



PLANO DE TRABALHO

PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOUTORADO – EDITAL 6

Nome do(a) Bolsista: Rafael Nogueira Bonifacio

Código do Projeto vinculado: 2020.06.IPEN.05.PD

DESCRIÇÃO DO PROJETO

Título do Projeto

Desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários de Pd suportado em grafeno para a oxidação eletroquímica do glicerol.

Prazo Execução (meses): 35

Objetivo Geral

Desenvolvimento de método(s) de síntese de compostos à base de grafeno e estudo de aplicações em energias alternativas.

Objetivos Específicos

- Estudo de síntese de óxido de grafeno por esfoliação química do grafite, baseado no método de Hummers, seguido de redução; e utilizando-se reagentes de menor impacto ambiental;
- Estudo de síntese de grafeno pelo método instantâneo de descarga por arco elétrico em fontes de carbono (método flash de síntese de grafeno);
- Estudo de dopagem de óxido de grafeno reduzido e de grafeno com átomos de nitrogênio, enxofre e terras raras; e
- Aplicação dos produtos obtidos como suporte de eletrocatalisadores para geração de energia a partir de glicerol; e avaliação da possível obtenção de produtos derivados do glicerol.

Palavras-chave

1 - Grafeno

2 - Célula a Combustível

3 - Paládio

4 - Materiais 2D

5 - Reação de oxidação do glicerol

Metas Físicas

1 - Síntese de grafeno pelo Método de Hummers.

2 - Preparação de grafeno pelo Método Flash.

3 - Realização de estudos de dopagem de grafeno.

4 - Avaliação de materiais e eletrodos contendo grafeno em Células a Combustível.

5 - Caracterização dos materiais e/ou produtos obtidos.



PLANO DE TRABALHO

PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

Justificativa Resumida:

Devido à sua estrutura, o grafeno é um material que apresenta propriedades únicas, as quais podem tornar sua aplicação altamente vantajosa em diversos tipos de tecnologias. Portanto, é necessário que sejam realizadas pesquisas relacionadas à síntese, a caracterização e a aplicação do grafeno visando viabilizar seu uso em diversas tecnologias, dentre elas as energéticas. Por isso, nesse projeto, o estudo de processos de síntese de grafeno visa a obtenção de materiais que possam melhorar o desempenho de eletrocatalisadores para a oxidação de combustíveis, o desempenho de eletrodos de supercapacitores e o desempenho de ligas intermetálicas armazenadoras de hidrogênio. Ao longo do projeto serão realizados estudos utilizando grafeno em Células a Combustível. Por fim, estes desenvolvimentos também visam a redução do custo de processamento e do impacto ambiental dos processos de síntese de grafeno.

CRONOGRAMA FÍSICO

META FÍSICA 1 - Síntese de grafeno pelo Método de Hummers.

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Estudo de síntese de GO/rGO pelo método de esfoliação química (Hummers modificado) seguida de redução.	Obtenção do produto de síntese.	01	12

META FÍSICA: 2 - Preparação de grafeno pelo Método Flash.

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Estudo de síntese de grafeno por descarga de arco elétrico (flash).	Obtenção do produto de síntese.	01	18

META FÍSICA: 3 - Realização de estudos de dopagem de grafeno.

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Preparação dos materiais à base de grafeno em condições otimizadas.	Obtenção de produto(s) de síntese.	01	35

META FÍSICA: 4 - Avaliação de materiais e eletrodos contendo grafeno em Células a Combustível.

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Estudo de eletroxidação do glicerol em reator do tipo Célula a Combustível utilizando suporte de grafeno nos eletrocatalisadores.	Realização de experimentos e avaliação dos produtos das reações.	01	35



PLANO DE TRABALHO

PROJETO PARA BOLSA PÓS-DOCTORADO – EDITAL 6

META FÍSICA: 5 - Caracterização dos materiais e/ou produtos obtidos.

ATIVIDADES:	INDICADOR FÍSICO DE EXECUÇÃO	Duração Prevista	
		Início	Fim
Caracterização dos materiais sintetizados e dos produtos obtidos por meio dos estudos propostos.	Obtenção e processamento de dados analíticos.	01	35

Resultados Esperados

- 1 -Obtenção de grafeno com características que favoreçam novas aplicações.
- 2 -Estudo de aplicações do grafeno em processos eletroquímicos.
- 3 -Publicação de resultados.

Grau de Inovação (se houver):

As aplicações que serão avaliadas, com o grafeno que se pretende obter, têm elevado grau de inovação podendo, inclusive, levar a obtenção de resultados inéditos.

Bibliografia:

1. NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROSOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V.; FIRSOV, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v.306, p. 666-669, 2004.
2. SHARON, M.; SHARON, M. Graphene – An introduction to the fundamentals and industrial applications. *Advances Materials Series*. Beverly, MA: Wiley, 2015.
3. REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. *Ceramics International*, v. 44, p. 11940-11955, 2018.
4. LEE, X. J. ; HIEW, B. Y. Z.; LAI, K. C.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; RIGBY, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 98, p. 163–180, 2019.
5. ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. *Open Journal of Composite Materials*, v.9, p. 207-229, 2019.
6. LIN, L.; PENG, H.; LIU, Z. Synthesis challenges for graphene industry. *Nature Materials*, v. 18, p. 520-529, 2019.
7. CORDEIRO, G. L.; USSUI, V.; FERREIRA, N. A. M.; PIASENTIN, R. M. ;LIMA, N. B.; OLIVEIRA NETO, A.; LAZAR, D. R. R. Effect of Sn loading on the characteristics of Pt electrocatalysts supported on reduced graphene oxide for application as direct ethanol fuel cell anode. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 12, p. 3795-3813, 2017.
8. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR Marina Fuser Pillis; Olandir Vercino Correa, Rodrigo Teixeira Bento, Samuel Pereira Coutinho, Thiago Fernando dos Santos. Processo de síntese de grafeno a partir do método de foto-oxidação assistida por radiação ultravioleta. BR1020200091212, 07 de maio de 2020.
9. BIANCO, A. CHENG, H-M; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R. ; TASCAN, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two dimensional carbon materials. *Carbon*, v. 65, p. 1-6, 2013.
10. HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of American Chemical Society*, v.80, n.6. p.1339, 1958. apud LIM et al.
11. MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D.V., BERLIN, J.M.; SINITSKII, A., SUN, Z.; SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v.4, n.8, p. 806–814, 2010.
12. PENG, L.; XU, Z. ; LIU, Z.; WEI, Y.; SUN, H.; LI, Z.; ZHAO, X.; GAO, C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature Communications*, v. 6, 5716 (1-9), 2015.
13. JI, T.; HUA, Y.; SUN, M.; MA, N. The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation. *Carbon*, v. 54, p. 412-418, 2013.

14. XUE, B.; ZOU, Y.; YANG, Y. A UV-light induced photochemical method for graphene oxide reduction. *Journal of Materials Science*. v.52 , n.21, p.12742-12750, 2017.
15. ZHANG, Y.-L.; GUO, LI; XIA, H.; CHEN, Q.D.; FENG, J.; SUN, H.-B. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties, and applications. *Advanced Optical Materials*. v.2, n.1, p.10-28, 2014.
16. LI, N.; WANG, Z.; SHI, Z. Synthesis of graphene with arc-discharge method. In: MIKHAILOV, S. (Ed) *Physics and applications of graphene - Experiments, In Tech, Croatia, 2011*, p. 24-36.
17. AKTAS, I. S.; GOLOSNOY, I. Production of graphene by arc-discharge synthesis. In: 128th The IRES International Conference, p. 36-39, held in Beijing, China, 15th-16th July, 2018. *Proceedings...Disponível em: <https://www.worldresearchlibrary.org/up_proc/pdf/1782-153569215636-39.pdf>*. Acesso em: ago. 2020.
18. MONTEIRO, M.R.; KUGELMEIER, C.L.; PINHEIRO, R.S.; BATALHA, M.O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.88, p. 109-122, 2018.
19. GERALDES, A. N.; DAS SIILVA, D.F.; ANDRADE E SILVA, F. G.; SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; DOS SANTOS, M. C. Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 293, p. 823-830, 2015.
20. OTTONI, C.A.; DA SILVA, S.; DE SOUZA, R. F. B.; OLIVEIRA NETO, A. PtAu electrocatalyst for glycerol oxidation reaction using a ATR-FTIR/single direct alkaline glycerol/air Cell In situ study. *Electrocatalysis*, v.7, p. 22-32, 2016.
21. OTTONI, C. A.; DE SOUZA, R.R.; DA SILVA, S. G.; SPINACÉ, E. V.; DE SOUZA, R. F. B.; OLIVEIRA NETO, A. Performance of Pd electrocatalyst supported on a physical mixture indium tin oxide–carbon for glycerol electro–oxidation in alkaline media. *Electroanalysis*, v. 29, p. 960 – 964, 2017.
22. MEHRPOOYA, M.; GHORBANI, B., ABEDI, H. Biodiesel production integrated with glycerol steam reforming process, solid oxide fuel cell (SOFC) power plant. *Energy Conversion and Management*, v. 206:112467, 2020.
23. KUMAR, L.R.; YELLAPU, S.K.; TYAGI, R.D.; ZHANG, X. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production *Bioresource Technology*, v.293, 122155, 2019.
24. QI, J.; XIN, L.; CHADDERDON, D.J.; QIU, Y.; JIANG, Y.; BENIPAL, N.; LIANG, C.; LI, W. Electrocatalytic selective oxidation of glycerol to tartronate on Au/C anode catalysts in anion exchange membrane fuel cells with electricity cogeneration *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154–155, p.360-368, 2014.
25. RODRIGUES, E.G.; PEREIRA, M.F.R.; ÓRFÃO, J.J.M. Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 115–116, p.1-6, 2012.
26. YUDHA S, S.Y.; DHITAL, R.N.; SAKURAI, H. Gold– and gold–palladium/poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) nanoclusters as quasi-homogeneous catalyst for aerobic oxidation of glycerol *Tetrahedron Letters*, v.52:2633-2637,2011.

27. ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B*, v. 88, p. 1-24, 2009.
28. HOSSAIN S.; ADDALLA, A. M.; SUHAILI, S. B. H.; KAMAL, I.; SHAIKH, S. P. S.; DAWOOD, M.H.; AZAD, A. K. Nanostructured graphene materials utilization in fuel cells and batteries: A review. *Journal of Energy Storage*. v. 29, 101386, 2020.
29. TSANG, C. H. A.; HUANG, H. H.; XUAN, J.; WANG, H.; LEUNG, D. Y. C. Graphene materials in green energy applications: Recent development and future perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 120, 109656, 2020.
30. SALANNE, M.; ROTENBERG, B.; NAOI, K.; KANEKO, K.; TABERNA, P.-L.; GREY, C. P.; DUNN, B.; SIMON, P. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nature Energy*, v. 1, 16070, 2016.
31. FERREIRA, A. A.; POMILIO, J.A. Estado da arte sobre a aplicação de supercapacitores em eletrônica de potência. *Eletrônica de Potência*, v. 10, n. 2, p.25-32, 2005.
32. RAGHAVENDRA, K. V. G.; VINOTH, R.; ZEB, K.; GOPI, C. V.V. MURALEE; SAMBASIVAM. S.; KUMMARA, M. R.; OBAIDAT, I. M.; KIM, H. J. An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications. *Journal of Energy Storage*, v.31, 101652, 2020.
33. SU, F.; WU, Z.-S. A perspective on graphene for supercapacitors: Current status and future challenges. *Journal of Energy Chemistry*, v. 53, p. 354–357, 2021.
34. WONG, S. I.; SUNARSO, J.; WONG, B. T.; LIN, H.; YU, A.; JIA, B. Towards enhanced energy density of graphene-based supercapacitors: Current status, approaches, and future directions. *Journal of Power Sources*, v. 396, p. 182-206, 2018.
35. YANG, W.; NI, M.; REN, X.; TIAN, Y.; LI, N.; SU, Y.; ZHANG, X. Graphene in Supercapacitor Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 20, p. 416–428, 2015.
36. HORN, M.; GUPTA, B.; MacLEOD, J.; LIU, J.; MOTTA, N. Graphene-based supercapacitor electrodes: Addressing challenges in mechanisms and materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 17, p. 42-48, 2019.
37. TIAN, Y.; YU, Z.; CAO, L.; ZHANG, X. L.; SUN, C.; WANG, D.-W. Graphene oxide: An emerging electromaterial for energy storage and conversion. *Journal of Energy Chemistry*, v.55, p. 323–344, 2021.
38. CARDOSO, Q. A. ; CASINI, J. C. S. ; BARBOSA, L. P. ; SERNA, M. M. ; GALEGO, E. ; SOBRINHO, L. F. ; SAKATA, S. K. ; DE FARIA JR., R. N. X-Ray Diffraction evaluation of the average number of layers in thermal reduced graphene powder for supercapacitor nanomaterial. *Materials Science Forum*, v. 958, p. 117-122, 2019.
39. RAJAGOPAL, R.; RYU, K. –S. Facile hydrothermal synthesis of lanthanum oxide/hydroxide nanoparticles anchored reduced graphene oxide for supercapacitor applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 60, p. 441-450, 2018.

40. YADAV, S.; DEVI, A. Recent advancements of metal oxides/Nitrogen-doped graphene nanocomposites for supercapacitor electrode materials. *Journal of Energy Storage*, v. 30, 101486, 2020.
41. HIRSCHER, M.; YARTYS, V. A.; BARICCO, M.; VON COLBE, J. B.; et al.. Materials for hydrogen-based energy storage - past, recent progress and future outlook *Journal of Alloys and Compounds*, v. 827, p. 153548, 2020.
42. LIU, W.; SETIJADI, E.; CREMA, L.; BARTALI, R.; LAIDANI, N.; AGUEY-ZINSOU, K. F.; SPERANZA, G. Carbon nanostructures/Mg hybrid materials for hydrogen storage. *Diamond & Related Materials*, v. 82, p. 19-24, 2018.
43. HUAJIAN, W.; ZHENZHEN, S.; JIAQI, D.; HUA, N.; GUANGXU, L.; WENLOU, W.; ZHIQIANG, L.; JIN, G. Catalytic effect of graphene on the hydrogen storage properties of Mg-Li alloy. *Materials Chemistry and Physics*, v.207, p. 221-225, 2018.
44. PIASENTIN, R.M., SPINACÉ, E.V., TUSI, M. M.; OLIVEIRA NETO, A. Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v.6, p. 2255-2263, 2011.
45. DE SOUZA, R.F.B., PARREIRA, L.S., SILVA, J.C.M., SIMÕES, F.C., CALEGARO, M.L., GIZ, M.J., CAMARA, G.A.; OLIVEIRA NETO, A.; SANTOS, M.C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in-situ” studies *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 36, n.18, p. 11519-115272, 2011.
46. DE SOUZA, R.F.B., PARREIRA, L.S., SILVA, J.C.M., SIMÕES, F.C., CALEGARO, M.L., GIZ, M.J., CAMARA, G.A.; OLIVEIRA NETO, A.; SANTOS, M.C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in-situ” studies. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 36, n.18, p. 11519-115272, 2011.
47. RESEARCH AND MARKET. The Global Market for Graphene ID: 4873128, December, 2019. <<https://www.researchandmarkets.com/reports/4873128/the-global-market-for-graphene#pos-6>> Acesso em set. 2020.
48. RESEARCH AND MARKET. Global Graphene Market - Forecasts from 2020 to 2025. ID: 4986766, February 2020. <<https://www.researchandmarkets.com/reports/4986766/global-graphene-market-forecasts-from-2020-to#pos-12>> Acesso em set. 2020.
49. ZAPAROLLI, D. Grafeno made in Brasil, *Revista Pesquisa Fapesp*, edição 291, maio 2020. <https://revistapesquisa.fapesp.br/grafeno-made-in-brasil/> Acesso em set. 2020.