

Investigando o papel dos líquidos iônicos na funcionalização eletroquímica de nanotubos de carbono

Glaucio J. Gomes^{1,3,4*}, Anna B. M. de Moura¹, Caroline C. S. Gonçalves¹, Marta V. Bosco², Julia Vecchietti², María F. Zalazar³, Paulo R. S. Bittencourt⁴, Márcio de S. Goes¹, Janine C. Padilha¹

¹Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Avenida Presidente Tancredo Neves, 3838, (85870-650), Foz do Iguaçu, Brasil.

²Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Güemes 3450, Santa Fé, Argentina.

³Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, (IQUIBA-NEA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional del Nordeste (CONICET-UNNE), Avenida Libertad 5460, (3400), Corrientes, Argentina.

⁴Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Avenida Brasil 4232, (85884-000) Medianeira, Brasil.

*glauciojgomes@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo visa investigar os efeitos de diferentes líquidos iônicos (BMI.HSO₄, BMI.BF₄ e TEA.PS.BF₄) no processo de eletroenxerto em estruturas de nanotubos de carbono (NTCs). Os materiais funcionalizados foram caracterizados por ATR, IV *In situ*, TG-IV, voltametria cíclica e cálculos químico-quânticos para elucidar a estrutura-estabilidade dos líquidos iônicos. Esses resultados nos permitem alcançar uma compreensão mais abrangente do mecanismo de funcionalização eletroquímica de NTCs em meio ácido combinados com líquidos iônicos.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, Infravermelho *In situ*, Eletroquímica, Líquidos iônicos.

ABSTRACT - This study aims to investigate the effects of different ionic liquids (BMI.HSO₄, BMI.BF₄, and TEA.PS.BF₄) on the electrografting process in carbon nanotube (CNT) structures. The functionalized materials were characterized by ATR, *In situ* IR, TG-IR, cyclic voltammetry, and quantum chemical calculations to elucidate the structure-stability of the ionic liquids. These results provide a more comprehensive understanding of the electrochemical functionalization mechanism of CNTs in acidic media combined with ionic liquids.

Keywords: Carbon nanotubes, *In situ* infrared, Electrochemistry, Ionic liquids.

Introdução

A combinação de nanotubos de carbono (NTCs) e líquidos iônicos (LIs) oferece um potencial significativo para melhorar a eficiência de processos eletroquímicos (1). No entanto, a influência de diferentes estruturas de LIs no processo de funcionalização e seu impacto subsequente no desempenho eletroquímico ainda é pouco compreendida. Explorar essas relações tanto em nível experimental quanto atomístico é essencial para o avanço do projeto de materiais de alto desempenho para aplicações na indústria química (2). Portanto, o objetivo dessa pesquisa é analisar o impacto de diferentes líquidos iônicos no processo de eletroenxerto em estruturas de NTCs. Essa abordagem oferece perspectivas promissoras para o desenvolvimento de catalisadores com potencial aplicação em tecnologias de produção de energia renováveis.

Experimental

Os líquidos iônicos (BMI.HSO₄, BMI.BF₄ e TEA.PS.BF₄) foram sintetizados de acordo com procedimentos prévios (3-4). Os grupos funcionais do NTCs-LI (nanotubos de carbono combinados com líquidos iônicos) foram caracterizados por ATR (Perkin Elmer, modelo Spectrum One, na região de 4000-750 cm⁻¹, IV *In situ* (Nicolet Magna 550, detector MCT), TG-IV, Experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de três eletrodos usando um potenciostato Autolab PGSTAT30/Galvanostato (Eco Chemie). Foi utilizado um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl para medições de soluções aquosas (1 mol.L⁻¹ H₂SO₄). Análises sobre a estrutura eletrônica de BMI.HSO₄, BMI.BF₄ e TEA.PS.BF₄ foram realizadas por meio da teoria do funcional da densidade usando o funcional M06- 2X meta-híbrido GGA, com o conjunto de bases 6-31g(d). Os

pontos estacionários foram caracterizados calculando-se a Matriz Hessiana e a análise dos modos normais vibracionais por meio do programa G16.

Resultados e Discussão

A análise de ATR (Fig. 1 a [TEA.PS.BF₄], b [BMI.BF₄], c [BMI.HSO₄]) para as amostras contendo NTCs (linha vermelha), LI (linha azul) e NTCs-LI (linha preta) mostra uma nova banda em alta intensidade na região de grupos OH (~3627 cm⁻¹) para as amostras de NTCs combinados com [BMI.HSO₄], [TEA.PS.BF₄]. A hipótese para esse efeito pode estar relacionada com a alta concentração de íon HSO₄⁻ e ligações de H formadas por adsorção em camadas no caso específico do TEA.PS.BF₄ sobre os NTCs.

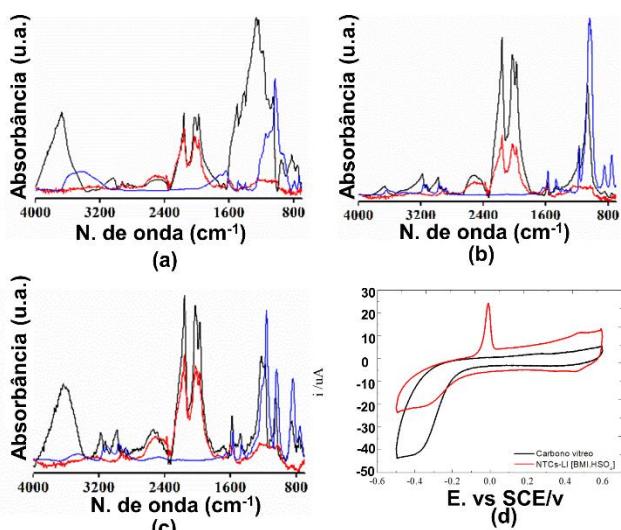


Figura 1. Espectros de ATR para a) [TEA.PS.BF₄], b) [BMI.BF₄], c) [BMI.HSO₄] antes e depois da adsorção sobre nanotubos de carbono. d) Voltametria cíclica realizada a 50 mV.s⁻¹ em 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ de BMI.HSO₄ + NTCs sobre eletrodo de carbono vítreo (linha vermelha) e comparação com eletrodo de carbono vítreo (linha preta).

A conformação estrutural do BMI.HSO₄ sugere que o íon HSO₄⁻ se acomoda sobre o anel imidazol com distância de 0,295 nm provavelmente devido a uma orientação causada pelo -CH₃ ligado ao anel ($d = 0,146$ nm). A presença do -CH₃ ligado ao anel imidazol favorece a transferência de elétrons do ânion para o cátion. Analisando os espectros de ATR para os LIs depois da adsorção (linha preta) na região de grupos -CH₃ (~3100-2900 cm⁻¹) observa-se que a intensidade de deslocamento é maior para BMI.HSO₄ quando comparado com os outros LIs. Isso sugere que a cadeia alifática proporciona maior interação com a superfície do NTCs devido a espécies de íon HSO₄⁻ favorecendo a transferência de H entre o anel imidazol e o respectivo ânion.

Os experimentos de voltametria cíclica comparando diferentes LIs revelaram que apenas o sistema NTCs

funcionalizado com BMI.HSO₄ apresenta um pico de oxidação irreversível em torno de -0.012 V vs. SCE/v (Fig.1.d). Essa resposta pode estar associada à oxidação de espécies adsorvidas na superfície do NTC, possivelmente derivadas da funcionalização eletroquímica do cátion imidazólio mediada pelo ânion HSO₄⁻. Por outro lado, os materiais preparados com BMI.BF₄ e TEA.PS.BF₄ não apresentaram picos redox na mesma faixa de potencial, exibindo apenas comportamento capacitivo, indicando que esses LIs não induzem funcionalização redox-ativa sob as mesmas condições experimentais.

As análises de TG-IV e IV *In situ* mostram que o BMI.BF₄ apresenta maior estabilidade térmica na superfície dos NTCs, seguido por BMI.HSO₄ e, por fim, TEA.PS.BF₄, o menos estável. No entanto, apenas o material funcionalizado com BMI.HSO₄ apresentou pico de oxidação na voltametria cíclica, indicando que a permanência térmica não é suficiente para gerar atividade eletroquímica. Esses resultados sugerem que o ânion HSO₄⁻ atua como mediador no processo de funcionalização eletroquímica, favorecendo a formação de grupos redox-ativos na superfície dos NTCs. Em contraste, apesar da forte interação de BMI.BF₄, a ausência de grupos funcionalizados eletroativos impede a manifestação de processos faradaicos na faixa analisada. Já o TEA.PS. BF₄, com adsorção instável e cátion alifático, não promoveu funcionalização ou adsorção significativa sob as mesmas condições.

Conclusões

Cátions volumosos como o TEA⁺ são menos eficientes para funcionalização eletroquímica, enquanto cátions compactos e aromáticos como BMI⁺ têm maior adsorção e reatividade superficial. Nossos resultados mostram que o processo eletroquímico pode formar espécies de radicais livres na presença de um eletrólito ácido (H₂SO₄), favorecendo a transferência de elétrons formando ligações covalentes na superfície NTCs.

Agradecimentos

Ao CNPq, PRPPG-UNILA e ao CONICET.

Referências

- P. K. Kumar; I. Jha; R. Yadav; A. Rani; I. Bahadur; P. Venkatesu; S. Singh; K. Tumba, *J. Mol. Liq.* **2025**, 432, 127742.
- G. Zhu; Q. Liu; Z. Liu; J. Xu, *J. Mol. Liq.* **2025**, 432, 127733.
- J. C. Padilha; J.-M. Noël; J.-F. Bergamini; J. Rault-Berthelot; C. Lagrost, *ChemElectroChem*, **2016**, 3, 572-580.
- F. Fiegenbaum; E. M. Martini; M. O. de Souza; M. R. Becker; R. F. de Souza, *J. Power Sources*, **2023**, 243, 822-825.