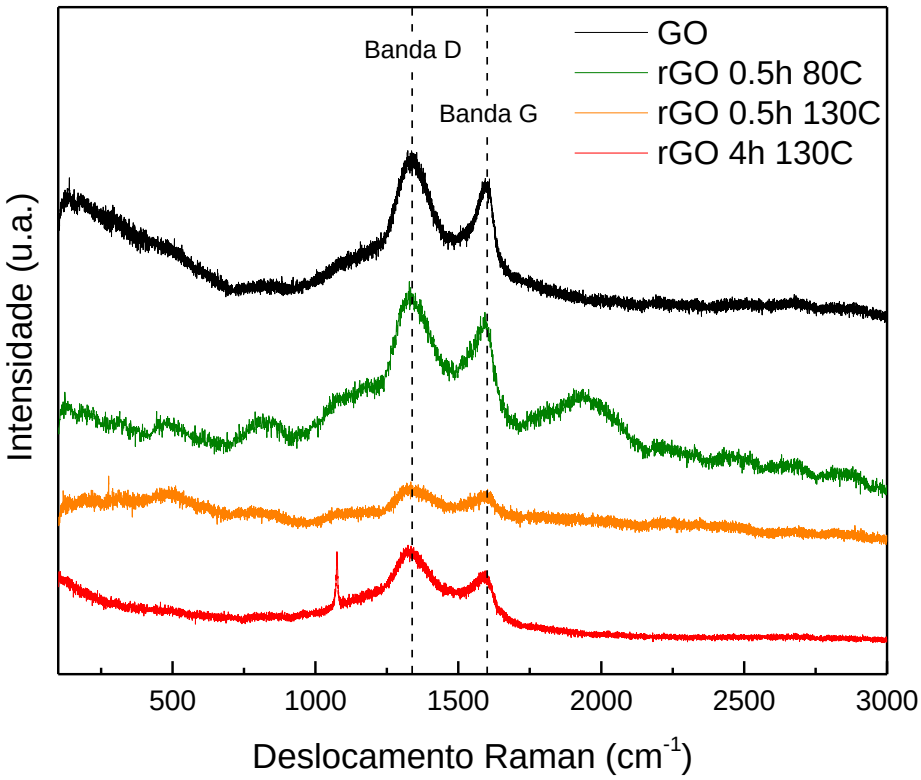


Figura 13 - Espectros Raman de GO e rGO em diferentes graus de redução.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Nota-se principalmente a presença das bandas D (1335 cm^{-1}) e G (1600 cm^{-1}) nos espectros do GO e rGO, características de materiais de carbono[75, 76, 83].

A presença da Banda G nos espectros do GO e rGO confirma a organização planar dos carbonos na forma de folhas de grafeno. Com a inserção de espécies oxigenadas, há uma intensificação na banda D e, assim, indicando a presença de grupamentos oxigenados na superfície dos materiais.

Nota-se que o espectro do rGO 0.5h 80C apresenta um perfil similar ao do GO, concordando com as caracterizações anteriores. Com o aumento dos parâmetros de redução, os espectros dos materiais reduzidos apresentam variações nas bandas D e G.

Uma análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C dos suportes de grafeno está representada na Figura 14. Os espectros foram modelados utilizando o software dmfit[84] para deconvolução dos sinais e obter a porcentagem de área de cada um deles. Os espectros deconvoluídos dos materiais de grafeno estão na Figura 15.

Para uma melhor avaliação das bandas nos espectros de RMN de ^{13}C, estão representados na Tabela 6 os sinais após deconvolução e suas respectivas áreas integradas.

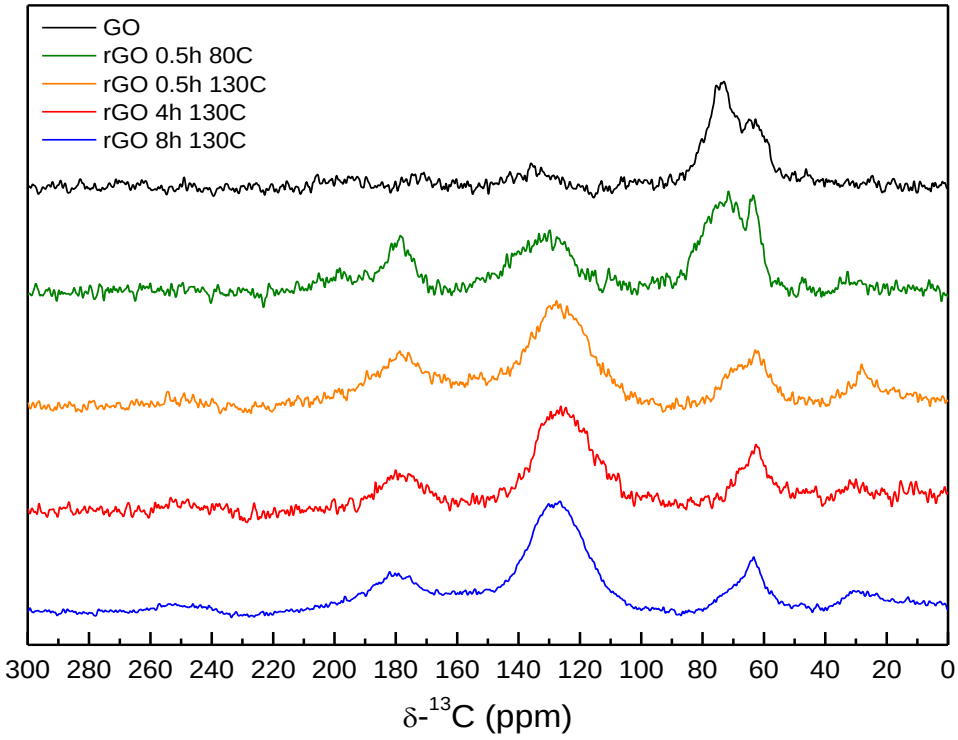


Figura 14 - RMN ^{13}C de GO e rGO com variação nas condições de redução.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

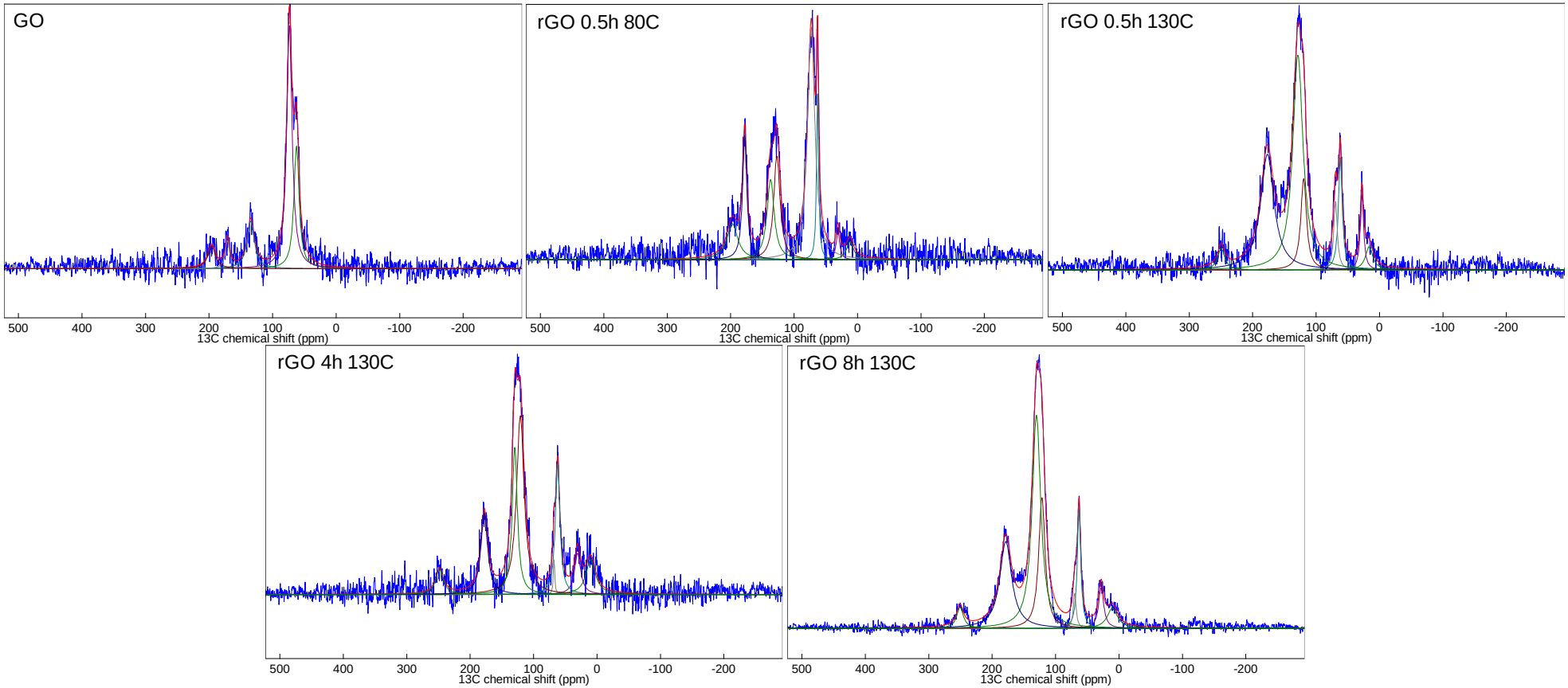


Figura 15 - Espectros deconvoluídos de RMN ^{13}C do GO e rGO.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Tabela 6 - Sinais presentes nos espectros de RMN ^{13}C dos materiais de grafeno e suas respectivas áreas integradas.

	GO		rGO 0.5h 80C		rGO 0.5h 130C		rGO 4h 130C		rGO 8h 130C	
Atribuição	**Sinal (ppm)**	**Área Integrada**	**Sinal (ppm)**	**Área Integrada**	**Sinal (ppm)**	**Área Integrada**	**Sinal (ppm)**	**Área Integrada**	**Sinal (ppm)**	**Área Integrada**
$C\text{-}H_2$			11,52	3,49%	15,32	5,15%	9,76	8,17%	10,71	4,04%
C-H			31,01	2,20%	27,68	4,71%	30,7	6,29%	28,19	4,48%
C-O-C	62,36	23,41%	62,99	7,31%	61,8	8,12%	62,09	14,32%	63,06	8,58%
C-OH	73,59	48,26%	72,99	39,10%	69,42	4,15%	67,79	1,11%	69,84	2,02%
					119,56	8,50%	120,92	32,96%	121,55	17,07%
$C\ sp^2$			127,45	17,24%	128,64	39,91%	129,67	17,48%	130,14	38,07%
	134,55	13,47%	137,61	11,90%						
COOH	171,00	4,73%	177,94	12,45%	176,89	27,34%	177,75	12,55%	178,64	22,47%
C=O	196,72	10,13%	197,31	6,32%						
Não atribuído					250,06	2,12%	247,36	7,12%	250,25	3,27%

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

O espectro do GO possui os sinais característicos dos carbonos ligados aos grupamentos oxigenados presentes em sua superfície, sendo eles em torno de 63 ppm (epóxi), 73 ppm (hidroxila), 171 ppm (carboxila) e 196 ppm (carbonila). Além disso, há o sinal em torno de 134 ppm atribuído aos carbonos sp^2 da estrutura de grafeno[85-88] Nota-se os sinais de hidroxila (48,26%) e epóxi (23,41%) constituem as maiores porcentagens de áreas integradas dentre as bandas do GO. Assim, são os grupos oxigenados em maior quantidade na superfície do GO.

No primeiro ponto de redução, rGO 0.5h 80C, há o surgimento dos sinais em 11 e 31 ppm referentes à ligação C-H devido à remoção de espécies oxigenadas nos carbonos presentes na borda do material, como C=O por exemplo. Há uma significativa redução no sinal referente ao grupamento epóxi, de 23,41% do GO para 7,31% no rGO 0.5h 80C, indicando que esta espécie oxigenada é a primeira a ser removida durante a redução química por etileno glicol. Os sinais atribuídos a C=O e ao C-OH também diminuem nesta etapa de redução, porém ainda restam em uma considerável quantidade de C-OH na superfície (39,10%). Observa-se uma divisão do sinal de carbono sp^2 em 127 e 137 ppm que correspondem a uma área total de 29,14%, estes sinais são consequentes do processo de redução onde os carbonos sp^3, anteriormente ligados a espécies oxigenadas, agora estão hibridizados como sp^2 após a remoção destes grupamentos.

No espectro do rGO 0.5h 130C há o aumento das bandas atribuídas a C-H. O sinal referente a C-O-C mantém uma porcentagem similar comparado ao parâmetro de redução anterior, indicando um patamar na remoção deste grupamento. Observa-se uma considerável diminuição do sinal referente a C-OH de 39,10% no rGO 0.5h 80C para 4,15% no rGO 0.5h 130C. Assim, confirmando que a remoção do grupamento C-OH é mais eficaz com o aumento da temperatura de redução. Também, há um deslocamento dos sinais de carbono sp^2, agora em 119 e 128 ppm totalizando 48,41% de área, continuando o aumento da quantidade de carbonos sp^2 na estrutura conforme a remoção de grupamentos oxigenados. A banda referente ao grupamento COOH aumenta de 12,45% para 27,34%, indicando uma formação lenta de carboxilas na borda da folha de grafeno. Em 250 ppm, há o surgimento de uma banda ainda sem atribuição no qual é necessário maior elucidação.

O rGO 4h 130C apresenta em seu espectro um aumento dos sinais de C-H, evidenciado pelo aumento dos parâmetros de redução. Há também um aumento no sinal de C-O-C e uma remoção quase completa de C-OH. A área das bandas de

carbono sp^2 também aumenta nesta etapa de redução, representando um total de 50,44%. O sinal de COOH diminui do parâmetro de redução anterior e o sinal sem atribuição em 250 ppm se intensifica.

O último ponto de redução, rGO 8h 130C, apresenta em seu espectro uma pequena diminuição dos sinais referentes a C-H e C-O-C. O sinal referente a C-OH se mantém próximo comparado ao rGO 4h 130C, indicando uma remoção quase completa do grupamento a partir de 4 horas de redução. Novamente, nota-se uma intensificação das bandas de carbono sp^2 para 55,14% de área, assim como um novo aumento no sinal de COOH, possivelmente de uma nova oxigenação na região da borda do grafeno. O sinal em 250 ppm sem atribuição continua presente em baixa porcentagem.

5.2 Caracterização da fase catalítica de Mo

5.2.1 Difratometria de Raios X e TG

Os nanopontos de Mo_2C sintetizados pelo método *molten salt* foram caracterizados por difratometria de Raios X. Os difratogramas estão apresentados na Figura 16.

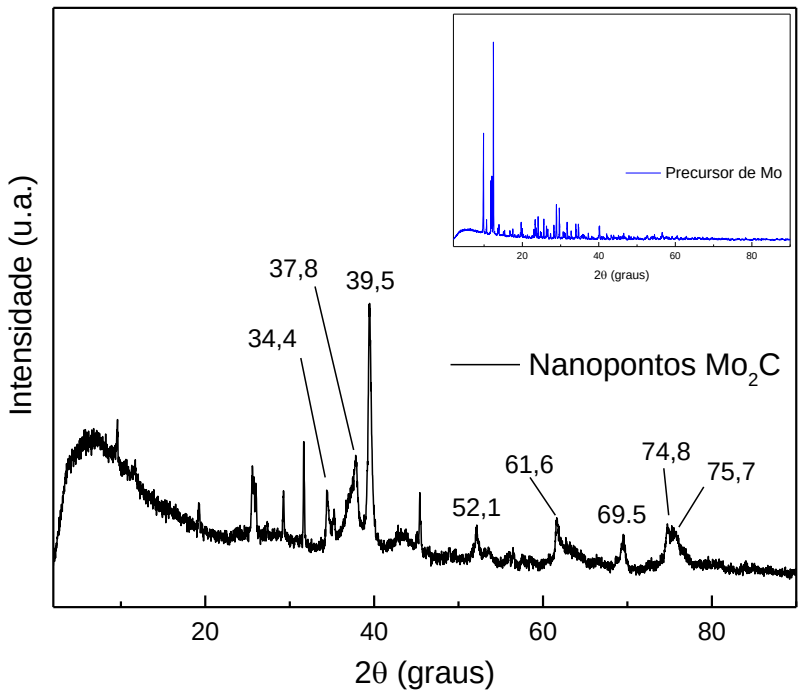


Figura 16 - Difratograma de Raios X dos nanopontos de Mo_2C. Inserido: DRX do precursor molibdato de amônio tetrahidratado.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Os sinais de difração dos nanopontos de Mo_2C confirmam que o material se encontra organizado em uma estrutura do tipo hexagonal compacta[56, 89].

Utilizando a equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho do cristalito para cada sinal no difratogramas do Mo_2C. Os principais sinais do difratogramas do Mo_2C, seus respectivos planos cristalográficos e o cálculo do tamanho do cristalito estão na Tabela 7.

Calculando a média de todos os tamanhos de cristalito obtido para cada sinal, o tamanho médio de cristalito do material é de 11,6 nm.

Tabela 7 - Sinais de DRX dos nanopontos de Mo_2C e seus respectivos planos cristalográficos, largura a meia altura e tamanho de cristalito baseado na equação de Scherrer.

Pico 2θ (º)	Plano Cristalográfico	Largura a meia altura	Tamanho do Cristalito (nm)	Tamanho Médio (nm)
34,4	[100]	9,59316	0,9	11,6
37,8	[002]	1,55641	5,4	
39,5	[101]	0,47451	17,8	
52,1	[102]	0,75094	11,8	
61,6	[110]	1,13407	8,2	
69,5	[103]	0,62741	15,4	
74,8	[112]	0,59895	16,7	
75,7	[201]	1,21184	16,8	

Fonte: Adaptado de Cheng *et al.*[56] e Burueva *et al*.[56, 89]

Observam-se também outros picos no difratogramas do Mo_2C não listados na Tabela 7. Estes sinais podem ser atribuídos ao precursor de Molibdênio, estando presente em pouca quantidade ao final da síntese após o término das lavagens.

O comportamento térmico dos nanopontos de Mo_2C também foi avaliado através de termogravimetria, a Figura 17 mostra o comportamento térmico do Mo_2C em atmosfera de ar sintético.

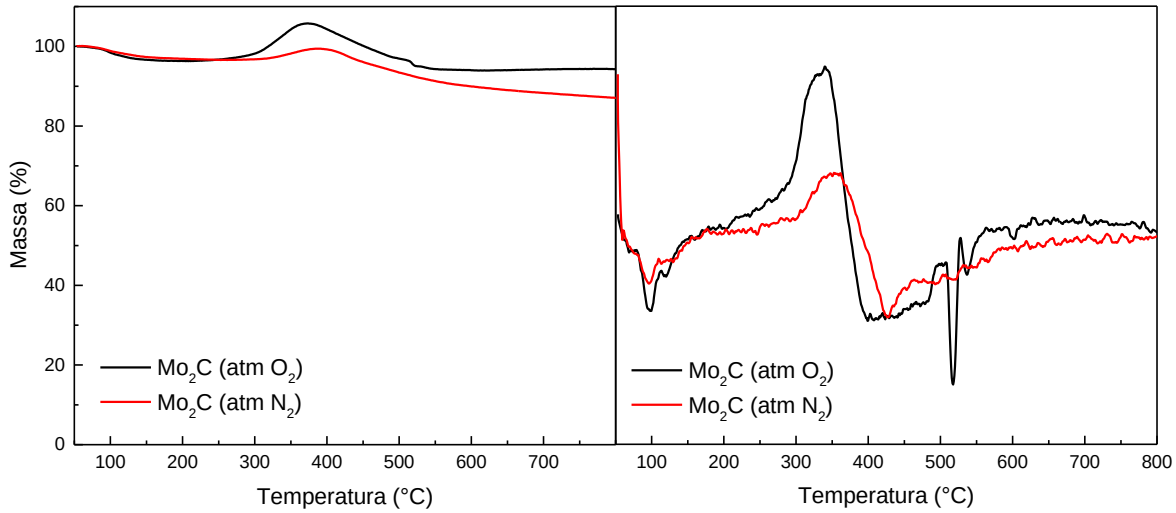


Figura 17 - Termogravimetria em atmosfera de ar sintético de 50 até 800 ºC e sua respectiva DTG para os nanopontos de Mo_2C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

As curvas de TG do Mo_2C apresentaram um comportamento estável até 800 ºC. Nota-se em torno de 370 ºC um evento térmico de acréscimo na porcentagem de massa, relacionado à atmosfera na qual a medida foi realizada.

Em atmosfera de oxigênio os nanopontos de Mo_2C são oxidados e formam espécies oxidadas em sua superfície, causando um aumento de massa durante a medida. Há também um acréscimo de massa em torno de 370 ºC nas curvas de TG em atmosfera de N_2, sendo resultado da adsorção do nitrogênio na superfície do Mo_2C.

5.2.2 Espectroscopia FTIR, Raman e MEV

A Figura 18 apresenta uma análise de espectroscopia FTIR em modo ATR dos nanopontos de Mo_2C.

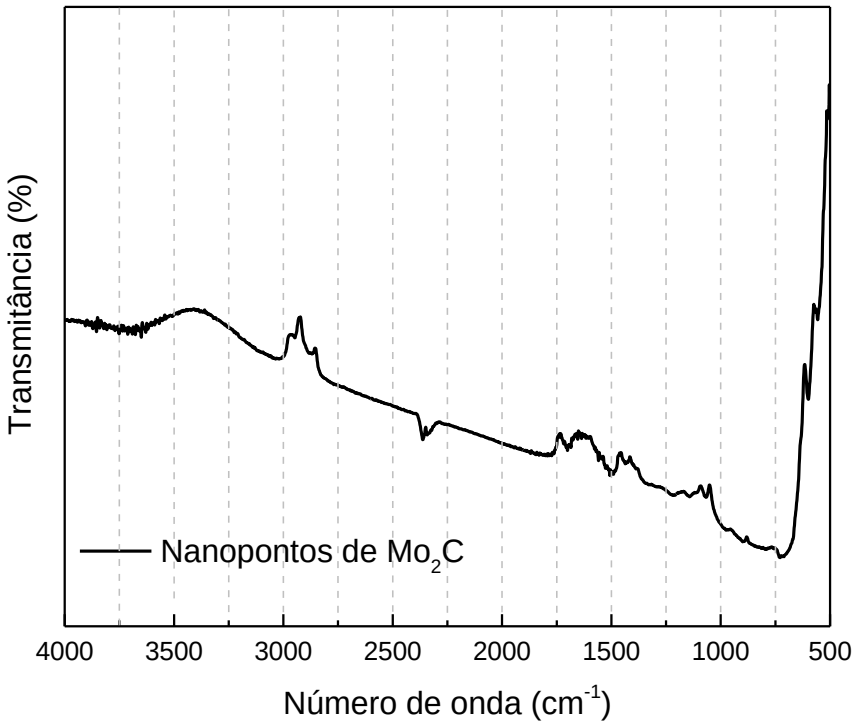


Figura 18 - Espectro FTIR em modo ATR (de 4000 até 500 cm^{-1}) dos nanopontos de Mo_2C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Os espectros dos nanopontos de Mo_2C apresentam menor quantidade de grupos oxigenados do que os materiais de grafeno devido à ausência de bandas em 3400-3200 (ν O-H) e 1360 (ν C-O), assim como pela presença de bandas com menor intensidade, como em 1215 (ν C-O) e 980 (δ C-H). Assim, os nanopontos de Mo_2C não se encontram em um estado tão oxigenado quanto seus suportes de grafeno.

A Figura 19 apresenta um espectro Raman dos nanopontos de Mo_2C.

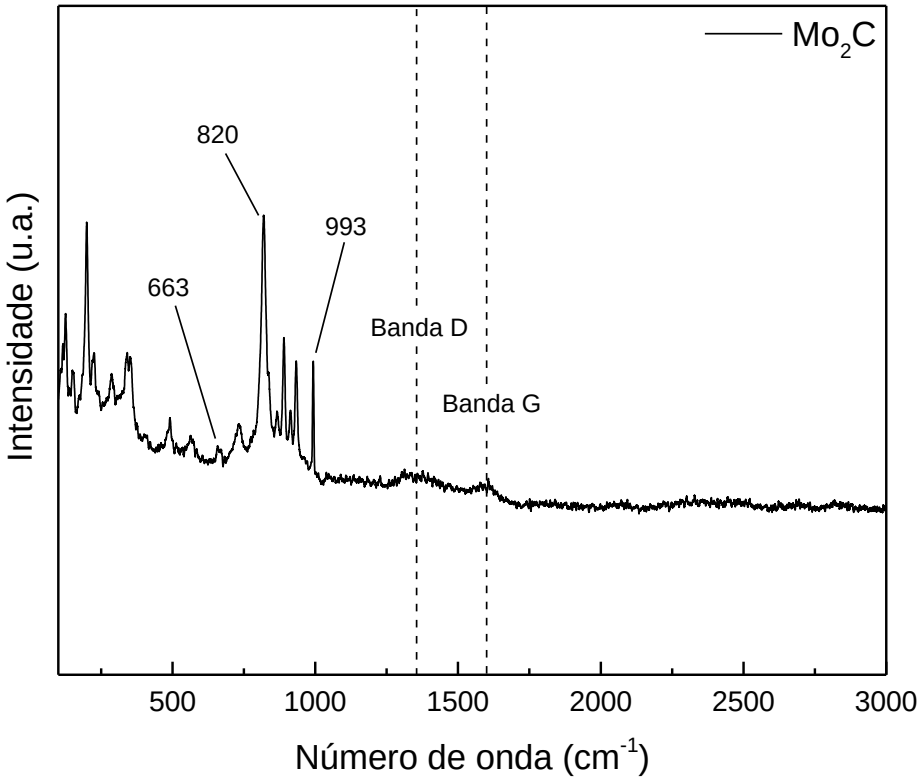


Figura 19 - Espectro Raman dos nanopontos de Mo_2C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Nos espectros dos nanopontos de Mo_2C há a presença das bandas D e G (1355 e 1600 cm^{-1} respectivamente), confirmando a estrutura de carbono presente nos materiais, porém menos intensa quando comparada ao espectro Raman do GO e rGO. Os espectros também apresentam sinais em 663, 820 e 993 cm^{-1} característicos para os materiais de Mo_2C[90, 91].

Os nanopontos de Mo_2C foram ancorados nos suportes de grafeno em meio de etileno glicol e com agitação ultrassônica. Ao todo, quatro eletrocatalisadores foram sintetizados: Mo_2C-GO, Mo_2C-rGO 0.5h 80C, Mo_2C-rGO 0.5h 130C e Mo_2C-rGO 4h 130C. Por apresentar características similares com o rGO 4h 130C, o material rGO 8h 130C não foi utilizado como suporte nos eletrocatalisadores a seguir.

A Figura 20 apresenta as imagens de MEV do (a) GO, (b) Mo_2C, (c) Mo_2C-GO e (d) Mo_2C-rGO 0.5h 130C.

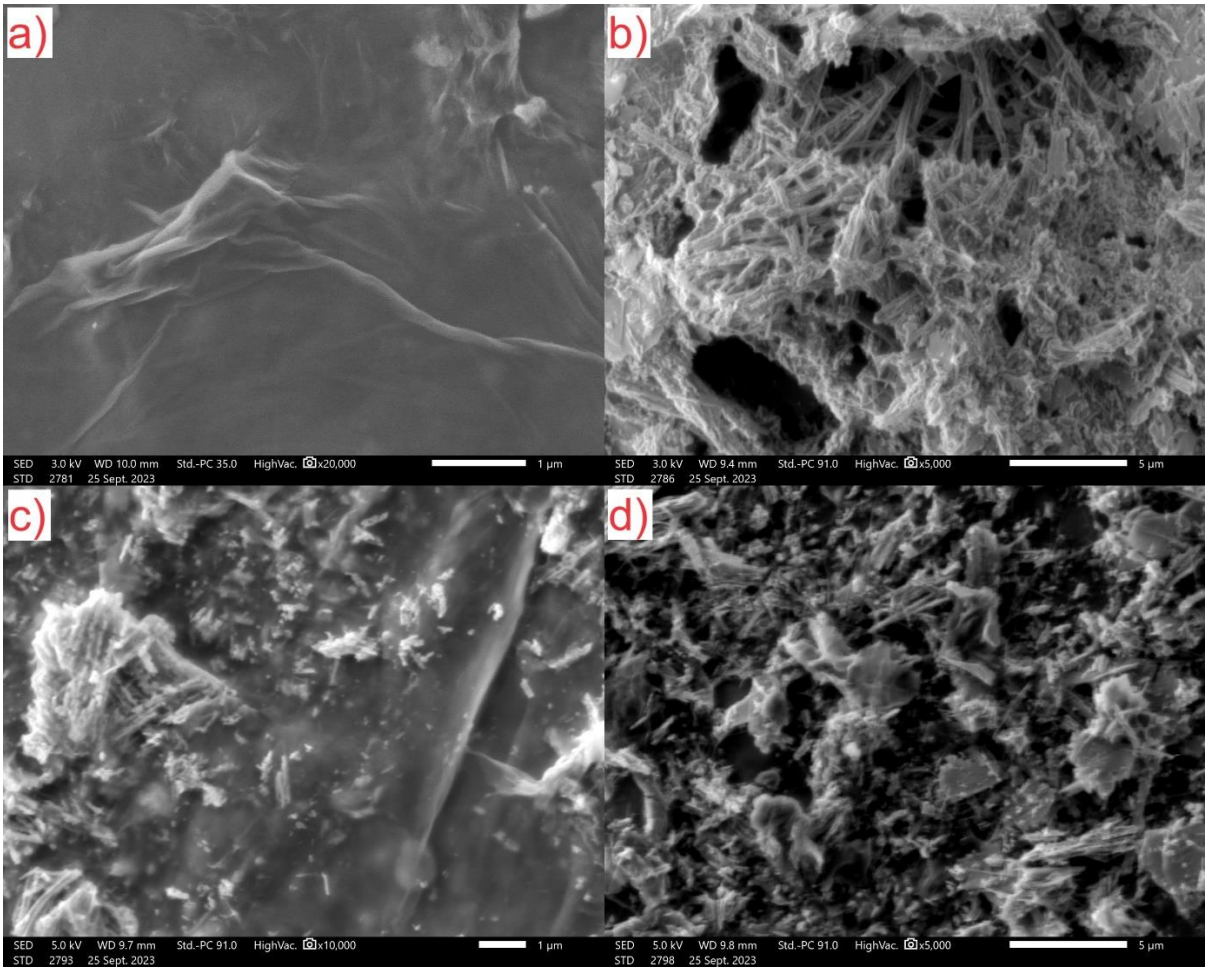


Figura 20 - Imagens de MEV para (a) GO, (b) Mo_2C, (c) Mo_2C-GO e (d) Mo_2C-rGO 0.5h 130C.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Observa-se na Figura 20 (a) que o GO apresenta sua característica estrutura laminar, sendo possível visualizar a folha de óxido de grafeno na imagem. A imagem dos nanopontos de Mo_2C na Figura 20 (b) apresenta a estrutura de carbono no qual estão contidos os nanopontos de Mo.

Na Figura 20 (c) e (d) observa-se a estrutura de Mo_2C ancorada na superfície laminar do GO e do rGO, confirmando que a fase catalítica se encontra suportada na superfície dos suportes de grafeno.

A imagem do Mo_2C-rGO 0.5h 130C também indica a estrutura de grafeno mais compactada dos materiais de rGO como as caracterizações anteriores apontaram, não sendo possível visualizar as folhas de grafeno como na imagem do Mo_2C-GO.

5.3 Ensaios eletroquímicos

5.3.1 Reação de desprendimento de hidrogênio

Uma avaliação eletroquímica inicial foi realizada com voltametrias cíclicas em meio ácido de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em potenciais de -0,4 até 0,4 V (vs. RHE) com rotação a 1200 rpm. A Figura 21 apresenta as voltametrias cíclicas dos suportes de grafeno.

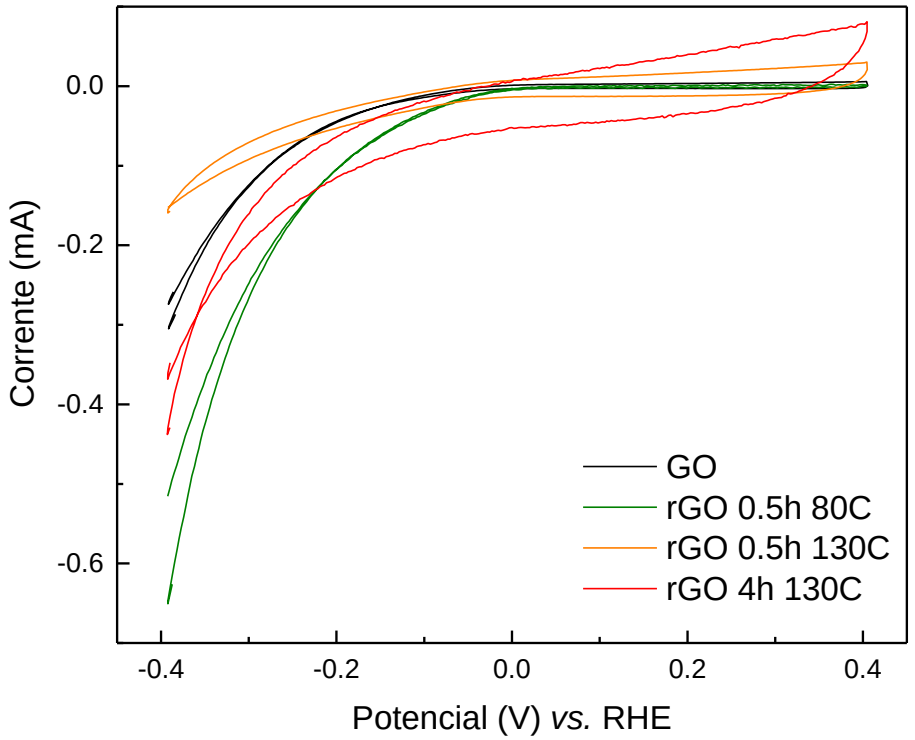


Figura 21 - Voltametrias cíclicas dos suportes de grafeno em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} de -0,4 até 0,4 V (vs. RHE) a 50 mV s^{-1} com rotação a 1200 rpm.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

As voltametrias cíclicas dos suportes de grafeno não apresentam altas correntes de desprendimento de hidrogênio em potenciais próximo a -0,4 V, a menor corrente corresponde ao rGO 0.5h 130C (-0,16 mA) e a maior corrente do rGO 0.5h 80C (-0,65 mA). A região de dupla camada elétrica é similar entre os materiais de grafeno com uma baixa intensidade de corrente, a exceção se deve ao rGO 4h 130C que apresenta um comportamento mais capacitivo com uma região de dupla camada elétrica com maior valor de corrente.

A Figura 22 apresenta as voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores de Mo suportados em óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

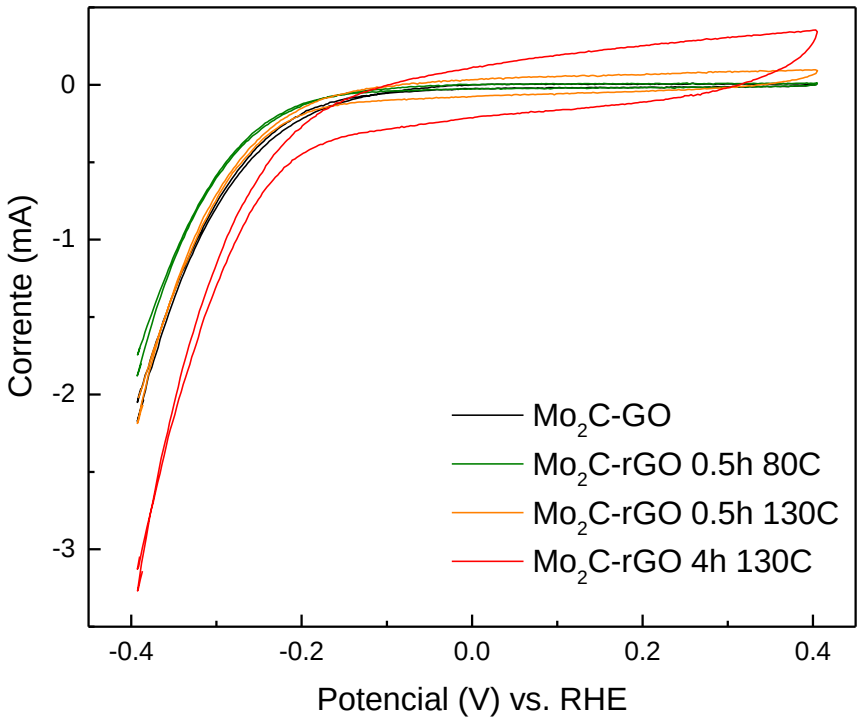


Figura 22 - Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} de -0,4 até 0,4 V (vs. RHE) a 50 mV s^{-1} com rotação a 1200 rpm.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Observam-se correntes maiores de desprendimento de hidrogênio em torno de -0,4 V quando comparados aos materiais de grafeno sem Mo, confirmando que os materiais se encontram suportados e que a fase catalítica de Mo apresenta atividade catalítica para a HER. Nota-se também uma similaridade na região de dupla camada elétrica das voltametrias cíclicas anteriores, onde o Mo_2C-rGO 4h 130C apresenta a dupla camada elétrica mais carregada dentre os materiais.

Para avaliar a corrente ao longo do tempo foram realizadas cronoamperometrias em -200 mV por 30 minutos em meio ácido de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e com rotação a 1200 rpm representadas na Figura 23.

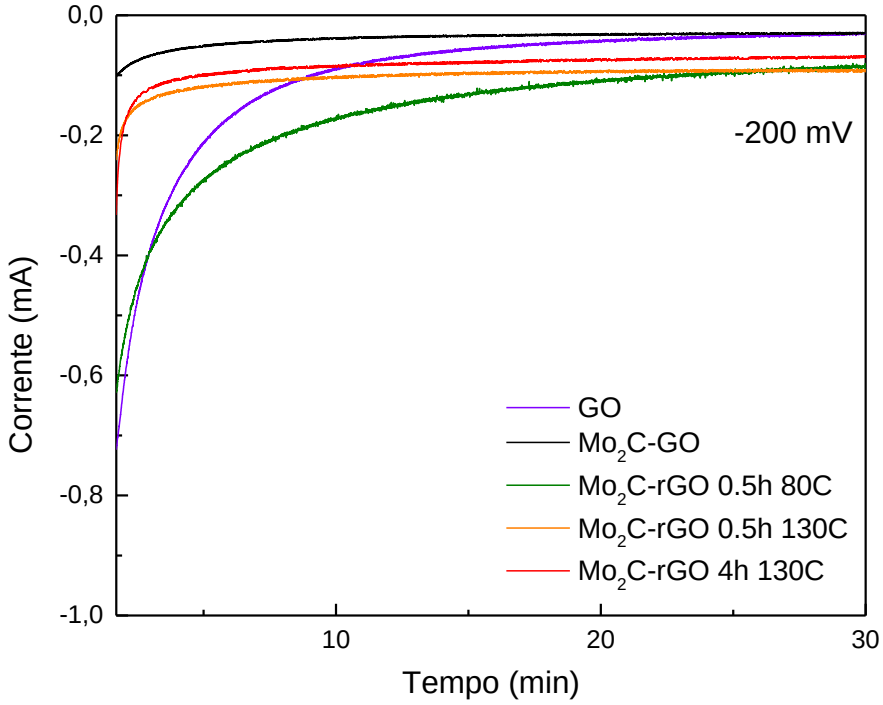


Figura 23 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -200 mV por 30 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

No início das cronoamperometrias, logo após o salto de potencial para -200 mV, o GO e o Mo_2C-rGO 0.5h 80C exibiram a maior intensidade de corrente, porém houve um rápido decaimento da atividade do GO, sendo resultado de um possível envenenamento dos sítios ativos do GO para a HER.

Após 30 minutos, os eletrocatalisadores de rGO se destacaram por apresentarem maior atividade de desprendimento de hidrogênio, indicando menor envenenamento da superfície em potencial de -200 mV. Ao término da cronoamperometria, o Mo_2C-GO e o GO puro apresentaram as menores correntes dentre os materiais avaliados.

Um recorte das cronoamperometrias em -200 mV para avaliar a corrente dos eletrocatalisadores após 10 minutos de medida está apresentado na Figura 24 (a) e uma representação da corrente de cada um dos materiais em gráfico de barras na Figura 24 (b).

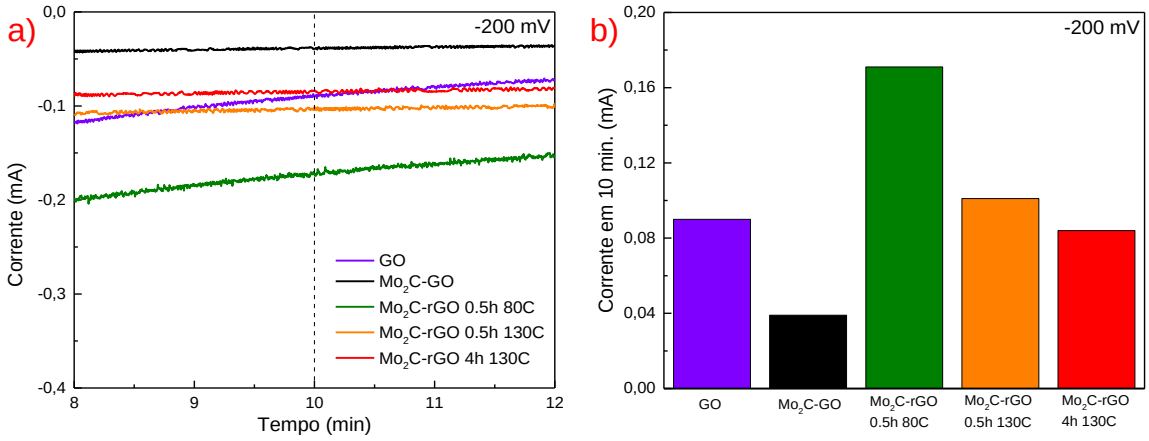


Figura 24 - (a) Recorte em 10 minutos das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -200 mV por 30 minutos. (b) Gráfico em barras representando a corrente de cada material após 10 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Após 10 minutos, os eletrocatalisadores suportados em rGO também apresentaram maior atividade de desprendimento de hidrogênio, especialmente o Mo_2C-rGO 0.5h 80C.

Foram realizadas cronoamperometrias em -400 mV por 30 minutos em meio ácido de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} e com rotação a 1200 rpm, representadas na Figura 25.

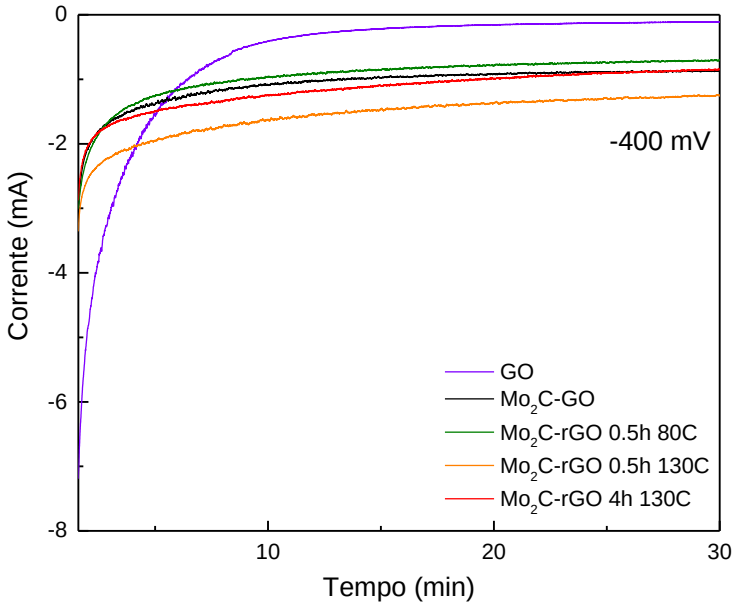


Figura 25 - Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com RDE a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 30 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Nota-se que o comportamento das cronoamperometrias em -400 mV diferencia do apresentado em -200 mV.

Inicialmente, após o salto de potencial para -400 mV, o GO e o Mo_2C-rGO 0.5h 130C apresentaram os maiores valores de corrente dentre os materiais, sendo o GO o material com o maior decaimento de atividade, assim como nas cronoamperometrias apresentadas anteriormente na Figura 23.

Ao final das cronoamperometria após 30 minutos, o eletrocatalisador Mo_2C-rGO 0.5h 130C apresentou maior corrente, indicando ser o material com menor envenenamento em sua superfície para a HER em -400 mV. Os outros eletrocatalisadores suportados em GO e rGO apresentaram correntes similares entre si ao término da cronoamperometria.

Um recorte em 10 minutos das cronoamperometrias em -400 mV está representado na Figura 26 (a) e um gráfico em barras da intensidade de corrente para cada eletrocatalisador neste tempo na Figura 26 (b).

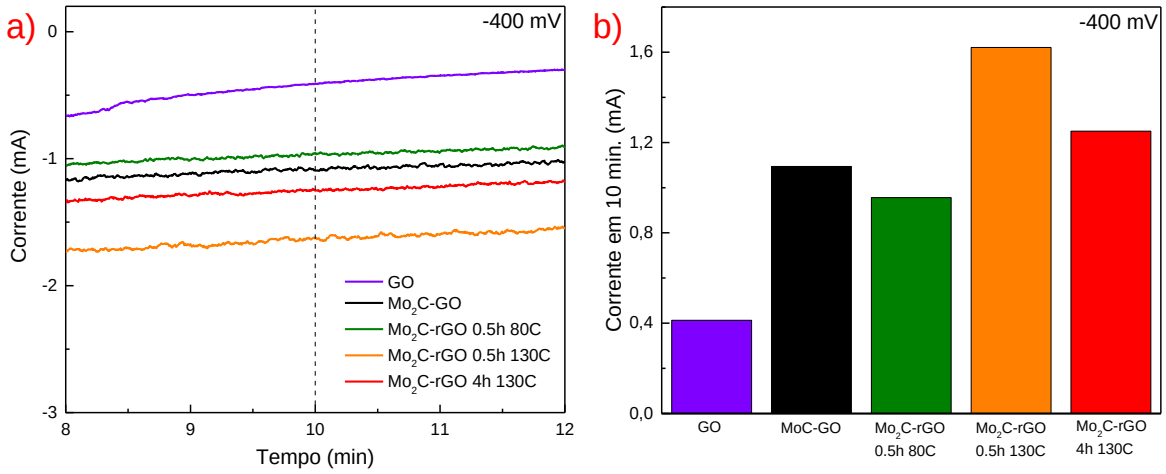


Figura 26 - (a) Recorte em 10 minutos das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm, polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 30 minutos. (b) Gráfico em barras representando a corrente de cada material após 10 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Em 10 minutos, observa-se que o Mo_2C-rGO 0.5h 130C e Mo_2C-rGO 4h 130C apresentam maior intensidade de corrente entre os materiais. Os eletrocatalisadores de grafeno apresentaram correntes similares entre si no potencial de -400 mV, com exceção do GO puro.

5.3.2 Reação de redução de nitrogênio

Sob as mesmas condições das cronoamperometrias da Figura 25 em -400 mV, foram realizadas cronoamperometrias de adsorção de espécies nitrogenadas sob fluxo de nitrogênio. A Figura 27 apresenta as cronoamperometrias dos eletrocatalisadores durante os 40 minutos de medida enquanto a Figura 28 representa um recorte onde o fluxo de argônio foi interrompido e iniciado o fluxo de nitrogênio.

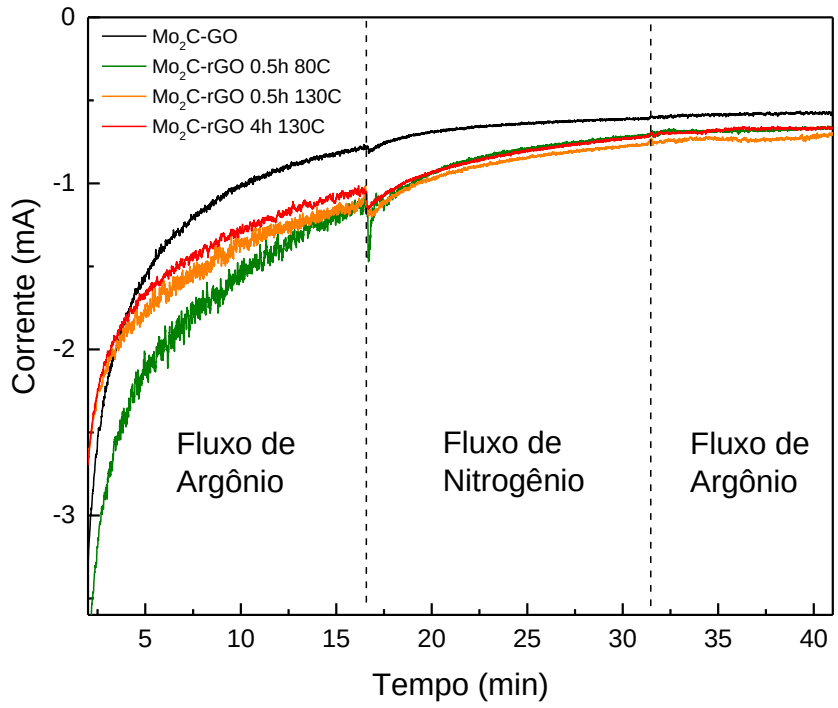


Figura 27 - Cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV por 15 minutos sob fluxo de argônio, em seguida sob fluxo de nitrogênio por 15 minutos e, por fim, sob fluxo de argônio por 10 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

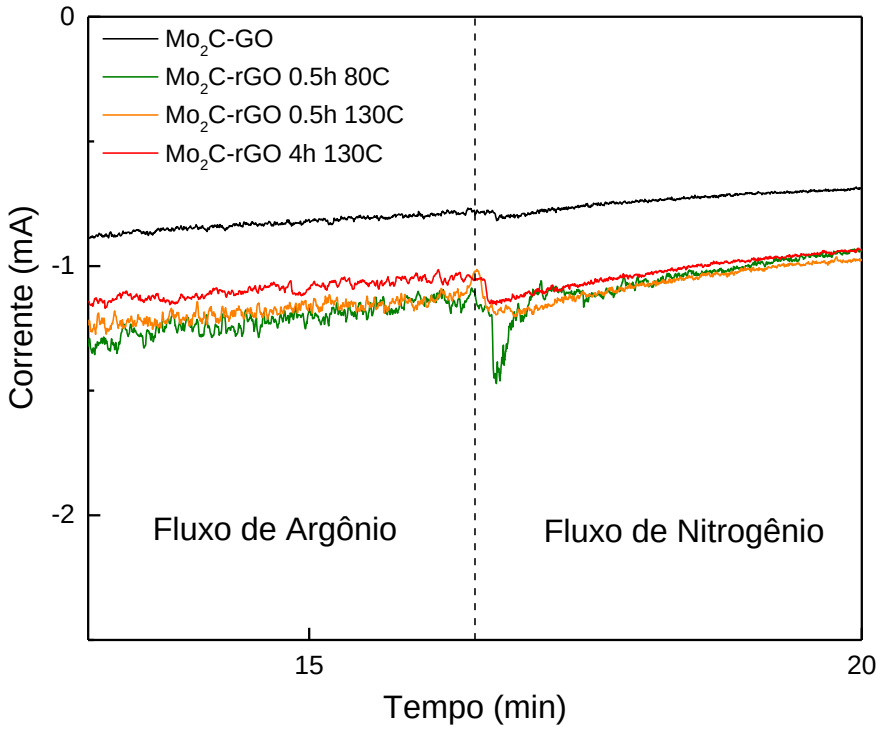


Figura 28 - Recorte das cronoamperometrias dos eletrocatalisadores de Molibdênio durante a troca de fluxo de argônio para nitrogênio. Medidas feitas em meio aquoso de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com rotação a 1200 rpm polarizado em 200 mV por 1,5 minuto e mantido em -400 mV durante 40 minutos.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Nota-se nas cronoamperometrias apresentadas na Figura 28 que sob o fluxo de gás argônio a corrente dos eletrocatalisadores apresenta um perfil mais ruidoso, enquanto durante o fluxo de nitrogênio há uma diminuição neste ruído. Logo após reiniciar o fluxo de argônio, a corrente se torna ruidosa novamente. Este efeito está relacionado com a competição entre a HER e a NRR, onde durante o fluxo de argônio há a formação de bolhas de hidrogênio na superfície dos eletrocatalisadores que se rompem devido à rotação de 1200 rpm do RDE e causam a variação na corrente ao longo do tempo. Enquanto sob fluxo de nitrogênio ainda ocorre formação de bolhas de hidrogênio, porém em menor quantidade pela adsorção do nitrogênio nos sítios catalíticos e sendo reduzido a amônia.

No instante em que se alterna o fluxo de gás de argônio para nitrogênio na célula, observa-se um degrau de corrente nas cronoamperometrias dos eletrocatalisadores, como representado na Figura 28. O eletrocatalisador Mo_2C-GO apresentou o degrau de menor intensidade, aproximadamente -35 µA. Os eletrocatalisadores à base de rGO apresentaram degraus de maior intensidade sob fluxo de nitrogênio, sendo o maior valor atribuído ao rGO 0.5h 80C em torno

de -317 µA, seguido pelo rGO 4h 130C de -97 µA e rGO 0.5h 130C com -91 µA. Estes saltos de intensidade de corrente também indicam que há adsorção de nitrogênio na superfície dos eletrocatalisadores em potencial de -400 mV e que os materiais de Mo apresentam atividade catalítica para a NRR.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações físicas mostram que os materiais de grafeno estão de acordo com a literatura. As análises de TG, FTIR, RMN e espectroscopia Raman mostram que o GO sintetizado pelo método de Marcano *et al.* [24] modificado por Ranjan *et al.* [25] possui grupos oxigenados do tipo hidroxila, carbonila, carboxila e epóxi em sua superfície.

Foi realizado um controle do grau de redução do rGO utilizando etileno glicol como agente redutor, modificando o tipo e a quantidade das espécies oxigenadas na superfície dos materiais com a variação do tempo e temperatura. O rGO 0.5h 80C apresentou características de um estado intermediário de redução entre o GO e o rGO. Ambos os materiais com menores parâmetros de redução apresentaram maior variedade e quantidade de grupos oxigenados em sua superfície entre os rGOs, com a presença de grupos hidroxila e epóxi. Os materiais com maior tempo de redução, rGO 4h 130C e rGO 8h 130C, apresentaram características similares entre si e remoção quase completa de grupos hidroxila e carbonila.

Pelo RMN foi possível concluir que com o aumento dos parâmetros de redução ocorre o aumento da quantidade de carbonos sp^2 na estrutura de grafeno devido à remoção de espécies oxigenadas. O rGO 0.5h 80C apresentou em seus espectros uma diminuição dos grupamentos epóxi, carbonila e hidroxila. Para a remoção quase completa da hidroxila na superfície, é necessário o aumento na temperatura de redução para 130 ºC, como evidenciado pelo espectro do rGO 0.5h 130C.

Pelas técnicas de DRX, MEV e RMN concluiu-se que o GO se encontra na forma de folhas desempilhadas de grafeno. Após a redução em meio de etileno glicol, o rGO obtido possui uma estrutura de grafeno mais empilhada e com menor espaçamento (d) entre suas folhas.

A análise térmica confirma que o primeiro evento térmico do GO remove as espécies oxigenadas, enquanto os materiais de rGO possuem grupamentos oxigenados em sua estrutura mesmo após os eventos térmicos devido ao maior empilhamento das folhas de grafeno em sua estrutura.

A estrutura dos nanopontos de Mo_2C segundo método de Cheng *et al.* [56] foi confirmada pelo DRX, TG, FTIR e espectroscopia Raman, com tamanho médio de cristalito de 11,6 nm.

As imagens de MEV e as caracterizações eletroquímicas confirmam que foi possível suportar a fase catalítica de Mo_2C nos materiais de grafeno em meio de isopropanol.

As voltametrias cíclicas e as cronoamperometrias confirmam a atividade dos eletrocatalisadores à base de Mo para a reação de desprendimento de hidrogênio, nota-se também a influência da interação metal-suporte onde os suportes de rGO apresentaram maiores valores de corrente para HER do que o GO.

As cronoamperometrias em nitrogênio mostram que os eletrocatalisadores de Mo possuem atividade para a reação de redução de nitrogênio, confirmando que N_2 é adsorvido na superfície dos materiais e, possivelmente, sendo reduzido majoritariamente para NH_3.

REFERÊNCIAS

[1]REHAN, R.; NEHDI, M. Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry. **Environmental Science & Policy,** v. 8, n. 2, p. 105-114, 2005. ISSN 1462-9011. DOI 10.1016/j.envsci.2004.12.006.

[2]IEA. Global Energy Review 2021. Paris, 2021.

[3]AMINUDIN, 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. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.10.156.

[4]LAN, R.; IRVINE, J. T. S.; TAO, S. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 37, n. 2, p. 1482-1494, 2012. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.10.004.

[5]LAN, R.; TAO, S. Ammonia as a suitable fuel for fuel cells. **Frontiers in Energy Research,** v. 2, 2014. ISSN 2296-598X. DOI 10.3389/fenrg.2014.00035.

[6]LEE, C.; YAN, Q. Electrochemical reduction of nitrogen to ammonia: progress, challenges and future outlook. **Current Opinion in Electrochemistry,** v. 29, p. 100808, 2021. ISSN 2451-9103. DOI 10.1016/j.coelec.2021.100808.

[7]KURIEN, C.; MITTAL, M. Review on the production and utilization of green ammonia as an alternate fuel in dual-fuel compression ignition engines. **Energy Conversion and Management,** v. 251, p. 114990, 2022. ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/j.enconman.2021.114990.

[8]PAI, S. J.; HEALD, C. L.; MURPHY, J. G. Exploring the global importance of atmospheric ammonia oxidation. **ACS Earth and Space Chemistry,** v. 5, n. 7, p. 1674-1685, 2021. DOI 10.1021/acsearthspacechem.1c00021.

[9]FAO. **World fertilizer trends and outlook to 2022**. 2019

[10]UN. **World population prospects:** The 2015 Revision. 2015

[11]LIU, H.; GUIJARRO, N.; LUO, J. The pitfalls in electrocatalytic nitrogen reduction for ammonia synthesis. **Journal of Energy Chemistry,** v. 61, p. 149-154, 2021. ISSN 2095-4956. DOI 10.1016/j.jechem.2021.01.039.

[12]WAN, Y.; XU, J.; LV, R. Heterogeneous electrocatalysts design for nitrogen reduction reaction under ambient conditions. **Materials Today,** v. 27, p. 69-90, 2019. ISSN 1369-7021. DOI 10.1016/j.mattod.2019.03.002.

[13]GUO, X. *et al*. Tackling the activity and selectivity challenges of electrocatalysts toward the nitrogen reduction reaction via atomically dispersed biatom catalysts. **Journal of the American Chemical Society,** v. 142, n. 12, p. 5709-5721, 2020. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/jacs.9b13349.

[14]TREUFELD, I. *et al*. Porous teflon ring-solid disk electrode arrangement for differential mass spectrometry measurements in the presence of convective flow

generated by a jet impinging electrode in the wall-jet configuration. **Analytical Chemistry,** v. 84, n. 12, p. 5175-5179, 2012. ISSN 0003-2700. DOI 10.1021/ac300799k.

[15]GODOI, D. R. M. *et al*. Electrochemical oxidation of hydroxylamine on gold in aqueous acidic electrolytes: an in situ SERS investigation. **Langmuir,** v. 26, n. 20, p. 15711-15713, 2010. ISSN 0743-7463. DOI 10.1021/la102117d.

[16]JEBARAJ, A. J. J.; GODOI, D. R. M.; SCHERSON, D. The oxidation of hydroxylamine on Pt-, and Pd-modified Au electrodes in aqueous electrolytes: electrochemical and in situ spectroscopic studies. **Catalysis Today,** v. 202, p. 44-49, 2013. ISSN 0920-5861. DOI 10.1016/j.cattod.2012.03.038.

[17]QING, G. *et al*. Recent advances and challenges of electrocatalytic N_2 reduction to ammonia. **Chemical Reviews,** v. 120, n. 12, p. 5437-5516, 2020. ISSN 0009-2665. DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00659.

[18]CHOI, C. *et al*. Understanding potential-dependent competition between electrocatalytic dinitrogen and proton reduction reactions. **Nature Communications,** v. 12, n. 1, p. 4353, 2021. ISSN 2041-1723. DOI 10.1038/s41467-021-24539-1.

[19]GUO, X. *et al*. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction. **Journal of Materials Chemistry A,** v. 7, n. 8, p. 3531-3543, 2019. ISSN 2050-7488. DOI 10.1039/C8TA11201K.

[20]GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials,** v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007. ISSN 1476-4660. DOI 10.1038/nmat1849.

[21]NOVOSELOV, K. S. *et al*. A roadmap for graphene. **Nature,** v. 490, n. 7419, p. 192-200, 2012. ISSN 1476-4687. DOI 10.1038/nature11458.

[22]NOVOSELOV, K. S. *et al*. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science,** v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004. DOI 10.1126/science.1102896.

[23]HUMMERS, W. S. J.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society,** v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja01539a017.

[24]MARCANO, D. C. *et al*. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano,** v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010. ISSN 1936-0851. DOI 10.1021/nn1006368.

[25]RANJAN, P. *et al*. A low-cost non-explosive synthesis of graphene oxide for Scalable applications. **Scientific Reports,** v. 8, n. 1, p. 12007, 2018. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/s41598-018-30613-4.

[26]SMITH, A. T. *et al*. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science,** v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019. ISSN 2589-9651. DOI 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.

[27]PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon,** v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2011.11.010.

[28]ISKANDAR, F. *et al*. Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO). **RSC Advances,** v. 7, n. 83, p. 52391-52397, 2017. DOI 10.1039/C7RA10013B.

[29]ZHAN, D. *et al*. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide. **Carbon,** v. 49, n. 4, p. 1362-1366, 2011. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2010.12.002.

[30]AN, S. J. *et al*. Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. **The Journal of Physical Chemistry Letters,** v. 1, n. 8, p. 1259-1263, 2010. DOI 10.1021/jz100080c.

[31]MORIMOTO, N.; KUBO, T.; NISHINA, Y. Tailoring the oxygen content of graphite and reduced graphene oxide for specific applications. **Scientific Reports,** v. 6, n. 1, p. 21715, 2016. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/srep21715.

[32]GUEX, L. G. *et al*. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. **Nanoscale,** v. 9, n. 27, p. 9562-9571, 2017. ISSN 2040-3364. DOI 10.1039/C7NR02943H.

[33]ZHANG, J. *et al*. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications,** v. 46, n. 7, p. 1112-1114, 2010. ISSN 1359-7345. DOI 10.1039/B917705A.

[34]ZHU, C. *et al*. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano,** v. 4, n. 4, p. 2429-2437, 2010. ISSN 1936-0851. DOI 10.1021/nn1002387.

[35]JIN, Y. *et al*. A green and efficient method to produce graphene for electrochemical capacitors from graphene oxide using sodium carbonate as a reducing agent. **Applied Surface Science,** v. 268, p. 541-546, 2013. ISSN 0169-4332. DOI 10.1016/j.apsusc.2013.01.004.

[36]CHEN, D.; LI, L.; GUO, L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. **Nanotechnology,** v. 22, n. 32, p. 325601, 2011. ISSN 0957-4484. DOI 10.1088/0957-4484/22/32/325601.

[37]UPADHYAY, R. K. *et al*. Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. **Materials Letters,** v. 160, p. 355-358, 2015. ISSN 0167-577X. DOI 10.1016/j.matlet.2015.07.144.

[38]WIJAYA, R. *et al*. Green reduction of graphene oxide using kaffir lime peel extract (citrus hystrix) and its application as adsorbent for methylene blue. **Scientific Reports,** v. 10, n. 1, p. 667, 2020. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/s41598-020-57433-9.

[39]WANG, P. *et al*. In_2O_3 nanoparticle-reduced graphene oxide hybrid for electrocatalytic nitrogen fixation: Computational and experimental studies. **Journal of Materials Science,** v. 55, n. 11, p. 4624-4632, 2020. ISSN 1573-4803. DOI 10.1007/s10853-019-04304-y.

[40]WANG, F. *et al*. Nano-ferric oxide embedded in graphene oxide: high-performance electrocatalyst for nitrogen reduction at ambient condition. **Energy & Environmental Materials,** v. 4, n. 1, p. 88-94, 2021. DOI 10.1002/eem2.12100.

[41]SONG, Y. *et al*. Enhanced electrochemical N_2 reduction to NH_3 on reduced graphene oxide by tannic acid modification. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering,** v. 7, n. 17, p. 14368-14372, 2019. DOI 10.1021/acssuschemeng.9b03890.

[42]WANG, W. *et al*. Ultrasmall iridium nanoparticles on graphene for efficient nitrogen reduction reaction. **New Journal of Chemistry,** v. 46, n. 12, p. 5464-5469, 2022. ISSN 1144-0546. DOI 10.1039/D1NJ05843F.

[43]LOU, Y. *et al*. Metal-support interaction for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to single atoms. **Materials Today Nano,** v. 12, p. 100093, 2020. ISSN 2588-8420. DOI 10.1016/j.mtnano.2020.100093.

[44]PAUDICS, A. *et al*. Fluorescence probing of binding sites on graphene oxide nanosheets with Oxazine 1 dye. **Applied Surface Science,** v. 541, p. 148451, 2021. ISSN 0169-4332. DOI 10.1016/j.apsusc.2020.148451.

[45]LOH, K. P. *et al*. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry,** v. 2, n. 12, p. 1015-1024, 2010. ISSN 1755-4349. DOI 10.1038/nchem.907.

[46]LIU, W.; SPERANZA, G. Tuning the oxygen content of reduced graphene oxide and effects on its properties. **ACS Omega,** v. 6, n. 9, p. 6195-6205, 2021. DOI 10.1021/acsomega.0c05578.

[47]NAZEMI, M.; PANIKKANVALAPPIL, S. R.; EL-SAYED, M. A. Enhancing the rate of electrochemical nitrogen reduction reaction for ammonia synthesis under ambient conditions using hollow gold nanocages. **Nano Energy,** v. 49, p. 316-323, 2018. ISSN 2211-2855. DOI 10.1016/j.nanoen.2018.04.039.

[48]KORDALI, V.; KYRIACOU, G.; LAMBROU, C. Electrochemical synthesis of ammonia at atmospheric pressure and low temperature in a solid polymer electrolyte cell. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1673-1674, 2000. ISSN 1359-7345. DOI http://dx.doi.org/10.1039/B004885M.

[49]LAN, R.; IRVINE, J. T. S.; TAO, S. Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. **Scientific Reports,** v. 3, n. 1, p. 1145, 2013. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/srep01145.

[50]LI, W. *et al*. Efficient electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia with aqueous silver nanodots. **Communications Chemistry,** v. 4, n. 1, p. 10, 2021. ISSN 2399-3669. DOI 10.1038/s42004-021-00449-7.

[51]MENG, Y. *et al*. Rhodium and nitrogen codoped graphene as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and CO_2 reduction reaction: mechanism insights. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 123, n. 9, p. 5176-5187, 2019. ISSN 1932-7447. DOI 10.1021/acs.jpcc.8b10153.

[52]CONG, L. *et al*. Electrochemical synthesis of ammonia from N_2 and H_2O using a typical non-noble metal carbon-based catalyst under ambient conditions. **Catalysis Science & Technology,** v. 9, n. 5, p. 1208-1214, 2019. ISSN 2044-4753. DOI 10.1039/C8CY02316F.

[53]ZHANG, R. *et al*. Enabling effective electrocatalytic N_2 conversion to NH_3 by the TiO_2 nanosheets array under ambient conditions. **ACS Applied Materials & Interfaces,** v. 10, n. 34, p. 28251-28255, 2018. ISSN 1944-8244. DOI 10.1021/acsami.8b06647.

[54]YANG, D.; CHEN, T.; WANG, Z. Electrochemical reduction of aqueous nitrogen (N_2) at a low overpotential on (110)-oriented Mo nanofilm. **Journal of Materials Chemistry A,** v. 5, n. 36, p. 18967-18971, 2017. ISSN 2050-7488. DOI 10.1039/C7TA06139K.

[55]WU, L. *et al*. Exceptional size-dependent activity enhancement in the catalytic electroreduction of N2 over Mo nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 45, n. 56, p. 31841-31848, 2020. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.08.173.

[56]CHENG, H. *et al*. Molybdenum carbide nanodots enable efficient electrocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions. **Advanced Materials,** v. 30, n. 46, p. 1803694, 2018. ISSN 0935-9648. DOI 10.1002/adma.201803694.

[57]MA, Y. *et al*. Synergizing Mo single atoms and Mo_2C nanoparticles on CNTs synchronizes selectivity and activity of electrocatalytic N_2 reduction to ammonia. **Advanced Materials,** v. 32, n. 33, p. 2002177, 2020. ISSN 0935-9648. DOI 10.1002/adma.202002177.

[58]WANG, J. *et al*. Ambient ammonia synthesis via palladium-catalyzed electrohydrogenation of dinitrogen at low overpotential. **Nature Communications,** v. 9, n. 1, p. 1795, 2018. ISSN 2041-1723. DOI 10.1038/s41467-018-04213-9 .

[59]LI, S. J. *et al*. Amorphizing of Au nanoparticles by CeO_X–RGO hybrid support towards highly efficient electrocatalyst for N_2 reduction under ambient conditions. **Advanced Materials,** v. 29, n. 33, p. 1700001, 2017. ISSN 0935-9648. DOI 10.1002/adma.201700001.

[60]SHI, M. M. *et al*. Anchoring PdCu amorphous nanocluster on graphene for electrochemical reduction of N_2 to NH_3 under ambient conditions in aqueous solution. **Advanced Energy Materials,** v. 8, n. 21, p. 1800124, 2018. ISSN 1614-6832. DOI 10.1002/aenm.201800124.

[61]GENG, Z. *et al*. Achieving a record-high yield rate of 120.9 for N_2 electrochemical reduction over Ru single-atom catalysts. **Advanced Materials,** v. 30, n. 40, p. 1803498, 2018. ISSN 0935-9648. DOI 10.1002/adma.201803498.

[62]TAO, H. *et al*. Nitrogen fixation by Ru single-atom electrocatalytic reduction. **Chem,** v. 5, n. 1, p. 204-214, 2019. ISSN 2451-9294. DOI 10.1016/j.chempr.2018.10.007.

[63]ZHANG, M. *et al*. Reduced graphene oxides with engineered defects enable efficient electrochemical reduction of dinitrogen to ammonia in wide pH range. **Nano Energy,** v. 68, p. 104323, 2020. ISSN 2211-2855. DOI 10.1016/j.nanoen.2019.104323.

[64]YU, X. *et al*. Boron-doped graphene for electrocatalytic N_2 reduction. **Joule,** v. 2, n. 8, p. 1610-1622, 2018. ISSN 2542-4351. DOI 10.1016/j.joule.2018.06.007.

[65]WANG, M. *et al*. Over 56.55% faradaic efficiency of ambient ammonia synthesis enabled by positively shifting the reaction potential. **Nature Communications,** v. 10, n. 1, p. 341, 2019. ISSN 2041-1723. DOI 10.1038/s41467-018-08120-x.

[66]MUKHERJEE, S. *et al*. Metal-organic framework-derived nitrogen-doped highly disordered carbon for electrochemical ammonia synthesis using N_2 and H_2O in alkaline electrolytes. **Nano Energy,** v. 48, p. 217-226, 2018. ISSN 2211-2855. DOI 10.1016/j.nanoen.2018.03.059.

[67]CHEN, Y. *et al*. Highly productive electrosynthesis of ammonia by admolecule-targeting single Ag sites. **ACS Nano,** v. 14, n. 6, p. 6938-6946, 2020. ISSN 1936-0851. DOI 10.1021/acsnano.0c01340.

[68]GUO, X.; WAN, X.; SHUI, J. Molybdenum-based materials for electrocatalytic nitrogen reduction reaction. **Cell Reports Physical Science,** v. 2, n. 6, p. 100447, 2021. ISSN 2666-3864. DOI 10.1016/j.xcrp.2021.100447.

[69]GASCHO, J. L. S. *et al*. Graphene oxide films obtained by vacuum filtration: X-Ray diffraction evidence of crystalline reorganization. **Journal of Nanomaterials,** v. 2019, p. 5963148, 2019. ISSN 1687-4110. DOI 10.1155/2019/5963148.

[70]NAEEM, H. *et al*. Synthesis and characterization of graphene oxide sheets integrated with gold nanoparticles and their applications to adsorptive removal and catalytic reduction of water contaminants. **RSC Advances,** v. 8, n. 7, p. 3599-3610, 2018. DOI 10.1039/C7RA12030C.

[71]BANSAL, K.; SINGH, J.; DHALIWAL, A. S. Synthesis and characterization of graphene oxide and its reduction with different reducing agents. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,** v. 1225, n. 1, p. 012050, 2022. DOI 10.1088/1757-899X/1225/1/012050.

[72]STOBINSKI, L. *et al*. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,** v. 195, p. 145-154, 2014. ISSN 0368-2048. DOI 10.1016/j.elspec.2014.07.003.

[73]JIAO, X. *et al*. Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees. **RSC Advances,** v. 7, n. 82, p. 52337-52344, 2017. DOI 10.1039/C7RA10809E.

[74]FARIVAR, F. *et al*. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “fake graphene” materials. **Carbon,** v. 179, p. 505-513, 2021. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2021.04.064.

[75]STANKOVICH, S. *et al*. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon,** v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2007.02.034.

[76]ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Scientific Reports,** v. 5, n. 1, p. 10160, 2015. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/srep10160.

[77]SUDESH *et al*. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB_2. **Superconductor Science and Technology,** v. 26, n. 9, p. 095008, 2013. ISSN 0953-2048. DOI 10.1088/0953-2048/26/9/095008.

[78]WANG, Z. *et al*. Crystal facets controlled synthesis of graphene@TiO_2 nanocomposites by a one-pot hydrothermal process. **CrystEngComm,** v. 14, n. 5, p. 1687-1692, 2012. DOI 10.1039/C1CE06193C.

[79]SUREKHA, G. *et al*. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series,** v. 1495, n. 1, p. 012012, 2020. DOI 10.1088/1742-6596/1495/1/012012.

[80]HE, D. *et al*. Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. **RSC Advances,** v. 5, n. 16, p. 11966-11972, 2015. DOI 10.1039/C4RA14511A.

[81]KHALILI, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. **New Journal of Chemistry,** v. 40, n. 3, p. 2547-2553, 2016. ISSN 1144-0546. DOI 10.1039/C5NJ02314A.

[82]KRISHNA, R. *et al*. Improved reduction of graphene oxide. **Materials Today: Proceedings,** v. 2, n. 1, p. 423-430, 2015. ISSN 2214-7853. DOI 10.1016/j.matpr.2015.04.049.

[83]FARIVAR, F. *et al*. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “fake graphene” materials. **Carbon,** v. 179, p. 505-513, 2021. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2021.04.064.

[84]MASSIOT, D. *et al*. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. **Magnetic Resonance in Chemistry,** v. 40, n. 1, p. 70-76, 2002. ISSN 0749-1581. DOI 10.1002/mrc.984.

[85]HE, H. *et al*. Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. **The Journal of Physical Chemistry,** v. 100, n. 51, p. 19954-19958, 1996. ISSN 0022-3654. DOI 10.1021/jp961563t.

[86]SZABÓ, T. *et al*. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials,** v. 18, n. 11, p. 2740-2749, 2006. ISSN 0897-4756. DOI 10.1021/cm060258+.

[87]URBANO, J. L. G. *et al*. Hydrothermally reduced graphene oxide for the effective wrapping of sulfur particles showing long term stability as electrodes for Li-S batteries. **Carbon,** v. 139, p. 226-233, 2018. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2018.06.053.

[88]DAS, T. K. *et al*. Effect of surface functional groups on hydrogen adsorption properties of Pd dispersed reduced graphene oxide. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 42, n. 12, p. 8032-8041, 2017. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.12.024.

[89]BURUEVA, D. B. *et al*. Pairwise parahydrogen addition over molybdenum carbide catalysts. **Topics in Catalysis,** v. 63, n. 1, p. 2-11, 2020. ISSN 1572-9028. DOI 10.1007/s11244-019-01211-z.

[90]HUSSAIN, S. *et al*. Synthesis of Mo_2C and W_2C nanoparticle electrocatalysts for the efficient hydrogen evolution reaction in alkali and acid electrolytes. **Frontiers in Chemistry,** v. 7, 2019. ISSN 2296-2646. DOI 10.3389/fchem.2019.00716.

[91]HUSSAIN, S. *et al*. Facile preparation of molybdenum carbide (Mo_2C) nanoparticles and its effective utilization in electrochemical sensing of folic acid via imprinting. **Biosensors and Bioelectronics,** v. 140, p. 111330, 2019. ISSN 0956-5663. DOI 10.1016/j.bios.2019.111330.