

Produção de Eletrocatalisadores à base de Grafeno 3D e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ para a Reação de Evolução do Oxigênio

Julia Magaly Costa de Santana^{1*}, Lilian Ferreira de Senna¹, Deborah Vargas Cesar¹

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro

E-mail: juliamagalysantana@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Diante dos desafios associados à cinética lenta da reação de evolução do oxigênio (OER) na eletrólise da água, este trabalho apresenta o desenvolvimento de eletrocatalisadores à base de grafeno tridimensional (G3D) combinado com óxidos de ferro e cobalto com estrutura núcleo-casca de carbono. A proposta visa melhorar a atividade eletrocatalítica e a estabilidade do eletrodo em meio alcalino, contribuindo para a produção eficiente de hidrogênio verde. As análises físico-químicas confirmaram a formação dos materiais desejados, enquanto os testes eletroquímicos demonstraram que o eletrocatalisador $\text{G3DCoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ apresentou excelente desempenho frente à OER, alcançando a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} com sobrepotencial de 140 mV e menor resistência à transferência de carga.

Palavras-chave: Reação de Evolução do Oxigênio, Eletrocatalisadores, Óxidos de metais de transição

ABSTRACT - Given the challenges associated with the sluggish kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) in water electrolysis, this work presents the development of electrocatalysts based on three-dimensional graphene (G3D) combined with iron and cobalt oxides within a carbon core-shell structure. The proposed approach aims to enhance electrocatalytic activity and stability of the electrode in alkaline media, contributing to the efficient production of green hydrogen. Physicochemical analyses confirmed the formation of the desired materials, while the electrochemical tests demonstrated that the $\text{G3DCoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ electrocatalyst exhibited excellent performance toward OER, reaching a current density of 10 mA cm^{-2} with an overpotential of 140 mV and lower charge transfer resistance.

Keywords: Oxygen Evolution Reaction, Electrocatalysts, Transition Metal Oxides

Introdução

O impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis tem incentivado a busca por fontes de energia mais sustentáveis (1). A produção de hidrogênio via eletrólise da água destaca-se como alternativa promissora, mas sua eficiência depende de eletrocatalisadores eficientes para a reação de evolução do oxigênio (OER) (2-3). Óxidos bimetalicos, como o CoFe_2O_4 , apresentam potencial, embora com limitações eletroquímicas (4). Estruturas núcleo-casca e a incorporação de grafeno tridimensional (G3D) têm sido exploradas para superar essas barreiras (5-6). Neste contexto, este trabalho visa a produção de eletrocatalisadores $\text{G3DCoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ para aplicação na Reação de Evolução do Oxigênio (OER).

Experimental

Síntese do Óxido de Grafeno e Grafeno 3D (GO e G3D, respectivamente)

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado via método de Hummers modificado (7-8). O G3D foi obtido pela redução química *in situ* do GO. Para isso, 75 mg de ácido cítrico foram adicionados a 30 mL de uma suspensão de GO (2,5

mg/mL), sonificados por 30 minutos e submetidos a tratamento hidrotérmico a 180°C por 12 horas. O hidrogel resultante foi seco por liofilização por 24 horas (9).

Preparação de Materiais Compósitos $\text{G3DCoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ foi sintetizado por método hidrotérmico a 180°C por 10 h, a partir de sais metálicos, ureia e glicose, com pH ajustado para 11 (10). O compósito $\text{G3DCoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ foi preparado seguindo a mesma metodologia do G3D (9).

Preparação do eletrodo por Drop- Casting

Uma suspensão contendo 1 mg/mL do compósito ($\text{G3DCoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$) em etanol absoluto foi misturada com Nafion® a 1% massa e sonicada por 30 minutos. Em seguida, a solução foi depositada sobre um substrato de cobre eletrolítico previamente polido e o eletrodo foi seco à temperatura ambiente (11).

Caracterizações

As fases do compósito foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de pó (marca Bruker, modelo D8 Advance). As análises eletrocatalíticas foram realizadas por Voltametria Linear (LSV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em

uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, utilizando um potenciostato Autolab 128N e o software NOVA 2.1. Todos os potenciais eletroquímicos medidos foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE).

Resultados e Discussão

Difratometria de raios X (DRX)

Na Fig. 1 são apresentados os difratogramas das amostras G3D-CoFe₂O₄@C, CoFe₂O₄@C e G3D. Foram observados picos em torno de $2\theta = 18,1^\circ, 30,2^\circ, 35,7^\circ, 43,4^\circ, 57,1^\circ$ e $62,7^\circ$, correspondentes aos planos (111), (220), (311), (400), (511) e (440). Esses picos estão de acordo com o padrão JCPDS 01-1121, confirmando a estrutura espinélio cúbico (grupo espacial Fd-3m).

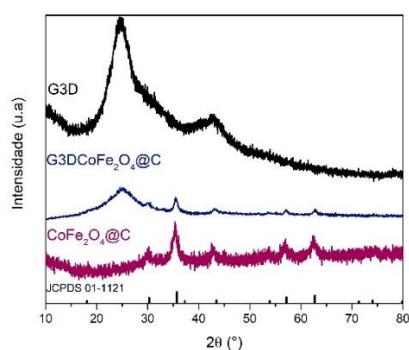


Figura 1. Difratogramas dos compósitos e de seus padrões.

As Figuras 2a e 2b apresentam os voltamogramas lineares e os diagramas de Nyquist dos eletrocatalisadores CoFe₂O₄@C e G3D-CoFe₂O₄@C. O G3D-CoFe₂O₄@C apresentou menor sobrepotencial (140 mV) em comparação ao CoFe₂O₄@C (210 mV), ambos a 10 mA cm⁻², valor de referência para a eletrólise da água (12). Esses sobrepotenciais estão abaixo do limite de 300 mV citado na literatura para eletrocatalisadores à base de metais de transição (13). No diagrama de Nyquist, o G3D-CoFe₂O₄@C também exibiu menor resistência à transferência de carga, evidenciando o papel do grafeno 3D na melhoria da condutividade e no desempenho eletrocatalítico.

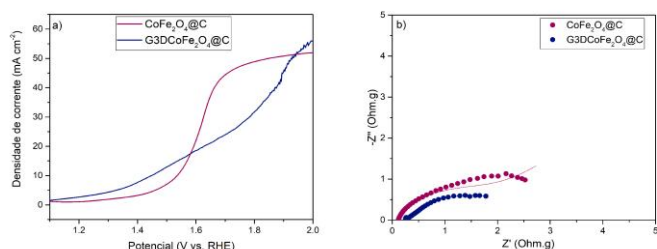


Figura 2: (a) Voltametria Linear (LSV); (b) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em uma solução de NaOH 1M.

Conclusões

Os ensaios de voltametria linear e EIS demonstraram que o compósito G3D-CoFe₂O₄@C apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico para a OER, com menor sobrepotencial e menor resistência à transferência de carga. Esses resultados indicam um processo mais eficiente, destacando seu potencial para aplicações em eletrólise da água.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, ao CNPq, ao PROAP, à UERJ e à CAPES (Código de Financiamento 001) pelo apoio financeiro.

Referências

- O. Alexandra; B. Rebecca; Y Yushan, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2021**, 33.
- S.Kumar; L. Hankwon, *Energy Reports.* **2022**, 8, 13793- 13813.
- C. Mahala; M.D. Sharma; M. Basu, *Electrochim. Acta.* **2018**, 273-462.
- Y. Ma; H. Zhang; J. Xia; Z. Pan; X. Wang; G. Zhu; B. Zheng; G. Liu; L. Lang, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2020**, 45, 11052.
- F. Xiaoyong; J. Zhen; L. Siheng, *Materials Technology.* **2020**, 35, 682-689.
- T. Zhang; Z. Li; L. Wang; Z. Zhang; S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2019**, 44, 1610.
- W. Hummers; R. Offeman, *J Am Chem Soc.* **1958**, 80(6):1339.
- Soares CPP; Baptista RL; Cesar DV, *Material Research.* **2018**, 21(1):1-7.
- R. Nasiri; N. Arsalani, *J Clean Prod.* **2018**, 190:63-71.
- X. Zhao; Y. Huang; X. Liu; J. Yan; L. Ding; M. Zong; P. Liu; T. Li, *Journal of Colloid and Interface Science.* **2022**, 607, 192-202.
- F. Hayati; Ç. Gamze; K. Naci; G. Handan; B. Ismail *Russian Journal of Electrochemistry.* **2014**, 50, 274-84.
- W. Chao; X. Zhichuan, *J. John Wiley and Sons Inc.* **2018**.
- G. Honglin; Y. Ting; D. Aiyi; X. Yuliang, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* **2025**, 15.