

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ATIVADORES NA
REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO DIÓXIDO DE CARBONO.**

Msc. Wellington Douglas Guimarães Gonçalves

Tese de Doutorado

Porto Alegre, agosto de 2018

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ATIVADORES NA
REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO DIÓXIDO DE CARBONO.**

Msc. Wellington Douglas Guimarães Gonçalves

Tese de doutorado realizado sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Ao meu orientador Prof. Jairton Dupont pela supervisão e pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização da linha SXS na obtenção de dados de XPS.

Aos colegas de laboratório (LAMOCA), pelo coleguismo e pelas experiências trocadas. À bolsista de Iniciação científica Luciane Rutzen pela confiança e grande ajuda no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos meus pais Luiz Santiago e Ramona Santiago que mesmo de longe sempre obtive apoio incondicional.

À minha namorada Flávia Sonaglio que em diversos momentos me ofereceu seu apoio e compreensão durante todo o tempo.

De maneira geral agradeço a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

- **ARTIGOS PUBLICADOS**

[1] N. M. Galdino, G. S. Brehm, R. Bussamara, W. D. G. Goncalves, G. Abarca, J. D. Scholten, *Journal of Materials Chemistry B* **2017**.

[2] G. R. Bolzan, G. Abarca, W. D. G. Goncalves, C. F. Matos, M. J. L. Santos, J. Dupont, *Chemistry - A European Journal* **2018**, 24, 1365-1372.

- **ARTIGOS EM ETAPA DE FINALIZAÇÃO PARA ENVIO**

[1] W. D. G. Gonçalves, M. Zanatta, N. M. Simon, L. M. Rutzen, D. A. Walsh J Dupont, *ACS Energy Letters* 2018

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
1. OBJETIVOS	4
1.1. OBJETIVOS GERAIS	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. O DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂).....	5
2.2. O DESEQUILÍBRIO DO CO₂ NA NATUREZA.....	5
2.3. PROCESSOS DE REDUÇÃO DO CO₂.....	7
2.4. APLICAÇÃO DO CO₂ COMO BLOCO DE CONSTRUÇÃO PARA MOLÉCULAS BASEADAS EM UM CARBONO	10
2.7. LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS A RECO₂.....	19
2.8. MATERIAIS DE CARBONO APLICADOS A RECO₂	23
2.9. ETAPAS DA RECO₂ EM CATALISADORES BASEADOS EM CARBONO.	26
2.10. MODOS DE ADSORÇÃO PREFERENCIAL DE CO₂ EM MATERIAIS DE CARBONO.....	27
2.12. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS A ANÁLISES DE SISTEMAS DE RECO₂.....	29

PARTE 1 - REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO₂ EM SOLUÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM CARACTERÍSTICAS TAMPONANTES

1. OBJETIVOS.....	37
1.1. OBJETIVOS GERAIS	37
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
2.1. SÍNTESE DO ACETATO DE 1-N-BUTIL-2,3-DIMETILIMIDAZOL (BMMIm.AOc)	38
2.2. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	38
2.3. CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR FID E TCD	40
2.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹H E ¹³C	40
2.5. ANÁLISES KARL FISCHER	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
3.1. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DMSO/H₂O PARA FORMAÇÃO DE BICARBONATO	42
3.2. INFLUÊNCIA DO SISTEMA TAMPÃO NA RECO₂	46
4. CONCLUSÕES	56

**PARTE 2 - REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂ EM ÓXIDO DE GRAFENO
FUNCIONALIZADO COM LÍQUIDO IÔNICO**

1. OBJETIVOS	58
1.1. OBJETIVO GERAIS	58
1.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS	58
2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	59
2.1. SÍNTESE DO ELETROCATALISADOR	59
2.1.1. Síntese do óxido de grafeno	59
2.1.2. Síntese do brometo de 1-(3-aminopropil)-1,3imidazol (LI)	59
2.1.3. Funcionalização do óxido de grafeno com líquido iônico (GO_LI)	60
2.2. CARACTERIZAÇÕES	60
2.2.1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET)	60
2.2.2. Imagens de microscopia de força atômica (MFA)	60
2.2.3. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	61

2.2.4. Espectros na região do infravermelho com reflexão total atenuada (IR-ATR)	61
2.2.5. Espectroscopia Raman	61
2.2.6. Difração de raios-X	61
2.2.7. Análises eletroquímicas	61
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
3.1. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)	63
3.2. DIFRAÇÕES DE RAIOS-X	64
3.3. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	65
3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN	66
3.5. ANÁLISES DE XPS	68
3.6. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DO CATALISADOR	69
4. CONCLUSÕES	78
CONCLUSÕES GERAIS	79
ANEXOS	80
REFERÊNCIAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** - Concentração atmosférica de CO₂ e temperatura média global correspondente desde o final do século XIX. Barras vermelhas indicam temperaturas acima e barras azuis indicam temperaturas abaixo da temperatura média de 1901-2000. Figura adaptada de National Oceanic and Atmospheric Administration¹⁰ 6
- Figura 2** - Diagrama de coordenada de reação ao se utilizar um catalisador e sua influência na energia de ativação. 13
- Figura 3** - Representação 2D simplificada da estrutura de um líquido iônico puro, se diluindo infinitesimalmente na presença de outros compostos orgânicos. A maioria dessas estruturas já foi experimentalmente observada (esferas vermelhas = ânions, esferas azuis = cátions, pontos pretos = moléculas de solvente e as linhas representam as ligações de hidrogênio e / ou outras interações mais fracas). Figura Adaptada de Dupont³⁵ 19
- Figura 4** - Dois mecanismos propostos de RECO₂ onde: a) representa o mecanismo indicado por Rosen e colaboradores⁴⁰ (10) e b) o mecanismo proposto por Tanner e colaboradores⁴², onde uma etapa química de dessorção precede uma transferência eletrônica irreversível. 20
- Figura 5** - Mecanismo proposto por Wang e colaboradores⁴³ na RECO₂ em líquidos iônicos. 21
- Figura 6** - LIs baseados no cátion imidazólio associados com ânions não básicos (esquerda) e básicos (direita) 22
- Figura 7** - Estrutura de um CO₂ sorvido por um LI (BMIm.PF₆) e sua posição próxima a grupos metila H₉ e H₁₀ e prótons aromáticos H₄ e H₅. Figura adaptada de Corvo e colaboradores.⁴⁵ 22
- Figura 8** - Possível mecanismo de reação entre LI: DAI_m = cátion dialquil-imidazol, água confinada e CO₂. Figura adaptada de Simon e colaboradores⁵⁰ 23
- Figura 9** - Grafeno, sua estrutura e imagens: a) Estrutura química do grafeno; b) Imagem HRTEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) de uma folha de grafeno; c) Imagens de AFM de folhas de óxidos de grafeno sobre óxidos de grafite; d) Dispersão em solução aquosa de grafeno. Figuras adaptadas de Gu e Stankovich e colaboradores.^{60,63} 25

Figura 10 - Materiais comuns de carbono baseados nos estados de ligação do átomo de carbono. b) O grafeno como bloco de construção de materiais de carbono com outras dimensionalidades. Figura obtida de <i>Su e colaboradores</i> ⁵⁷	26
Figura 11 - Voltametria linear de eletrodos de Bi (linha preta) e grafeno dopado com boro (linha vermelha). Figura obtida de <i>Sreekanth e colaboradores</i> ⁵⁴	30
Figura 12 - Voltamograma cíclico obtido através de um eletrodo de Pb em um eletrólito contendo A) 0,1M TEAP/AcN e B) 0,1M [emim][Tf ₂ N]/AcN. Em preto soluções saturadas com N ₂ em vermelho soluções saturadas com CO ₂ . Figura obtida de <i>Sun e colaboradores</i> ⁴¹	30
Figura 13 – Atividade frente a redução de CO ₂ de Np-Ag e prata policristalina a -0,60V vs NHE. Figura adaptada de <i>Lu e colaboradores</i> ⁸⁴	31
Figura 14 - Diminuição do sobrepotencial necessário para a redução do CO ₂ ilustrado através de um diagrama de coordenada de reação. Figura adaptada de <i>Rosen e colaboradores</i> ⁴⁰	32
Figura 15 – a) Gráficos de <i>Tafel</i> obtidos a partir de ouro policristalino e material contendo óxido de ouro; b) mecanismos propostos para a RECO ₂ . Figura adaptada de <i>Chen e colaboradores</i> ³²	33
Figura 16 – EIE de soluções 0,1 mol.L ⁻¹ saturadas com CO ₂ de em carbonato de propileno (a) [Bu ₄ N][CF ₃ SO ₃] e (b) [Bmim][CF ₃ SO ₃] e c) esquema do análogo de componente de circuito a cada camada do eletrodo. Figura adaptada de Yang e colaboradores ⁸⁸	34
Figura 17 - Espectroscopia de impedância eletroquímica de redução de CO ₂ usando WSe ₂ NFs, MoS ₂ <i>bulk</i> e Ag NPs aplicando um sobrepotencial de 150mV. Figura obtida de Asadi e colaboradores ⁸⁹	35
Figura 18 - Resumo gráfico do capítulo 1: A diminuição da energia de ativação do sistema e o mecanismo proposto.....	36
Figura 19 - Estrutura química do 1-n-butil-2-3dimetilimidazol (BMMIm.AOc).....	38
Figura 20 - Ilustração da célula eletroquímica utilizada.....	40
Figura 21 – Gráfico em escala logarítmica da concentração de bicarbonato vs concentração BMMIm.OAc. Condições reacionais: LI em solução de DMSO/H ₂ O (5,2 v% de água), borbulhando CO ₂ durante 30 minutos à temperatura ambiente. Concentração de bicarbonato determinada pela integração das ressonâncias ¹³ C do pico em 159 ppm, em relação a C10 (CH ₃ -N) a 34 ppm.	44
Figura 22 – Potenciais <i>onset</i> obtidos através da variação do volume de água em DMSO. O experimento foi obtido através de uma voltametria linear a 50mV.s ⁻¹ em sistema fechado com saturação da solução com CO ₂ durante 30min.....	45

Figura 23 - Voltametrias lineares em soluções saturadas de argônio (linha tracejada) e CO ₂ (linha simples) em soluções de BMMIm.AOc (0,1 mol.L ⁻¹) contendo a) DMSO/H ₂ O (0,2 v%), linha preta, b) DMSO/H ₂ O (5,2 v% de água) condições tampão (linha azul) e c) água pura (linha vermelha). As linhas verticais indicam os potenciais onde foram realizadas as medidas cronoamperométricas.....	47
Figura 24 - Voltametria linear e dados cronoamperométricos de uma solução contendo NaHCO ₃ (0,1 mol.L ⁻¹ em água) sob condições saturadas de Ar (linha preta) e CO ₂ (linha azul). A linha vertical indica o potencial onde foi realizada a medida cronoamperométrica.	48
Figura 25 - Desempenho de cronoamperometria em solução: a) DMSO (0,2 v% de água); b) condições tampão; c) água pura. Barras azuis e vermelhas representam respectivamente as eficiências faradáicas para CO e H ₂ . Uma curva com pequenos quadrados sobre essas barras representa a densidade de corrente desenvolvida durante a cronoamperometria nas condições especificadas.	49
Figura 26 - Voltametria linear e cronoamperometria de uma solução de BMIm.BF ₄ (0,1 mol.L ⁻¹ em condições tampão) sob condições saturadas de Ar (linha preta) e CO ₂ (linha azul). A linha vertical indica o potencial onde foi realizada a medida cronoamperométrica.	49
Figura 27 - Gráficos <i>Tafel</i> obtidos nas misturas: a) DMSO (0,2 v% de água); b) condições tampão; c) água pura. Os símbolos: b_{CO_2} , b_{H_2O} e b_{dif} representam a constantes de <i>Tafel</i> para a redução do CO ₂ ; redução da água e etapa de difusão respectivamente.....	51
Figura 28 - Expansão do espectro de RMN de ¹³ C- [1H] (100 MHz, [D6] capilar DMSO) de BMMIm.AOc em solução de DMSO/H ₂ O (5,2 v% água) depois de borbulhar ¹³ CO ₂ , aplicando um potencial de -1,6 V vs Ag/AgCl durante 24 h.	53
Figura 29 - Voltametria linear e resultados cronoamperométricos de uma solução de BMMIm.AOc (0,1 mol.L ⁻¹) em soluções saturadas de argônio (linha preta) e gases exaustos industriais (linha azul).....	54
Figura 30 - Resumo gráfico do modelo de adsorção e redução do CO ₂ na superfície de eletrodo de GO funcionalizado com LI.....	57
Figura 31 - Esquema de reação para a síntese do líquido iônico (LI).	59
Figura 32 - Funcionalização dos grupos epóxidos do óxido de grafeno pelo líquido iônico aminado (GO_LI).....	60
Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de óxido de grafeno funcionalizadas. GO (a e b) e GO_LI (b e c).	63

Figura 34 - Imagens de Microscopia de força atômica de óxido de grafeno (a, b) e c)) e óxido de nanocristais de óxido de grafeno funcionalizado com líquido iônicos (d, e, e f)).....	64
Figura 35 - Difratomogramas de raio-X de: a) óxido de grafeno/grafite (GO) e b) material de óxido de grafeno/grafite funcionalizado (GO_LI).	65
Figura 36 - Espectros de FTIR-ATR para as amostras de GO (a) e IL 1 e IL 1-GO (b).....	66
Figura 37 - Espectros Raman obtidos através da excitação produzida por um laser de He-Ne a 632.8nm. Os círculos pretos representam os dados experimentais. Cores vermelha, verde, azul e marrom correspondem, respectivamente, a deconvolução dos picos D, G, 2D e D+D'. ^{III}	67
Figura 38 - "Long scan" dos materiais à base de grafeno. As linhas preta, vermelha e azul são, respectivamente: Grafite, óxido de grafeno e GO_LI.....	68
Figura 39 – Espectros de XPS nas regiões de C1s e N1s da amostra GO_LI. Círculos pretos representam dados experimentais e a linha cinza representa o dado ajustado. As cores no espectro na região do carbono são relacionadas a: C-O-C (azul), C=O (roxo), O=C-O (amarelo), C-C (verde) e C=C (vermelho) e na região do nitrogênio a: N-H (vermelho) e N do anel imidazólio (verde).	69
Figura 40 - Voltametria linear da amostra de grafeno funcionalizado (GO_LI). a) voltametria linear em soluções saturadas de Argônio (preto) e CO ₂ (vermelho). b) Cronoamperometria realizadas nos potenciais indicados na voltametria cíclica, representado pelas suas respectivas cores.....	70
Figura 41 - Eficiências faradáicas obtidas nas reações cronoamperométricas nos potenciais descritos pela Figura 40.	71
Figura 42 - Circuito equivalente para o sistema em OCP M1 (esquerda) e com potencial catódico aplicado M2 (direita)	72
Figura 43 - Gráficos de <i>Nyquist</i> para o eletrocatalisador em solução saturada de Ar (preto) e CO ₂ (vermelho).	73
Figura 44 - EIE do material de grafeno funcionalizado nos potenciais aplicados na cronoamperometria.	74
Figura 45 - Ordenamento do GO na superfície do eletrodo e a formação de uma camada gasosa com aumento de potencial catódico.	76
Figura 46 – Gráficos de <i>Tafel</i> obtidos de eletrodos de: a) cobre b) carbono vítreo e c) GO_LI.	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns dos produtos químicos que podem ser produzidos a partir do CO ₂ . <i>Adaptado de Alper e colaboradores.</i> ¹⁶	8
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas de substâncias que podem reagir ou serem formadas a partir da redução do CO ₂	8
Tabela 3 - Potenciais padrão de redução para o CO ₂ . Dados obtidos de <i>Wu e colaboradores</i> ²⁸	14
Tabela 4 - Valores propostos para a produção de produtos via eletrolise do CO ₂ e métodos convencionais. Dados obtidos de <i>Durst e colaboradores.</i> ³⁰	15
Tabela 5 - Variação da concentração de BMMIm.AOc, razão H ₂ O/DMSO (%) e suas respectivas concentrações molares de bicarbonato e CO ₂ dissolvido.	43
Tabela 6 - Valores dos componentes de circuito equivalente em condições de saturação com argônio e CO ₂	73
Tabela 7 - Valores dos componentes de circuito equivalente ao aplicar-se um potencial externo	75

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Estruturas canônicas de ressonância do CO ₂	5
Esquema 2 - Desenvolvimento da reação de RECO ₂ através da coordenação do radical CO ₂ •- em diferentes grupos de metais. Figura adaptada de <i>Jones e colaboradores</i> ²	17
Esquema 3 - Possíveis vias de reação para a RECO ₂ a diferentes produtos como: (a) CO e CH ₄ (setas azuis), CH ₃ OH (setas pretas) e HCOO ⁻ (setas laranjas); (b) C ₂ H ₄ (setas cinzas) e CH ₃ CH ₂ OH (setas verdes); (c) HCOO ⁻ com H ligado ao catalisador (setas roxas). Figura adaptada de <i>Kortlever e colaboradores</i> . ³³	18
Esquema 4 - Variações de energia livre entre intermediários para o material de grafeno dopado com nitrogênio. Figura obtida de <i>Chai e colaboradores</i> . ⁷³	27
Esquema 5 - Possíveis vias de reação envolvidas na redução de um elétron de CO ₂ para CO em soluções tamponantes.	53
Esquema 6 - Formação de óxido de grafeno através do método de <i>Hummer-Offeman</i> ⁹⁹ . Figura adaptada de <i>McAllister e colaboradores</i> ¹⁰⁰	59

RESUMO

Neste trabalho foram propostos a síntese, caracterização e otimização de sistemas baseados em líquidos iônicos aplicáveis à redução eletroquímica do CO₂ (RECO₂). O aperfeiçoamento do sistema de RECO₂ foi explorado a partir da ativação da água e do CO₂ em soluções contendo o líquido iônico (LI) básico acetato de 1-butil-2,3-dimetil-imidazol (BMMIm.OAc) e misturas DMSO/água. Este sistema favorece a formação de bicarbonato, proporciona um efeito tampão na solução eletrolítica, promove uma maior sorção de CO₂ e, conseqüentemente, uma estabilização do radical CO₂^{•-}. Outro estudo foi realizado através da funcionalização do óxido de grafeno (GO) por meio da imobilização do LI brometo de 1-(3-aminopropil)-1,3imidazol em sua superfície, que impulsionou a adsorção de CO₂ adicionando uma nova etapa ao sistema cinético, favorecendo a RECO₂. Tais experimentos demonstraram, de forma inédita, que o equilíbrio bicarbonato/LI pode ser otimizado, proporcionando a criação de um ambiente favorável à diminuição da energia necessária para formação do radical CO₂^{•-} em solução, diminuindo o sobrepotencial necessário para produção de CO em 0,20V. Os efeitos da estabilização, proporcionada pelo LI, também foram observados em um material funcionalizado de óxido de grafeno, indicando que o CO₂ primeiramente é adsorvido pelo LI e posteriormente reduzido nas áreas não funcionalizadas do óxido de grafeno. Tais constatações indicam que líquidos iônicos atuam como co-catalisadores na RECO₂, abrindo um novo caminho ao desenvolvimento de novos sistemas eletrocatalíticos em direção a uma aplicação em larga escala.

ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization and optimization of ionic liquid based systems to the electrochemical reduction of CO₂ (ERCO₂) were proposed. The improvement of the ERCO₂ system was explored from the activation of water and CO₂ in solutions containing a basic ionic liquid (IL) 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium acetate (BMMIm.OAc) and DMSO/water mixtures. This system favors the formation of bicarbonate, provides a buffer effect in the electrolytic solution, promotes greater sorption of CO₂ and, consequently, the stabilization of the CO₂ radical. Another study was carried out through the functionalization of graphene oxide (GO) by the immobilization of IL on its surface, which improved the adsorption of CO₂ by adding a new stage to the kinetic system favoring ERCO₂. These experiments demonstrated that the bicarbonate / IL balance can be optimized, providing the creation of an environment favorable to the stabilization of the CO₂^{•-} radical in solution, reducing the overpotential required to produce CO at 0.20V. The effects of stabilization, provided by IL, were also observed in functionalized graphene oxide material, indicating that CO₂ is first adsorbed by IL and subsequently reduced in non-functionalized areas of graphene oxide. These findings indicate that ionic liquids act as co-catalysts in ERCO₂, opening a new way for the development of new electrocatalytic systems towards large-scale application.

INTRODUÇÃO

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, oriunda da matriz energética mundial ainda muito dependente da utilização de combustíveis fósseis, tem impulsionado cada vez mais o interesse no armazenamento e na conversão deste gás, visando a diminuição dos efeitos causados pelo seu acúmulo na atmosfera. Tal tendência cumulativa vem contribuindo para o desenvolvimento de rotas e tecnologias diversificadas tanto para o armazenamento quanto para a conversão do CO_2 em compostos de interesse energético e financeiro, uma vez que a dependência dos combustíveis fósseis tende a se manter alta por um tempo razoável.¹

Um dos métodos de transformação do CO_2 é a chamada combustão reversa ao qual converte-se o CO_2 de volta em hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Entretanto uma das grandes barreiras para tal processo é a elevada energia de ativação para que o mesmo ocorra, tornando fundamental a utilização de catalisadores, visando a diminuição da barreira termodinâmica necessária.

Neste âmbito, o processo de redução eletroquímica do CO_2 (RECO_2), vem sendo o foco de diversos trabalhos relacionados a CO_2 , possibilitando a diminuição desta elevada energia de ativação sem a utilização de temperatura, pressão ou sistemas complexos, possibilitando a produção de produtos como: formato e oxalato sem a utilização de fontes de hidrogênio e hidrocarbonetos, álcoois, ácidos oxálico e fórmico ao se utilizar fontes de hidrogênio como a água.²

Neste contexto, a aplicação de líquidos iônicos (LI) capazes de diminuir a energia de ativação necessária para a redução do CO_2 vem se tornando o objetivo central dos mais diversos estudos relacionados à RECO_2 . Ao se utilizar LIs como eletrólitos, desenvolve-se um sistema com característica tamponante capaz de capturar uma maior quantidade de CO_2 , estabilizar o intermediário radical e favorecer uma melhor difusão do CO_2 às regiões ativas do eletrodo.³⁻⁷

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVOS GERAIS

Utilização de líquidos iônicos em redução eletroquímica do CO₂ na forma de eletrólitos ou funcionalizados na superfície de óxido de grafeno, desenvolvendo um ambiente favorável à diminuição da energia necessária para a formação do radical CO₂^{•-}.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

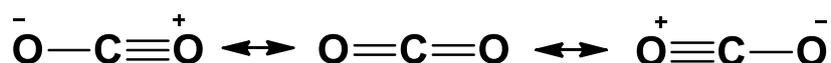
A atividade dos sistemas contendo líquido iônico como eletrólitos ou ligados covalentemente em uma matriz de óxido de grafeno frente à RECO₂ foi avaliada através da aplicação de técnicas eletroquímicas somadas às técnicas de RMN ¹³C e ¹H, Raman, XPS e microscopias de transmissão e de força atômica. A obtenção, caracterização e otimização destes sistemas tiveram como objetivos específicos os pontos descritos abaixo:

- Síntese de líquidos iônicos aplicáveis à RECO₂;
- Utilização de um líquido iônico básico na sorção de CO₂;
- Caracterização de sistemas contendo DMSO/água como solventes, utilizando um LI de caráter básico como eletrólito;
- Identificação dos mecanismos de diminuição do potencial de RECO₂ ao utilizar-se sistemas contendo DMSO/água e LI;
- Funcionalização do óxido de grafeno com líquido iônico;
- A caracterização geral deste material através das técnicas de XPS, RAMAN, DRX e microscopias eletrônicas e de força atômica;
- Caracterização dos meios de sorção do CO₂ no material de óxido de grafeno através da técnica de impedância eletroquímica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

O CO₂ apresenta-se nas condições normais de temperatura e pressão, como um gás incolor e inodoro, constituído por dois átomos de oxigênio e um átomo de carbono. Estruturalmente possui 16 elétrons de valência e 3 formas de ressonância, conforme apresentado pelo Esquema 1.



Esquema 1 - Estruturas canônicas de ressonância do CO₂.

O CO₂ é o último produto da oxidação do carbono, sendo extremamente estável termodinamicamente ($\Delta G^\circ = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, comparando-se com $-137 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o monóxido de carbono). Sua reatividade provém da eletrofilicidade do carbono, dos pares de elétrons livres do oxigênio e de suas ligações π (pi). A interação do carbono com um catalisador rico em elétrons (ex. metais) pode levar à flexão da molécula de CO₂ e facilitar o ataque ao oxigênio por espécies adsorvidas ou prótons.⁸

2.2. O DESEQUILÍBRIO DO CO₂ NA NATUREZA

O atual consumo mundial de energia é altamente dependente de combustíveis fósseis produzindo dois grandes problemas: a escassez de energia e a poluição ambiental, sendo estes dois grandes desafios globais que a sociedade humana enfrenta. O elevado aumento populacional e o crescimento da atividade antropológica levam à uma grande preocupação, pois acarretaria em um aumento da emissão de gases de efeito estufa, quebrando o balanço de carbono natural.⁹

No final do século XIX, um aumento de 280 para 400ppm na concentração de CO₂ na atmosfera proporcionou um acréscimo contínuo da temperatura média global, conforme apresentado pela Figura 1.

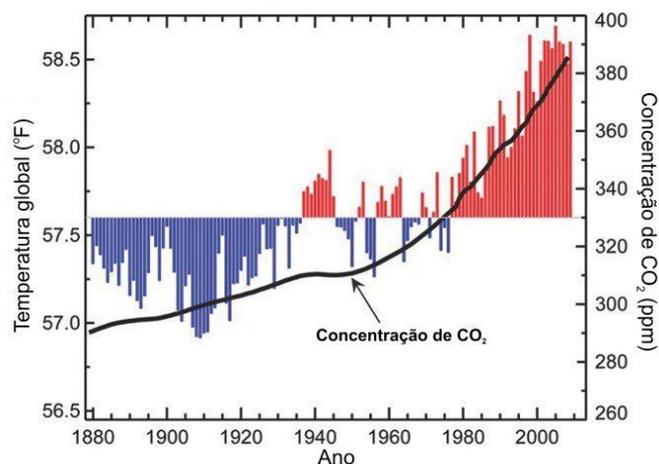


Figura 1 - Concentração atmosférica de CO₂ e temperatura média global correspondente desde o final do século XIX. Barras vermelhas indicam temperaturas acima e barras azuis indicam temperaturas abaixo da temperatura média de 1901-2000. Figura adaptada de National Oceanic and Atmospheric Administration¹⁰

Reduções significativas nas emissões de CO₂ e o desenvolvimento de fontes de energia não combustíveis são fundamentais para minimizar suas implicações como gás de efeito estufa na atmosfera e reduzir nossa dependência de fontes de energia não renováveis importadas, principalmente o petróleo bruto.¹¹

Estudos apresentados no Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática mostram que, para estabilizar a concentração atmosférica de CO₂ a 350–400 ppm e limitar o aumento da temperatura média global a 2,0–2,4 °C, as emissões globais de CO₂ em 2050 teriam que ser reduzidas 50-80% dos níveis de emissão no ano 2000. Captura e sequestro de carbono (CSC) em grandes fontes de emissão, como usinas de energia, tem sido proposto como uma estratégia para diminuir o acúmulo de CO₂ na atmosfera.

Alguns métodos de sequestro propostos incluem armazenamento e mineralização geológica ou em águas profundas. Para reduzir nossa dependência do petróleo importado, foram propostos o desenvolvimento e a expansão da tecnologia de gás natural para líquido (TGL) e carvão para líquido (TCL). TGL e TCL produzem *syngas*, também chamado de gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, que é então convertida em combustíveis líquidos através do processo de *Fischer-Tropsch* (FT)¹², sendo ambas tecnologias bem desenvolvidas.^{13,14} O CSC diminuirá as emissões e o TCL e o TGL permitirão o uso de carvão e gás natural relativamente abundantes para diminuir nossa dependência do petróleo para combustíveis de transporte; essa solução não aborda a natureza não-renovável dos combustíveis

fósseis. Devido a esta questão, o CSC e o TGL / TCL provavelmente servirão como tecnologias de ligação para um fornecimento de energia mais sustentável, necessária a longo prazo.¹⁵

2.3. PROCESSOS DE REDUÇÃO DO CO₂

A captura, utilização e armazenamento de dióxido de carbono, incluindo sua conversão em produtos químicos com valor agregado é uma questão contemporânea desafiadora com múltiplas faces. A perspectiva de utilizar CO₂ como matéria-prima para aplicações sintéticas e combustíveis através de reações de carboxilação e redução, são as principais aplicações, servindo o CO₂ como molécula de construção química, ou chamada internacionalmente de “building block molecule”. O estudo da hidrogenação, catalisada de forma heterogênea e homogênea, como ativações fotocatalíticas e eletrocatalíticas da conversão de CO₂ em produtos químicos, são técnicas que podem ser aplicadas como alternativa às técnicas que utilizam gás natural e petróleo como recurso de carbono para a cadeia de suprimento de produtos químicos.

Segundo *Alper e colaboradores*¹⁶ existem **três estágios** no desenvolvimento da tecnologia de conversão do CO₂:

Primeiro estágio: tecnologias maduras existentes (como a produção de ureia).

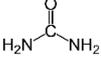
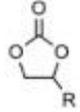
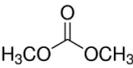
Segundo estágio: tecnologias emergentes (como fabricação de produtos químicos contendo um carbono em sua composição como ácido fórmico, metano e metanol)

Terceiro estágio: explorações inovadoras (tais como produção de etileno eletrocatalítico), sendo este indicado como a tecnologia moderna mais promissora na redução do CO₂.

A larga fonte de matéria-prima existente através da utilização de CO₂ exausto de instalações industriais, como os exaustos pela indústria do óxido de etileno - sendo esta responsável pela produção de 3 milhões de toneladas de CO₂ anualmente - propõe que o desenvolvimento destas tecnologias contribua não só como fonte alternativa a fontes de combustíveis fósseis, mas como uma prática sustentável, evitando o descarregamento deste CO₂ na atmosfera.

A Tabela 1 apresenta dados da produção anual de alguns compostos que podem ser produzidos através da redução do CO₂, seguindo a ideia proposta nos estágios de desenvolvimento da tecnologia de CO₂, apresentados anteriormente.

Tabela 1 - Alguns dos produtos químicos que podem ser produzidos a partir do CO₂. *Adaptado de Alper e colaboradores.*¹⁶

Produto	Fórmula molecular	Produção anual	Produção anual através de CO ₂ como matéria-prima
Ureia		150 milhões de toneladas	112 milhões de toneladas
Metanol	CH ₃ OH	100 milhões de toneladas	2 milhões de toneladas
Ácido Salicílico		70 mil toneladas	30 mil toneladas
Formaldeído		9,7 milhões de toneladas	-
Ácido fórmico		700 mil toneladas	-
Carbonatos cíclicos		80 mil toneladas	40 mil toneladas
Etileno Carbonato		-	-
Dimetil Carbonato		10 milhões de toneladas	-

A primeira barreira enfrentada na conversão química do CO₂ é a sua elevada estabilidade química, caracterizada por sua baixa energia livre de *Gibbs*, conforme apresentado pela Tabela 2, sendo normalmente necessária a aplicação de alguma forma de energia para vencer esta estabilidade e converter o CO₂ em outros produtos.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas de substâncias que podem reagir ou serem formadas a partir da redução do CO₂

Molécula	Propriedade			
	Nível de energia relativo (energia livre de Gibbs)	Resistência de ligação de carbono	Característica	Calor de formação
Dióxido de carbono	Muito baixo (-394 kJ.mol ⁻¹)	Muito alto	Ligações duplas com oxigênio muito fortes. Muito estável.	-394 kJ.mol ⁻¹

Ácido fórmico	Baixo (-361 kJ.mol ⁻¹)		-427 kJ.mol ⁻¹
Monóxido de carbono	Intermediário (-137 kJ.mol ⁻¹)		-110 kJ.mol ⁻¹
Formaldeído	Intermediário (-102 kJ.mol ⁻¹)		Ligações de carbono mais fracas com o hidrogênio -109 kJ.mol ⁻¹
Metanol	Médio (-166 kJ.mol ⁻¹)		-239 kJ.mol ⁻¹
Metano	Alta (-51 kJ.mol ⁻¹)	Menor	Apenas ligações carbono-hidrogênio. Reage mais facilmente com outras moléculas. -74 kJ.mol ⁻¹
Hidrogênio	Muito alto (0 kJ.mol ⁻¹)		Reage facilmente com outras moléculas

*Alper e colaboradores*¹⁶ classificaram as reações de conversão em CO₂ em duas categorias principais de acordo com suas energias necessárias:

- Reações que não exigem quantidade substancial de energia externa. Nesta categoria a reação ocorre ligando toda a quantidade de CO₂ ao outro reagente (reação 1/1). Tais reações muitas vezes são chamadas de reações de carboxilação. Portanto, esta categoria inclui - entre outros - a produção de carboxilatos e lactonas (RCOOR), carbamatos (R₁R₂NCOOR₃), ureias (RRNCONRR), isocianatos (RNCO) e carbonatos (ROC(O)OR).
- Reações que produzem formas reduzidas de CO₂. Estas reações requerem uma quantidade naturalmente considerável de energia externa (devido a formação de produtos com maior energia livre de *Gibbs*). Eles incluem produtos como HCOO⁻ (formato), [C(O)O]₂²⁻ (oxalatos), H₂CO (formaldeído), CO, CH₃ OH, CH₄ e C₂H₄.

De fato, tal abordagem deve ser considerada como um ponto central para o desenvolvimento de técnicas específicas aplicadas à redução de CO₂, uma vez que tal energia pode ser fornecida através de reagentes ativados, calor, luz, fontes eletroquímicas ou utilização de reagentes de maior energia, possibilitando a conversão de acordo com a disponibilidade de energia.

O conceito de redução de CO₂ é semelhante a uma planta artificial, projetada para remover um volume de CO₂ da atmosfera convertendo-o em produtos de interesse para a sociedade, onde, uma vez determinado o produto de interesse, deve-se planejar todo o processo embasado em sua energia gasta.

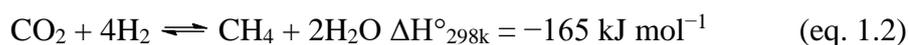
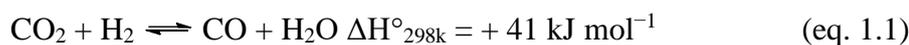
No entanto, algumas barreiras ainda dificultam a aplicação prática da captura, conversão e utilização do CO₂. Essas barreiras incluem:

- Altos custos de captura, separação, purificação e transporte de CO₂ para locais de usuários;
- Altos requisitos de energia para conversão química / eletroquímica de CO₂;
- Limitações no tamanho do mercado e incentivos ao investimento;
- Falta de compromisso industrial para aumentar os produtos químicos à base de CO₂ e
- Forças impulsionadoras socioeconômicas insuficientes.

Apesar desses desafios, a captura, conversão e utilização de CO₂ ainda são reconhecidas como possíveis e promissoras áreas de exploração de pesquisa energética e ambiental, sendo alvo de diversas pesquisas visando a transposição destas barreiras e a implementação desta tecnologia.

2.4. APLICAÇÃO DO CO₂ COMO BLOCO DE CONSTRUÇÃO PARA MOLÉCULAS BASEADAS EM UM CARBONO

Na natureza, a incorporação e transformação de CO₂ em carboidratos ocorre através da fotossíntese, onde a enzima acetil-CoA sintase/CO desidrogenase é capaz de reduzir o CO₂ a CO. Tal processo é copiado quimicamente através da reação de deslocamento reverso da água (RWGS). A reação de RWGS opera através de um processo reversível de hidrogenação do CO₂ produzindo CO e H₂O. Porém, o processo necessita de uma alta energia para transformar o CO₂ em CO, de acordo com a Tabela 2.¹⁷



Segundo o princípio de *Le Chatelier*, a característica endotérmica do processo apresentado pela eq. 1.1 propõe que ela seja favorecida a altas temperaturas. Similarmente, um aumento da relação H₂/CO₂ maximiza a conversão de CO₂ e favorece a reação de RWGS. Entretanto, quando esta reação é realizada em temperaturas mais baixas, o equilíbrio favorecerá

cada vez mais o WGS (inverso da eq. 1.1) e a reação de formação de metano (eq. 1.2), caracterizada por ser uma reação exotérmica. No entanto a relação H_2/CO_2 e a temperatura elevada são pontos limitantes para a aplicação destas condições experimentais industriais.¹⁷

A reação de RWGS é normalmente realizada em conjunto com a reação de *Fischer Tropsch* para a síntese de hidrocarbonetos combustíveis a partir do *Syngas*. As condições de operação da reação de FT encontram-se em aproximadamente 200-375 °C; baixas temperaturas geram alcanos pesados e altas temperaturas alcanos leves. Portanto, uma razão adicional para a pesquisa em redução de CO_2 advém principalmente da necessidade de temperaturas mais baixas tanto do processo de RWGS como do processo de FT, focando em novas técnicas de conversão de CO_2 para CO e hidrocarbonetos.¹⁸

O metanol produzido a partir de CO_2 pode ser considerado como um potencial ponto de entrada para a química de produção não fóssil de moléculas C1.¹⁹ Reações de hidrogenação catalítica de CO_2 a: metanol²⁰, álcoois superiores, gasolina e hidrocarbonetos pesados, (reações semelhantes à de *Fischer-Tropsch*) têm sido intensamente estudadas. Particularmente, a produção de metanol tem sido o foco destes estudos, uma vez que este é um intermediário chave para os combustíveis e para infraestrutura química atual, podendo ser seletivamente oxidado em formaldeído, fornecendo uma entrada na indústria de polímeros (plásticos termo-rígidos, como o polioximetileno (POM), também conhecido como poliacetal).²¹

Outros compostos, como o ácido fórmico, dimetil carbonato e metil formato, são abordagens atraentes para a utilização do CO_2 . O ácido fórmico é relatado como um potencial substrato para células combustíveis de baixa temperatura, sendo possível sua obtenção através de processos biológicos utilizando enzimas.

O dimetil carbonato pode ser obtido através da reação entre CO_2 e metanol, por meio da reação gasosa utilizando um catalisador heterogêneo de Cu-Ni/ V_2O_5 suportado em sílica.²² Recentemente, um novo conceito foi demonstrado para o acoplamento de espécies de íon formato de superfície, obtidas a partir de CO_2 em um catalisador sólido, com excesso de metanol em relação ao hidrogênio, para formar formiato de metila, cuja quantidade final excedeu em muito a cobertura superficial do catalisador (>45 vezes).²³ O nanocatalisador de Pd/Cu/ZnO sob alumina também mostrou-se capaz de ativar o CO_2 gasoso gerando formiato de metila, condensável, com rendimentos elevados (> 20%) e com uma excelente seletividade (> 96%), utilizando condições industrialmente aplicáveis.^{16,24}

O grande foco da utilização de CO₂ é a sua reconversão em hidrocarbonetos pesados. Porém, o atual estado da arte relacionado a sistemas catalíticos heterogêneos exige uma relação H₂/CO₂ muito alta, tornando incapaz sua aplicação comercial.

Por outro lado, recentemente demonstrou-se que eletrodos contendo nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono são capazes de reduzir eletricamente CO₂ a hidrocarbonetos de cadeia longa (> C₅), com uma distribuição de hidrocarbonetos semelhante à obtida pela reação de *Fischer-Tropsch*.²⁵ O processo de produção induzido por eletricidade pode ser realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica em uma célula de fluxo contínuo, através do contato do CO₂ na fase gasosa com o catalisador em fase sólida.^{16,24}

A junção deste processo eletroquímico, integrado a um dispositivo fotoeletroquímico, utilizando energia solar e água, propõe um excelente caminho para a conversão de CO₂ de volta a combustíveis.²

A aplicação de processos eletroquímicos e fotoquímicos de redução do CO₂ vem sendo uma estratégia inteligente para a utilização do CO₂. Tais processos possuem semelhanças interessantes com a síntese realizada pela natureza através da fotossíntese. No entanto, os desempenhos proporcionados pelos sistemas atuais, como os catalisadores heterogêneos, principalmente baseados em TiO₂ como fotossensibilizador, ou catalisadores homogêneos, principalmente baseados em complexos de rutênio e rênio, devem ser melhorados a fim de se alcançar eficiências viáveis a uma aplicação em grande escala.²⁴

Do ponto de vista termodinâmico, um processo de redução de CO₂ pode ser modulado, possibilitando a obtenção de diferentes produtos através da aplicação de diferentes energias ao processo de reação. As energias livres de *Gibbs* para os produtos, podem ser alcançadas a partir da aplicação de um potencial elétrico seguindo a relação de $\Delta G = - nFE$ (onde a variação da energia de *Gibbs* padrão é igual ao número de elétrons trocados, multiplicado pela constante de Faraday pelo potencial padrão da redução). Desta forma, a partir da utilização de técnicas eletroquímicas torna-se possível a conversão de CO₂ nas mais diversas substâncias.

No entanto, ao se utilizar procedimentos eletroquímicos, nos deparamos com dois obstáculos:

- A necessidade de uma prévia energia de transição e
- Uma energia extra para suprir impedimentos difusionais do *bulk* da solução para a superfície do eletrodo.

Tais energias somam-se à energia de *Gibbs* da reação, proporcionando o desenvolvimento de um sobrepotencial resultante destes três processos que dificultam ainda mais o processo de redução.²⁶

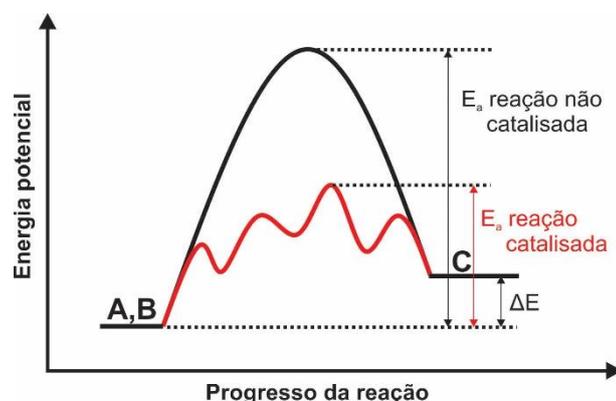


Figura 2 - Diagrama de coordenada de reação ao se utilizar um catalisador e sua influência na energia de ativação.

Desta forma, a diminuição da energia de ativação (linha vermelha da Figura 2) é o tema central do estudo na área de catálise química, sendo aproveitada por eletroquímicos no desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para as mais diversas reações de oxidação ou redução e de análise de processos naturais como a corrosão.

2.5. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO₂

A conversão eletroquímica de CO₂ pode ser considerada uma abordagem promissora para reduzir o CO₂ atmosférico e armazenar um excedente de energias renováveis ao mesmo tempo, conforme descrito no item 2.3.

Em princípio, a reação eletroquímica de redução de CO₂ (RECO₂) poderia ser realizada em um dispositivo de eletrólise, chamado de eletrolisador de CO₂ ou co-eletrolisador. Este dispositivo de conversão de energia pode ser considerado como a parte central de estudo dos processos de conversão gás/eletricidade, operando através do fluxo de líquidos e proporcionando a utilização de energia gerada a partir de fontes renováveis.

Em analogia com um processo de eletrólise da água, uma célula de eletrólise de CO₂ é alimentada com H₂O no ânodo, onde ocorre a reação de produção de oxigênio através da oxidação da água (ROA), enquanto o CO₂ é fornecido ao cátodo através de uma solução saturada com gás, sendo eletroquimicamente reduzido. A energia elétrica seria armazenada quimicamente, na forma de produtos químicos para matéria-prima (material de partida para posterior síntese) ou como combustíveis. Idealmente, a RECO₂ deve produzir uma única substância rica em energia (como hidrocarbonetos combustíveis), através de uma alta eficiência

e 100% de seletividade. No entanto, a conversão seletiva de CO₂ em produtos de reação específicos continua sendo uma tarefa desafiadora, devido às múltiplas etapas de transferência de elétrons e prótons envolvidas nessa reação.²⁷

“A conversão eletroquímica do CO₂ tem prometido ajudar a superar vários dos desafios que enfrenta a implementação de fontes de energia neutras em carbono, porque fornece um meio de armazenar eletricidade renovável em uma forma conveniente e de alta densidade de energia.”

Whipple e colaboradores²⁷

Em comparação com a conversão química de CO₂, tanto a redução eletrocatalítica quanto a fotocatalítica de CO₂ foram muito desenvolvidas nas últimas décadas.²⁸ A RECO₂ pode prosseguir por meio de vias de redução de dois, quatro, seis e oito elétrons em produtos gasosos, aquosos, não aquosos e em baixas e altas temperaturas.²⁹ Os principais produtos de redução são monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH) ou formato (HCOO⁻) em solução básica, ácido oxálico (H₂C₂O₄) ou oxalato (C₂O₄²⁻) em solução básica, formaldeído (CH₂O), metanol (CH₃OH), metano (CH₄), etileno (CH₂CH₂), etanol (CH₃CH₂OH), bem como outros. As semi-reações eletroquímicas termodinâmicas de redução de CO₂ e seus potenciais padrões de redução associados são listados pela Tabela 3.

Tabela 3 - Potenciais padrão de redução para o CO₂. Dados obtidos de Wu e colaboradores²⁸

Potenciais padrão de redução de CO ₂	Potencial (V vs SHE) em pH 7
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1,9
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,51
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,41

A conversão de CO₂ usando abordagens de catálise eletroquímica tem atraído grande atenção devido às suas diversas vantagens.²⁸

- O processo é controlado através dos potenciais de eletrodo e temperatura da reação.

- Eletrólitos suporte podem ser totalmente reciclados para que o consumo geral de produtos químicos possa ser minimizado.
- A eletricidade usada para conduzir o processo pode ser obtida sem uma nova produção de CO₂. As fontes incluem energia solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica, processos de marés e termelétricas nucleares.
- Os sistemas de reação eletroquímica são compactos, modulares, feitos sob demanda, e de fácil aplicação em grande escala.

No entanto, alguns desafios ainda são temas centrais de várias pesquisas, sendo um grande campo de pesquisa a ser explorado.²⁸

- A cinética lenta da RECO₂, mesmo quando são utilizados eletrocatalisadores, e o alto potencial de redução necessário.
- A baixa eficiência energética do processo, devido à reação parasitária de decomposição do solvente em alto potencial.
- O alto consumo de energia. Pesquisadores reconheceram que o maior desafio na RECO₂ é o baixo desempenho dos eletrocatalisadores (baixa estabilidade e atividade catalítica).

As propriedades dos eletrocatalisadores, a atividade, seletividade de produção e estabilidade são os principais parâmetros a serem investigados em RECO₂. Logo, desenvolver novos tipos de catalisadores eficazes para a RECO₂ é a tarefa principal. A Tabela 4, apresenta os valores de produção pelos métodos convencionais e os valores de produção através de rotas eletroquímicas.

Tabela 4 - Valores propostos para a produção de produtos via eletrolise do CO₂ e métodos convencionais. Dados obtidos de *Durst e colaboradores*.³⁰

Produto	Produzido por	Preço atual (US\$.Kg ⁻¹)	Volume de produção atual (MTon.Ano ⁻¹)	Preço de produção através de eletrólise (US\$.Kg ⁻¹)	Volume de produção através de eletrólise (MTon.Ano ⁻¹)
H ₂	Reforma à vapor, oxidação parcial do metano ou gasificação do carvão.	2 - 4	65	4	0,0003
CH ₄	Metanogenesis ou hidrogenação do CO ₂	<0,08	2400	2-4	0,0007

C₂H₄	Pirólise ou craqueamento à vapor	0,8 - 1,5	141	1,6 - 3,2	0,0009
CO	Reação de Boudouard	0,65	210000	0,27 – 0,54	0,005
HCOO⁻ /HCOOH	Hidrólise do formato de metila e formamida ou subprodutos da produção de ácido acético	0,8 – 1,2	0,8	0,17 – 0,34	0,008
CH₃OH	De gás natural, carvão, biomassa ou rejeitos orgânicos.	0,4 – 0,6	100	0,70 – 1,4	0,002

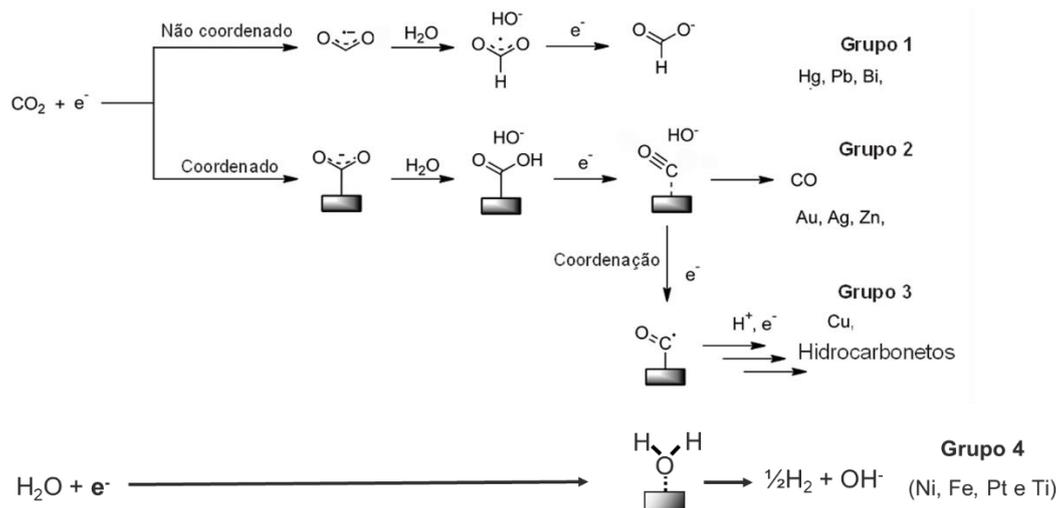
Nos estados atuais, alguns dos catalisadores desenvolvidos podem ter uma característica proeminente dos três aspectos principais; no entanto, sintetizar catalisadores estáveis com um desempenho abrangente é um grande desafio.

2.6. O RADICAL CO₂^{•-} E SUA IMPORTÂNCIA CENTRAL NA RECO₂

A redução eletroquímica do CO₂ a monóxido de carbono e outros produtos já é descrita, e ocorre sempre produzindo um radical intermediário: CO₂^{•-}. Nos anos recentes, vários estudos focaram na determinação de mecanismos de reação, tanto através de procedimentos experimentais como teóricos para a RECO₂, chegando a um consenso de que a estabilização deste intermediário é o ponto central para se obter melhores eficiências na RECO₂.³¹

Como o CO₂ é uma molécula termodinamicamente estável, sua redução em várias etapas por meio de uma abordagem eletroquímica ou fotoquímica, é significativamente mais desafiadora do que a reação de quebra da molécula de água. Tal processo necessita superar muitos obstáculos técnicos fundamentais, como a proximidade dos potenciais de redução dos compostos de carbono reduzido com o potencial de redução da água em H₂, agindo este como um contaminante da reação de RECO₂ em muitos casos.

Segundo apresentado pela Tabela 3, embora algumas reações sejam termodinamicamente mais favoráveis que a reação de produção do H₂, a cinética da RECO₂ é substancialmente mais lenta, isto porque, após a sua adsorção física na superfície do eletrodo a primeira transferência de elétrons ocorre com a formação do radical CO₂^{•-}, se iniciando apenas em -1,9V através da reorganização da molécula da forma linear para a forma de um radical curvo, conforme apresentado pelo Esquema 2.

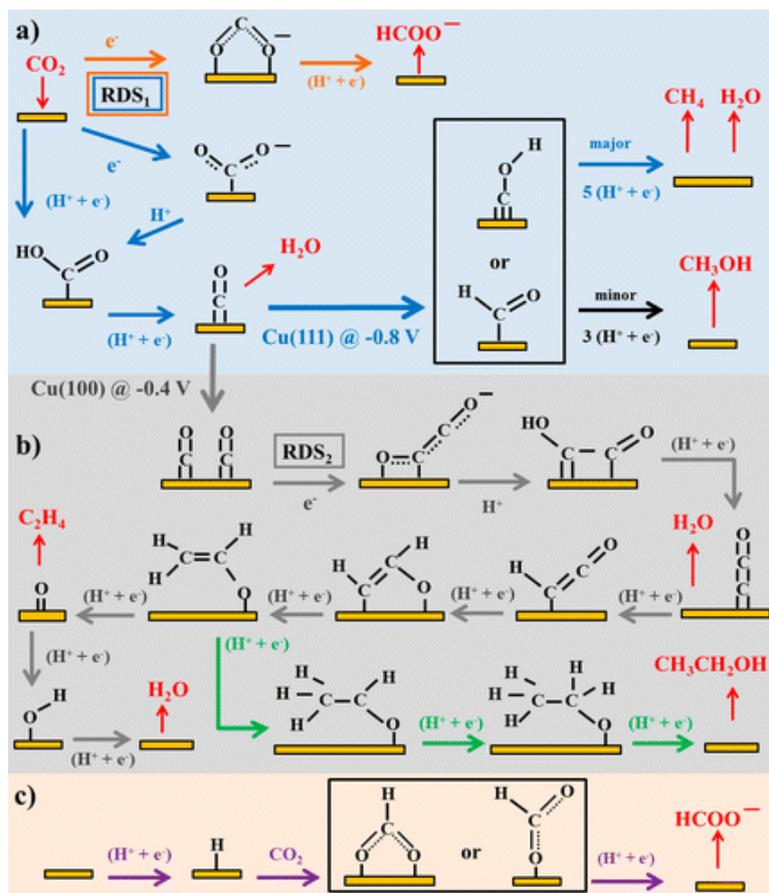


Esquema 2 - Desenvolvimento da reação de RECO_2 através da coordenação do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ em diferentes grupos de metais. Figura adaptada de Jones e colaboradores.²

A formação deste intermediário impõe um sobrepotencial significativo à reação, sendo frequentemente identificado como o passo determinante da reação, ou etapa mais lenta de reação.³²

O Esquema 2 também nos mostra que a RECO_2 pode se desenvolver de acordo com o eletrodo utilizado, levando em consideração a afinidade do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ com o eletrodo, onde a taxa de coordenação deste radical determina a taxa de conversão e o produto desenvolvido nesta reação.

Uma vez formado o intermediário $\text{CO}_2^{\cdot-}$ de alta energia (-1,9V vs SHE), este reage prontamente com qualquer molécula presente em solução, até mesmo o CO_2 , desenvolvendo o produto de redução, conforme apresentado pelo Esquema 3, onde espécies adsorvidas estão em preto, enquanto aqueles em vermelho são reagentes ou produtos em solução. Os potenciais são relatados versus RHE.³³



Esquema 3 - Possíveis vias de reação para a RECO₂ a diferentes produtos como: (a) CO e CH₄ (setas azuis), CH₃OH (setas pretas) e HCOO⁻ (setas laranjas); (b) C₂H₄ (setas cinzas) e CH₃CH₂OH (setas verdes); (c) HCOO⁻ com H ligado ao catalisador (setas roxas). Figura adaptada de Kortlever e colaboradores.³³

Desta forma, pode-se dividir os metais ativos para RECO₂ de acordo com sua afinidade ao radical CO₂⁻ na seguinte ordem, metais do **grupo 1**: altos sobrepotenciais para a ocorrência da reação de produção de hidrogênio, ínfima adsorção de CO e fraca estabilização do intermediário CO₂⁻, o que leva a formação seletiva do íon formato/ácido fórmico. O **grupo 2** possui o monóxido de carbono como principal produto, devido às características de quebra da ligação C-O e fraca adsorção de CO. No **grupo 3** está incluído somente o cobre devido à sua força de adsorção de CO possuir magnitude adequada para a completa redução do CO₂, segundo o *princípio de Sabatier*³⁴. Por fim, os metais do **grupo 4** possuem baixos sobrepotenciais de reação de produção de hidrogênio e forte adsorção de CO, o que favorece a reação de formação de hidrogênio como produto.²

Desta forma, a capacidade de coordenação do CO₂⁻ com o metal é um dos mais importantes estudos de RECO₂ atualmente, sendo empregadas diversas técnicas para a

elucidação de sua cinética como gráficos de Tafel, impedância eletroquímica em potenciais de reação, espectroscopia de infravermelho *in situ* e formação do radical através de radiólise.

Estudos realizados utilizando eletrólitos capazes de desenvolver adsorção química de CO₂ proporcionaram um efeito semelhante à capacidade coordenativa do CO₂⁻ em metais. Desta forma, abriu-se um novo campo de estudo, o da influência do eletrólito na formação, estabilização e diminuição de energia necessária para a formação do radical CO₂⁻ em solução.

2.7. LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS À RECO₂

Uma das propriedades mais singulares dos líquidos iônicos (LI) é resultante de sua organização estrutural supramolecular. A presença de domínios não homogêneos pode facilmente acomodar compostos polares e apolares. Tais LI se comportam como supramoléculas poliméricas conforme apresentado pela Figura 3, mantendo sua forma supramolecular em grande parte, até mesmo na fase gasosa.³⁵ A introdução de outras moléculas e macromoléculas ocorre com o rompimento da rede de ligação de hidrogênio e, em alguns casos, gera nanoestruturas com regiões polares e apolares onde compostos de inclusão podem ser formados, como: íons arenos com metais complexos, macromoléculas como enzimas³⁶ e nanopartículas como nanoclusters³⁷, sendo estabilizados por efeitos eletrônicos e estéricos promovidos por tais domínios formados entre as cadeias supramoleculares de LI.^{35,38}

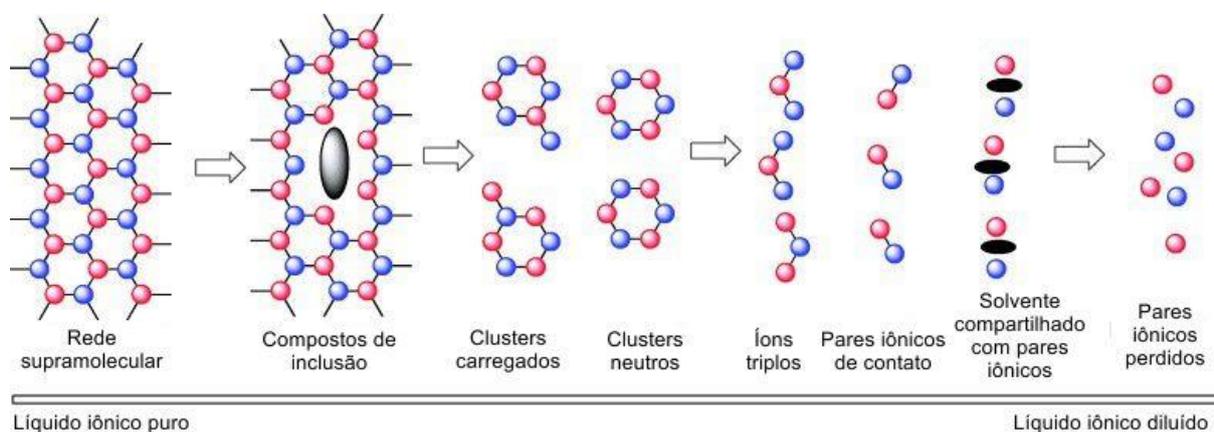


Figura 3 - Representação 2D simplificada da estrutura de um líquido iônico puro, se diluindo infinitesimalmente na presença de outros compostos orgânicos. A maioria dessas estruturas já foi experimentalmente observada (esferas vermelhas = ânions, esferas azuis = cátions, pontos pretos = moléculas de solvente e as linhas representam as ligações de hidrogênio e / ou outras interações mais fracas). Figura Adaptada de Dupont.³⁵

Líquidos iônicos são eletrólitos que vêm, cada vez mais, ganhando notoriedade neste aspecto. *Snuffin e colaboradores*³⁹ em 2011 relataram que o líquido iônico EMIM.BF₃Cl foi capaz de se ligar ao CO₂ através de um aduto de base de Lewis, sendo este ativo na RECO₂.

Notavelmente, este sistema de líquido iônico é capaz de reduzir o CO₂ para CO com eficiências faradáicas muito altas em baixos sobrepotenciais. Logo após, *Rosen e colaboradores*⁴⁰ confirmaram que de o LI EMIM.BF₄ é capaz de diminuir o sobrepotencial necessário para se reduzir o CO₂, estabilizando o intermediário CO₂^{•-} através de um complexo com o LI.

Em 2014, *Sun e colaboradores*⁴¹ indicaram que a estabilização do radical CO₂^{•-} é formada através de uma carboxilação no carbono C2 do anel imidazólio do LI. Suas observações indicaram que, ao se formar o radical CO₂^{•-}, o LI é atraído para próximo do eletrodo, formando uma camada com o radical CO₂^{•-} preso dentro desta, prevenindo que ele reaja com outro radical, impossibilitando a formação de oxalato devido a ligação de dois radicais CO₂^{•-} e formando apenas CO proveniente deste radical protegido.

No entanto, *Tanner e colaboradores*⁴² sugerem que a diminuição do potencial ocorrida pela interação π- π do cátion imidazólio e o intermediário radical proposta por *Rosen e colaboradores* é improvável, uma vez que a modificação do cátion do LI evidenciou mudanças em suas atividades. *Tanner* propôs um segundo mecanismo, onde um mecanismo Inner-Sphere, é capaz de reduzir o CO₂. *Tanner* também propôs que o acesso do CO₂ à superfície do eletrodo e a dessorção de um cátion para o acesso deste CO₂ são etapas química da RECO₂, desconsiderando que a etapa de carboxilação seja a única responsável pela queda do potencial de RECO₂ ao se utilizar LI, conforme apresentado pela Figura 4.

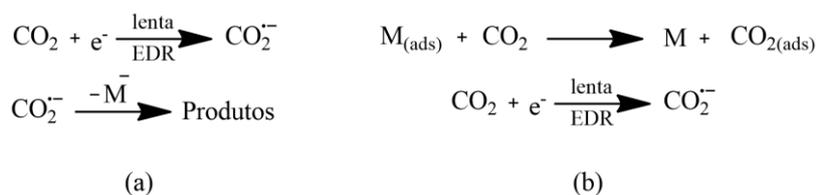


Figura 4 - Dois mecanismos propostos de RECO₂ onde: a) representa o mecanismo indicado por *Rosen e colaboradores*⁴⁰ (10) e b) o mecanismo proposto por *Tanner e colaboradores*⁴², onde uma etapa química de dessorção precede uma transferência eletrônica irreversível.

Outros mecanismos foram propostos, como o sugerido por *Wang e colaboradore*⁴³ de acordo com a Figura 5, onde através de cálculos teóricos, sugeriram que o LI pode interagir de forma eficaz com o CO₂ e formar um intermediário chave [EMIM-COOH]⁻, seguindo até sua decomposição para CO. O hidrogênio da posição C2 foi considerado uma fonte de prótons para efetuar a ligação do CO₂ ao LI. Uma subsequente etapa de transferência de prótons foi verificada, indicando que a água atua como um co-catalisador nesta reação.

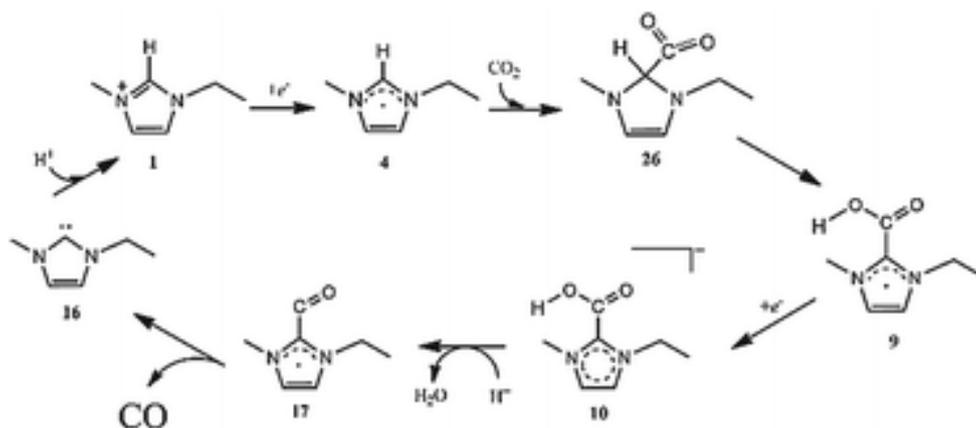


Figura 5 - Mecanismo proposto por Wang e colaboradores⁴³ na RECO₂ em líquidos iônicos.

Outro recente estudo foi o apresentado por Janik e colaboradores³¹ propondo que a água desenvolve uma forte interação com o radical CO₂^{•-}, desenvolvendo a formação de um aglomerado [CO₂·(H₂O)_{4,5}]⁻, adaptando-se muito bem aos espectros obtidos no estudo. Neste mesmo estudo foi determinado que o pKa do radical em solução ácida apresentou um valor de 3,4, comprovando que a alteração do pH da solução é capaz de alterar o equilíbrio deste radical, provocando uma alteração na atividade desta reação.

O estudo do mecanismo de RECO₂ gira todo em torno da estabilidade e do modo com que o radical CO₂^{•-} interage com o meio. Um dos grandes problemas na determinação dos mecanismos para a RECO₂ é o seu curto tempo de meia-vida (10ns) e alta reatividade, como por exemplo: taxa de dimerização (6,0×10⁸ M⁻¹s⁻¹); dificultando muito a identificação dos intermediários de reação, seus mecanismos e sua cinética detalhada.⁴⁴

O mecanismo adotado neste trabalho, gira em torno de dois tipos atuais, focando-se na sorção de CO₂ em LI: o primeiro é através de interações não covalentes, ou seja, adsorção física de CO₂, ocorrendo principalmente em LIs contendo ânions nucleófilos não básicos, como o hexafluorofosfato e o bis(trifluorometil) sulfonil amida (Figura 6), residindo o CO₂ em cavidades próximas aos grupos alquila e prótons aromáticos (H4 e H5) do cátion. O CO₂ não compete com o ânion pelos mesmos locais em relação ao cátion, pois estabelece interações mais fracas.



Figura 6 - LIs baseados no cátion imidazólio associados com ânions não básicos (esquerda) e básicos (direita).

Consequentemente, redes cooperativas (baseadas em forças dispersivas e pontes de hidrogênio) de LIs clássicos baseados no cátion imidazol como: $\text{BMIm}\cdot\text{BF}_4$ e $\text{BMIm}\cdot\text{PF}_6$ são apenas marginalmente interrompidas e o par de íons de contato de ânion e cátion não é afetado pela inclusão de CO_2 conforme apresentado pela Figura 7.

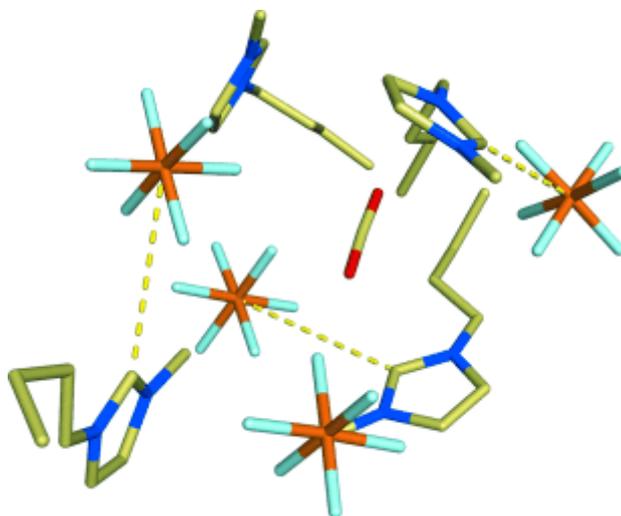


Figura 7 - Estrutura de um CO_2 sorvido por um LI ($\text{BMIm}\cdot\text{PF}_6$) e sua posição próxima a grupos metila H_9 e H_{10} e prótons aromáticos H_4 e H_5 . Figura adaptada de *Corvo e colaboradores*.⁴⁵

Foram demonstrados que, ajustando-se a basicidade do ânion (Figura 6), é possível obter materiais com altas taxas de sorção e, em alguns casos, um efeito positivo na presença de água.^{46,47} A formação reversível de carbonatos, ao se utilizar LIs em misturas gasosas, já foi proposta, considerando que a captura do CO_2 pode vir a formar espécies de bicarbonato em solução.^{48,49} Ao investigar o impacto da água na organização e na reatividade dos LIs, observamos um terceiro tipo de mecanismo de sorção para o CO_2 através da formação de espécies de bicarbonato, que é provavelmente mais eficiente e frequente do que o esperado, conforme apresentado pela Figura 8.

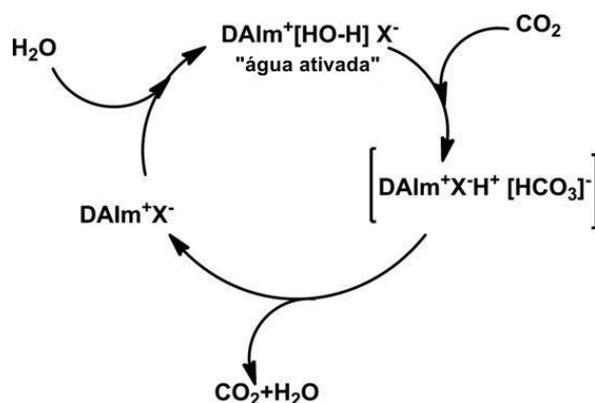


Figura 8 - Possível mecanismo de reação entre LI: DAIm = cátion dialquil-imidazol, água confinada e CO_2 . Figura adaptada de *Simon e colaboradores*⁵⁰

Simon e colaboradores⁵⁰ relataram que, dependendo da estrutura do ânion do LI, a reação de CO_2 com a água confinada e “ativada” pode deslocar o equilíbrio para a formação de bicarbonato, conforme demonstrado pela Figura 8. A ativação da água ocorre mesmo em soluções aquosas de alguns dos LIs que atuam como um catalisador de base neutra, bem como um tampão de prótons. Eles também demonstraram que soluções aquosas de alguns sais de imidazol podem ser uma alternativa real para a captura de CO_2 .

No mesmo estudo relatou-se que, ao se utilizar LIs básicos contendo os ânions: acetato e imidazolato, em soluções aquosas, tais soluções passam a ter propriedades tamponantes, nas quais as moléculas de água retidas pelo par de íons de contato, são ativadas e reagem reversivelmente com o dióxido de carbono para formar espécies de bicarbonato em solução. Portanto, tanto a água quanto o CO_2 são ativados nestas soluções e podem sofrer outras modificações nas etapas mecanísticas a partir do bicarbonato.

De fato, a maioria dos estudos que trouxeram os grandes avanços na área de RECO_2 se deram através da averiguação deste radical e foram desenvolvidos, em sua maioria, nos últimos três anos, sendo uma área de grande interesse científico e tecnológico nestes últimos anos.

2.8. MATERIAIS DE CARBONO APLICADOS À RECO_2

Embora a utilização de heterocatalisadores metálicos aplicados à RECO_2 venha crescendo exponencialmente, a maioria deles ainda apresenta algumas desvantagens, como o alto custo, a produção de hidrogênio indesejável neste tipo de reação, e a seletividade a produtos específicos. Embora catalisadores baseados em cobre ou óxido de cobre têm impulsionado a RECO_2 , produzindo hidrocarbonetos leves e compostos oxigenados com altas eficiência faradáicas, o sobrepotencial necessário para esta reação ainda é demasiadamente alto.^{51,52}

Recentemente, os materiais baseados em carbono, livres de metais vêm sendo aplicados em reações de redução de oxigênio e produção de hidrogênio através de rotas eletroquímicas, sendo considerados eletrocatalisadores promissores para a RECO₂.⁵³⁻⁵⁵

Comparando-se catalisadores metálicos, os materiais de carbono possuem características distintas como: abundância natural, estruturas porosas aplicáveis e adaptáveis, alta área superficial, resistência a ácidos e bases e estabilidade a altas temperaturas, possibilitando sua utilização em catalisadores híbridos juntamente com outros já conhecidos, melhorando suas propriedades catalíticas.⁵⁶

Os materiais de carbono possuem um grande número de alótropos como por exemplo: carbono amorfo, diamante e grafite conforme apresentado pela Figura 10 deste modo, as configurações estruturais de carbono influenciam significativamente o desempenho catalítico destes materiais.⁵⁶

O carbono amorfo é comumente referido como carbono não-grafítico, e possui atividade eletrocatalítica limitada devido à sua estrutura desordenada e condutividade elétrica limitada (em comparação com o carbono grafítico). O diamante possui uma estrutura cristalina cúbica, que é uma variação do arranjo de carbono da face centrada (a forte ligação covalente entre os átomos de carbono confere-lhe propriedades físicas superiores). O grafite é uma estrutura em camadas planares, formado pelo empilhamento de uma sucessão de camadas aromáticas organizadas em anéis hexagonais via hibridação sp². Devido à interação fraca (forças de van der Waals) entre as camadas, a grafita pode ser esfoliada em monocamadas, obtendo-se o grafeno.⁵⁷⁻⁵⁹

Grande parte do sucesso destes materiais provém do grafeno, que nada mais é do que carbonos ligados entre si por duplas ligações covalentes alternadas formando uma monocamada de carbono de apenas um átomo de espessura conforme ilustrado pela Figura 9. As propriedades elétricas, óticas, térmicas e mecânicas, tornam este material útil em diversas áreas da ciência.⁶⁰ Materiais contendo uma, duas ou várias camadas de grafeno vêm ganhando destaque, devido à sua elevada área superficial, boa biocompatibilidade e alta capacidade de adsorção podendo interagir com várias espécies de substratos químicos.^{61,62}

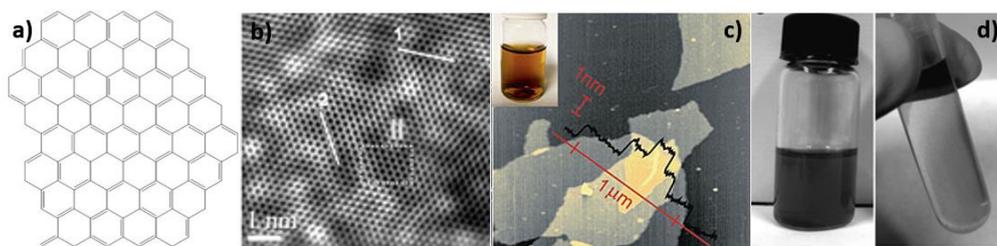


Figura 9 - Grafeno, sua estrutura e imagens: a) Estrutura química do grafeno; b) Imagem HRTEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) de uma folha de grafeno; c) Imagens de AFM de folhas de óxidos de grafeno sobre óxidos de grafite; d) Dispersão em solução aquosa de grafeno. Figuras adaptadas de *Gu e Stankovich e colaboradores*.^{60,63}

Propriedades diferenciadas aliadas ao baixo custo de sua matéria-prima, fazem do grafeno um suporte catalítico ideal para a elaboração de processos químicos ambientalmente corretos, baseados nos conceitos de química verde, como na geração de energia limpa. Um bom exemplo da aplicação de grafenos é a sua utilização como suporte condutor de elétrons na reação *water splitting* e na captura e conversão do CO₂ em compostos como hidrocarbonetos, álcoois e os mais diversos compostos orgânicos.^{54,64-67}

Aliados a estas propriedades, desenvolvendo uma alta capacidade de carga, fácil reciclagem e diversificação de suas estruturas e propriedades, os líquidos iônicos vêm atraindo bastante atenção na sua aplicabilidade como adsorventes gasosos industriais, pois apresentam elevadas taxas de adsorção de CO₂. LIs foram utilizados com sucesso na quimissorção de CO₂, apresentando para cada mol de LI, 0,5 mol de CO₂ quimissorvido.⁶⁸

Embora o óxido de grafeno (GO) desenvolva uma baixa condutividade, a capacidade de modificação deste material o torna capaz de ajustar sua condutividade, aplicando-se em vários campos da eletroquímica. No entanto, GOs são conhecidos por serem facilmente funcionalizados com os mais diversos compostos, possibilitando a modulação de sua aplicação.⁶⁹

Devido às suas diversas propriedades físicas e químicas incomuns, o grafeno dopado com heteroátomos tem sido intensamente pesquisado, indicando ser um excelente eletrocatalisador livre de metais para as reações de redução e produção de oxigênio e produção de hidrogênio. Além disso, o grafeno, como um elemento estrutural básico, também é frequentemente usado para fabricar outros alótropos gráfiticos, possibilitando a obtenção de fulerenos, nanotubos de carbono e nanocones sendo estes apresentado estruturalmente através da Figura 10. A estratégia de dopagem com heteroátomos já tornou alguns desses materiais potenciais catalisadores para o RECO₂ com promissora atividade eletroquímica.⁷⁰

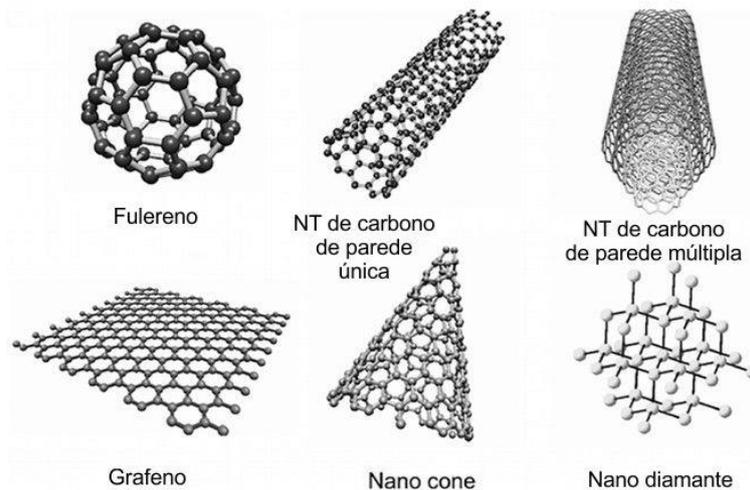


Figura 10 - Materiais comuns de carbono baseados nos estados de ligação do átomo de carbono. b) O grafeno como bloco de construção de materiais de carbono com outras dimensionalidades. Figura obtida de *Su e colaboradores*⁵⁷

O uso de nanomateriais de carbono em catálise é de grande importância tecnológica e domina os avanços em nanociência e nanotecnologia nos últimos 25 anos.⁷¹ Tais materiais são amplamente utilizados como suportes para a imobilização de espécies ativas devido à sua elevada área superficial.

2.9. ETAPAS DA RECO₂ EM CATALISADORES BASEADOS EM CARBONO

Os produtos resultantes da RECO₂ normalmente dependem de parâmetros experimentais, possibilitando a geração de um “caminho de reação” em relação a um potencial aplicado, ou diferenças no sistema eletrolítico. As trajetórias para o RECO₂ em superfícies de materiais de carbono geralmente envolvem múltiplos processos interativos como por exemplo:

Etapa 1 - Adsorção do CO₂

Etapa 2 - Transferência de carga

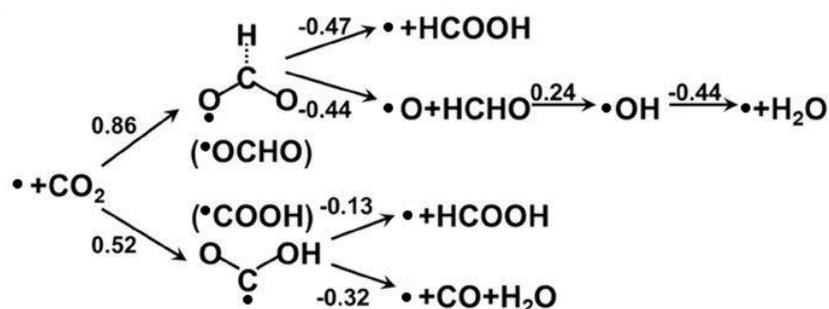
Etapa 3 - Dissociação do produto

Os dois primeiros passos desenvolvem-se através da transferência de elétrons e prótons, já o passo 3 desenvolve-se através da liberação do produto da superfície do catalisador.⁷²

Um dos principais problemas em eletrocatalisadores é a diferença entre o potencial de equilíbrio e o potencial necessário para realizar o processo. Tal excesso de potencial, denominado de sobrepotencial (η), normalmente decorre da primeira etapa do processo de

RECO₂ envolvendo um rearranjo da molécula linear do CO₂ em um radical dobrado CO₂[•], conforme explicado na sessão 2.6 da revisão bibliográfica geral.

Utilizando como exemplo um material de grafeno dopado com nitrogênio (GRN), observou-se através de cálculos teóricos de estudo da teoria do funcional da densidade (DFT) que, após a ativação do CO₂ em CO₂[•], o primeiro hidrogênio pode ser ligado ao sítio de O ou C para formar os intermediários [•]COOH ou [•]OCHO. Respectivamente desta forma, o Esquema 4 indica que o caminho preferencial em GRN ocorre através da formação de [•]COOH, sendo esta mais favorável do que a formação do radical [•]OCHO. Como não há intermediários adsorvidos estáveis para [•]HCOOH e [•]CO na superfície do GRN para uma redução adicional, o intermediário [•]COOH pode formar apenas CO ou HCOOH como produtos final através de um processo de redução de dois elétrons.⁷³



Esquema 4 - Variações de energia livre entre intermediários para o material de grafeno dopado com nitrogênio. Figura obtida de *Chai e colaboradores*.⁷³

2.10. MODOS DE ADSORÇÃO PREFERENCIAL DE CO₂ EM MATERIAIS DE CARBONO

Conforme mencionado acima, a adsorção do CO₂ é um importante pré-requisito para que se ocorra com eficiência a RECO₂ onde os locais preferenciais para adsorção de CO₂ podem ser considerados como locais ativos para a RECO₂.

É conhecido que o CO₂ é um ácido de Lewis fraco. Desta forma, a introdução de uma base de Lewis na superfície de materiais de carbono, proporciona uma melhor adsorção de CO₂. Tais regiões desempenham um importante papel na adsorção de moléculas de CO₂, uma vez que os grupos básicos, como o nitrogênio, quando inseridos na estrutura de materiais de carbono, são considerados como locais de ancoragem preferencial deste gás.⁷⁴

Diversos nanomateriais baseados em carbono incluindo nanotubos de carbono, grafeno e óxidos de grafeno foram extensivamente investigados para adsorção de CO₂. Embora o

grafeno/óxido de grafeno tenha provocado tremendos avanços tecnológicos e científicos, suas aplicações potenciais são limitadas, devido à agregação irreversível ou rearranjo destas monocamadas a partir de folhas bidimensionais para estruturas macroscópicas. Por outro lado, o GO vem se tornando um importante precursor do grafeno, podendo ser facilmente dissolvido em uma solução aquosa para produzir dispersões estáveis em monocamadas, bicamada ou múltiplas camadas.⁷⁵⁻⁷⁷

Esta vantagem é benéfica para formar várias estruturas. Além disso, a presença de grupos funcionais contendo oxigênio (carboxila, hidroxila, grupos epóxi, etc.) em sua superfície fornece locais versáteis para futuras modificações químicas através da funcionalização de sua superfície. Desta forma, o óxido de grafeno proporciona um material de partida relativamente estável e flexível, sendo muito importante para a fabricação de materiais funcionais à base deste material.⁶⁹

A alta afinidade desenvolvida entre aminas e o CO₂, aliadas as propriedades excepcionais do óxido de grafeno, impulsionou diversas pesquisas, através do desenvolvimento de métodos de imobilização de aminas nos mais diversos materiais. Desta forma, espera-se que a junção de materiais de óxido de grafeno imobilizados com amina proporcione um sistema altamente eficiente para a captura de CO₂.⁷⁸

2.11. CATALISADORES SUPORTADOS DE GRAFENO

Catalisadores suportados são uma importante área de estudo da catálise heterogênea. Dentre estes, catalisador suportado em materiais carbonáceos vem atraindo um grande interesse devido à sua elevada área superficial, estabilidade química e facilidade de adicionar elevadas quantidades de sítios ativos sobre o suporte, e contribuição do mesmo para a estabilidade do catalisador mesmo em condições ácidas ou básicas.⁷⁹

Comparado com outros suportes carbonáceos, o grafeno e seus derivados (óxidos de grafeno, grafenos dopados e funcionalizados) vem ganhando cada vez mais destaque, pois na maioria dos trabalhos documentados, a adição de sítios ativos sobre o suporte melhora a performance catalítica destes catalisadores.^{69,80}

A atividade química, seletividade e estabilidade de um catalisador suportado não dependem apenas da sua composição, estrutura e tamanho, mas em diversos casos, das interações do sítio ativo com o suporte. Por exemplo, em catalisadores metálicos suportados, uma ligação química de transferência de carga associada na interface entre as partículas de

metal e o suporte pode ser usada para ajustar as propriedades eletrônicas e químicas do catalisador, possibilitando a obtenção de elevadas atividades catalíticas e seletividades.⁷⁹ Para avaliar tal possibilidade, *Zhang e colaboradores*⁸¹ aplicaram uma força de tensão sobre uma folha de grafeno contendo clusteres metálicos de ouro e observaram que, em uma reação de oxidação do CO, o aumento da força mecânica aplicada diminuía a energia de ativação necessária para que a reação ocorresse, provando que há uma interação química entre as ligações π do grafeno e o cluster de ouro.

2.12. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS A ANÁLISES DE SISTEMAS DE RECO₂

Técnicas não destrutivas - como as técnicas voltamétricas - são particularmente úteis para uma primeira avaliação do catalisador através da determinação do potencial no qual o processo catalítico pode ser executado e a sua eficiência catalítica, medida através da densidade de corrente total que flui através do eletrodo neste potencial, para uma dada concentração ou pressão parcial de substrato.

Tais técnicas podem ser aplicadas por meio de uma análise cinética detalhada como: a variação da temperatura e concentração de substrato; possibilitando a determinação de mecanismos catalíticos, sugerindo melhorias não apenas em reações de cunho eletrolítico, mas também em reações que não envolvem processos redox, como por exemplo: seguir uma resposta voltamétrica cíclica simultaneamente durante o curso de uma reação geral, também é uma maneira adicional de se observar a evolução do catalisador no curso da eletrólise ou reação, possibilitando a averiguação da degradação do catalisador e possíveis mecanismos.^{82,83}

Para fins de exemplo, podemos citar o trabalho realizado por *Sreekanth e colaboradores*⁵⁴ apresentado pela Figura 11. *Sreekanth* obteve um catalisador de grafeno dopado com boro que deslocou o potencial *onset* em 250mV, em comparação com um catalisador de bismuto. Tal deslocamento se mostrou eficiente na seletividade para a produção de formato, passando de 20% em um catalisador de Bi, para 66% em um catalisador de grafeno dopado com boro, indicando que o catalisador de grafeno dopado com boro tornou-se mais eficiente em relação ao bismuto, principalmente em virtude da diminuição do sobrepotencial necessário para a reação, analisado através do potencial *onset*.

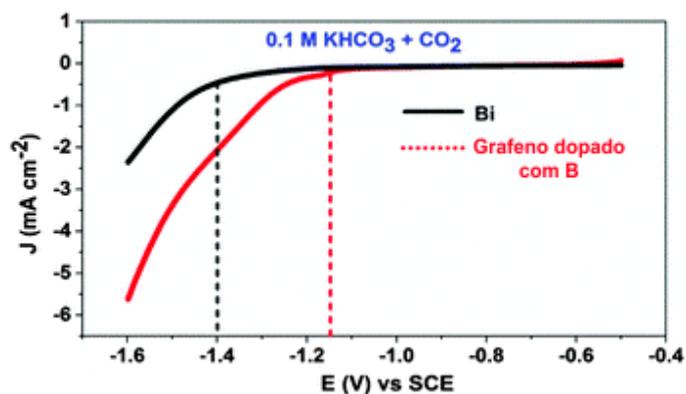


Figura 11 - Voltametria linear de eletrodos de Bi (linha preta) e grafeno dopado com boro (linha vermelha). Figura obtida de *Sreekanth e colaboradores*⁵⁴

*Sun e colaboradores*⁴¹ compararam o líquido iônico [emim][Tf₂N] em acetonitrila, através da checagem dos seus potenciais *onset* conforme Figura 12, obtendo-se a confirmação de que o líquido iônico age como se fosse um catalisador, diminuindo o sobrepotencial necessário para a redução do CO₂ através da carboxilação do LI.

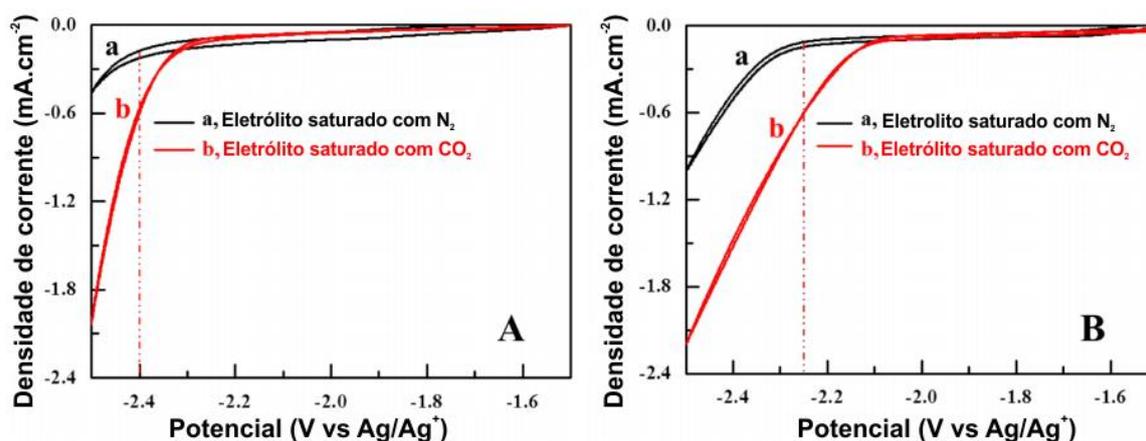


Figura 12 - Voltamograma cíclico obtido através de um eletrodo de Pb em um eletrólito contendo A) 0,1M TEAP/AcN e B) 0,1M [emim][Tf₂N]/AcN. Em preto soluções saturadas com N₂ em vermelho soluções saturadas com CO₂. Figura obtida de *Sun e colaboradores*⁴¹

Uma vez determinada a atividade do sistema eletroquímica frente à RECO₂, é necessário a averiguação de suas seletividades, sendo realizada através de uma eletrólise em pequena escala.

As seletividades de reações redox proporcionadas por eletrólise são denominadas de eficiências faradáticas (EF) de reação, sendo obtidas através da aplicação de um potencial fixo ao sistema durante um período de tempo e comparando-se a quantidade de elétrons fornecida ao sistema com a quantidade de produto. Tais eletrólises, durante longos períodos de tempo,

também são necessárias a fim de se estimar a estabilidade do catalisador, observando a variação da corrente com o tempo sendo chamada de cronoamperometria (CA).⁸²

Esta é a “reação em si” desenvolvida em todo processo eletrolítico e a técnica mais importante para se caracterizar uma reação eletrolítica. De modo geral, todos os trabalhos de redução eletroquímica do CO₂ apresentam tal análise. Um exemplo é o apresentado por *Lu e colaboradores*⁸⁴ representado pela Figura 13.

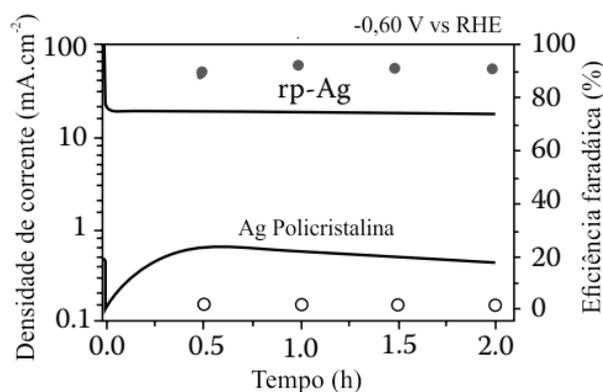


Figura 13 – Atividade frente a redução de CO₂ de Np-Ag e prata policristalina a -0,60V vs NHE. Figura adaptada de *Lu e colaboradores*⁸⁴

A redução eletroquímica do CO₂ em um eletrodo nanoporoso de prata (np-Ag), utilizando uma solução de KHCO₃ 0,5M saturado com CO₂, foi investigada através de CA aplicando-se um potencial de -0,60 V. O sobrepotencial utilizado foi de 490mV relativo ao potencial de equilíbrio CO₂/CO (-0,11V vs RHE). O gráfico de CA indica uma corrente estável durante um longo período de tempo, desenvolvendo uma corrente em, aproximadamente, 18 mA.cm⁻². Ao longo do processo eletrocatalítico foi obtida eficiência faradáica calculada em 92% para conversão de CO₂ em CO.⁸⁴

De fato, já foi proposto que líquidos iônicos são os melhores eletrólitos para a redução do CO₂. Sua capacidade de adsorção e estabilização do intermediário de reação, proporciona um decréscimo de seu potencial de redução, favorecendo um processo cataliticamente eficiente sem a deterioração do eletrólito. A diminuição do sobrepotencial já foi descrita por *Rosen e colaboradores*⁴⁰ conforme o proposto pela Figura 14.

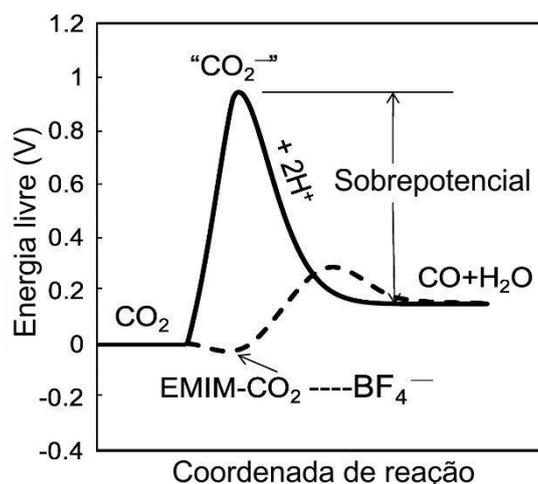


Figura 14 - Diminuição do sobrepotencial necessário para a redução do CO₂ ilustrado através de um diagrama de coordenada de reação. Figura adaptada de *Rosen e colaboradores*⁴⁰

A explicação desta queda de potencial necessária ao se utilizar-se líquidos iônicos pode ser obtida através das curvas de *Tafel*, comparando-se as inclinações de suas retas. A inclinação de *Tafel* nos fornece informações valiosas sobre a etapa determinante e o possível caminho de reação.

A sessão 2.6, nos explicou a importância do radical CO₂^{•-} nos efeitos catalíticos do processo de RECO₂. Desta forma, há dois resultados que podem ser obtidos:

- Quando a formação do radical aniônico de CO₂^{•-} é a etapa determinante da reação, a inclinação de *Tafel* deve estar em torno de **118mV/dec⁻¹**;
- Caso a etapa determinante de reação esteja após uma etapa rápida de pré-equilíbrio de transferência eletrônica para se formar o radical CO₂^{•-}, e subsequentemente uma reação lenta sendo a etapa determinante da reação, a inclinação deve girar em torno de **56mV.dec⁻¹**

1. 28,85

Desta forma, *Chen e colaboradores*³² determinaram que um material, contendo óxido de ouro, é capaz de estabilizar com maior eficiência o intermediário CO₂^{•-} em comparação com um filme de ouro policristalino, seguindo o mecanismo proposto pela Figura 15.

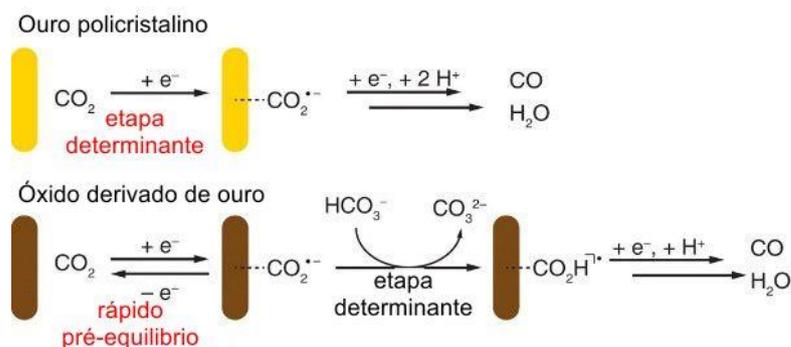
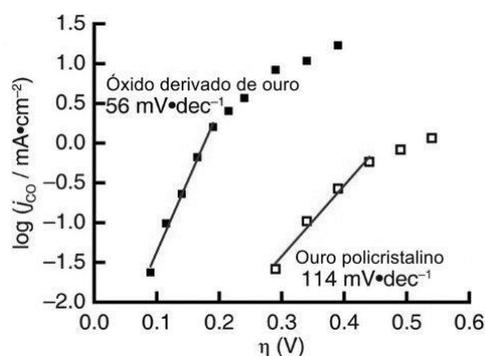


Figura 15 – a) Gráficos de *Tafel* obtidos a partir de ouro policristalino e material contendo óxido de ouro; b) mecanismos propostos para a RECO₂. Figura adaptada de *Chen e colaboradores*.³²

A análise da inclinação de *Tafel* é uma técnica especialmente aplicada na obtenção do possível mecanismo em qualquer procedimento que envolva uma reação redox, buscando-se diminuir seu valor no caso dos eletrocatalisadores, ou aumentar seu valor no caso de estudos de corrosão.

Há fenômenos que influenciam a atividade redox na superfície de todos os eletrodos como: fenômenos químicos de difusão ou efeito de camadas com diferentes materiais. Tais fenômenos como a densidade de superfície dos estados eletrônicos e a resistência dos materiais que constituem o material do eletrodo (ex: Eletrodos com deposição de nanopartículas monometálicas, bimetálicas, funcionalizadas ou na forma de camadas) podem ser medidos e comparados através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).^{86,87}

O método permite sua utilização em diferentes materiais sem causar danos à amostra. É um método de caracterização versátil e padrão nos estudos dos mais diversos sistemas eletroquímicos, indo desde aplicação em baterias e células combustíveis a biossensores e nanocircuitos eletrônicos.⁸⁶

Um excelente exemplo da aplicação desta técnica foi o realizado por *Yang e colaboradores*.⁸⁸ Nele verificou-se que o LI adsorve na superfície do cátodo de ouro, formando

uma fina camada. O CO_2 passa por este filme de LI adsorvido e alcança a superfície do eletrodo reduzindo-se a CO e difundindo-se de volta para o *bulk* da solução. Tal efeito não é observado ao se utilizar um eletrólito de amina quaternária, conforme apresentado pela Figura 16, proporcionando uma diminuição da energia necessária para realizar-se o processo e proporcionando um efeito sinérgico à difusão e estabilização do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ próximo ao eletrodo.

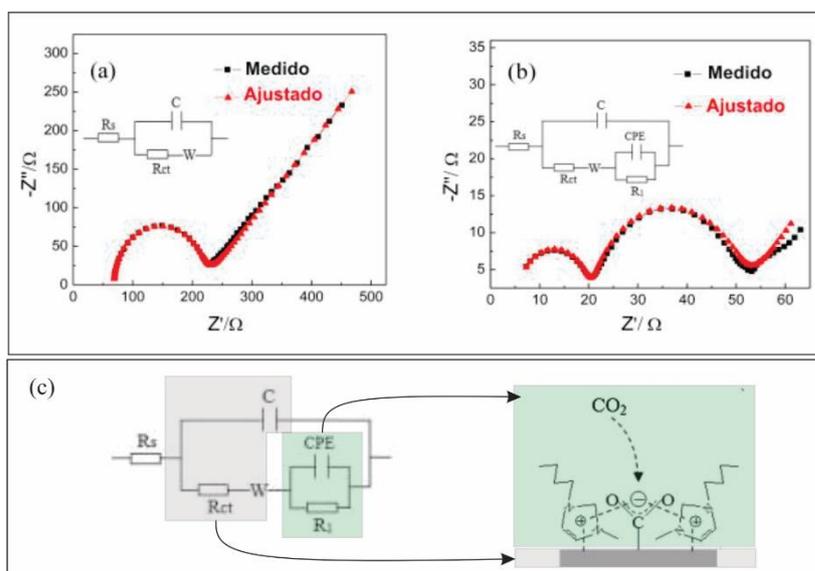


Figura 16 – EIE de soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ saturadas com CO_2 de em carbonato de propileno (a) $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ e (b) $[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ e c) esquema do análogo de componente de circuito a cada camada do eletrodo. Figura adaptada de Yang e colaboradores.⁸⁸

Outro exemplo comparando-se a modificação do eletrodo é o descrito por Asadi e colaboradores⁸⁹ através da Figura 17, verificando que nanofolhas de disseleneto de tungstênio (NFs WSe_2) desempenham uma eletrocatalise do CO_2 em potenciais mais baixos e através de melhores densidades de corrente que o materiais na forma de *bulk* (*Bulk* MoS_2) e nanopartículas de prata (Ag NPs).

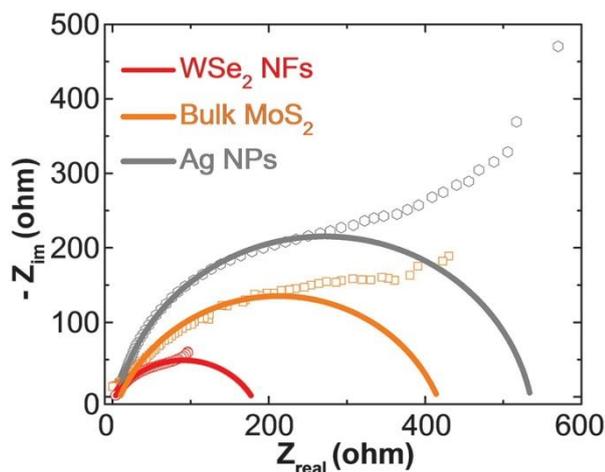


Figura 17 - Espectroscopia de impedância eletroquímica de redução de CO_2 usando WSe_2 NFs, MoS_2 bulk e Ag NPs aplicando um sobrepotencial de 150mV. Figura obtida de *Asadi e colaboradores*.⁸⁹

Conforme apresentado pela Figura 17, tanto a resistência do eletrodo quanto a capacitância decrescem seguindo uma ordem: Ag NPs > Bulk MoS_2 > WSe_2 NFs, confirmando um transporte de massa facilitado do CO_2 para a superfície do eletrodo ao se utilizar nanofolhas de WSe_2 , ocasionado por sua morfologia.

As avaliações em escala preparativa ou laboratorial utilizando técnicas voltamétricas são necessárias para estabelecer os desempenhos reais e a viabilidade de sistemas catalíticos, além do teste rápido que o método permite. Métodos alternativos para investigação de eletrocatalisadores incluem polarização de estado estacionário (gráficos de *Tafel*), voltametria de varredura linear e cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria.⁸³ Tais métodos possibilitam a completa caracterização eletroquímica, não apenas de RECO_2 , mas também de outros catalisadores como, por exemplo, o desenvolvido por *Bolzan e colaboradores*⁹⁰, incluindo o autor desta tese. Neste trabalho, utilizou-se, além das técnicas comuns de XPS e Raman, a técnica de voltametria cíclica em solução ácida, visando a comparação das energias necessárias para a adsorção de H_2 em um catalisador de carbono dopado com nitrogênio, aplicáveis a reações de hidrogenação.

PARTE 1

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO₂ EM SOLUÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM CARACTERÍSTICAS TAMPONANTES

Propõe-se nesta parte a caracterização dos efeitos sinérgicos de estabilização do intermediário radical CO₂^{•-} proporcionado pela ativação do CO₂ e da água ao se utilizar um líquido iônico básico em misturas DMSO/H₂O.

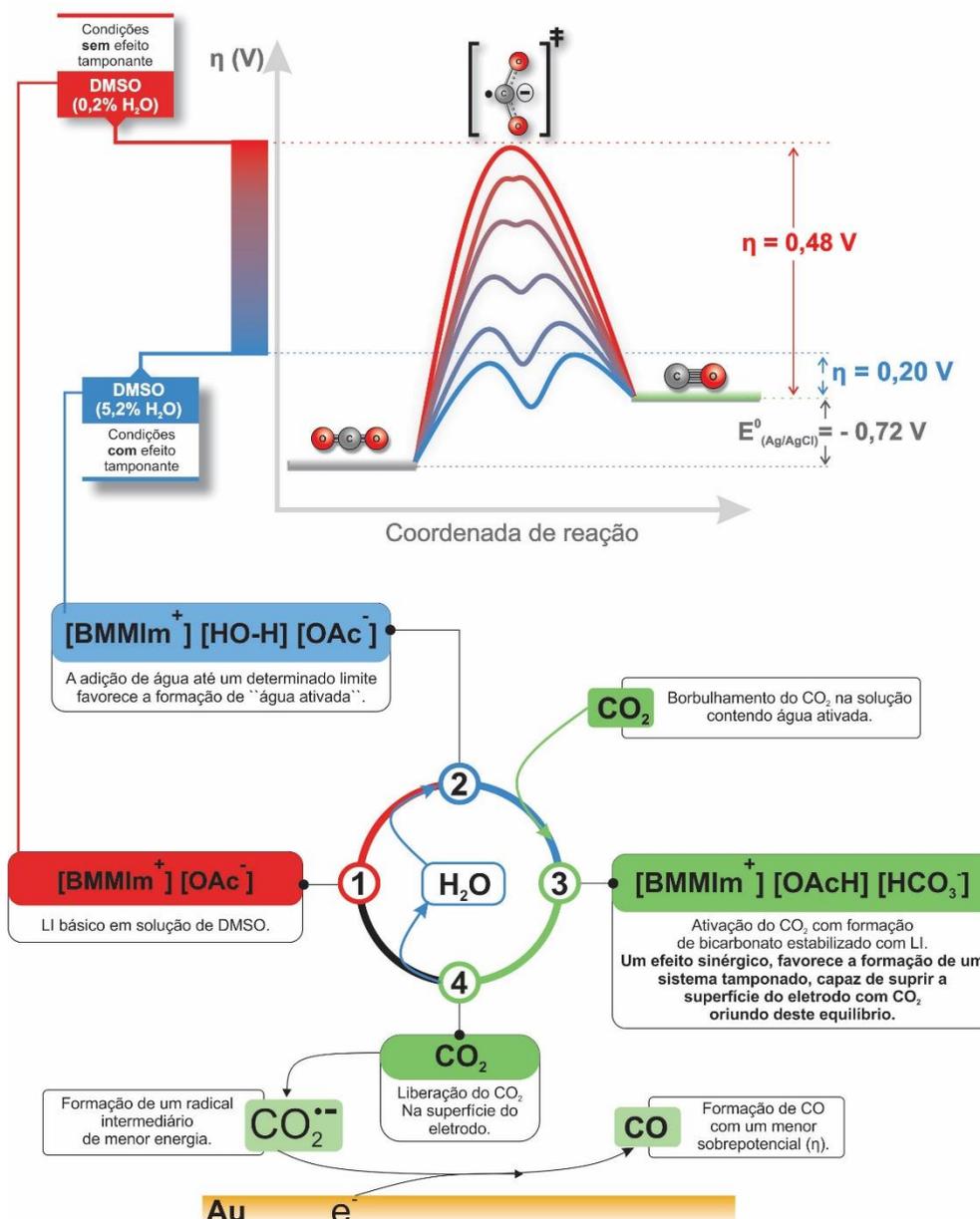


Figura 18 - Resumo gráfico da parte 1: A diminuição da energia de ativação do sistema e o mecanismo proposto.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVOS GERAIS

Propõe-se obter dados que caracterizam efeitos sinérgicos da ativação da água e do CO₂ na superfície de eletrodos ao se utilizar o LI acetato de 1-n-butil-2-3dimetilimidazol (BMMIm.AOc) como um líquido iônico básico, capaz de desenvolver um sistema tamponante em solução. A maximização do efeito de ativação da água e do CO₂ ao se utilizar uma mistura binária DMSO/H₂O e a influência deste sistema na redução eletroquímica do CO₂ também serão avaliados.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar o sistema DMSO/H₂O para a ativação do CO₂ e água para a formação de bicarbonato.
- Caracterizar e quantificar as espécies em equilíbrio com o CO₂ adsorvido.
- Otimizar o sistema através da obtenção de condições tampão em solução.
- Aferir o efeito do sistema tamponado na redução eletroquímica do CO₂.
- Analisar a influência deste sistema na estabilidade do radical CO₂^{•-}.
- Quantificar os produtos de eletrólise formados.
- Realizar testes em gases exaustos industriais reais.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O 1,2-Dimetilimidazol e o DMSO foram adquiridos da empresa *Sigma Aldrich*. Clorobutano e ácido acético comprado da empresa Merck. O dióxido de carbono foi fornecido pela empresa *Air Liquide* com uma pureza superior a 99,998%. O dióxido de carbono marcado com ^{13}C e todos os reagentes deuterados foram fornecidos pela empresa *Cambridge Isotope Laboratories*. Uma mistura de gases exaustos industriais foi fornecida pela empresa *White Martins*, contendo 15,830% de CO_2 , 0,401% de CO , 0,400% de CH_4 , 0,508% de Ar e N_2 como gás de balanço.

2.1. SÍNTESE DO ACETATO DE 1-N-BUTIL-2,3-DIMETILIMIDAZOL (BMMIm.AOc)

O sal de BMMIm.AOc apresentado pela Figura 19, foi preparado de acordo com citado na literatura.⁹¹ Uma resina de troca aniônica (AMBERLITE IRA-400 OH SUPELCO), foi previamente ativada deixando-se fluir uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH . Uma vez ativada a resina de troca aniônica, deixa-se fluir uma solução a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIm.Cl), sendo este convertido à hidróxido de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIm.OH). A solução aquosa de BMMIm.OH obtida foi então neutralizada com o equivalente molar de ácido acético. A água foi removida por evaporação a pressão reduzida e o líquido viscoso foi seco sob vácuo em agitação vigorosa durante 2 dias, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

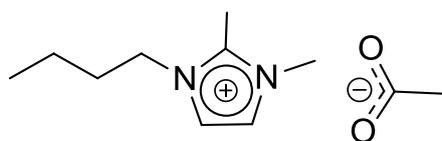


Figura 19 - Estrutura química do acetato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazol (BMMIm.AOc).

2.2. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

As soluções descritas (100% DMSO, 5 v% de água em DMSO e água) foram obtidas através de uma concentração fixa de eletrólitos (BMMIm.AOc) a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, variando apenas a proporção de DMSO e água.

Estas soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio durante 30 minutos, possibilitando uma prévia análise controle.

As medições eletroquímicas foram realizadas em típicos sistemas voltamétricos de 3 eletrodos, utilizando um potenciostato/galvanostato *Metrohm Autolab* modelo PGSTAT101. Foi empregado um eletrodo comercial de ouro modelo RDE.AU de 2 mm de diâmetro adquirido da empresa *Metrohm*. O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina e o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl.

O eletrodo de referência foi aferido utilizando o eletrodo mestre (Ag/AgCl) através de uma medida de potencial de circuito aberto em solução de KCl Saturado, obtendo-se uma diferença sempre próxima a 3mV, condição apropriada à utilização do eletrodo de referência.

Para tais medidas, foi utilizado um balão de 4 bocas, conforme apresentado pela Figura 20. Em cada uma das bocas foram colocados: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo e um septo para retirada de alíquotas gasosas da reação. Há a necessidade de uma “proteção” do contra eletrodo visando a não contaminação da platina pelo monóxido de carbono produzido no cátodo. Por conta disto, o contra eletrodo foi protegido através de um tubo onde na ponta há uma cerâmica fritada embebida em *Nafion*®.

A voltametria linear foi realizada entre uma janela de potencial de -2,0V a 0V (vs Ag/AgCl) a uma velocidade de varredura de 50mV/s, utilizando como eletrólito as soluções descritas no segundo parágrafo desta sessão. As voltametrias lineares realizadas para a obtenção dos gráficos de Tafel, foram obtidas através da aplicação de um potencial de 0,5V acima e 0,5V abaixo do potencial de equilíbrio, a uma velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹.

Para obtenção dos gráficos de Tafel, foi realizada uma voltametria linear em uma janela de potencial sempre 0.5V acima e 0.5V abaixo do potencial de circuito aberto (E^0). *Ex:* Caso o potencial de circuito aberto seja 0.2V o potencial de início será 0.7V (+0.5V) e o potencial de fim é -0.3V (-0.5V).

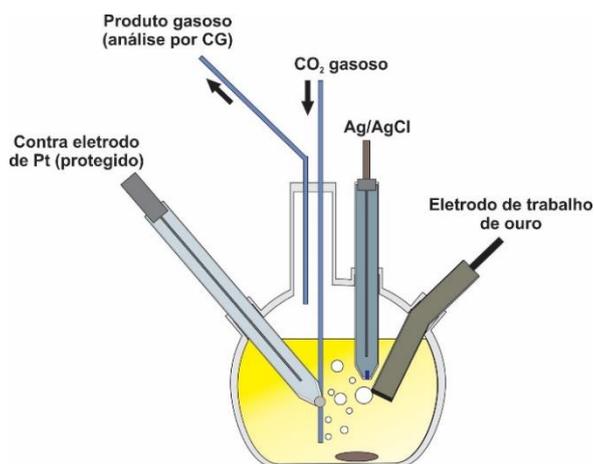


Figura 20 - Ilustração da célula eletroquímica utilizada.

A eletrólise foi realizada através de uma cronoamperometria, onde fixou-se o potencial desejado (previamente obtido através dos gráficos de voltametria linear) e manteve-se o mesmo fixo por duas horas, obtendo-se uma curva de corrente versus tempo, possibilitando a obtenção da carga de elétrons (Q) dissipada para reação de redução (RECO_2).

2.3. CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR FID E TCD

Os produtos gasosos da reação de RECO_2 foram quantificados por cromatografia em fase gasosa a temperatura ambiente em um cromatógrafo modelo Agilent 6820 com uma coluna Porapak Q, 80/100 Mesh. Os gases gerados foram analisados simultaneamente com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID) em série. Argônio foi utilizado como gás de arraste no cromatógrafo. Utilizando uma seringa com válvula modelo Sample Lock Syringe fornecida pela empresa *Hamilton*, de volume máximo de 100uL. Foi injetada a quantidade de 50uL ao final de 1800s de eletrorredução (cronoamperometria). Para a calibração dos gases gerados, foram utilizados padrões de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 adquiridos da empresa *Agilent*.

2.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H E ^{13}C

Todas as experiências de RMN foram realizadas em um espectrômetro *Bruker Avance 400*, equipado com uma sonda de BBO de 5 milímetros, com gradiente z operando a 400 MHz para ^1H e a 100 MHz para ^{13}C ou Agilent 400 DD2 equipado com uma sonda de RMN de 5 mm, com funcionamento do gradiente z a 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Os espectros foram todos obtidos a 298 K. Os desvios químicos são relatados em partes por milhão (ppm, δ), referenciados usando referência externa (capilar) de DMSO [D_6].

Para a identificação e quantificação das espécies em equilíbrio no sistema DMSO/H₂O, o CO₂ foi borbulhado diretamente em um tubo de RMN contendo 0,5mL de solução de IL na respectiva proporção DMSO/H₂O de interesse durante 30min a temperatura ambiente. A quantidade de CO₂ sorvido foi determinada por experiências quantitativas de RMN de ¹³C.

Os espectros rotineiros de RMN ¹³C são normalmente adquiridos sob condições que não permitem a quantificação das espécies, entretanto, espectros de RMN¹³C quantitativos podem ser obtidos usando um experimento desacoplado inverso com um retardo de relaxamento correto que assegura o relaxamento completo dos núcleos ¹³C (tipicamente em 40 segundos de d1 e 1024 digitalizações).⁵⁰ A quantificação ¹³C dos compostos de interesse foi obtida através das integrais do carbono C10 do substituinte N-CH₃.

2.5. ANÁLISES KARL FISCHER.

A análise de Karl Fischer é uma importante análise realizada para a determinação de água em diversas soluções. A quantificação de água ocorre indiretamente, através da titulação coulométrica de I⁻ formado pela reação do reagente de Karl Fischer com a água proporcionando a quantificação da água através da carga necessária para se transformar o I⁻ em I₂.

Para a determinação da quantidade de água residual em DMSO comercial, um procedimento típico de titulação Karl Fischer foi realizado. O equipamento foi primeiramente calibrado usando uma solução padrão contendo 1v% de água. Uma quantidade conhecida de amostra foi adicionada ao equipamento e a percentagem de água foi determinada em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DMSO/H₂O PARA FORMAÇÃO DE BICARBONATO.

Estudos apresentados por *Simon e colaboradores*⁵⁰ mostraram que a interação do CO₂ com o Acetato de 1-n-butil-2,3-metilimidazol (BMMIm.AOc) ocorre através de 56% de espécies fisissorvidas, 15% através de um aduto CO₂-imidazol e 29% na forma de bicarbonato.

Visando buscar uma composição de CO₂ adsorvido, majoritariamente na forma de bicarbonato, utilizou-se o LI BMMIm.AOc, onde a introdução de um grupo metila na posição 2 bloqueia a carboxilação e a formação de um aduto CO₂-imidazol.

Também foi relatado por *Qadir e colaboradores*⁹² que sistemas utilizando o BMMIm.OAc foram capazes de formar um sistema tampão em solução formando uma “gaiola” em torno de nanopartículas metálicas, controlando o tempo de difusão e a permanência dos substratos próximos às nanopartículas, possibilitando a formação e estabilização de 1,7mol.L⁻¹ de ácido fórmico livre através da hidrogenação do CO₂.

Buscando-se a maximização da formação de bicarbonato em solução, variou-se a proporção de água em DMSO de 0,2^a, 5,2 e 100 v%.

Experimentos de RMN quantitativos foram realizados a fim de se obter as concentrações de bicarbonato (RMN ¹³C com sinal em 159ppm) e CO₂ dissolvido (RMN ¹³C com sinal em 124ppm) através do simples borbulhamento de CO₂ durante 30min. As concentrações de bicarbonato e CO₂ dissolvido estão apresentados na Tabela 5 e os respectivos espectros destas entradas encontram-se nos Anexos 1 e 2.

^a 0.2% refere-se à quantidade de água no DMSO comercial determinada por análise Karl-Fischer.

Tabela 5 - Variação da concentração de BMMIm.AOc, razão H₂O/DMSO (%) e suas respectivas concentrações molares de bicarbonato e CO₂ dissolvido.

Entrada	Concentração de LI (mol.L ⁻¹)	H ₂ O/DMSO (v%)	mol HCO ₃ ⁻ /mol LI	mol CO ₂ /mol LI	[HCO ₃ ⁻] (mol.L ⁻¹)
1	1,0	100,0	0,01	0,02	0,01
2	1,0	50,2	0	0,04	0
3	1,0	5,2	0,41	n.d.	0,41
4	1,0	0,2	0,35	0,12	0,35
5	0,4	5,2	0,27	0,16	0,11
6	1,5	5,2	0,41	n.d.	0,62
7	2,0	5,2	0,40	n.d.	0,80
8	3,0	5,2	0,46	n.d.	1,38

Ao alterar-se a proporção de água em DMSO, foram obtidos valores máximos de adsorção química de CO₂ ao se adicionar 5,2% de água (entrada 3). Desta forma, fixou-se a proporção de água em DMSO em 5,2% e variou-se a concentração de LI em solução de 0,4 a 3 mol.L⁻¹ (entradas 5, 6, 7 e 8), obtendo-se concentrações crescentes de HCO₃⁻ quimissorvido com o aumento da concentração de LI.

A variação da concentração de LI proporcionou a obtenção de uma curva linear, que pode ser relacionada à equação de *Henderson-Hasselbalch*, indicando que o sistema proposto (DMSO 5,2% de água) é capaz de desenvolver um sistema tamponado, confirmado com uma linearidade r² de 0,99, de acordo com a Figura 21.

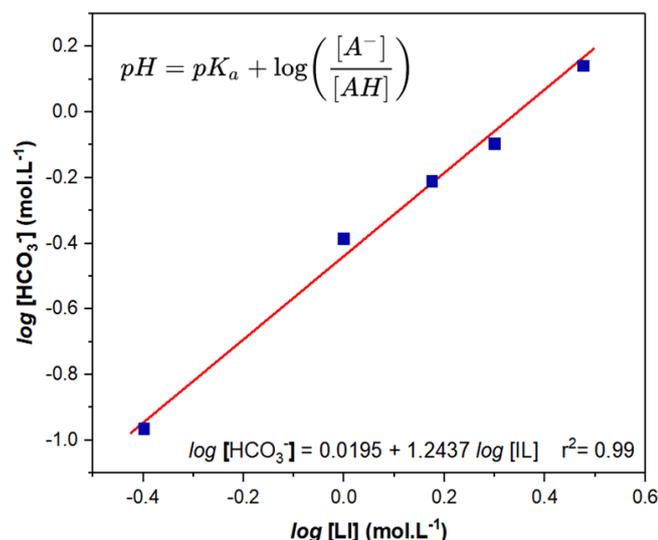


Figura 21 – Gráfico em escala logarítmica da concentração de bicarbonato vs concentração BMMIm.OAc. Condições reacionais: LI em solução de DMSO/H₂O (5,2 v% de água), borbulhando CO₂ durante 30 minutos à temperatura ambiente. Concentração de bicarbonato determinada pela integração das ressonâncias ¹³C do pico em 159 ppm, em relação a C10 (CH₃-N) a 34 ppm.

Uma vez obtidas as condições tampão, verificou-se como a variação da relação água/DMSO influencia no potencial de RECO₂ e a sua relação com a formação de bicarbonato em solução.

Desta forma, foram realizados experimentos eletroquímicos utilizando um eletrodo de trabalho de ouro, uma vez que este tem afinidade considerável com o radical CO₂^{•-}.

A medida do potencial de RECO₂ foi avaliada através da variação do potencial *onset* de redução através de voltametria linear na solução, previamente descrita em condições de CO₂ saturado. Tal variação do potencial *onset* é apresentada pela Figura 22.

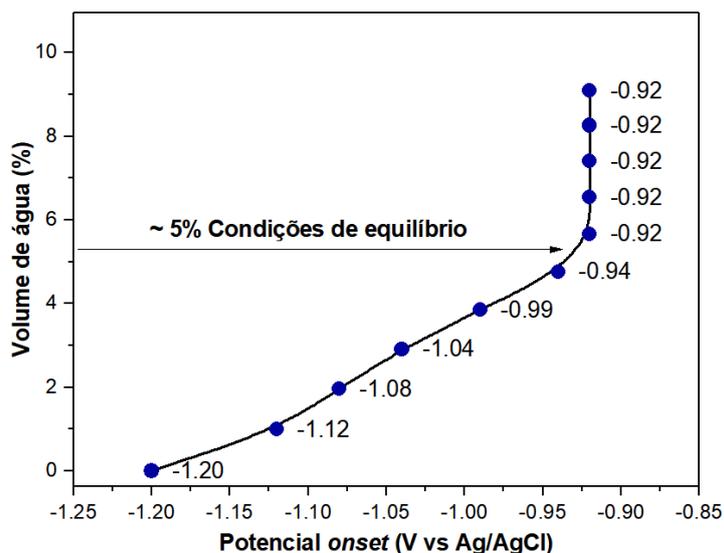


Figura 22 – Potenciais *onset* obtidos através da variação do volume de água em DMSO. O experimento foi obtido através de uma voltametria linear a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em sistema fechado com saturação da solução com CO_2 durante 30min.

O gráfico da Figura 22 apresenta a variação do potencial *onset* de RECO_2 , que foi proporcionado pelo aumento da concentração de água em DMSO, diminuindo seu valor e estabilizando-se, em aproximadamente 5% de água. Tal queda proporcionou um decréscimo do potencial em 0,28V passando de -1,20V para -0,92V vs Ag/AgCl.

A equivalência dos pontos de minimização do potencial *onset* e a máxima produção de bicarbonato em solução desenvolveram praticamente o mesmo ponto de estabilização do potencial *onset*, propondo que o sistema tamponado pode favorecer uma diminuição da energia de ativação necessária para a RECO_2 . Tal observação vai de acordo com o obtido através de análises de RMN descritas anteriormente e confirma que o efeito da ativação do CO_2 e da água (descrito pelas Figura 7 e Figura 8) favorecem a RECO_2 .

De fato, estudos guiados por *Dunwell e colaboradores*⁹³ demonstraram uma dependência de primeira ordem do bicarbonato, o que sustenta a conclusão de que o bicarbonato tem um papel benéfico na RECO_2 ao invés de agir simplesmente como um tampão de pH ou doador de prótons.

A formação de um sistema tamponado, apresentada pela Figura 21 através de uma relação linear entre a concentração do LI BMMIm.OAC em uma mistura 5,2% de água em DMSO, desenvolveu-se semelhantemente na diminuição do potencial *onset* de RECO_2 . Tal equivalência indica, pela primeira vez, que a formação de bicarbonato em conjunto com o LI desenvolve um efeito sinérgico favorecendo esta reação.

Visando um melhor entendimento da influência deste sistema tampão de bicarbonato e LI, bem como seus efeitos na taxa de conversão de CO₂, eficiência e cinética, foram desenvolvidas análises eletroquímicas voltadas especificamente a estes estudos.

3.2. INFLUÊNCIA DO SISTEMA TAMPÃO NA RECO₂

A fim de padronizar as comparações entre as diferentes misturas de DMSO/H₂O, foi fixada a concentração do LI (BMMIm.AOc) em 0,1 mol.L⁻¹, comparando-se três proporções de água em DMSO:

- 100% DMSO comercial (análises de Karl-Fischer indicaram uma concentração de 0,2% de água neste solvente. Desta forma tal proporção está indicada no texto como: **DMSO/H₂O (0,2%)**);
- 5,2% H₂O. Considerando-se a água residual do solvente comercial, convencionou-se o nome em: **DMSO/H₂O (5,2%) ou sistema tampão**; e
- 100% de água.

A partir destas três soluções, foram realizadas análises eletroquímicas capazes de quantificar e compreender melhor a influência do sistema tamponado na RECO₂. Outras condições não foram utilizadas uma vez que a adição subsequente de água, conforme a Tabela 5, provoca o desaparecimento das condições tampão do sistema. A Figura 23 apresenta as voltametrias lineares obtidas nestas condições.

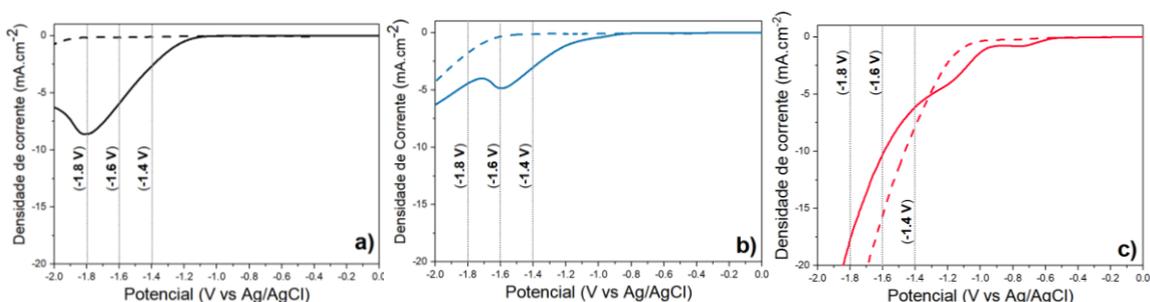


Figura 23 - Voltmetrias lineares em soluções saturadas de argônio (linha tracejada) e CO₂ (linha simples) em soluções de BMMIm.AOc (0,1 mol.L⁻¹) contendo **a)** DMSO/H₂O (0,2 v%), linha preta, **b)** DMSO/H₂O (5,2 v% de água) condições tampão (linha azul) e **c)** água pura (linha vermelha). As linhas verticais indicam os potenciais onde foram realizadas as medidas cronoamperométricas.

Ao desenvolver-se uma varredura linear em soluções com saturação de argônio (linha pontilhada) e CO₂ (linha contínua), não foram realizadas correções do potencial para RHE, uma vez que se torna inviável aplicar uma correção do potencial através do pH em soluções ou misturas orgânicas.

Em todos os voltamogramas lineares, foi possível observar o aparecimento de um sinal catódico característico de redução de CO₂ em soluções contendo líquido iônico em conjunto com o deslocamento do potencial onset já mencionado anteriormente. De fato, o aparecimento deste sinal catódico indica que a mudança ocorrida na solução foi capaz de introduzir um substrato redutível a mais em solução, neste caso o CO₂.

Ao comparar-se as três misturas de soluções também se observa uma tendência a sobreposição dos voltamogramas ao saturar-se a solução com Ar e CO₂ provavelmente em virtude do favorecimento da reação de redução da água em relação à RECO₂.

Um decréscimo de 0,64 V (NaHCO₃ = -1,56 V; condições tampão = -0,92 V), em comparação com uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaHCO₃ foi observada conforme apresentado pela Figura 24, confirmando que o sistema tamponado proposto é capaz de diminuir consideravelmente a energia necessária para a reação de RECO₂ favorecendo-a através do efeito tamponado desenvolvido entre o LI-CO₂ na mistura H₂O/DMSO 5,2%.

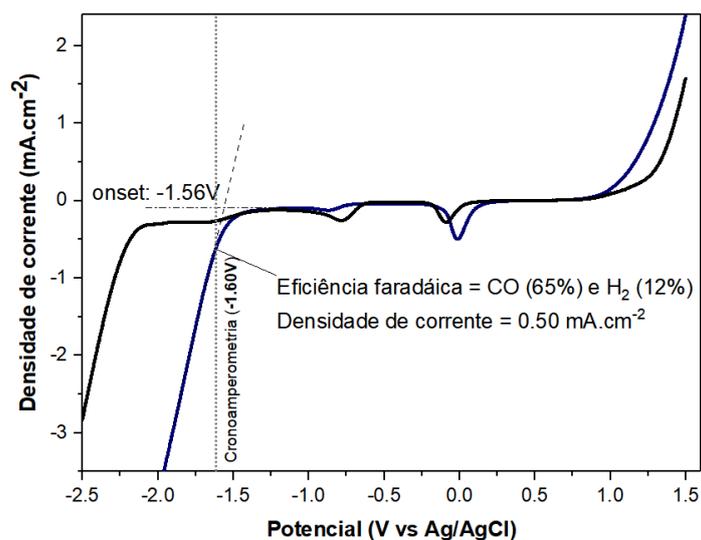
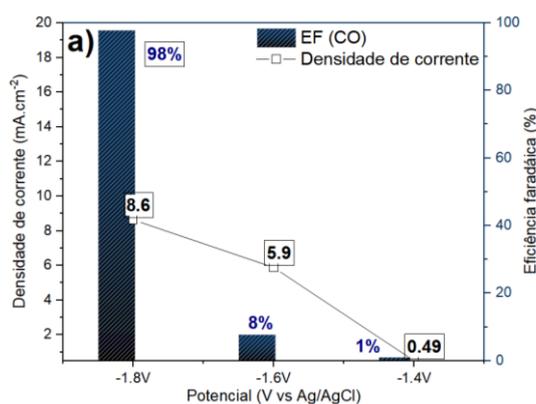


Figura 24 - Voltametria linear e dados cronoamperométricos de uma solução contendo NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em água) sob condições saturadas de Ar (linha preta) e CO_2 (linha azul). A linha vertical indica o potencial onde foi realizada a medida cronoamperométrica.

A eficiência faradáica para produção de CO foi de 98%, 91% e 2% (em $-1,80 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) respectivamente para soluções contendo: DMSO (0,2 v% H_2O), condições semelhantes a tampão (DMSO/água 95/5 v%) e água pura (Figura 25). Foi observada uma tendência no aumento da eficiência para a produção de CO, conforme a cronoamperometria se aproxima do pico catódico presente na voltametria linear (Figura 23), indicando que, neste potencial, há o desenvolvimento de efeitos sinérgicos capazes de aumentar a seletividade para a produção de CO.



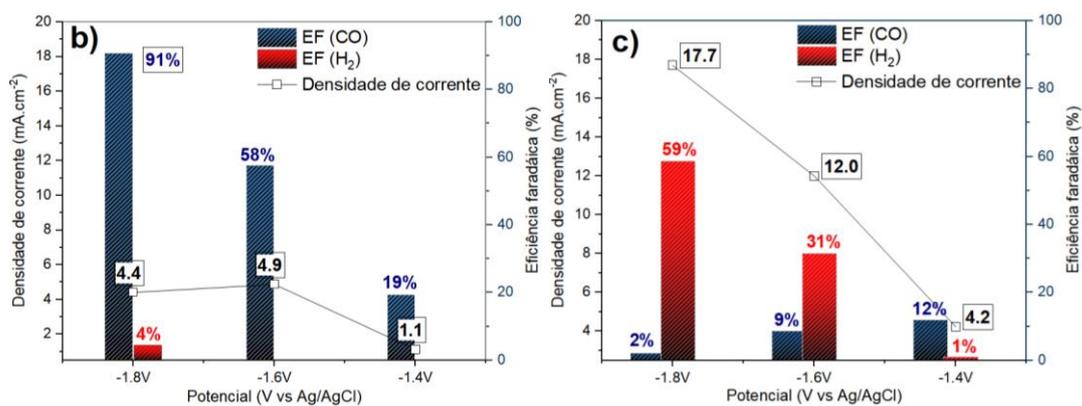


Figura 25 - Desempenho de cronoamperometria em solução: **a)** DMSO (0,2 v% de água); **b)** condições tampão; **c)** água pura. Barras azuis e vermelhas representam respectivamente as eficiências faradáicas para CO e H₂. Uma curva com pequenos quadrados sobre essas barras representa a densidade de corrente desenvolvida durante a cronoamperometria nas condições especificadas.

A adição subsequente de água favorece a modificação do caminho da reação, proporcionando a formação conjunta de H₂ e, portanto, o gás de síntese ou *syngas*. O *syngas* foi produzido a -1,60 V (vs Ag/AgCl) em uma solução de água pura (Figura 25c) a uma proporção de aproximadamente 1/4 de CO/H₂.

O efeito da condição tampão obtida e o favorecimento da reação de RECO₂ torna-se mais evidente ao comparar-se a eletrólise realizada em LI não básico: BMIm.BF₄ (mantendo as mesmas proporções DMSO/água das condições tampão), produzindo-se CO a uma eficiência de 15% em -1,60 V (vs Ag/AgCl), conforme apresentado pelo gráfico da Figura 26.

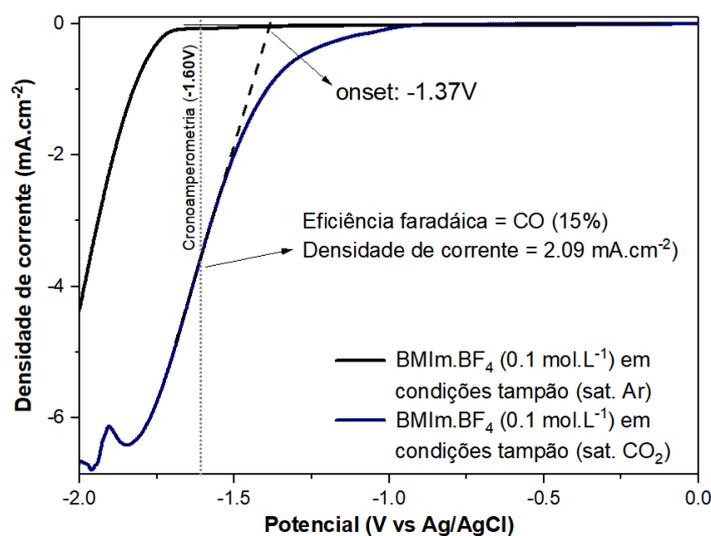


Figura 26 - Voltametria linear e cronoamperometria de uma solução de BMIm.BF₄ (0,1 mol.L⁻¹ em condições tampão) sob condições saturadas de Ar (linha preta) e CO₂ (linha azul). A linha vertical indica o potencial onde foi realizada a medida cronoamperométrica.

A competição causada pela redução de H_2O em relação à RECO_2 tem um efeito indesejável para a seletividade de CO , mas um efeito benéfico para a geração de *syngas*, ocasionado pelo aumento da concentração e ocupação dos locais próximos ao eletrodo pela água e íons hidrônio, vindo estes a competir com a RECO_2 , produzindo cada vez mais H_2 .

O favorecimento dos sítios ativos para a reação de produção de H_2 pode ser observado através da sobreposição das curvas de voltametria linear em condições saturadas de argônio e CO_2 , para a amostra de BMMIm.AOc em água, apresentado pela Figura 23c, indicando que o potencial *onset* pouco se altera sob condições de argônio ou CO_2 saturado.

Além disso, a eficiência faradáica elevada, para o sistema DMSO contendo água residual (0,2% H_2O) associado ao baixo potencial, está certamente entre as reduções de CO_2 eletroquímicas mais eficientes relatadas até o momento, sem a necessidade de eletrodos sofisticados.^{6,94-96}

Os valores obtidos nos gráficos de *Tafel*, apresentados pela Figura 27, indicam as inclinações de *Tafel* (**b**₁) para um sistema saturado com CO_2 nas condições previamente descritas. As deconvoluções lineares foram obtidas em um sobrepotencial acima de 30mV em sentido catódico (-).

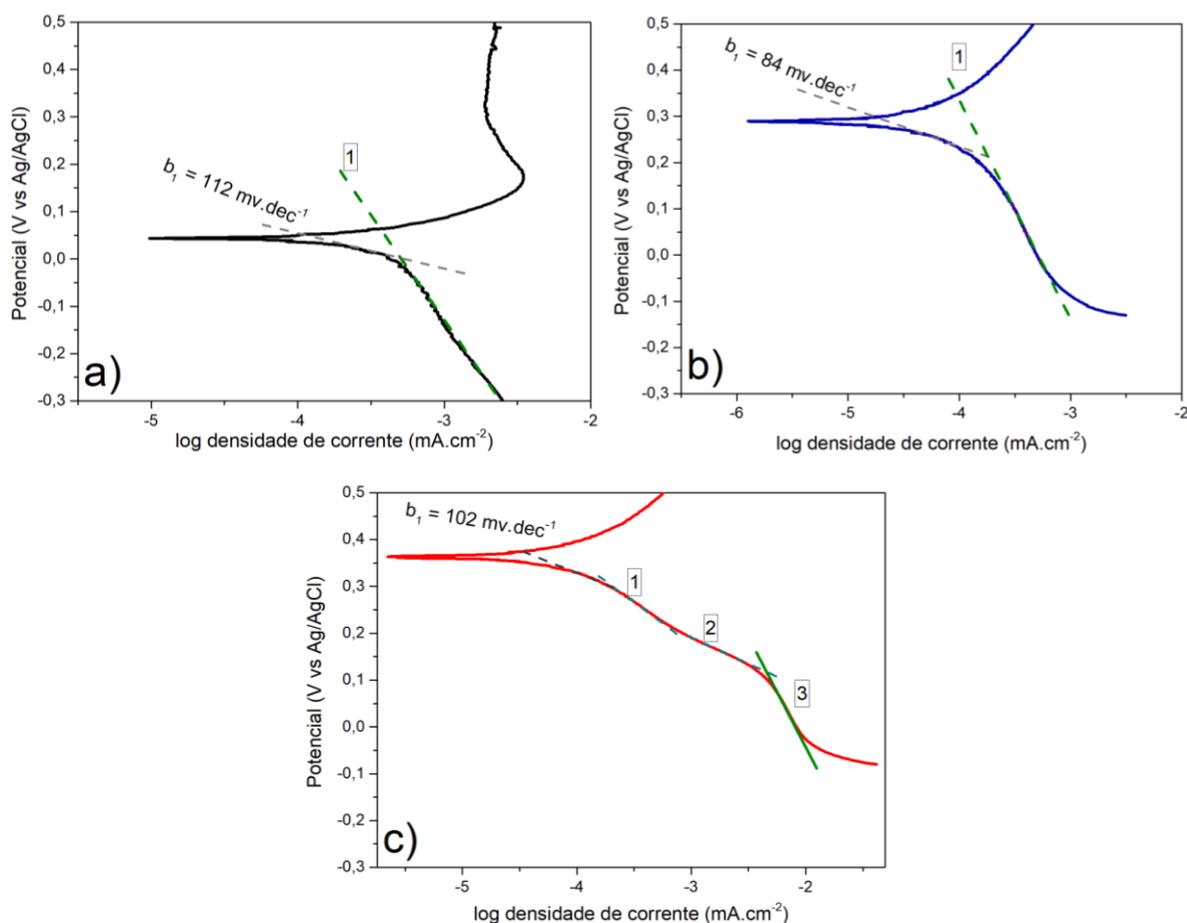


Figura 27 - Gráficos *Tafel* obtidos nas misturas: a) DMSO (0,2 v% de água); b) condições tampão; c) água pura. Os símbolos: b_{CO_2} , b_{H_2O} e b_{dif} representam a constantes de *Tafel* para a redução do CO_2 ; redução da água e etapa de difusão, respectivamente.

Focando-se apenas nas inclinações de Tafel (**b1**), observa-se um valor próximo a $118\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ nas soluções contendo apenas DMSO e água, porém, ao se alcançar as condições semelhantes a tampão (5,2% de água em DMSO), observa-se um decréscimo desta inclinação para $84\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Tal resultado indica que o radical $CO_2^{\cdot-}$ é estabilizado com maior facilidade nas condições tampão, proporcionando uma conseqüente diminuição do seu potencial *onset*, conforme apresentado pela Figura 22.

A inclinação b_1 obtida para a solução em condições tampão (Figura 27b) apresenta um valor de $84\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, sendo este próximo a $56\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Tal valor indica uma primeira etapa de pré-equilíbrio^b seguida pela etapa determinante da reação (segunda etapa do Esquema 5). Ao comparar-se a solução de DMSO e condições tampão, observa-se um aumento desta taxa para próximo a $118\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, indicando que esta primeira etapa de rápida transferência eletrônica

^b A cinética e a obtenção das etapas determinantes da $RECO_2$ são explicadas e exemplificadas na sessão 2.6.

não é favorecida, modificando a etapa determinante da reação para a primeira etapa do Esquema 5.

Entretanto, ao se utilizar uma solução contendo somente água, a cinética da reação é totalmente modificada, alterando-se a etapa determinante da reação para a etapa 1 do Esquema 5 (formação do radical), uma vez que o valor encontrado para a inclinação b_1 encontra-se acima de 118mV.dec^{-1} .

As curvas de Tafel obtidas em sistemas contendo majoritariamente DMSO (Figura 27a e b), apresentaram apenas uma curva referente a etapa de controle difusional (indicado com os números 1, 2 e 3 nos gráficos da Figura 27). Porém, em solução contendo apenas água e LI, obtiveram-se 3 curvas que podem ser relacionadas a processos difusionais controlados pela competição de espécies diferentes em solução (CO_2 , HCO_3^- ou H_2O).

A diminuição da inclinação de Tafel, ao se atingir o estado tamponado e sua consequente aproximação a 56mV.dec^{-1} , sugere que nestas condições ocorre uma diminuição da energia necessária para a formação do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Tal diminuição proporciona o decréscimo do potencial *onset* observado, acarretando em menores sobrepotenciais necessários para a produção de CO a partir da RECO_2 .

A variação desta inclinação não explica somente o decréscimo do potencial *onset*, mas também todas as características observadas na voltametria linear, como diminuição do potencial de pico catódico e maior produção de H_2 na solução contendo apenas água, oriundo da competição da água aos sítios ativos do eletrodo.

Ao realizar-se uma eletrólise, por 24h, em solução saturada com CO_2 marcado com ^{13}C nas condições tampão (DMSO 5,2% de água), o espectro de RMN ^{13}C indicou a presença de picos de carbonato (167 ppm) e bicarbonato (158,5ppm), conforme apresentado pela Figura 28.

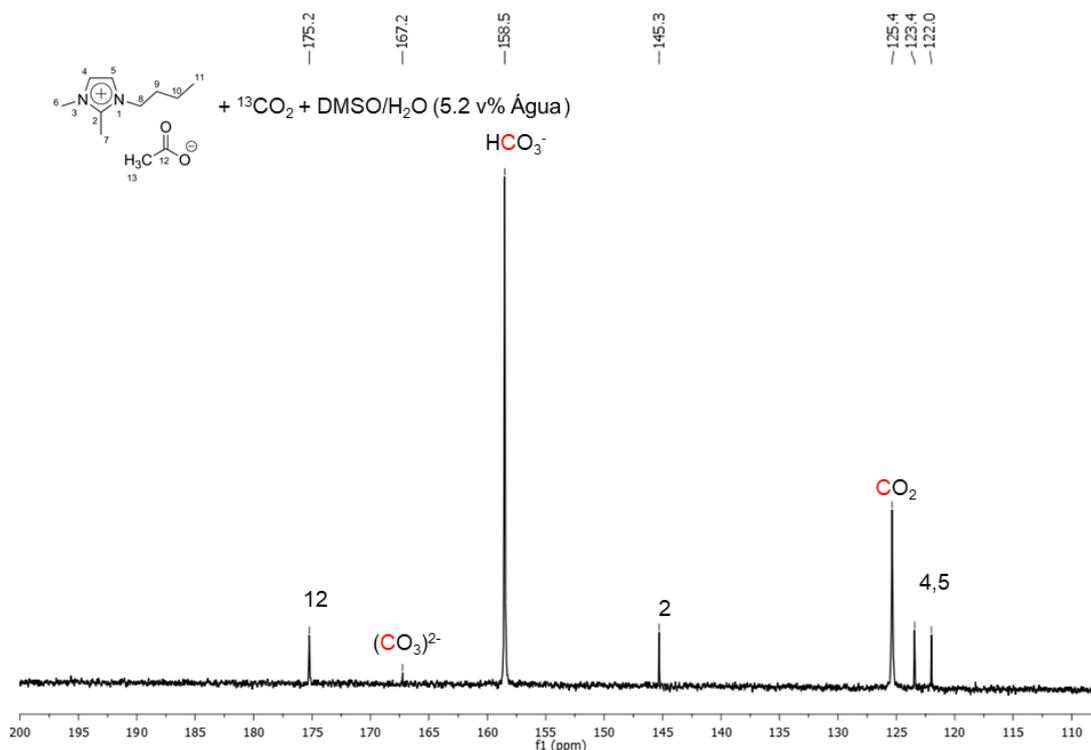
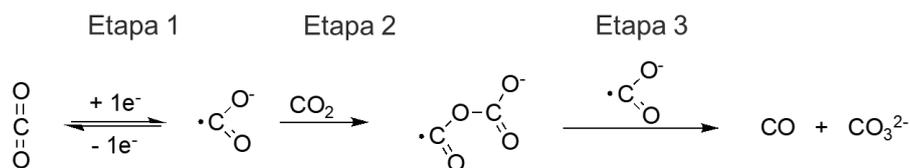


Figura 28 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C - [1H] (100 MHz, [D6] capilar DMSO) de BMMIm.AOc em solução de DMSO/ H_2O (5,2 v% água) depois de borbulhar $^{13}\text{CO}_2$, aplicando um potencial de -1,6 V vs Ag/AgCl durante 24 h.

A confirmação da presença de carbonato em solução e a produção de CO com alta eficiência faradáica neste tipo de reação (5,2% de água em DMSO), propõe o mecanismo comum de RECO_2 em soluções não-aquosas, apresentado pelo Esquema 5.



Esquema 5 - Possíveis vias de reação envolvidas na redução de um elétron de CO_2 para CO em soluções tamponantes.

Os potenciais *onset* para a reação de RECO_2 em BMMIm.AOc, ao se utilizar misturas de DMSO (0,2 v% de água, 5,02% e água), são respectivamente -1,20; -0,92 e -0,92 V vs Ag/AgCl. A redução eletroquímica do CO_2 ocorre ao se utilizar eletrólitos comuns como o NaHCO_3 (Figura 23) em potenciais *onset* maiores e menores densidades de corrente do que as obtidas neste trabalho ou em eletrodos com design mais avançados, através da comparação dos dados obtidos com o Anexo 5. Tal sistema LI/DMSO/ H_2O também foi aplicado à RECO_2

utilizando gases exaustos industriais, sendo eficientemente reduzido a CO e H₂ com eficiências faradáicas de 47% e 5% respectivamente, conforme apresentado na Figura 29.

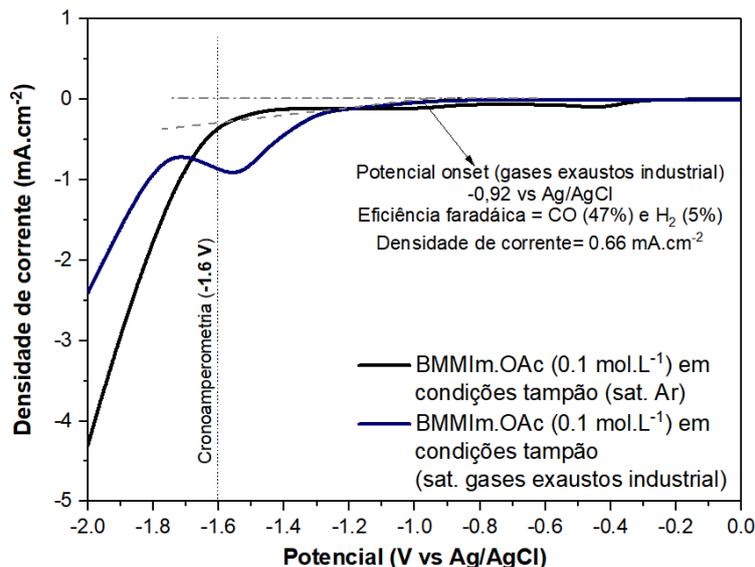


Figura 29 - Voltametria linear e resultados cronopotométricos de uma solução de BMMIm.OAc (0,1 mol.L⁻¹) em soluções saturadas de argônio (linha preta) e gases exaustos industriais (linha azul).

Isto sugere que o bicarbonato formado pela dissolução de CO₂ na mistura LI/DMSO/água está constantemente fornecendo CO₂ para a superfície do eletrodo, diminuindo a energia necessária para o processo, uma vez que a estabilidade do radical é favorecida nas condições tampão (5% de água em DMSO), conforme apresentado na capa deste capítulo pela Figura 18.

Além disso, a RECO₂ empregando um LI que não fornece condições tamponantes (BMIm.BF₄), nas mesmas condições de equilíbrio (5,2% de água em DMSO) e mesmo potencial -1,6V vs Ag/AgCl, proporciona apenas 15% de eficiência faradáica para CO, maior potencial *onset* (-1,37V vs Ag/AgCl) e menores densidades de corrente (2,09mA.cm⁻²) que as obtidas com o LI BMMim.OAc. Estes resultados são indicações claras de que, tanto o cátion, quanto o ânion deste LI estão envolvidos na ativação do CO₂:

- O cátion na estabilização do radical CO₂^{•-} e o
- Ânion básico na formação de bicarbonato

Ambos fornecem um suprimento constante de CO₂ ao eletrodo, através de um equilíbrio CO₂/bicarbonato, possibilitando a aplicação do sistema tamponado tanto na redução de uma fonte de CO₂ puro quanto na de gases exaustos industriais.

Tais resultados possibilitam a aplicação comercial deste sistema para a conversão de CO₂ utilizando uma fonte sem prévias separações gasosas, apenas removendo-se partículas sólidas suspensas e água.

4. CONCLUSÕES

Soluções contendo uma simples mistura LI/DMSO/H₂O adsorvem CO₂ à pressão atmosférica, produzindo soluções de bicarbonato através de um sistema tamponado. O CO₂ capturado na forma de bicarbonato pode ser liberado reversivelmente na superfície do eletrodo. Tal equilíbrio CO₂/bicarbonato atua como fonte de CO₂, diminuindo a energia necessária para a formação do radical CO₂^{•-}. O CO₂ adsorvido pode ser seletivamente convertido em monóxido de carbono ou em gás de síntese (*Syngas*) ao se utilizar simples eletrodos comerciais através de potenciais *onset* mais baixos e densidades de corrente mais altas que se comparado com eletrodos mais avançados apresentados na literatura. A solução de BMMIm.OAc/H₂O tem um papel multifuncional neste processo, atuando como sorvente de CO₂ produzindo bicarbonato e o estabilizando através de um sistema tamponante LI/Bicarbonato, capaz de servir como suprimento de CO₂ à superfície do eletrodo. Tal sistema também é capaz de estabilizar o ânion radical CO₂^{•-} diminuindo o sobrepotencial necessário para a produção de CO através de RECO₂. Este trabalho fornece uma clara evidência do papel do bicarbonato na redução efetiva de CO₂. Logo, esta abordagem, empregando o LI BMMIm.AOc de característica básica, abre uma nova janela de oportunidades para a captura e transformação de CO₂ à pressão ambiente, como, por exemplo, pelo uso de diferentes tipos de eletrodos efetuando uma ação sinérgica conjunta para alcançar maiores eficiências energéticas e seletivas na reação de RECO₂.

PARTE 2

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂ EM ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM LÍQUIDO IÔNICO

Nesta parte, é efetuada a funcionalização do óxido de grafeno (GO), visando promover uma prévia adsorção de CO₂ pelo LI ligado ao GO, aplicando-o na redução eletroquímica do CO₂, e determinar as etapas adicionais proporcionadas pela funcionalização.

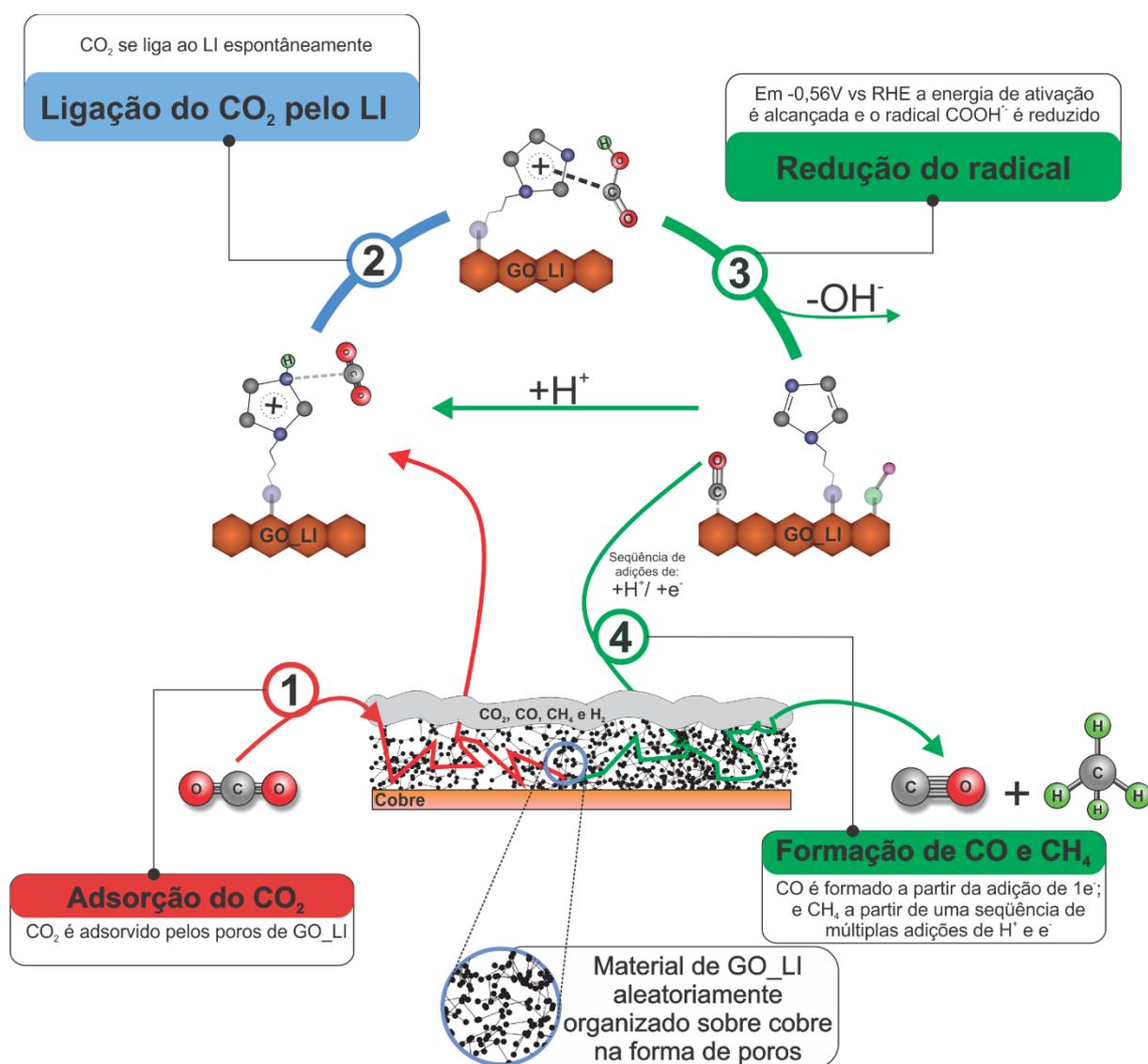


Figura 30 - Resumo gráfico do modelo de adsorção e redução do CO₂ na superfície de eletrodo de GO funcionalizado com LI.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GERAIS

Este capítulo tratará do desenvolvimento de uma matriz eletrocatalítica capaz de adsorver e reduzir o CO₂ em CO através dos conceitos de adsorção química e física desenvolvidos pelo óxido de grafeno funcionalizado, sendo posteriormente aplicados à redução eletroquímica do CO₂ (RECO₂).

1.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS

A síntese do material funcionalizado de grafeno, sua caracterização estrutural e morfológica e capacidade catalítica podem ser descritos como objetivos específicos deste capítulo, sendo descritos através das seguintes etapas:

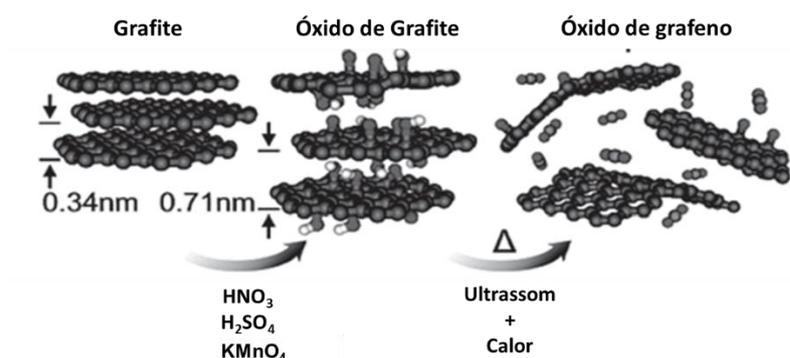
- Síntese do material de óxido de grafeno;
- Funcionalização do óxido de grafeno com LI;
- Caracterizações gerais do material de grafeno funcionalizado através das técnicas de XPS, Raman, Microscopia eletrônica de transmissão;
- Aplicação do material na redução eletroquímica do CO₂;
- Proposta de um mecanismo de adsorção e redução do CO₂.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. SÍNTESE DO ELETROCATALISADOR

2.1.1. Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi preparado através do método proposto por *Hummer*⁹⁷, sendo modificado e reportado por *Wang e colaboradores*.⁹⁸ O método consiste em sucessivas etapas de oxidação visando a formação do óxido de grafite e posterior esfoliação em ultrassom, formando o óxido de grafeno, como é ilustrado no Esquema 6.



Esquema 6 - Formação de óxido de grafeno através do método de *Hummer-Offeman*⁹⁹. Figura adaptada de *McAllister e colaboradores*¹⁰⁰.

2.1.2. Síntese do brometo de 1-(3-aminopropil)-1,3imidazol (LI)

O líquido iônico com terminação amínica (LI) ilustrado na Figura 31, foi sintetizado adaptando-se o método descrito por *Zhang e colaboradores*¹⁰¹ onde, imidazol (20mmol) e brometo de 3-bromopropilamino (20mmol) foram dissolvidos em etano40l (50mL), seguido de agitação e refluxo sob atmosfera de argônio durante 24h. O LI resultante foi purificado por recristalização. O LI-NH é solúvel em DMF, etanol, DMSO e água, sendo estável ao ar. ¹H NMR (D₂O): $\delta = 8.74$ (s, 1 H), 7.48 (s, 1 H), 7.42 (s, 1 H), 4.29 (t, J(H,H) = 7.2 Hz, 2 H), 3.02 (t, J(H,H) = 7.8 Hz, 2 H), 2.23 ppm (m, 2 H).

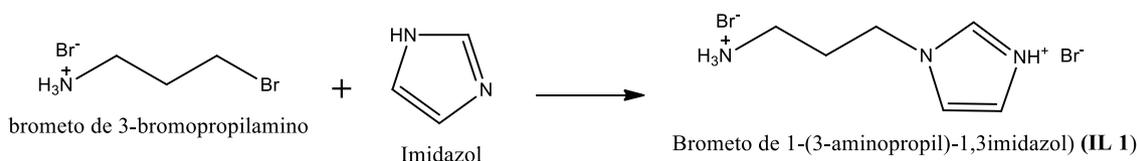


Figura 31 - Esquema de reação para a síntese do líquido iônico (LI).

2.1.3. Funcionalização do óxido de grafeno com líquido iônico (GO_LI)

A funcionalização do óxido de grafeno foi realizada de acordo com o método descrito previamente por *Yang e colaboradores*,¹⁰² onde os grupos terminais amínicos do líquido iônico atacam os grupos epóxidos presentes na superfície do óxido de grafeno, proporcionando a sua funcionalização e resultando em um material de coloração negra chamado de GO_LI, como ilustra a Figura 32.

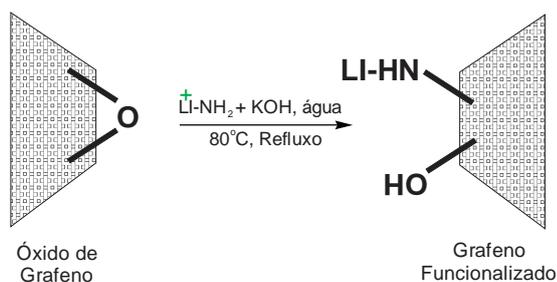


Figura 32 - Funcionalização dos grupos epóxidos do óxido de grafeno pelo líquido iônico aminado (GO_LI).

A solução de GO foi preparada misturando-se 100mg de óxido de grafeno em 100mL de água seguido de ultrassom durante 1h, resultando em uma solução marrom amarelada. A reação seguiu-se com a adição de 200mg de LI, obtendo-se uma solução com a aparência de um gel disperso. Após, adicionou-se 200mg de KOH à solução, seguido de agitação e aquecimento a 80°C durante 24h sob atmosfera de argônio.

2.2. CARACTERIZAÇÕES

2.2.1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Análises de MET foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico disponível no CMN-UFRGS, operando a uma tensão de aceleração de 80kV (JEOL JEM- 1200 EXII). Para estas medições, folhas de óxido de grafeno (GO) e grafeno funcionalizado (GO_LI) foram dispersas em 2-propanol, e uma gota da solução foi manchada em uma grade de cobre.

2.2.2. Imagens de microscopia de força atômica (MFA)

As imagens foram obtidas com o microscópio de força atômica Agilent Technologies 5500, operando em modo de contato, com sondas de nitreto de silício. O preparo da amostra foi realizado com a dissolução de uma pequena porção (~0,5 mg) de material em acetona e submetida a ultrassom por 30min. Gotejou-se a solução obtida sob placas de 1cm² de silício monocristalino, secando-se em dessecador a vácuo durante 24h.

2.2.3. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Para as medidas de XPS, os materiais na forma de pó (GO e GO_LI) foram dispersos em fita de carbono condutora e introduzidas em uma “SXS beamline endstation” (LNLS).³³ As amostras foram analisadas em modo *long scan* e nas regiões: N 1s, O 1s, e C 1s. Os espectros foram coletados usando um monocromador de cristal-duplo de InSb (111) em uma energia de fóton fixa de 1840eV em um ângulo de incidência de 45° a temperatura ambiente.

2.2.4. Espectros na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Espectros de FTIR-ATR foram obtidos em um equipamento Brunker Alpha P. Os espectros FTIR-ATR foram obtidos usando um cristal de ZnSe ATR, cobrindo uma faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1} , utilizando um detector DTGS. Todos os espectros foram coletados a 21 °C.

2.2.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro Horiba Jobin-Yan com detector do tipo CCD refrigerado à nitrogênio líquido, presente no laboratório de altas pressões e materiais avançados (LAPMA) - UFRGS. A radiação de excitação foi um laser de He-Ne de 632.8 nm com 10 mW de potência, focalizado em aproximadamente 3 μm

2.2.6. Difração de raios-X

Análises de difração de raio-X (XRD) foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento D/Max 2500V/PC (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan), localizado no IF-UFRGS. Tais medidas foram realizadas em uma varredura de um ângulo 2θ de 5° a 50° com um passo de 0.05°, utilizando uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$.

2.2.7. Análises eletroquímicas

O eletrodo de trabalho para a voltametria foi preparado através da dispersão do GO_LI (2mg), água deionizada (2ml) e solução 5% de *Nafion* (20 μL) (Sigma Aldrich). A mistura obtida foi submetida a banho ultrassônico por 30min, resultando em tinta homogênea de coloração preta. Pingou-se 20 μL da solução obtida, sobre um eletrodo de cobre, previamente limpo com ácido nítrico, lavado e seco com acetona com área total de 1 cm^2 . O eletrodo pintado foi seco em forno a 35°C, durante 20min.

Medidas de voltametria linear, croamperometria, impedância eletroquímica e polarização (*Tafel*) foram realizadas em um balão de 4 bocas, conforme apresentado pela Figura 20. Em cada uma das bocas foram colocados: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo e um septo para retirada de alíquotas gasosas da reação.

Torna-se necessário inserir uma “proteção” do contra eletrodo visando a não contaminação da platina pelo monóxido de carbono produzido no cátodo, por conta disto, o contra eletrodo foi protegido através de um tubo onde na ponta há uma cerâmica fritada embebida em *Nafion*®.

A voltametria linear foi realizada entre uma janela de potencial de -2,0V a 0V (vs Ag/AgCl) a uma velocidade de varredura de 50mV/s, utilizando um eletrólito de bicarbonato de sódio NaHCO₃ (0,1 mol.L⁻¹) em água deionizada.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas nas mesmas soluções descritas na voltametria linear, através de uma varredura de frequência de 100 kHz a 1mHz, com uma amplitude de potencial de 5mV em relação ao potencial aplicado.

Para obtenção dos gráficos de *Tafel*, foi realizada uma voltametria linear em uma janela de potencial sempre 0,5V acima e 0,5V abaixo do potencial de circuito aberto (OCP). *Ex*: Caso o potencial de circuito aberto seja 0,2V, o potencial de início será 0,7V (+0,5V) e o potencial de fim é -0,3V (-0,5V).

Análises cronoamperométricas foram realizadas a fim de verificar a capacidade catalítica dos materiais sintetizados nas mesmas condições realizadas na voltametria linear, porém, a solução eletrolítica foi saturada primeiramente com argônio seguido de CO₂ durante uma hora em ambos os casos.

Em todas as medidas, com exceção da cronoamperometria, as soluções contendo eletrólito foram previamente desaeradas com Ar e saturadas com CO₂. Os dados foram obtidos antes e depois da saturação com CO₂.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

A fim de obter informações sobre como a funcionalização com LI afeta a morfologia do GO, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA). A Figura 33a apresenta a imagem de MET de uma amostra de GO, apresentando uma típica superfície enrugada e enrolada entre si mesma. Já a Figura 33b nos apresenta uma imagem de GO_LI indicando que a funcionalização não afeta a morfologia do GO, uma vez que mantém a característica de folhas aglomeradas em camadas entre si.

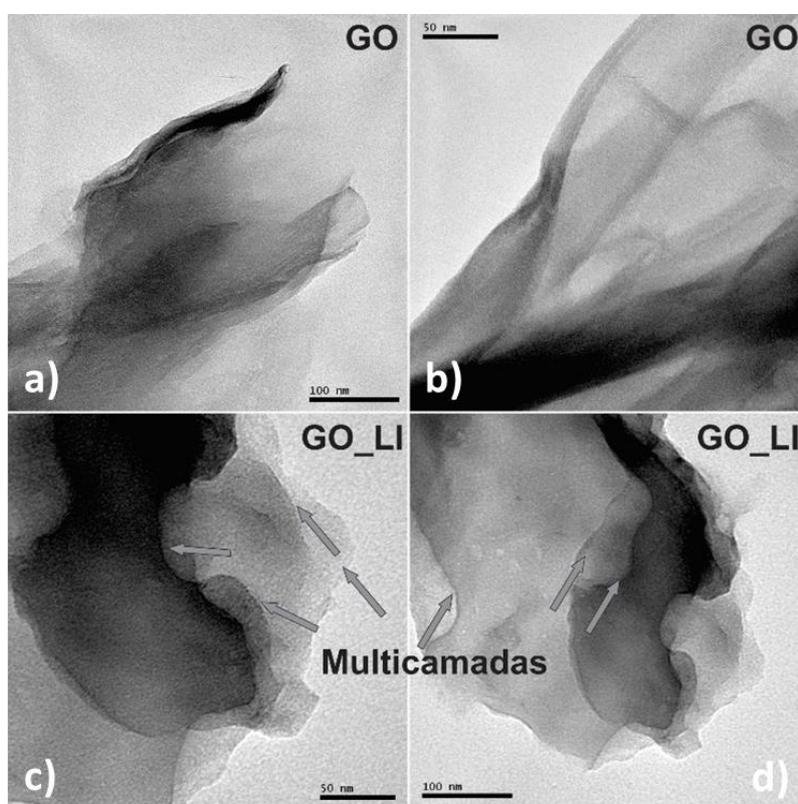


Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de óxido de grafeno funcionalizadas. GO (a e b) e GO_LI (b e c).^c

A Figura 34 apresenta a imagem de MFA de um nanocristal de óxido de grafeno e seus perfis de altura (a), b) e c)) e as respectivas imagens para uma amostra de grafeno funcionalizada com LI (d) e e) e f)). Tais dados indicam uma altura 0.89 nm para um cristal de GO. Tal valor é

^c Figura citada pelo autor no trabalho desenvolvido por *Gaudino e colaboradores* intitulado: Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection, *Journal of Materials Chemistry B* 2017.

característico aos obtidos por alguns autores como *Islan e colaboradores*¹⁰³, conferindo mais uma indicação de que o material de óxido de grafeno foi obtido.

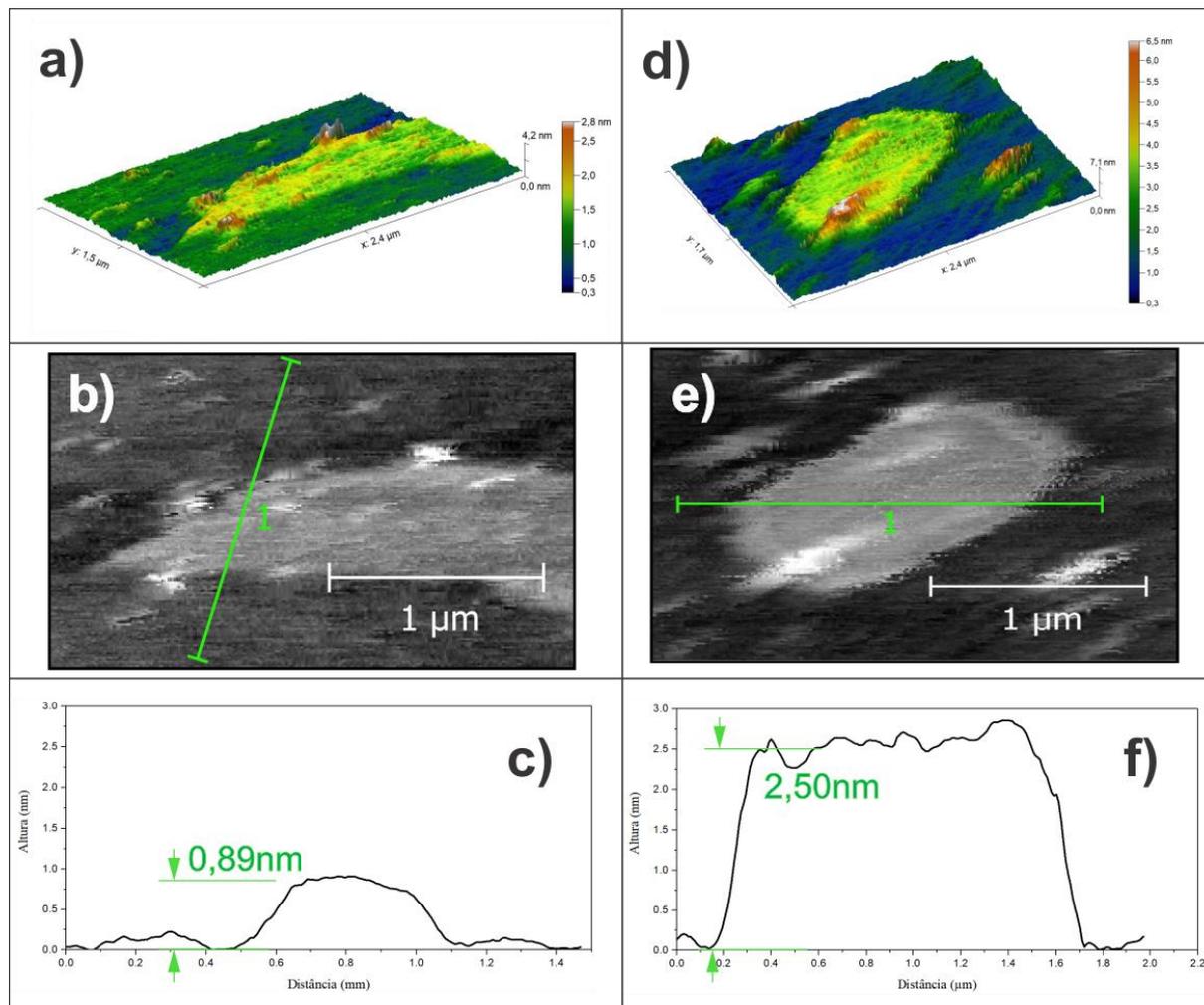


Figura 34 - Imagens de Microscopia de força atômica de óxido de grafeno (a), b) e c)) e óxido de nanocristais de óxido de grafeno funcionalizado com líquido iônicos (d), e), e f))

No GO_LI, apresentado na Figura 34 imagens d), e) e f), foram obtidos nanocristais de óxido de grafeno funcionalizado com uma espessura de 2,5nm. Tal acréscimo de espessura segue como o esperado pela microscopia eletrônica de transmissão, devido à funcionalização superior e inferior da folha de grafeno, conferindo a esta uma espessura maior devido ao maior empilhamento de folhas de óxido de grafeno.¹⁰⁴

3.2. DIFRAÇÕES DE RAIOS X

A difração de raios X (XRD) da amostra de GO obtida pelo *método Hummers* (Figura 35) apresenta um pico em $2\theta = 9,5^\circ$ (espaçamento $d = 0,93\text{nm}$), característico de folhas de GO empilhadas e intercalados por grupos funcionais contendo oxigênio.¹⁰⁵ Após a funcionalização

do óxido de grafeno com o LI (Figura 35b) este pico se move para $2\Theta = 7,5^\circ$ (espaçamento $d = 1,18 \text{ nm}$), indicando que de fato a intercalação de líquidos iônicos foi efetuada com sucesso entre as camadas de GO. Sua organização folha-folha é indicada por um largo pico em $2\Theta=25,5^\circ$ (espaçamento $d = 0.35 \text{ nm}$).¹⁰⁶

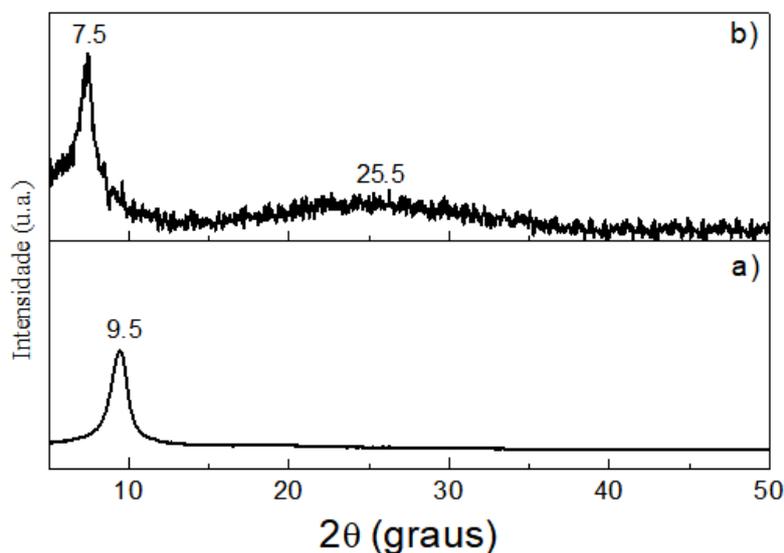


Figura 35 - Difratomogramas de raios X de: a) óxido de grafeno/grafite (GO) e b) material de óxido de grafeno/grafite funcionalizado (GO_LI).^d

3.3. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Com o objetivo de identificar as modificações estruturais na superfície do óxido de grafeno, análises de FTIR-ATR foram realizadas e apresentadas na Figura 36. A amostra de óxido de grafeno sem funcionalização mostrou características de estiramento -OH (3300 cm^{-1}), C = O (1720 cm^{-1}), C = C (1620 cm^{-1}) e CO (1650 cm^{-1}), confirmando sua estrutura oxidada. Bandas características do LI apresentam-se em N-H (3410 cm^{-1}), C=C (1590 cm^{-1}), C=N (1570 cm^{-1}) e C-C-N (1168 cm^{-1}). A incorporação do líquido iônico na superfície do grafeno pode ser indicada pelo aumento da larga banda situada em 3410 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação N-H e também pela presença de um pequeno sinal em 2933 cm^{-1} referente à ligação C-H de carbonos sp^3 e à intensificação da banda localizada na região situada em 1000 e 1700 cm^{-1} .

^d Figura citada pelo autor no trabalho desenvolvido por *Gaudino e colaboradores* intitulado: Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection, *Journal of Materials Chemistry B* 2017.

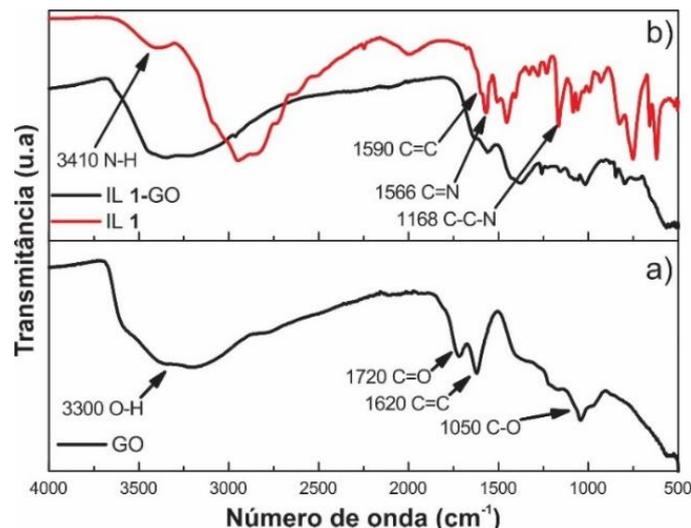


Figura 36 - Espectros de FTIR-ATR para as amostras de GO (a) e IL 1 e IL 1-GO (b).^e

3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica rápida, não destrutiva e muito importante na caracterização de materiais carbonáceos. Os espectros RAMAN para as amostras de GO e GO_LI são apresentados pela Figura 37. Características como desordem e defeitos podem ser quantificados através desta técnica analisando-se principalmente os picos D e G, decorrentes de vibrações de carbonos sp^2 , localizados perto de 1330cm^{-1} e 1560cm^{-1} , respectivamente.¹⁰⁷ O pico D corresponde ao modo de respiração (*breathing*) dos anéis aromáticos necessitando de um defeito para sua ativação, como a quebra da periodicidade por carbonos sp^3 .¹⁰⁸ O pico G corresponde aos fônons E_{2g} no centro da *zona de Brillouin*, devido ao alongamento da ligação de pares de carbono sp^2 em cadeias de anéis.¹⁰⁹ O pico harmônico de D, chamado de 2D situado por volta de 2680cm^{-1} está relacionado com o número de camadas de grafeno, resultado da produção de dois fônons com momentos opostos, sendo ativo mesmo na ausência de quaisquer defeitos por ser fruto da soma de dois fônons de momentos opostos.¹¹⁰ O pico D+D' também está relacionado a defeitos na estrutura carbonácea.¹⁰⁹

^e Figura citada pelo autor no trabalho desenvolvido por *Gaudino e colaboradores* intitulado: Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection, *Journal of Materials Chemistry B* 2017.

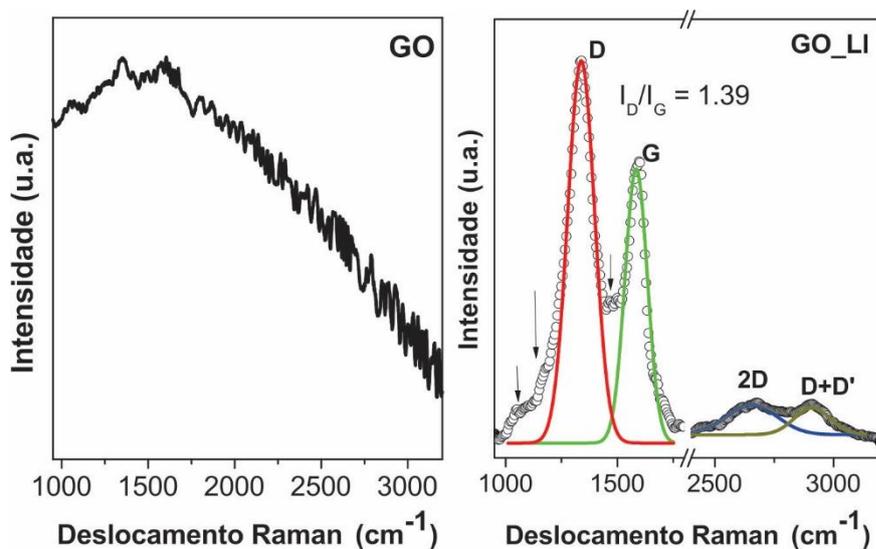


Figura 37 - Espectros Raman obtidos através da excitação produzida por um laser de He-Ne a 632.8nm. Os círculos pretos representam os dados experimentais. Cores vermelha, verde, azul e marrom correspondem, respectivamente, a deconvolução dos picos D, G, 2D e D+D'.^{111 f}

Comparando-se amostras do precursor de óxido de grafeno antes da funcionalização, observa-se apenas a luminescência obtida, tal fenômeno é característico de folhas de óxidos de grafeno em virtude do laser e da desorganização das folhas de óxido de grafeno.¹¹² Em contrapartida, a funcionalização com LI proporcionou uma boa organização das folhas de grafeno, possibilitando a obtenção, identificação e comparação das bandas D, G e seus harmônicos.

A quantificação de defeitos na amostra de GO_LI pode ser obtida através da relação entre intensidades da banda D e G (I_D/I_G), uma vez que a banda D surge devido à quebra da periodicidade sp^2 do grafeno, indicando a presença de defeitos em sua estrutura e a banda G surge em virtude do alongamento dos pares de carbono sp^2 de carbono em cadeias de anéis, possibilitando a comparação da quantidade de defeitos estruturais através da relação entre suas intensidades.¹⁰⁷

Foi obtido um valor $I_D/I_G = 1,39$, indicando uma inclusão de defeitos estruturais, diminuindo os sítios sp^2 na matriz e conseqüentemente os sítios grafíticos.¹⁰⁹ Os sinais D e D+D' são bastante representativos, indicando que os defeitos e a conjugação de anéis com ligações sp^2 , características de grafenos perfeitos, é baixa.⁹⁰

^f Figura citada pelo autor no trabalho desenvolvido por *Gaudino e colaboradores* intitulado: *Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection* publicado no *Journal of Materials Chemistry B* no ano de 2017.

Para a determinação do tamanho dos sítios cristalitos grafíticos, foi utilizada a relação de *Tuinstra e Koenig*, conforme descrito por *Caçado L.G. e colaboradores*¹⁰⁹ de acordo com a equação abaixo.

$$L_a = C_a \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

Sendo: L_a = tamanho de cristalito, I_D/I_G = razão das intensidades D/G e C_a sendo uma constante dependente da energia do laser.

O cálculo da constante do laser foi obtido através da aproximação empírica realizada também por *Caçado L.G. e colaboradores*¹⁰⁹ utilizando a relação $C_a = 160E_1^{-4}$, onde E_1 é a energia de excitação do laser. No caso deste trabalho: $E_1 = 1,96\text{eV}$ (632,8nm), logo $C_a = 10,84$. Substituindo tais dados na equação 1, obteve-se um tamanho de cristalito de 7,43nm para a amostra de GO_LI.

3.5. ANÁLISES DE XPS

Para avaliar e comparar a composição química da superfície das amostras de GO e GO_LI, realizaram-se análises de espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS). Picos de XPS para C 1s, N 1s e O 1s foram observadas, conforme ilustrado na Figura 38.

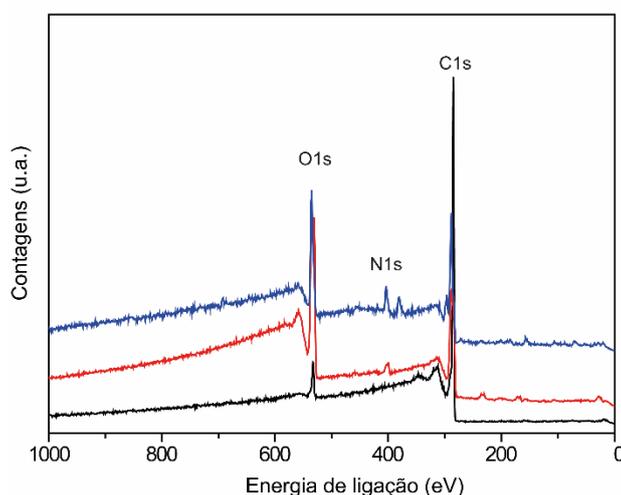


Figura 38 - "Long scan" dos materiais à base de grafeno. As linhas preta, vermelha e azul são, respectivamente: Grafite, óxido de grafeno e GO_LI.[§]

[§] Figura citada pelo autor no trabalho desenvolvido por *Gaudino e colaboradores* intitulado: Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection, *Journal of Materials Chemistry B* 2017.

A Figura 39 apresenta espectros de XPS da região C 1s do GO, C1s do GO_LI e N1s também para o GO_LI. O espectro C 1s de alta resolução para o GO foi decomposto em cinco picos, correspondendo a: C-C (verde), C=C (vermelho), C-O-C (azul), C=O (roxo) e O=C-O (amarelo), que estão de acordo com a literatura e confirmam as características do GO obtido.^{90,113}

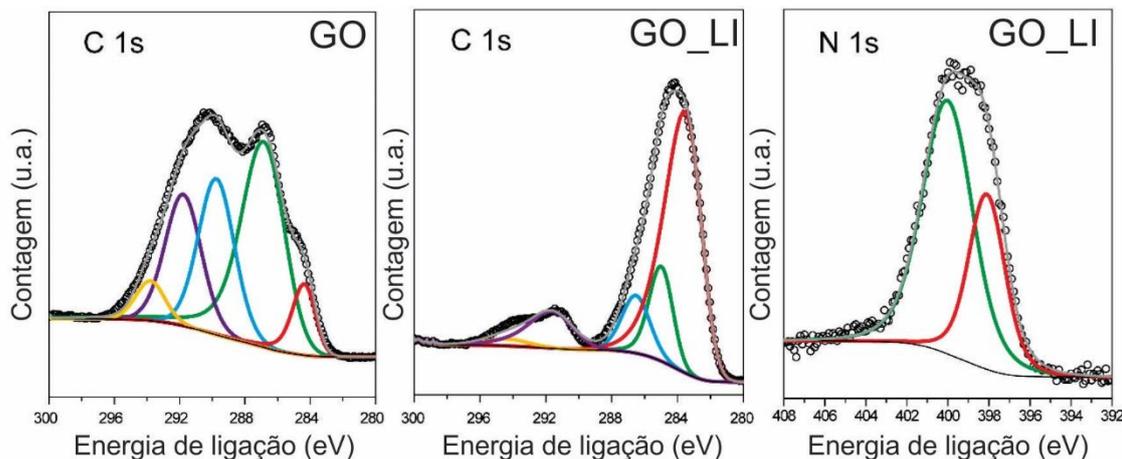


Figura 39 – Espectros de XPS nas regiões de C1s e N1s da amostra GO_LI. Círculos pretos representam dados experimentais e a linha cinza representa o dado ajustado.^h As cores no espectro na região do carbono são relacionadas a: C-O-C (azul), C=O (roxo), O=C-O (amarelo), C-C (verde) e C=C (vermelho) e na região do nitrogênio a: N-H (vermelho) e N do anel imidazólio (verde).

Após a funcionalização com LI (C1s GO_LI), as intensidades de pico das porções de óxidos diminuíram, acompanhado de um aumento do pico sp^2 do carbono, que indica a presença dos fragmentos de LI catiônicos ligados na rede de carbono. A região do pico N 1s apresenta os sinais associados ao anel de imidazólio: um ombro em 398,9 eV confirma a presença de espécies NH (vermelho) ligadas ao grafeno e um pico a 405,2 eV confirma a presença de nitrogênio do anel de imidazólio (verde).

3.6. DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DO CATALISADOR

A fim de se investigar as propriedades eletrocatalíticas do material de grafeno funcionalizado (GO_LI) para a $RECO_2$, primeiramente foram realizadas voltametrias lineares, conforme apresentado pela Figura 40.

Com a saturação do sistema com Ar (linha preta) e CO_2 (linha vermelha), observou-se um deslocamento do potencial *onset* de -0,40V para -0,34 V vs RHE, respectivamente,

^h Figura citada pelo autor no trabalho desenvolvido por *Gaudino e colaboradores* intitulado: Sputtering deposition of gold nanoparticles onto graphene oxide functionalized with ionic liquids: biosensor materials for cholesterol detection, *Journal of Materials Chemistry B* 2017.

juntamente com a presença de um pico catódico em $-0,53\text{V}$, indicando o alcance da energia necessária para a formação de um intermediário de reação em conjunto com o CO_2 adsorvido pelo eletrólito.

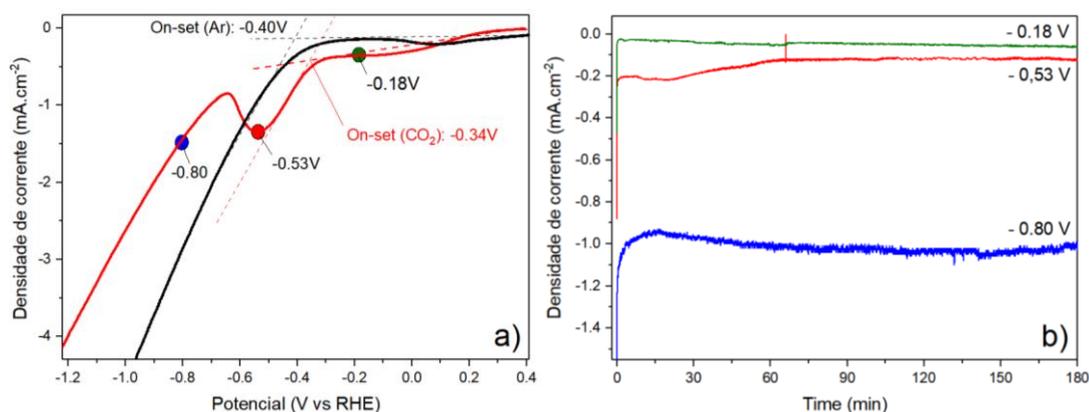


Figura 40 - Voltametria linear da amostra de grafeno funcionalizado (GO_LI). **a)** voltametria linear em soluções saturadas de Argônio (preto) e CO_2 (vermelho). **b)** Cronoamperometria realizadas nos potenciais indicados na voltametria cíclica, representado pelas suas respectivas cores.

A presença do pico catódico posicionado em $-0,53\text{V}$ vs RHE, está relacionada a uma etapa intermediária de reação, normalmente atribuída a uma pré-etapa de carboxilação ou formação de um complexo ativado entre CO_2 e LI.^{114,115}. Já é provado que, ao se utilizar LIs, desenvolve-se uma redução da energia necessária para que se alcance o estado de transição necessário para a RECO_2 . A presença deste sinal no material de grafeno desenvolve a ideia de que esta mesma interação ocorre no GO_LI, conforme discutido na sessão 2.6. Desta forma, a introdução de LI na estrutura do GO, proporciona efeitos semelhantes quando o LI está dissolvido em solução diminuindo a energia necessária para a formação do intermediário $\text{CO}_2^{\bullet-}$.

A performance catalítica do GO_LI, frente à RECO_2 , foi analisada através da técnica de cronoamperometria (Figura 40b) nos pontos mencionados em azul, vermelho e preto da Figura 40a. As densidades de corrente obtidas através da cronoamperometria apresentam uma ordem crescente de corrente catódica indicando um menor controle da difusão, conforme se aumenta o potencial no sentido catódico.

A carga teórica desenvolvida na reação de cronoamperometria é obtida através do produto entre a corrente (A) e o tempo de reação (s), obtendo-se a carga teórica (Q). A quantificação dos produtos gasosos, analisados por cromatografia gasosa, possibilita a obtenção da carga experimental através do produto entre o número de elétrons para a formação do gás

(n), a constante de Faraday e a quantidade de gás formado (mol). As equações utilizadas são apresentadas abaixo:

$$Q_{teórico} = \text{Corrente(A)} \cdot \text{tempo(s)}$$

$$Q_{Experimental} = n_{e^{-}} \cdot F \cdot \text{mol [CO]}$$

$$\eta_{(eff)} = \frac{Q_{experimental}}{Q_{teórico}}$$

$$\text{eficiência (\%)} = \eta_{(eff)} \cdot 100$$

A quantificação e posterior conversão destes produtos em eficiências faradáicas através da relação entre a carga teórica e a carga experimental, corresponde a fração de corrente que efetivamente converte um determinado substrato (CO₂ ou água) em produtos de redução (CO, CH₄ ou H₂). A Figura 41 apresenta as eficiências faradáicas para produção de CO, CH₄ e H₂ desenvolvidas durante este processo.

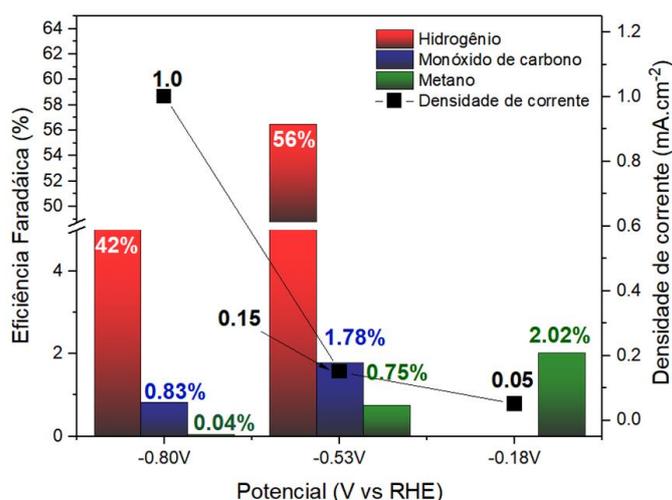


Figura 41 - Eficiências faradáicas obtidas nas reações cronoamperométricas nos potenciais descritos pela Figura 40.

Comparando-se a eficiência com relação ao CH₄ e ao CO, observa-se uma tendência contrária: a eficiência de CO aumenta no sentido catódico com pico máximo de produção em -0,53V. O metano apresenta sua maior eficiência em potenciais baixos, apresentando seu máximo de conversão em potencial próximo a 0,18V vs RHE.

A máxima eficiência frente a conversão de CO₂ em CO, situada em -0.53 V indica que neste potencial a barreira energética necessária para se atingir o intermediário CO₂^{•-} foi

alcançada, porém, com conseqüente favorecimento da reação de redução da água vindo a produzir mais H_2 .

A espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme descrito no item 2.12 deste trabalho, representa uma importante técnica para a caracterização dos fenômenos interfaciais que ocorrem no eletrodo em situação de equilíbrio (sem aplicação de potencial externo) e durante a reação (com aplicação de potencial externo), através da comparação destes sistemas com circuitos elétricos equivalentes.

Espectros de impedância eletroquímica (IE), foram obtidos em condições de potencial de circuito aberto (OCP), -0.34V, -0.60V e -0.80V vs RHE, em uma solução $NaHCO_3$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) saturada com argônio e CO_2 . O circuito equivalente proposto para o eletrodo em condições de OCP e aplicando-se potencial externo são apresentados pela Figura 42, onde a descrição de cada componente é explicada abaixo:

R_e = resistência do eletrólito

CPE_p = capacitância do efeito geométrico (eletrodo poroso)

R_p = Resistência a transferência de carga do efeito geométrico (eletrodo poroso)

CPE_{ad} e R_{ad} = Capacitância e resistência dos íons adsorvidos pela formação da dupla camada

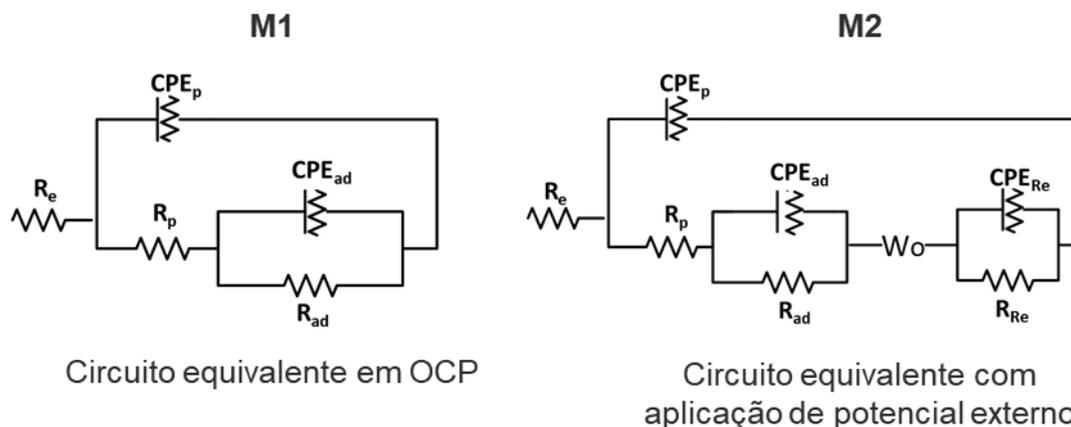


Figura 42 - Circuito equivalente para o sistema em OCP M1 (esquerda) e com potencial catódico aplicado M2 (direita).

Uma vez atribuído o circuito equivalente, ajustou-se o mesmo aos dados experimentais utilizando o *EIS Analyser*, possibilitando a obtenção dos valores de cada componente de circuito.

A Figura 43 apresenta os espectros obtidos em condições OCP ao saturar-se a solução com argônio e CO₂.

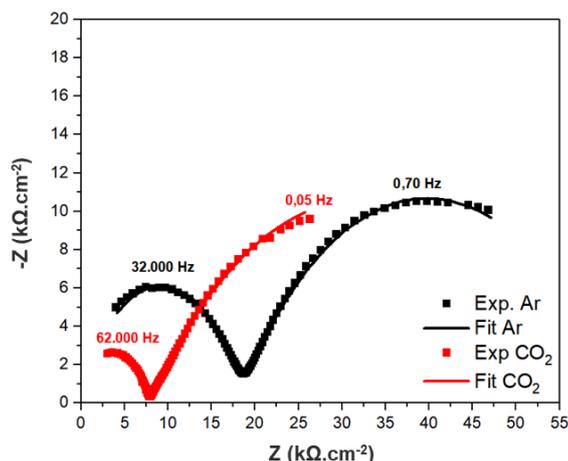


Figura 43 - Gráficos de *Nyquist* para o eletrocatalisador em solução saturada de Ar (preto) e CO₂ (vermelho).

No gráfico de *Nyquist* apresentado pela Figura 43, observa-se a presença de dois semicírculos, ou seja, duas constantes de tempo, onde para cada constante de tempo desenvolve-se um par de circuito R/CPE sendo R um resistor e CPE um componente de fase constante. O componente CPE pode ser descrito como tendo um comportamento entre um capacitor ideal e um resistor ideal, sendo relacionada essa idealidade a um fator exponencial (n) entre 0 e 1, onde 0 corresponde a um resistor ideal e 1 a um capacitor ideal, valores intermediários relacionam-se a um comportamento intermediário.

A Tabela 6 apresenta os valores dos componentes de circuito adaptados ao eletrodo de GO_LI. O componente R_s não foi avaliado pois a faixa de frequência analisada pelo equipamento impossibilitou a determinação precisa de seu valor.

Tabela 6 - Valores dos componentes de circuito equivalente em condições de saturação com argônio e CO₂.

	R_p ($k\Omega.cm^{-2}$)	CPE_p ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	n_p	R_{ad} ($k\Omega.cm^{-2}$)	CPE_{ad} ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	n_{ad}
GO_LI (Ar)	18,25	$6,132 \times 10^{-09}$	0,75	43,14	$9,8233 \times 10^{-06}$	0,59
GO_LI (CO ₂)	7,837	$9,505 \times 10^{-09}$	0,74	49,42	$6,9748 \times 10^{-05}$	0,52

A presença da resistência de transferência de carga (R_p) e resistência de adsorção (R_{ad}) indica que, com uma leve polarização (amplitude de 5mV), há a adsorção e transferência de carga às espécies adsorvidas nos poros do material, levando a conversão dos substratos em produtos gasosos. Ao saturar-se a solução com CO_2 , há uma consequente diminuição da resistência de transferência de carga, promovendo um leve aumento da resistência de adsorção, conforme apresentado pela Tabela 6, indicando que o transporte eletrônico a altas frequências é facilitado ao saturar-se a solução com CO_2 , promovendo a formação de uma camada gasosa entre os poros e levando a um aumento da resistência de adsorção se comparado a solução saturada com argônio.

Uma vez obtidas as condições em potencial OCP, polarizou-se o eletrodo nos potenciais próximos aos aplicados em cronoamperometria, possibilitando a avaliação do comportamento do eletrodo durante a reação faradáica em curso. Tais espectros são apresentados pela Figura 44.

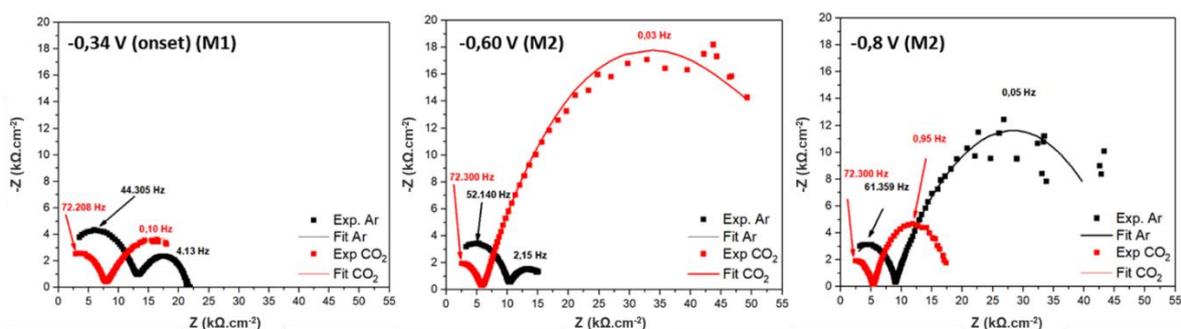


Figura 44 - EIE do material de grafeno funcionalizado nos potenciais aplicados na cronoamperometria.

Ao realizar-se o ajuste através do circuito M2 nos potenciais -0,60V e -0,80V, os valores obtidos para os componentes relacionados a adsorção foram tão pequenos que se impossibilitou a diferenciação da polarização da adsorção. Porém, o circuito resultante foi definido como sendo de polarização de transferência de carga, pois suas frequências máximas estão próximas a 70 kHz. A Tabela 7 apresenta os valores dos componentes de circuito equivalentes para cada ajuste realizado.

Tabela 7 - Valores dos componentes de circuito equivalente ao aplicar-se um potencial externo.

	R_p ($k\Omega \cdot cm^{-2}$) ²⁾	CPE_p ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$) ⁿ⁾	n_p	R_{ad} ($k\Omega \cdot cm^{-2}$) ²⁾	CPE_{ad} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$) ⁿ⁾	n_{ad}	R_{Re} ($k\Omega \cdot cm^{-2}$) ²⁾	CPE_{Re} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n}$) ⁿ⁾	n_{re}
GO_LI Ar (-0.34 V)	12,949	$8,01 \times 10^{-09}$	0,75	8,994	$1,51 \times 10^{-05}$	0,59	n/a	n/a	n/a
GO_LI CO₂ (-0.34 V)	7,800	$1,28 \times 10^{-08}$	0,73	17,857	$8,85 \times 10^{-05}$	0,50	n/a	n/a	n/a
GO_LI Ar (-0.60 V)	10,112	$7,41 \times 10^{-09}$	0,76	7,162	$4,65 \times 10^{-05}$	0,50	n/a	n/a	n/a
GO_LI CO₂ (-0.60 V)	7,634	$1,80 \times 10^{-09}$	0,88	n/a	n/a	n/a	17,675	$5,19 \times 10^{-05}$	0,69
GO_LI Ar (-0.80 V)	11,329	$7,47 \times 10^{-10}$	0,96	n/a	n/a	n/a	28,330	$4,77 \times 10^{-05}$	0,67
GO_LI CO₂ (-0.80 V)	7,824	$7,12 \times 10^{-09}$	0,77	n/a	n/a	n/a	8,730	$9,98 \times 10^{-05}$	0,52

A adsorção seletiva do material de GO_LI fica clara ao comparar-se os espectros obtidos próximo ao pico catódico em -0.60V vs RHE. A saturação do sistema com CO₂ proporcionou uma resistência de reação (R_{re}) de 17,675 $k\Omega \cdot cm^{-2}$. Ao se saturar a solução com argônio a impedância de reação (R_{re}/CPE_{re}) não é observada, desenvolvendo-se apenas a impedância relacionada à adsorção (R_{ad}/CPE_{ad}). Estas observações analisadas em conjunto com o pico catódico situado em -0.53V vs RHE, propõe a ideia de que, neste potencial, se atinge a energia necessária para formar-se o intermediário de reação, iniciando a RECO₂.

A impedância relacionada a polarização do eletrodo (R_p/CPE_p) em condições saturadas de argônio apresenta seu maior valor ao se aplicar um potencial de -0,8V vs RHE. A ausência do circuito relacionado a impedância de reação (R_{re}/CPE_{re}) em potencial OCP, -0.34V e -0.60V vs RHE, indica que a redução da água é favorecida apenas em potenciais mais negativos que o potencial de pico catódico situado em -0,54V vs RHE.

Tais observações constataam pela primeira vez, que um material de óxido de grafeno funcionalizado com líquido iônico pode adsorver o CO₂ seletivamente em condições eletroquímicas proporcionando sua redução dentro destes poros, conforme apresentado pela Figura 45.

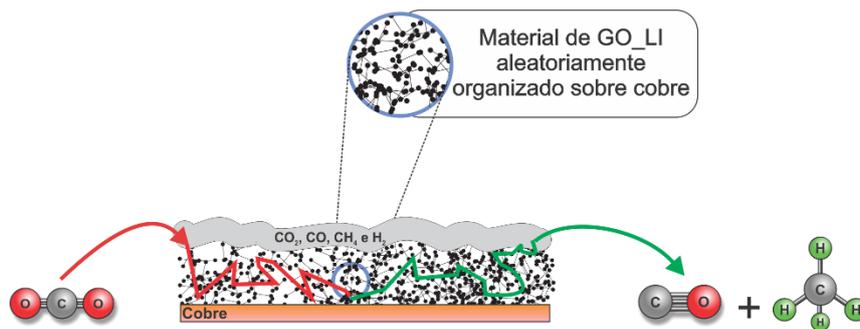


Figura 45 - Ordenamento do GO na superfície do eletrodo e a formação de uma camada gasosa com aumento de potencial catódico.

A cinética eletroquímica do material foi analisada através da obtenção de gráficos de *Tafel* na região de equilíbrio OCP, conforme apresentado na Figura 46.

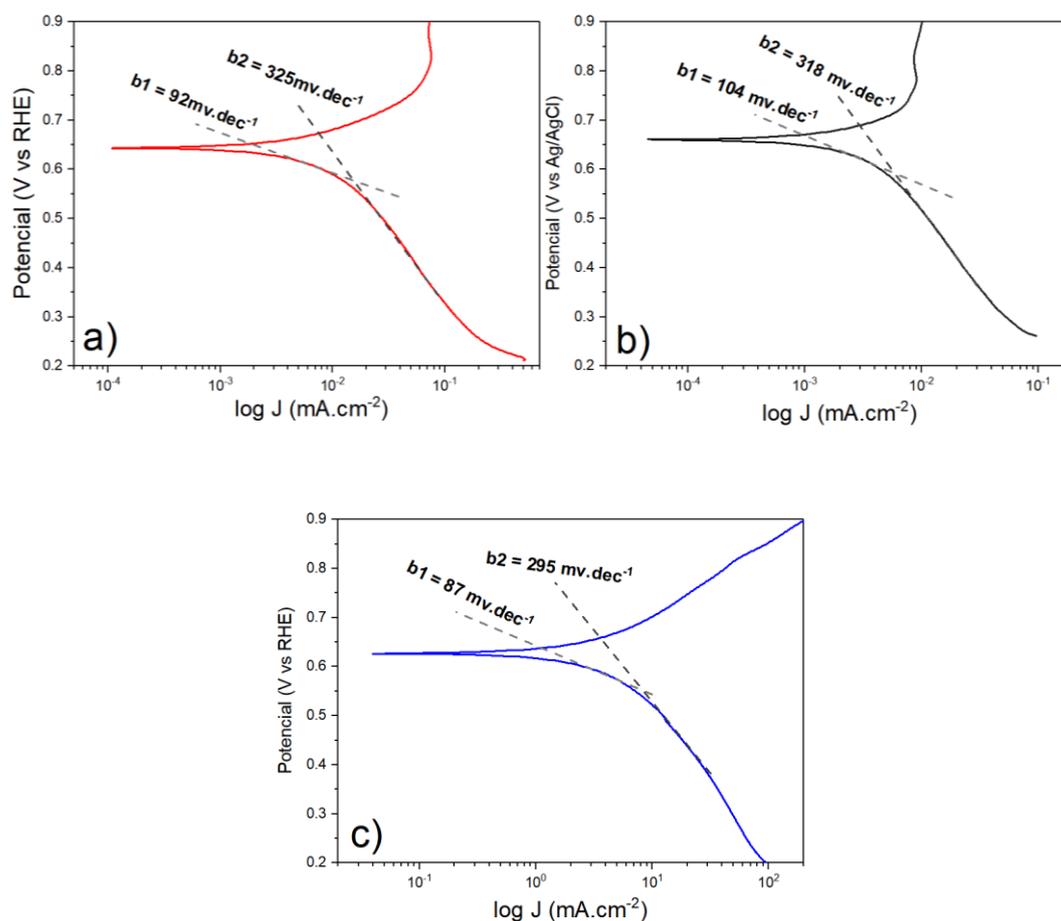


Figura 46 – Gráficos de *Tafel* obtidos de eletrodos de: a) cobre b) carbono vítreo e c) GO_LI.

Curvas de polarização em baixo sobrepotencial, apresentam um *slope* relativo a taxa de redução ou oxidação (dependendo do sentido da aplicação do potencial) de todos os interferentes em solução (metal do eletrodo, material aderido, eletrólito, pH, gases solubilizados

e outros), sendo um parâmetro comparativo da taxa de reação geral do eletrodo com a saturação do meio com CO₂.

A comparação dos gráficos com eletrodos de cobre e carbono vítreo foi realizada visando a comparação dos dados obtidos com GO_LI e eletrodos comerciais. Conforme discutido na sessão 2.6, valores em torno de 114 mV.dec⁻¹ estão relacionados a uma pré-etapa lenta de adsorção e formação do radical CO₂^{•-}. O declive da curva de *Tafel* obtido para o material de GO_LI apresenta um valor de 87 mV.dec⁻¹, situando-se abaixo dos valores obtidos para o eletrodo de cobre e carbono vítreo.

Outro parâmetro importante a ser comparado é a curva onde se sobressai o controle difusional (curva b2), que apresenta um valor de 295 mV.dec⁻¹, situando-se abaixo dos valores obtidos para os eletrodos de cobre e carbono vítreo. Uma vez obtidos menores valores, propõe-se maiores variações de corrente com pouca variação de potencial. Desta forma, o valor obtido para a etapa controlada por difusão indica um favorecimento do sistema com a deposição do material de GO_LI, ajudando na cinética de reação através da previa adsorção do CO₂ através dos poros.

Avaliando-se os dados obtidos de voltametria linear, impedância eletroquímica e gráficos de *Tafel*, o mecanismo de reação para a RECO₂ em eletrodos de GO_LI pode ser descrito de acordo com o mecanismo apresentado pela Figura 30.

O mecanismo proposto pela Figura 30, demonstra a forma com que o CO₂ se liga à superfície funcionalizada do GO_LI. A adsorção do CO₂ conforme apresentado pela IE em potencial OCP, desenvolve-se espontaneamente através da formação de um complexo entre o LI, porém, sem desenvolver reação. Aplicando-se um potencial de -0.56V vs RHE, a energia de ativação para a formação do intermediário de COOH[•] é favorecida, proporcionando a redução do CO₂ adsorvido e conversão em CO e CH₄ através de adições de prótons e elétrons a este intermediário.

Essas evidências demonstram que, mesmo materiais com alta resistência elétrica como o óxido de grafeno e óxido de grafite, podem ser aplicados à RECO₂, através do favorecimento da difusão e adsorção do CO₂ do *bulk* da solução para a superfície ativa do eletrodo, agindo este como um material capturador de substrato e desempenhando pela primeira vez um papel sinérgico com um eletrodo de cobre.

4. CONCLUSÕES

Neste capítulo foi desenvolvido um eletrodo baseado em óxido de grafeno funcionalizado com líquido iônico, capaz de reduzir o CO₂ eletroquimicamente, intermediado pela sua prévia adsorção através dos líquidos iônicos em sua superfície, obtendo-se potenciais *onset* idênticos a de outras matrizes contendo metal. A presença de um pico de corrente faradáica na voltametria linear em -0,56V vs RHE, propôs a introdução de uma primeira etapa de adsorção química de CO₂ sendo confirmada através de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A introdução de uma primeira etapa de adsorção química de CO₂ foi comprovada através da observação de um circuito RC em baixa frequência, relacionado à adsorção do CO₂ aos poros.

A observação de que o líquido iônico ligado à superfície do grafeno atua como um caminho alternativo à redução na superfície do grafeno, mesmo obtendo-se baixas eficiências faradáicas para o processo, nos confere a aplicabilidade deste material à redução do CO₂ juntamente com materiais já conhecidos como nanopartículas metálicas e bimetálicas, proporcionando o desenvolvimento de novas matrizes híbridas grafeno/metal com boas propriedades adsorptivas de CO₂.

CONCLUSÕES GERAIS

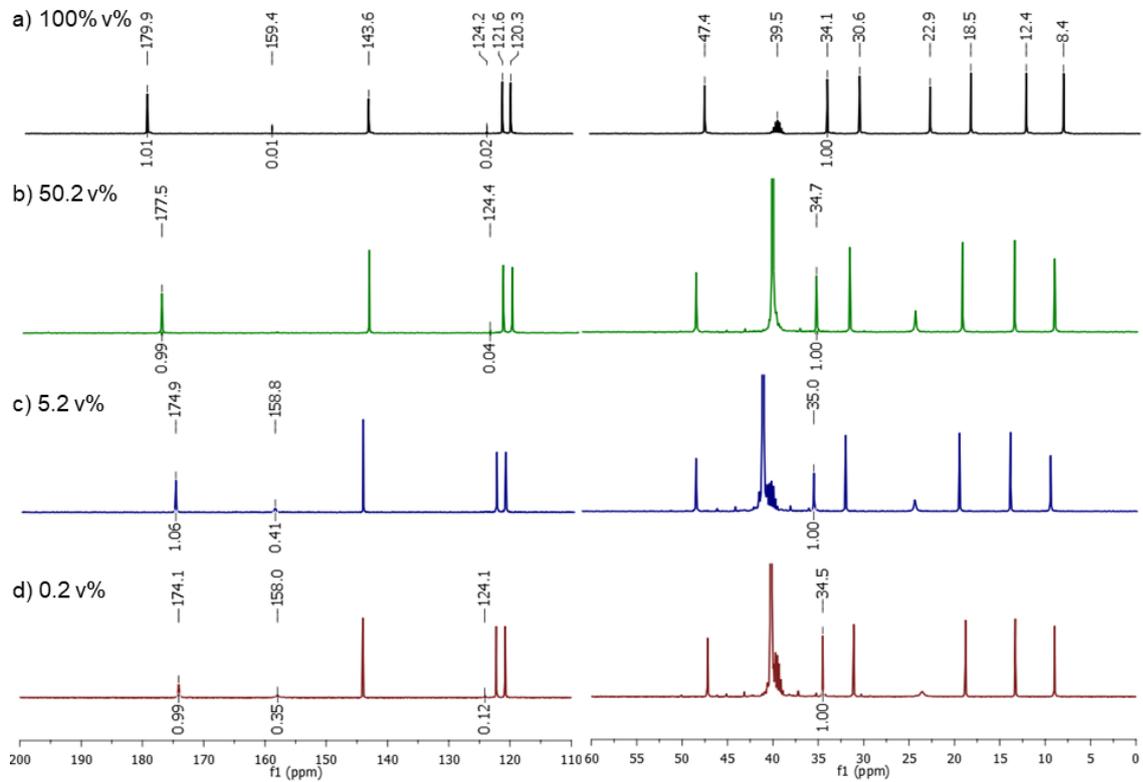
Este trabalho propôs a síntese, caracterização e otimização de sistemas contendo líquidos iônicos aplicados à redução eletroquímica do CO_2 , atuando estes como adsorventes para favorecer a reação.

O líquido iônico básico (BMMIm.OAc), utilizado em conjunto com uma mistura DMSO e água, favoreceu a ativação da água e do CO_2 dissolvido em solução, proporcionando a criação de um sistema semelhante a sistemas tamponados, melhorando suas capacidades adsorptivas, favorecendo a estabilização do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e diminuindo o sobrepotencial necessário para a reação em 0,45V, em relação a um líquido iônico incapaz de desenvolver um sistema tamponado (BMIM.BF₄).

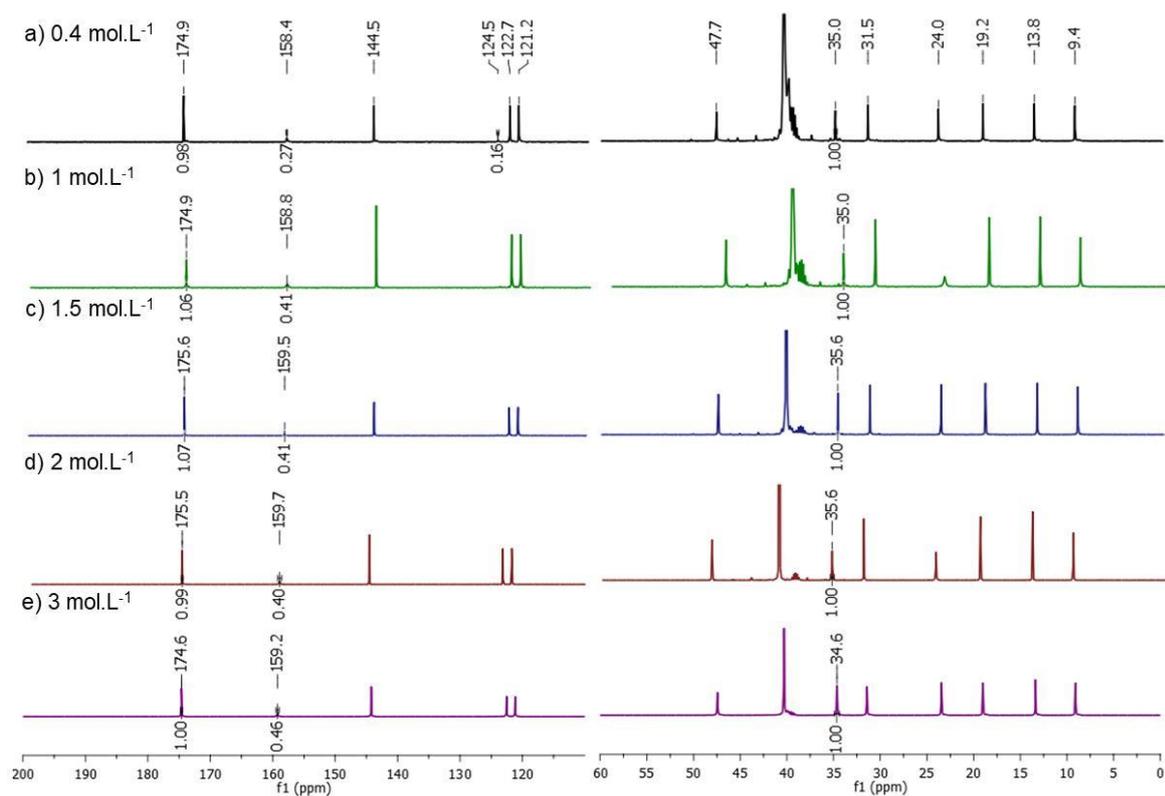
Líquidos iônicos também foram imobilizados na superfície de óxido de grafeno, proporcionando a obtenção de um material aglomerado entre si capaz de ordenar as folhas de óxido de grafeno, formando um material semelhante a óxido de grafite organizado. Sua organização quando depositada sobre eletrodo de cobre proporcionou o desenvolvimento de poros capazes de adsorver seletivamente o CO_2 adsorvido em solução em potencial específico, alterando o caminho da RECO_2 e proporcionando uma maior estabilização do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$.

Os catalisadores propostos nesta tese indicaram a ação dos líquidos iônicos tanto na forma de eletrólitos como também na forma de co-catalisadores aplicados à RECO_2 , através de metodologias inéditas, possibilitando o desenvolvimento conjunto com materiais já existentes melhorando a performance destes catalisadores.

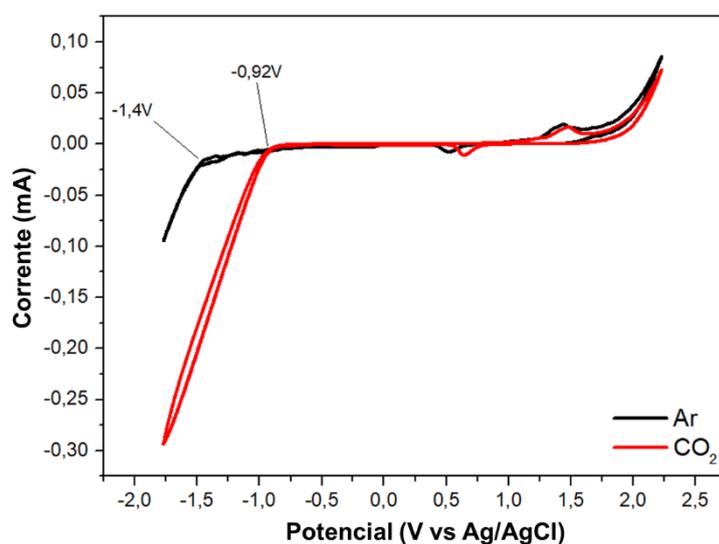
ANEXOS



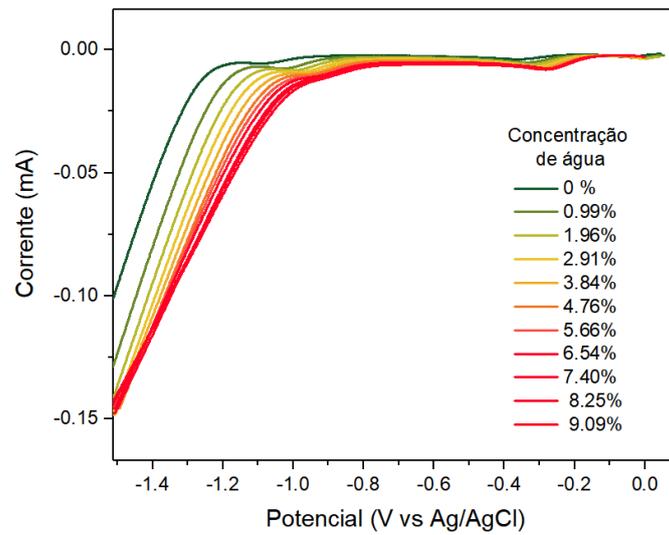
Anexo 1 - ¹³C-[¹H] RMN (100 MHz, em capilar de [D₆] DMSO) de BMMIm.OAc 1.0 mol.L⁻¹ em DMSO/H₂O (água v%) solução após borbulhamento de CO₂: a) 100 v%; b) 50.2 v%; c) 5.2 v% e d) 0.2 v%.



Anexo 2 - ^{13}C - ^1H NMR (100 MHz, em capilar de $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) de BMMIm.OAc em mistura $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (5.2 v% de água) soluções após borbulhamento de CO_2 : a) 0.4 mol.L⁻¹; b) 1.0 mol.L⁻¹; c) 1.5 mol.L⁻¹; d) 2.0 mol.L⁻¹; e) 3.0 mol.L⁻¹.



Anexo 3 - Voltametria cíclica em condição tamponada (5% de água em DMSO) ao saturar-se a solução com Argônio e CO_2 .



Anexo 4 - Determinação do potencial *onset* com a variação da concentração de água em DMSO. Condição inicial: DMSO comercial (0,2% de água) seguindo com adições de 100uL de água e borbulhamento de CO₂ durante 30min.

Anexo 5 - Tabela comparativa de dados de RECO₂ mais importantes utilizando líquidos iônicos.

Entry	electrodo	Potencial onset (V)	Potencial de eletrolise (V)	Eficiência faradáica produto (%)	Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	Eletrólito	Ref.
1	Au	n/a	-1.16 vs Ag/AgCl	CO (85)	7	0.1 mol dm ⁻³ KHCO ₃	116
3	Au (111)	-1.80 vs Ag/AgCl	-1.82	CO (>80)	n/a	[BMIm][BF ₄]	117
4	Au (111)	-1.79 vs Ag/AgCl	-1.82	CO (>80)	n/a	[BMIm][PF ₆]	117
5	Au (100)	-1.76 vs Ag/AgCl	-1.82	CO (>80)	n/a	[BMIm][BF ₄]	117
6	Au (100)	-1.77 vs Ag/AgCl	-1.82	CO (>80)	n/a	[BMIm][PF ₆]	117
7	Au(110)	-1.48 vs Ag/AgCl	-1.82	CO (>80)	n/a	[BMIm][BF ₄]	117
8	Au(110)	-1.59 vs Ag/AgCl	-1.82	CO (>80)	n/a	[BMIm][PF ₆]	117
10	Sn powder	-0.48 V vs RHE	-1.20 vs RHE	HCOOH (70)	0.63	0.5 mol dm ⁻³ [EMIm][N(CN) ₂]	118
11	Au	-2.05 vs Ag	n/a	n/a	n/a	0.2 mol dm ⁻³ TEAP em DMSO	119
12	Pt	-1.60 vs Ag	n/a	n/a	n/a	0.2 mol dm ⁻³ TEAP em DMSO	119
13	C	-1.88 vs Ag	n/a	n/a	n/a	0.2 mol dm ⁻³ TEAP em DMSO	119
15	Bi-CMEC	-1.80 vs SCE	-2.00 vs SCE	CO (82)	31	[EMIm][PF ₆]	120
16	Bi-CMEC	-1.80 vs SCE	-2.00 vs SCE	CO (82)	26	[EMIm][BF ₄]	120
17	Bi-CMEC	-1.80 vs SCE	-2.00 vs SCE	CO (79)	17	[BMIm][Cl]	120
18	Bi-CMEC	-1.80 vs SCE	-2.00 vs SCE	CO (74)	20	[BMIm][Br]	120
19	Bi-CMEC	-1.80 vs SCE	-2.00 vs SCE	CO (87)	25	[BMIm][OTf]	120
20	Eletrodo de carbono vítreo	-1.80 vs SCE	-2.00 vs SCE	n/a	0.4	[BMIm][OTf]	120
21	Bi NPs com superfície ativada	-1.60 vs Ag/AgCl	-2.00 vs Ag/AgCl	CO (96)	15.6 (mA.mg ⁻¹)	ACN/[BMIm][OTf]	95
23	Cu NPs/Diamante dopado com boro	n/a	-1.30 vs RHE	HCOOH e HCHO (80)	5.1	10 μmol H ₂ O/[BMIm][PF ₆]	121
25	Liga Mo-Bi	n/a	-0.70 vs RHE	CH ₃ OH (71)	12.1	0.5 mol dm ⁻³ [BMIm][BF ₄]/ ACN	122
26	Monocamadas de liga MoSeS	n/a	-1.15 vs RHE	CO (45)	43	4 mol%/96 mol% [EMIm][BF ₄]/ H ₂ O	123
30	Pb	-2.30 vs Ag/AgNO ₃	-2.40 vs Ag/AgNO ₃	Oxalato (78) CO (10)	0.6	0.1 mol dm ⁻³ TEAP/ACN	41
31	Pb	-2.12 vs Ag/AgNO ₃	-2.25 vs Ag/AgNO ₃	Carboxilato (55) CO (42)	0.6	0.1 mol dm ⁻³ [EMIm][NTf ₂]/ACN	41
34	Ag	2.37 vs Fc/Fc+	-2.60 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (<1) C ₂ O ₄ ²⁻ (39) CO (54) H ₂ (<1)	carga (12.5 C)	0.1 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN	124
35	Ag	-1.95 vs Fc/Fc+	-2.30 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (<1) C ₂ O ₄ ²⁻ (54) CO (45)	carga (28.5 C)	0.1 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 2.0 mmol dm ⁻³ [C10MIm][BF ₄]	124

36	Ag	-2.03 vs Fc/Fc+	-2.30 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (<1) C ₂ O ₄ ²⁻ (28) CO (66)	Carga (50.1 C)	0.1 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 2.0 mmol dm ⁻³ [BMPyrd][BF ₄]	124
37	Ag	-2.50 vs Fc/Fc+	-2.30 vs Fc/Fc+	C ₂ O ₄ ²⁻ (4) CO (9) H ₂ (87)	Carga (15.3 C)	0.1 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 1.0% H ₂ O	124
38	Ag	-1.95 vs Fc/Fc+	-2.30 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (<1) C ₂ O ₄ ²⁻ (27) CO (70) H ₂ (2)	Carga (61.8 C)	0.1 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 2.0 mmol dm ⁻³ [C10MIm][BF ₄] + 1.0% H ₂ O	124
39	Ag	-2.03 vs Fc/Fc+	-2.30 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (<1) C ₂ O ₄ ²⁻ (43) CO (58) H ₂ (0.4)	Carga (50.2 C)	0.1 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 2.0 mmol dm ⁻³ C4mpyrd.BF ₄ + 1.0% H ₂ O	124
40	MoO ₂ /Pb	-2.22 vs. Fc/Fc+	-2.45 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (38) C ₂ O ₄ ²⁻ (6) CO (41)	20	0.3 M [BMIm][PF ₆] em ACN	125
41	MoO ₂ /Pb	-2.22 vs. Fc/Fc+	-2.45 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (18) C ₂ O ₄ ²⁻ (5) CO (60) H ₂ (12)	n/a	0.3 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 0.1 mol dm ⁻³ H ₂ O	125
42	MoO ₂ /Pb	-2.22 vs. Fc/Fc+	-2.45 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (10) C ₂ O ₄ ²⁻ (5) CO (52) H ₂ (25)	n/a	0.3 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 0.2 mol dm ⁻³ H ₂ O	125
43	MoO ₂ /Pb	-2.22 vs. Fc/Fc+	-2.45 vs Fc/Fc+	HCO ₂ ⁻ (6) C ₂ O ₄ ²⁻ (4) CO (51) H ₂ (29)	n/a	0.3 mol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN + 0.3 mol dm ⁻³ H ₂ O	125
45	NPs de Au (8 nm) embebidas em matriz de BMI.PF ₆	-0.37 vs RHE	0,52 vs RHE	CO (97)	3 A/g	0.5 mol dm ⁻³ KHCO ₃	96
46	Eletrodo GCE	-2.24 vs SCE	-1.95 vs SCE	trace	0.03	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][PF ₆] + 20 mmol dm ⁻³ [EMIm][BF ₄] em ACN	126
47	Bi-modificado GCE	-1.85 vs SCE	-1.95 vs SCE	CO (93)	3.77	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][PF ₆] + 20 mmol dm ⁻³ [EMIm][BF ₄] em ACN	126
48	Bi-modificado GCE	-1.85 vs SCE	-1.95 vs SCE	CO (48)	0.11	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][PF ₆] em ACN	126
49	Bi- modificado GCE	-1.85 vs SCE	-1.95 vs SCE	CO (95)	5.51	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][PF ₆] + 20 mmol dm ⁻³ [BMIm][BF ₄] em CAN	126
50	Bi- modificado GCE	-1.85 vs SCE	-1.95 vs SCE	CO (90)	4.82	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][PF ₆] + 20 mmol dm ⁻³ [BMIm][PF ₆] em ACN	126
51	Bi- modificado GCE	-2.24 vs SCE	-1.95 vs SCE	CO (76)	0.67	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][PF ₆] +	126

						20 mmol dm ⁻³ [BMMIm][BF ₄] em ACN	
52	Calcogeneto bimetalico Mo-Bi	n/a	-0.70 vs SHE	CH ₃ OH (72)	12.1	0.5 mmol dm ⁻³ [BMIm][BF ₄]/ACN	127
56	Ag policristalina	-1.66 vs Ag/Ag+	-1.90 vs Ag/Ag+	CO (50)	5.5	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][BF ₄] + 8 mmol dm ⁻³ [POHIm][BF ₄]	128
57	Ag policristalina	-1.75 vs Ag/Ag+	-1.90 vs Ag/Ag+	CO (23)	2.8	0.1 mol dm ⁻³ [TBA][BF ₄] + 8 mmol dm ⁻³ [BMIm][BF ₄]	128
58	Pt	-2.43 vs Ag	-2.22 vs Ag	dimetilcarbonato (64)	1.70	[BMIm][BF ₄] No fim da eletrolise, CH ₃ OH (0.12 mol dm ⁻³) foi adicionado, agitado por 1.0 h. Finalizado com adiçã de 3 mol% de CH ₃ l, agitado a 50 °C por 5 h.)	129
59	Nanoporos de cobre incorporado em composto de Pt	-2.24 vs Ag	-2.22 vs Ag	dimetilcarbonato (81)	3.25	[BMIm][BF ₄] No fim da eletrolise, CH ₃ OH (0.12 mol dm ⁻³) foi adicionado, agitado por 1.0 h. Finalizado com adiçã de 3 mol% de CH ₃ l, agitado a 50 °C por 5 h.)	129
60	Pt	0 vs Cc ⁺⁰	-1.34 vs Cc ⁺⁰	H ₂ (95)	n/a	[dimetilamonio] [dimetilcarbamato]	130
76	Pb	-0.91 vs Cc ⁺⁰	-1.34 vs. Cc ⁺⁰	HCO ₂ ⁻ (4) CO (<1) H ₂ (97)	n/a	[dimetilamonio] [dimetilcarbamato]	130
77	Carbono dopado com N (semelhante a grafeno) Sob papel de carbono (9.46% N)	n/a	-1,40 vs SHE	CH ₄ (93) CO (4) H ₂ (2)	1.42	[BMIm][BF ₄] com traços de água	131
78	Pb	-1.7 vs Ag/AgCl	-2.15 vs Ag/AgCl	HCO ₂ ⁻ (100)	Production (3 mg.h ⁻¹ cm ⁻²)	[EMIm][TFA] + 33% de água	132
80	Cu	n/a	3.80 vs potencial de célula	CO (38) HCOOH (4) H ₂ (51)	20	[BMIm][PF ₆] + 0.3 g de água (318.2 K; 8.95 MPa)	133

REFERÊNCIAS

- 1 Chery, D., Lair, V. & Cassir, M. Overview on CO₂ Valorization: Challenge of Molten Carbonates. *Frontiers in Energy Research* **3**, 1-10, doi:10.3389/fenrg.2015.00043 (2015).
- 2 Jones, J.-P., Prakash, G. K. S. & Olah, G. A. Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends. *Israel Journal of Chemistry* **54**, 1451-1466, doi:10.1002/ijch.201400081 (2014).
- 3 Cadena, C. *et al.* Why Is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *J Am Chem Soc* **126**, 5300-5308, doi:10.1021/ja039615x (2004).
- 4 Brennecke, J. F. & Gurkan, B. E. Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3459-3464, doi:10.1021/jz1014828 (2010).
- 5 Gurkan, B. *et al.* Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO₂ capture. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3494-3499, doi:10.1021/jz101533k (2010).
- 6 Oh, Y. & Hu, X. Ionic liquids enhance the electrochemical CO₂ reduction catalyzed by MoO₂. *Chem Commun (Camb)* **51**, 13698-13701, doi:10.1039/c5cc05263g (2015).
- 7 Alvarez-Guerra, M., Albo, J., Alvarez-Guerra, E. & Irabien, A. Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂. *Energy & Environmental Science* **8**, 2574-2599, doi:10.1039/c5ee01486g (2015).
- 8 Sullivan, B. R. *Front Matter*. (1993).
- 9 Vitousek, P. M. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science* **277**, 494-499, doi:10.1126/science.277.5325.494 (1997).
- 10 N.O.A.A. *National Centers for Environmental Information, Global Climate Change Indicators*, <<https://www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/indicators.php>> (2012).
- 11 Hoffert, M. I. *et al.* Advanced technology paths to global climate stability: energy for a greenhouse planet. *Science* **298**, 981-987, doi:10.1126/science.1072357 (2002).
- 12 Schulz, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* **186**, 3-12 (1999).
- 13 Choi, S., Drese, J. H. & Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* **2**, 796-854, doi:10.1002/cssc.200900036 (2009).
- 14 Hao, X. *et al.* Simulation Analysis of a GTL Process Using Aspen Plus. *Chemical Engineering & Technology* **31**, 188-196, doi:10.1002/ceat.200700336 (2008).

- 15 Sudiro, M., Bertucco, A., Ruggeri, F. & Fontana, M. Improving Process Performances in Coal Gasification for Power and Synfuel Production. *Energy & Fuels* **22**, 3894-3901, doi:10.1021/ef800293h (2008).
- 16 Alper, E. & Yuksel Orhan, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum* **3**, 109-126, doi:10.1016/j.petlm.2016.11.003 (2017).
- 17 Loiland, J. A., Wulfers, M. J., Marinkovic, N. S. & Lobo, R. F. Fe/ γ -Al₂O₃ and Fe–K/ γ -Al₂O₃ as reverse water-gas shift catalysts. *Catalysis Science & Technology* **6**, 5267-5279, doi:10.1039/c5cy02111a (2016).
- 18 Daza, Y. A. & Kuhn, J. N. CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *RSC Advances* **6**, 49675-49691, doi:10.1039/c6ra05414e (2016).
- 19 Wang, W., Wang, S., Ma, X. & Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev* **40**, 3703-3727, doi:10.1039/c1cs15008a (2011).
- 20 Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Lachowska, M. & Skrzypek, J. Effect of additives and preparation method on catalytic activity of Cu/ZnO/ZrO₂ system in the carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Stud. Surf. Sci. Catal* **153**, 161-164 (2004).
- 21 Zhao, Q. *et al.* Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **39**, 918-923, doi:10.1016/s1872-5813(12)60003-6 (2011).
- 22 Xiujun, G. & Shunhe, Z. Hydrodechlorination of 1, 2-Dichloropropane to Propene over Carbonized Resin Supported Nickel Catalyst. *CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY* **16**, 8-11 (1999).
- 23 Yu, K. M., Yeung, C. M. & Tsang, S. C. Carbon dioxide fixation into chemicals (methyl formate) at high yields by surface coupling over a Pd/Cu/ZnO nanocatalyst. *J Am Chem Soc* **129**, 6360-6361, doi:10.1021/ja0706302 (2007).
- 24 Yu, K. M., Curcic, I., Gabriel, J. & Tsang, S. C. Recent advances in CO₂ capture and utilization. *ChemSusChem* **1**, 893-899, doi:10.1002/cssc.200800169 (2008).
- 25 Centi, G., Perathoner, S., Win, G. & Gangeri, M. Electrocatalytic conversion of CO₂ to long carbon-chain hydrocarbons. *Green Chemistry* **9**, 671, doi:10.1039/b615275a (2007).
- 26 Haran, B. S., Popov, B. N. & White, R. E. Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **75**, 56-63 (1998).
- 27 Whipple, D. T. & Kenis, P. J. A. Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3451-3458, doi:10.1021/jz1012627 (2010).
- 28 Wu, J., Huang, Y., Ye, W. & Li, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Advanced science* **4**, 1700194, doi:10.1002/advs.201700194 (2017).

- 29 Martín, A. J., Larrazábal, G. O. & Pérez-Ramírez, J. Towards sustainable fuels and chemicals through the electrochemical reduction of CO₂: lessons from water electrolysis. *Green Chemistry* **17**, 5114-5130, doi:10.1039/c5gc01893e (2015).
- 30 Durst, J. *et al.* Electrochemical CO₂ Reduction - A Critical View on Fundamentals, Materials and Applications. *Chimia* **69**, 769-776, doi:10.2533/chimia.2015.769 (2015).
- 31 Janik, I. & Tripathi, G. N. The nature of the CO₂ (-) radical anion in water. *J Chem Phys* **144**, 154307, doi:10.1063/1.4946868 (2016).
- 32 Chen, Y., Li, C. W. & Kanan, M. W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. *J Am Chem Soc* **134**, 19969-19972, doi:10.1021/ja309317u (2012).
- 33 Kortlever, R., Shen, J., Schouten, K. J., Calle-Vallejo, F. & Koper, M. T. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *J Phys Chem Lett* **6**, 4073-4082, doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01559 (2015).
- 34 Cheng, J. & Hu, P. Utilization of the three-dimensional volcano surface to understand the chemistry of multiphase systems in heterogeneous catalysis. *J Am Chem Soc* **130**, 10868-10869, doi:10.1021/ja803555g (2008).
- 35 Dupont, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **15**, 341-350, doi:10.1590/s0103-50532004000300002 (2004).
- 36 Moniruzzaman, M., Kamiya, N. & Goto, M. Activation and stabilization of enzymes in ionic liquids. *Organic & biomolecular chemistry* **8**, 2887-2899, doi:10.1039/b926130c (2010).
- 37 Scholten, J. D., Leal, B. C. & Dupont, J. Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids. *ACS Catalysis* **2**, 184-200, doi:10.1021/cs200525e (2011).
- 38 Dupont, J. & Scholten, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chem Soc Rev* **39**, 1780-1804, doi:10.1039/b822551f (2010).
- 39 Snuffin, L. L., Whaley, L. W. & Yu, L. Catalytic Electrochemical Reduction of CO₂ in Ionic Liquid EMIMBF₃Cl. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, F155, doi:10.1149/1.3606487 (2011).
- 40 Rosen, B. A. *et al.* Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials. *Science* **334**, 643-644, doi:10.1126/science.1209786 (2011).
- 41 Sun, L., Ramesha, G. K., Kamat, P. V. & Brennecke, J. F. Switching the reaction course of electrochemical CO₂ reduction with ionic liquids. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **30**, 6302-6308, doi:10.1021/la5009076 (2014).
- 42 Tanner, E. E. L., Batchelor-McAuley, C. & Compton, R. G. Carbon Dioxide Reduction in Room-Temperature Ionic Liquids: The Effect of the Choice of Electrode Material, Cation, and Anion. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 26442-26447, doi:10.1021/acs.jpcc.6b10564 (2016).

- 43 Wang, Y. *et al.* Activation of CO₂ by ionic liquid EMIM-BF₄ in the electrochemical system: a theoretical study. *Phys Chem Chem Phys* **17**, 23521-23531, doi:10.1039/c5cp02008e (2015).
- 44 Kai, T., Zhou, M., Duan, Z., Henkelman, G. A. & Bard, A. J. Detection of CO₂(*-) in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in N,N-Dimethylformamide by Scanning Electrochemical Microscopy. *J Am Chem Soc* **139**, 18552-18557, doi:10.1021/jacs.7b08702 (2017).
- 45 Corvo, M. C. *et al.* Solvation of carbon dioxide in [C₄ mim][BF₄] and [C(4) mim][PF₆] ionic liquids revealed by high-pressure NMR spectroscopy. *Angew Chem Int Ed Engl* **52**, 13024-13027, doi:10.1002/anie.201305630 (2013).
- 46 Wang, C. *et al.* Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO₂ capture. *Angew Chem Int Ed Engl* **50**, 4918-4922, doi:10.1002/anie.201008151 (2011).
- 47 Taylor, S. F. R. *et al.* CO₂ Capture in Wet and Dry Superbase Ionic Liquids. *Journal of Solution Chemistry* **44**, 511-527, doi:10.1007/s10953-015-0319-z (2015).
- 48 Anderson, K. *et al.* Carbon dioxide uptake from natural gas by binary ionic liquid–water mixtures. *Green Chemistry* **17**, 4340-4354, doi:10.1039/c5gc00720h (2015).
- 49 Ma, J. W. *et al.* Ditetraalkylammonium amino acid ionic liquids as CO₂ absorbents of high capacity. *Environ Sci Technol* **45**, 10627-10633, doi:10.1021/es201808e (2011).
- 50 Simon, N. M. *et al.* Carbon Dioxide Capture by Aqueous Ionic Liquid Solutions. *ChemSusChem* **10**, 4927-4933, doi:10.1002/cssc.201701044 (2017).
- 51 Lim, R. J. *et al.* A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts. *Catalysis Today* **233**, 169-180, doi:10.1016/j.cattod.2013.11.037 (2014).
- 52 Wang, Z.-L., Li, C. & Yamauchi, Y. Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Nano Today* **11**, 373-391, doi:10.1016/j.nantod.2016.05.007 (2016).
- 53 Wan, K. *et al.* pH Effect on Electrochemistry of Nitrogen-Doped Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis* **5**, 4325-4332, doi:10.1021/acscatal.5b01089 (2015).
- 54 Sreekanth, N., Nazrulla, M. A., Vineesh, T. V., Sailaja, K. & Phani, K. L. Metal-free boron-doped graphene for selective electroreduction of carbon dioxide to formic acid/formate. *Chem Commun (Camb)* **51**, 16061-16064, doi:10.1039/c5cc06051f (2015).
- 55 Yang, N., Waldvogel, S. R. & Jiang, X. Electrochemistry of Carbon Dioxide on Carbon Electrodes. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 28357-28371, doi:10.1021/acsami.5b09825 (2016).
- 56 Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat Mater* **9**, 868-871, doi:10.1038/nmat2885 (2010).

- 57 Su, D. S., Perathoner, S. & Centi, G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts. *Chem Rev* **113**, 5782-5816, doi:10.1021/cr300367d (2013).
- 58 Wei, Q. *et al.* Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts* **5**, 1574-1602, doi:10.3390/catal5031574 (2015).
- 59 Ganesh, I. Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **59**, 1269-1297, doi:10.1016/j.rser.2016.01.026 (2016).
- 60 Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282-286, doi:10.1038/nature04969 (2006).
- 61 Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **35**, 52-71, doi:10.1080/10408430903505036 (2010).
- 62 Lingmei, K., Axel, E., Talat, S. R. & Peter, A. D. Molecular adsorption on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 443001 (2014).
- 63 Gu, W. *et al.* Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 3367, doi:10.1039/b904093p (2009).
- 64 Ng, Y. H., Iwase, A., Kudo, A. & Amal, R. Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2607-2612 (2010).
- 65 Liang, Y. T., Vijayan, B. K., Gray, K. A. & Hersam, M. C. Minimizing graphene defects enhances titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO₂ for improved solar fuel production. *Nano Lett* **11**, 2865-2870, doi:10.1021/nl2012906 (2011).
- 66 Mishra, A. K. & Ramaprabhu, S. Carbon dioxide adsorption in graphene sheets. *AIP Advances* **1**, 032152, doi:10.1063/1.3638178 (2011).
- 67 Machado, B. F. & Serp, P. Graphene-based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 54-75, doi:10.1039/c1cy00361e (2012).
- 68 Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I. & Davis, J. H. CO₂Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 926-927, doi:10.1021/ja017593d (2002).
- 69 Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* **39**, 228-240, doi:10.1039/b917103g (2010).
- 70 Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183-191, doi:10.1038/nmat1849 (2007).
- 71 Choudhary, N., Hwang, S. & Choi, W. in *Handbook of Nanomaterials Properties* (eds Bharat Bhushan *et al.*) Ch. 37, 709-769 (Springer Berlin Heidelberg, 2014).

- 72 Schneider, J., Jia, H., Muckerman, J. T. & Fujita, E. Thermodynamics and kinetics of CO₂, CO, and H⁺ binding to the metal centre of CO₂ reduction catalysts. *Chem Soc Rev* **41**, 2036-2051, doi:10.1039/c1cs15278e (2012).
- 73 Chai, G. L. & Guo, Z. X. Highly effective sites and selectivity of nitrogen-doped graphene/CNT catalysts for CO₂ electrochemical reduction. *Chem Sci* **7**, 1268-1275, doi:10.1039/c5sc03695j (2016).
- 74 Hao, G. P., Li, W. C., Qian, D. & Lu, A. H. Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO₂ capture. *Adv Mater* **22**, 853-857, doi:10.1002/adma.200903765 (2010).
- 75 Tamilarasan, P. & Ramaprabhu, S. Integration of polymerized ionic liquid with graphene for enhanced CO₂ adsorption. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 101-108, doi:10.1039/c4ta04808c (2015).
- 76 Shen, J. *et al.* Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture. *Angew Chem Int Ed Engl* **54**, 578-582, doi:10.1002/anie.201409563 (2015).
- 77 Chowdhury, S. & Balasubramanian, R. Three-Dimensional Graphene-Based Porous Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **55**, 7906-7916, doi:10.1021/acs.iecr.5b04052 (2016).
- 78 Song, Y. *et al.* Amino-functionalized graphene oxide blend with monoethanolamine for efficient carbon dioxide capture. *Journal of Alloys and Compounds* **704**, 245-253, doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.310 (2017).
- 79 Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. & Weitkamp, J. *Handbook of heterogeneous catalysis: 8 volumes.* (wiley-vch, 2008).
- 80 Fan, X., Zhang, G. & Zhang, F. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chem Soc Rev* **44**, 3023-3035, doi:10.1039/c5cs00094g (2015).
- 81 Zhou, M., Zhang, A., Dai, Z., Feng, Y. P. & Zhang, C. Strain-Enhanced Stabilization and Catalytic Activity of Metal Nanoclusters on Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 16541-16546, doi:10.1021/jp105368j (2010).
- 82 Qiao, J., Liu, Y. & Zhan, J. *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. Fundamentals and Technologies.* (2016).
- 83 Qi, Z. in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications* (ed Jiujun Zhang) 547-607 (Springer London, 2008).
- 84 Lu, Q. *et al.* A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nat Commun* **5**, 3242, doi:10.1038/ncomms4242 (2014).
- 85 Lu, Q. & Jiao, F. Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. *Nano Energy* **29**, 439-456, doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.009 (2016).

- 86 Macdonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **51**, 1376-1388, doi:10.1016/j.electacta.2005.02.107 (2006).
- 87 Park, S.-M. & Yoo, J.-S. Peer Reviewed: Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements. *Analytical Chemistry* **75**, 455 A-461 A, doi:10.1021/ac0313973 (2003).
- 88 Yang, D.-w. *et al.* Electrochemical Impedance Studies of CO₂ Reduction in Ionic Liquid/Organic Solvent Electrolyte on Au Electrode. *Electrochimica Acta* **189**, 32-37, doi:10.1016/j.electacta.2015.12.025 (2016).
- 89 Asadi, M. *et al.* Nanostructured transition metal dichalcogenide electrocatalysts for CO₂ reduction in ionic liquid. *Science* **353**, 467-470, doi:10.1126/science.aaf4767 (2016).
- 90 Bolzan, G. R. *et al.* Imprinted Naked Pt Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports: A Synergistic Effect between Catalyst and Support. *Chemistry* **24**, 1365-1372, doi:10.1002/chem.201704094 (2018).
- 91 Zanatta, M. *et al.* Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case. *Phys Chem Chem Phys* **18**, 18297-18304, doi:10.1039/c6cp03112a (2016).
- 92 Qadir, M. I. *et al.* Selective Carbon Dioxide Hydrogenation Driven by Ferromagnetic RuFe Nanoparticles in Ionic Liquids. *ACS Catalysis* **8**, 1621-1627, doi:10.1021/acscatal.7b03804 (2018).
- 93 Dunwell, M. *et al.* The Central Role of Bicarbonate in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Gold. *J Am Chem Soc* **139**, 3774-3783, doi:10.1021/jacs.6b13287 (2017).
- 94 Medina-Ramos, J., DiMeglio, J. L. & Rosenthal, J. Efficient reduction of CO₂ to CO with high current density using in situ or ex situ prepared Bi-based materials. *J Am Chem Soc* **136**, 8361-8367, doi:10.1021/ja501923g (2014).
- 95 Zhang, Z. *et al.* Rational Design of Bi Nanoparticles for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction: The Elucidation of Size and Surface Condition Effects. *ACS Catalysis* **6**, 6255-6264, doi:10.1021/acscatal.6b01297 (2016).
- 96 Zhu, W. *et al.* Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *J Am Chem Soc* **135**, 16833-16836, doi:10.1021/ja409445p (2013).
- 97 Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **80**, 1339-1339, doi:10.1021/ja01539a017 (1958).
- 98 Wang, J., Zhang, X.-B., Wang, Z.-L., Wang, L.-M. & Zhang, Y. Rhodium–nickel nanoparticles grown on graphene as highly efficient catalyst for complete decomposition of hydrous hydrazine at room temperature for chemical hydrogen storage. *Energy & Environmental Science* **5**, 6885, doi:10.1039/c2ee03344e (2012).
- 99 Hummers Jr, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* **80**, 1339-1339 (1958).

- 100 McAllister, M. J. *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials* **19**, 4396-4404 (2007).
- 101 Zhang, Y. *et al.* Design and synthesis of multifunctional materials based on an ionic-liquid backbone. *Angew Chem Int Ed Engl* **45**, 5867-5870, doi:10.1002/anie.200600120 (2006).
- 102 Yang, H. *et al.* Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. *Chemical Communications*, 3880-3882, doi:10.1039/B905085J (2009).
- 103 Islam, S. M., Roy, A. S., Dey, R. C. & Paul, S. Graphene based material as a base catalyst for solvent free Aldol condensation and Knoevenagel reaction at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **394**, 66-73, doi:10.1016/j.molcata.2014.06.038 (2014).
- 104 Zhang, W.-H. *et al.* Graphene oxide grafted hydroxyl-functionalized ionic liquid: A highly efficient catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides. *Applied Catalysis A: General* **509**, 111-117, doi:10.1016/j.apcata.2015.10.038 (2016).
- 105 Kuila, T. *et al.* A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon* **50**, 914-921, doi:10.1016/j.carbon.2011.09.053 (2012).
- 106 Tamilarasan, P. & Ramaprabhu, S. Amine-rich ionic liquid grafted graphene for sub-ambient carbon dioxide adsorption. *RSC Advances* **6**, 3032-3040, doi:10.1039/c5ra22029g (2016).
- 107 Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K. S., Geim, A. K. & Ferrari, A. C. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Applied Physics Letters* **91**, 233108, doi:10.1063/1.2818692 (2007).
- 108 Eckmann, A. *et al.* Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett* **12**, 3925-3930, doi:10.1021/nl300901a (2012).
- 109 Cancado, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett* **11**, 3190-3196, doi:10.1021/nl201432g (2011).
- 110 Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. & Eklund, P. C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett* **6**, 2667-2673, doi:10.1021/nl061420a (2006).
- 111 Zhu, H. *et al.* Microstructure evolution of diazonium functionalized graphene: A potential approach to change graphene electronic structure. *J. Mater. Chem.* **22**, 2063-2068, doi:10.1039/c1jm14862a (2012).
- 112 Hermanova, S., Zarevucka, M., Bousa, D., Pumera, M. & Sofer, Z. Graphene oxide immobilized enzymes show high thermal and solvent stability. *Nanoscale* **7**, 5852-5858, doi:10.1039/c5nr00438a (2015).
- 113 Zhang, F., Jiang, H., Li, X., Wu, X. & Li, H. Amine-Functionalized GO as an Active and Reusable Acid-Base Bifunctional Catalyst for One-Pot Cascade Reactions. *ACS Catalysis* **4**, 394-401, doi:10.1021/cs400761r (2013).

- 114 Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Castaño, P. & Irabien, A. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. *Green Chemistry* **17**, 2304-2324, doi:10.1039/c4gc02453b (2015).
- 115 Reche, I., Gallardo, I. & Guirado, G. Electrochemical studies of CO₂ in imidazolium ionic liquids using silver as a working electrode: a suitable approach for determining diffusion coefficients, solubility values, and electrocatalytic effects. *RSC Adv.* **4**, 65176-65183, doi:10.1039/c4ra11297k (2014).
- 116 Ohmori, T., Nakayama, A., Mametsuka, H. & Suzuki, E. Influence of sputtering parameters on electrochemical CO₂ reduction in sputtered Au electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **514**, 51-55, doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00624-6 (2001).
- 117 Fu, Y., Ehrenburg, M. R., Broekmann, P. & Rudnev, A. V. Surface Structure Sensitivity of CO₂ Electroreduction on Low-Index Gold Single Crystal Electrodes in Ionic Liquids. *ChemElectroChem* **5**, 748-752, doi:10.1002/celec.201701209 (2018).
- 118 Zhang, X. *et al.* Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid in Ionic Liquid [Emim][N(CN)₂]/Water System. *Electrochimica Acta* **247**, 281-287, doi:10.1016/j.electacta.2017.06.112 (2017).
- 119 Welford, P. J. *et al.* The Electro-reduction of Carbon Dioxide in Dimethyl Sulfoxide at Gold Microdisk Electrodes: Current | Voltage Waveshape Analysis. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 5253-5261, doi:10.1021/jp010467b (2001).
- 120 Medina-Ramos, J., DiMeglio, J. L. & Rosenthal, J. Efficient Reduction of CO₂ to CO with High Current Density Using in Situ or ex Situ Prepared Bi-Based Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8361-8367, doi:10.1021/ja501923g (2014).
- 121 Yang, N., Gao, F. & Nebel, C. E. Diamond Decorated with Copper Nanoparticles for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Anal. Chem.* **85**, 5764-5769, doi:10.1021/ac400377y (2013).
- 122 Jintao, Z., Han, H., Zhen, L. & Wen, L. X. Double-Shelled Nanocages with Cobalt Hydroxide Inner Shell and Layered Double Hydroxides Outer Shell as High-Efficiency Polysulfide Mediator for Lithium–Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 3982-3986, doi:doi:10.1002/anie.201511632 (2016).
- 123 Xu, J. *et al.* Carbon Dioxide Electroreduction into Syngas Boosted by a Partially Delocalized Charge in Molybdenum Sulfide Selenide Alloy Monolayers. *Angewandte Chemie* **129**, 9249-9253, doi:10.1002/ange.201704928 (2017).
- 124 Zhao, S.-F., Horne, M., Bond, A. M. & Zhang, J. Is the Imidazolium Cation a Unique Promoter for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide? *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 23989-24001, doi:10.1021/acs.jpcc.6b08182 (2016).
- 125 Oh, Y. & Hu, X. Ionic liquids enhance the electrochemical CO₂ reduction catalyzed by MoO₂. *Chem. Commun.* **51**, 13698-13701, doi:10.1039/c5cc05263g (2015).

- 126 DiMeglio, J. L. & Rosenthal, J. Selective conversion of CO₂ to CO with high efficiency using an inexpensive bismuth-based electrocatalyst. *J Am Chem Soc* **135**, 8798-8801, doi:10.1021/ja4033549 (2013).
- 127 Sun, X. *et al.* Molybdenum-Bismuth Bimetallic Chalcogenide Nanosheets for Highly Efficient Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. *Angew Chem Int Ed Engl* **55**, 6771-6775, doi:10.1002/anie.201603034 (2016).
- 128 Zhang, L. *et al.* Imidazolium Ions with an Alcohol Substituent for Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **10**, 4824-4828, doi:10.1002/cssc.201701673 (2017).
- 129 Feng, Q., Liu, S., Wang, X. & Jin, G. Nanoporous copper incorporated platinum composites for electrocatalytic reduction of CO₂ in ionic liquid BMIMBF₄. *Applied Surface Science* **258**, 5005-5009, doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.030 (2012).
- 130 Chen, L. *et al.* Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in a Distillable Ionic Liquid. *ChemSusChem* **9**, 1271-1278, doi:10.1002/cssc.201600359 (2016).
- 131 Sun, X. *et al.* Very highly efficient reduction of CO₂ to CH₄ using metal-free N-doped carbon electrodes. *Chemical Science* **7**, 2883-2887, doi:10.1039/C5SC04158A (2016).
- 132 Watkins, J. D. & Bocarsly, A. B. Direct reduction of carbon dioxide to formate in high-gas-capacity ionic liquids at post-transition-metal electrodes. *ChemSusChem* **7**, 284-290, doi:10.1002/cssc.201300659 (2014).
- 133 Zhao, G. *et al.* Electrochemical reduction of supercritical carbon dioxide in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Supercritical Fluids* **32**, 287-291, doi:10.1016/j.supflu.2003.12.015 (2004).