

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Reação de redução de compostos nitrogenados: de aspectos
fundamentais em monocristais de Pt à utilização de
nanopartículas bimetálicas**

Kaline Nascimento da Silva*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTORA CIÊNCIAS.
Área de concentração: FÍSICO - QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta

* bolsista (CNPq)

* bolsista Capes – Programa Institucional de Internacionalização

**São Carlos - SP
2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Kaline Nascimento da Silva, realizada em 23/02/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Profa. Dra. Patricia Gon Corradini (IFF)

Profa. Dra. Cristiane Pontes de Oliveira (UFRGS)

Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva (UFMS)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Quem costuma vir de onde eu sou
Às vezes não tem motivos pra seguir
Então levanta e anda, vai, levanta e anda*

[...]

Mas eu sei que vai, que o sonho te traz

Coisas que te faz prosseguir

[...]

Irmão, você não percebeu

Que você é o único representante

Do seu sonho na face da terra

Se isso não fizer você correr, chapa

Eu não sei o que vai

Emicida

A dúvida é o princípio da sabedoria.

Aristóteles

Olho ao redor, morrendo de orgulho. Claro que quero ter sucesso, mas a esta altura nem sei se isso importa. Eu tinha um sonho e me esforcei como uma louca para que se tornasse realidade. O que quer que aconteça depois disso vai ser a cereja do bolo.

É assim que acaba. Colleen Hoover

Dedico esta tese a minha mãe, aquela que sempre enfatizou o valor do conhecimento. E dedico também a todas as mulheres que possibilitaram minha carreira acadêmica através de muita luta ao longo da história.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de crescimento intelectual e espiritual durante esta fase da minha jornada.

Agradeço a minha mãe que sempre me incentivou e acreditou em meus sonhos. Agradeço também ao meu amado Lucas, que acima de tudo é um grande amigo que me apoiou nos dias bons e ruins.

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Elton Sitta que através do exemplo e seu bom humor me incentivou no processo de construção do conhecimento científico ao longo desses quase oito anos e, que através de sua confiança, me orientou a trilhar o caminho científico e fazer minhas próprias perguntas.

Agradeço também a todos os professores que contribuíram com a minha formação, em especial a Dr^a. Lucia Mascaro, Dr. Hamilton Varela, Dr. Raphael Nagao, Dr^a. Patrícia Gon Corradini, Dr^a. Cristiane Pontes e Dr Giuseppe Câmara. Agradeço também a oportunidade de ter sido co-orientada pelo professor Dr. Pedro Camargo durante meu estágio no exterior, o qual contribuiu enormemente com a minha formação profissional.

Agradeço ainda a todos meus colegas que compartilham o dia a dia do Laboratório de Materiais Nanoestruturados Fabricados Eletroquimicamente, em especial: Josiane, Marina, Cristian, Lauren, Lázaro, Lara e Luma. E aos meus amigos queridos que me acompanham desde a graduação: Adriana, Mariana Cali, Mariana Cristina, Lucas, Ivan e Gabi. Agradeço também a todos os colegas do laboratório pelas discussões e, também, pelos momentos de descontração em Helsinque, principalmente a Shwetha, Samir, Leticia, Flávia, Pablo, Julie, Jhon, Fernanda, Christina, Faranak, Florian e Vilma. Obrigada a todos os amigos que sempre me cercaram de amor e compreensão ao longo da minha trajetória e se tornaram parte da minha família. Obrigada ao técnico Ademir Sertori pelo seu trabalho primoroso sem o qual não seria possível a realização desse projeto e as secretárias do PPGQ que sempre ajudaram a solucionar as dificuldades burocráticas.

Agradeço as agências de fomento CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro. E ao CNPq e a Capes pelas bolsas concedidas.

Lista de figuras

FIGURA 1.1: Representação esquemática da fixação de nitrogênio natural (laranja) e fixação de nitrogênio por meio de ações antropogênicas (roxo).....	1
FIGURA 1.2: Representação esquemática da importação feita pelo Brasil de espécies nitrogenadas.....	3
FIGURA 1.3: Representação das etapas de reação para a reação de redução de nitrato e os diferentes mecanismos propostos.	4
FIGURA 1.4: Representação das etapas utilizadas para o desenvolvimento de novos catalisadores: A combinação entre estudos teóricos e experimentais.	9
FIGURA 1.5: Representação das diferentes estratégias empregadas para o desenvolvimento de novos materiais: Em azul: O aumento do número de sítios ativos. Em rosa: O aumento da atividade intrínseca.....	10
FIGURA 3.1: Representação da célula unitária dos monocristais com empacotamento cúbico de face centrada – a) célula unitária no retículo cristalino; b) célula unitária preenchida e c) célula unitária de esferas reduzidas.....	12
FIGURA 3.2: Representação do modelo dos planos de base com esferas maciças para um cristal cúbico de face centrada para os planos a) {111}; b) {100} e c) {110}. Legenda: Células unitárias para uma estrutura CFC; Centro: distâncias interatômicas (d) e as áreas associadas a cada um dos planos basais (S).	13
FIGURA 3.3: (a) Modelo de esferas (vista de cima) da estrutura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ da camada de cianeto sobre Pt(111). Esferas azuis representam átomos de platina e as esferas laranjas representam o íon cianeto adsorvido. (b) Vista lateral e (c) aspecto geral da estrutura do eletrodo modificado com cianeto, no qual as esferas azuis representam os átomos de platina, esferas laranjas representam átomos de carbono e esferas verdes representam átomos de nitrogênio.....	16
FIGURA 3.4: Representação (a) do sistema experimental utilizado; (b) do eletrodo de referência e (c) da configuração utilizada para o eletrodo de trabalho. Legenda: (a) 1- Contra-eletrodo; 2- Eletrodo de trabalho e 3- Eletrodo de referência.....	20
FIGURA 3.5: Voltamogramas cíclicos da Pt(111) e Pt(110) em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$	23
FIGURA 3.6: Voltamograma cíclico para a Pt(111) (A) e Pt(110) (B) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 (preto) com adição de NaNO_3 . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	24
FIGURA 3.7: Voltamograma cíclico para a Pt(111) (A) e Pt(110) (B) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 (preto) com adição de NaNO_2 a 50 mV s^{-1}	25
FIGURA 3.8: Voltamograma cíclico em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 com adição de NaNO_3 (linha preta) ou adição de NaNO_2 (vermelho); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	27
FIGURA 3.9: Voltamograma cíclico da Pt(111) em preto e Pt(111)-CN em azul, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$	28
FIGURA 3.10: Voltamogramas cíclicos para (A) Pt(111) e (B) Pt(111)-CN em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de 10 mol L^{-1} de NaNO_3 (vermelho) ou NaNO_2 (preto) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$	29

FIGURA 3.11: Modos de adsorção do nitrato na superfície metálica: (A) monodentado via um átomo de oxigênio. (B) bidentado, via dois átomos de oxigênio e (C) tridentado, via três átomos de oxigênio.	30
FIGURA 3.12: Modelo de esfera rígida representando os sítios ativos disponíveis contendo três átomos contíguos de Pt para a Pt(111) e para a Pt(111)-CN. Mais detalhes no texto.	31
FIGURA 3.13: Configurações possíveis na adsorção de NO _x nas superfícies Pt(111) e Pt(111)-CN e as energias de adsorção. A) Adsorção na configuração μ-N,O para o nitrito e B) Adsorção O,O bidentada do nitrato. Para cada quadro tem-se a visão frontal e a visão lateral dos arranjos atômicos.	33
FIGURA 3.14: Representação do íon nitrato e os tamanhos das ligações para diferentes situações: molécula livre, ligada a superfície do catalisador pelo modo bidentado e ligada pelo modo tridentado.	34
FIGURA 3.15: Voltamogramas cíclicos em 0,1 mol L ⁻¹ de HClO ₄ (preto) com adição de 10 mmol L ⁻¹ de NaNO ₂ (vermelho) a 10 mV s ⁻¹ e <i>stripping</i> de NO (azul) a 2 mV s ⁻¹ em a) Pt(111) e b) Pt(111)-CN, respectivamente.	36
FIGURA 3.16: (A) Voltamogramas cíclicos (oitavo ciclo) da Pt(111) 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ + 10 mmol L ⁻¹ NaNO ₂ com agitação por Ar. Densidade de corrente versus tempo dos picos a' (B) e b' (C). Legenda: Tempo (em minutos) de início da medida após a adição de NaNO ₂ , a 0,010 Vs ⁻¹	39
FIGURA 4.1: Representação da correlação que existe entre as nanopartículas com morfologia controlada e as superfícies monocristalinas.....	42
FIGURA 4.2: Representação esquemática da formação de nanocubos de Pt e processo de crescimento com baixa concentração de íons prata.....	43
FIGURA 4.3: Micrografias eletrônicas de transmissão para as nanopartículas de Pt A) cúbica, B) cubo-octaédrica e C) octaédrica.....	53
FIGURA 4.4: (A) Representação esquemática do mecanismo de formação das nanopartículas de Pt com diferentes morfologias. Histogramas das nanopartículas de Pt (B) cúbica, (C) cubo-octaédrica e (D) octaédrica. N =150 partículas.....	54
FIGURA 4.5: Representação simplificada das etapas elementares da reação da redução do 4-nitrofenol por nanopartículas metálicas. Mais detalhes no texto.	57
FIGURA 4.6: Espectros de absorção na região da luz visível ao longe de 45 minutos da reação de redução do 4-nitrofenol sem adição de catalisador.	58
FIGURA 4.7: Espectros de absorção na região da luz visível para os diferentes catalisadores de Pt (A) cúbica, (B) cubo-octaédrico e (C) octaédrico durante 45 minutos da reação de redução do 4-nitrofenol.	59
FIGURA 4.8: Cinética da reação de redução do 4-nitrofenol para os diferentes catalisadores de Pt: Pt _{cubo} em preto, Pt _{cubo-octaedro} em vermelho e Pt _{octaedro} em azul.....	60
FIGURA 4.9: Voltamogramas cíclicos em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 0,1 V s ⁻¹ para diferentes eletrodos: Eletrodo policristalino de Pt (linha preta); Nanopartículas octaédricas sobre eletrodo de carbono vítreo no 1° ciclo (linha azul) e no 100° ciclo (linha vermelha) e eletrodo de carbono vítreo – suporte (linha rosa).	62
FIGURA 4.10: Exemplo de perfil voltamétrico obtido em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e o modelo atômico para uma NP cúbica.	63

FIGURA 4.11: Voltamogramas cíclicos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para diferentes amostras: (A) Nanopartículas cúbicas e (B) cubo-octaédricas sobre eletrodo de carbono vítreo – após procedimento 4.3.2.2.	64
FIGURA 4.12: Voltamograma cíclico em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ para as nanopartículas cúbicas sobre eletrodo de carbono vítreo - após procedimento 4.3.2.3	65
FIGURA 4.13: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas: A) durante a limpeza eletroquímica em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH a $0,5 \text{ V s}^{-1}$ (B) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$: Antes da limpeza eletroquímica (preto), após 200 ciclos em meio alcalino (azul) e após 1200 ciclos (vermelho).....	66
FIGURA 4.14: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ (A) após o procedimento 1 com borohidreto e em (B) e (C) após o procedimento 2	68
FIGURA 4.15: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas (A) cúbicas, (B) cubo-octaédricas e (C) octaédricas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ após o uso do procedimento 1 (borohidreto) em preto e combinando com uso de peróxido de hidrogênio em vermelho.	70
FIGURA 4.16: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ após a limpeza com solvente (linha preta) e uso do procedimento 5.4 (borohidreto e temperatura de 85°C) após 16 h (linha azul) e após 32 h (linha vermelha) de agitação.	71
FIGURA 4.17: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cubo-octaédricas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ após a limpeza com solvente (linha preta) e uso do procedimento 4 (borohidreto e temperatura de 85°C) após 16 h (linha azul) e após 32 h (linha vermelha) de agitação.	72
FIGURA 4.18: (A) Varredura linear de potencial para a oxidação de CO em nanopartículas $\text{Pt}_{\text{cubo-octaédricas}}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e (B) voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ nas mesmas condições de (A) após a oxidação de CO.	73
FIGURA 4.19: Varredura linear de potencial para a oxidação de CO em NP $\text{Pt}_{\text{octaédricas}}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ nas mesmas condições de (A) após a oxidação de CO.	75
FIGURA 4.20: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito antes (linha preta) e após imersão em solução $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ GeO_2 e 1 mol L^{-1} de NaOH por 4 minutos (linha vermelha)	77
FIGURA 4.21: Voltamograma cíclico para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito após adsorção de germânio por 4 minutos. As cores destacam os diferentes processos observados, que são descritos com detalhes no texto.	78
FIGURA 4.22: (A) Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito antes (linha preta) e após imersão em solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Bi_2O_3 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (linha vermelha); detalhado em (B)	80
FIGURA 4.23: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito (linha preta) e após a adição de diferentes	

quantidades de (A) NaNO_3 e (B) NaNO_2 . As setas indicam o sentido da varredura – linha cheia (positivo) e linha pontilhada (negativo).....	82
FIGURA 4.24: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 com adição de (A) 30 mmol L^{-1} NaNO_3 e (B) 10 mmol L^{-1} NaNO_2 a $0,01 \text{ V s}^{-1}$	83
FIGURA 4.25: Voltamogramas cíclicos das nanopartículas cúbicas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 com adição de 30 mmol L^{-1} NaNO_3 (preto) e NaNO_2 a 10 mV s^{-1} (vermelho), após a limpeza com NaBH_4 (linha sólida) a temperatura ambiente e (linha tracejada) a $85 \text{ }^\circ\text{C}$...	84
FIGURA 4.26: Esquema da deposição de cobre sobre o filme de nanopartículas de Pt. ..	86
FIGURA 4.27: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas recobertas com cobre (Pt@Cu) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ em diferentes intervalos de potencial.....	87
FIGURA 4.28: Voltamogramas cíclicos sobre $\text{Pt@Cu}_{\text{cubo}}$, $\text{Pt@Cu}_{\text{cubo-octaedro}}$ e $\text{Pt@Cu}_{\text{octaedro}}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 e adição de (A) 30 mmol L^{-1} de NaNO_3 e (B) 10 mmol L^{-1} de NaNO_2 a 10 mV s^{-1}	88
FIGURA 5.1: Espectro solar e eficiência teórica máxima e fotocorrente em função do bandgap do semicondutor.....	90
FIGURA 5.2: Processos de foto-excitação e subsequente relaxação em nanopartículas metálicas a partir da iluminação com <i>laser</i> e escalas de tempo características. Mais detalhes no texto.	92
FIGURA 5.3: Esquema dos diferentes arranjos atômicos de paládio sobre as nanopartículas de ouro.....	96
FIGURA 5.4: Micrografias eletrônicas de varredura para as nanopartículas sintetizadas: (A) Au, (B) AuPd_{10} , (C) AuPd_{50} e (D) AuPd_{100} , respectivamente.	97
FIGURA 5.5: Histogramas para as nanopartículas esféricas sintetizadas: (A)Au, (B) AuPd_{10} , (C) AuPd_{50} e (D) AuPd_{100}	98
FIGURA 5.6: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas esféricas de AuPd_{100} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 (linha preta tracejada) com adição de 50 mmol L^{-1} de NaNO_3 sob iluminação ambiente (linha azul) e com exposição de luz verde (linha verde) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$	99
FIGURA 5.7: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas esféricas de ouro em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 sob iluminação ambiente (linha preta) e com exposição de luz verde (linha verde) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ No plano b) com adição de 50 mmol L^{-1} de NaNO_2 sob iluminação ambiente (linha azul) e com exposição de luz verde (linha verde) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$	100
FIGURA 5.8: Voltamogramas cíclicos das nanopartículas de Pd em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em (A) sob iluminação ambiente (preto) e 525 nm (verde) e (B) com adição de 50 mM NaNO_2 sem iluminação (azul) e com iluminação (verde).....	102
FIGURA 5.9: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas: (A) AuPd_{100} , (B) AuPd_{50} e (C) AuPd_{10} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 com adição de 10 mmol L^{-1} NaNO_2 sem iluminação (preto) e com iluminação (verde)	104

Resumo

REAÇÃO DE REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS: DE ASPECTOS FUNDAMENTAIS EM MONOCRISTAIS DE PT À UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS. Devido ao alto consumo de moléculas nitrogenadas, tanto na indústria como na agricultura, o ciclo do nitrogênio se encontra desbalanceado e uma das possíveis soluções para o problema é a reação de redução de nitrato e nitrito. Tais processos envolvem vários intermediários reativos que são dependentes de fatores como o potencial aplicado e o catalisador utilizado, o que torna extremamente importante o conhecimento da disponibilidade de sítios ativos, composição e forma dos nanomateriais utilizados como catalisadores, bem como o uso de luz como fonte de energia para o aumento da atividade e seletividade. Este trabalho tem como objetivo o estudo comparativo de diferentes catalisadores para a reação de eletro-redução de nitrato ($RRNO_3$) e a reação de eletro-redução de nitrito ($RRNO_2$) em superfícies modelo de Pt(111) e Pt(110), nanopartículas (NP) de Pt com morfologia controlada (cúbicas (c), cubo-octaédricas (co) e octaédricas (oct)) e nanopartículas bimetálicas do tipo Pt@Cu e $Au_{(100-x)}Pd_x$ em meio ácido. Os experimentos com os monocristais de Pt mostraram que a $RRNO_3$ tem menor atividade na superfície {111} que na {110}, com ordem de reação aparente de 0,0 e 0,13 a 0,15 V (*versus* ERH) em Pt(111) e Pt(110), respectivamente. A $RRNO_2$ é caracterizada por múltiplos processos de redução e tem ordem de reação aparente de 0,65 e 0,60 em Pt(111) e Pt(110), respectivamente. Utilizando a superfície {111} modificada com cianeto, Pt(111)-CN, enquanto a $RRNO_2$ é parcialmente inibida, a $RRNO_3$ é completamente inibida, o que demonstra que a etapa determinante para esta reação é dependente de sítios do tipo *fcc-hollow*, seja para a adsorção tridentada do nitrato ou para adsorção de hidrogênio nas proximidades da molécula. Utilizando as NP com morfologia controlada, foi possível observar que a catálise da reação de redução do 4-nitrofenol é dependente dos planos cristalinos expostos. Além disso, durante a remoção do agente capante (polivinilpirrolidona- PVP) foi possível observar que a interação Pt-PVP segue a seguinte tendência: $Pt_c < Pt_{co} < Pt_{oct}$. PVP residual afeta significativamente as densidades de corrente obtidas para a $RRNO_3$ e $RRNO_2$. Considerando as NP livres de agente capante, a $RRNO_3$ apresentou atividade uma ordem de magnitude abaixo que a $RRNO_2$. A presença de Cu nas nanopartículas de Pt (Pt@Cu) mostrou um aumento nas densidades de corrente obtidas para a $RRNO_3$, na sequência: $Pt_{co} < Pt_c < Pt_{oct}$ e para a $RRNO_2$: $Pt_{oct} < Pt_c < Pt_{co}$. No sistema bimetalico AuPd, o uso de luz possibilitou um aumento de 16, 71 e 124% nas densidades de corrente a 0,1 V (*versus* ERH) para a $RRNO_2$ nos sistemas $Au_{95}Pd_5$, $Au_{97,5}Pd_{2,5}$ e $Au_{99,5}Pd_{0,5}$ respectivamente. Os resultados evidenciam a importância de adsorbatos na seletividade da $RRNO_3$, bem como os efeitos sinérgicos entre distintos metais com e sem a presença de luz.

Palavra-Chave: Eletrocatalise; Reação de redução de compostos nitrogenados; Pt(*hkl*); Nanopartículas de Pt com morfologia controlada; Nanopartículas bimetálicas

Abstract

NITROGEN-BASED COMPOUNDS REDUCTION REACTIONS: FROM FUNDAMENTAL STUDIES ON PT SINGLE CRYSTALS TO BIMETALLIC NANOPARTICLES. Because of the high consumption of nitrogen-based compounds by both industry and agriculture, there is an imbalance in nitrogen cycle and the nitrate and nitrite reduction reaction can be a solution. These processes are formed by several intermediates which depend on both applied potential and the catalysts. Thus, it is crucial the understanding of the role of active sites, shape, and composition of nanocatalysts, and optical properties to increase the reaction selectivity. The main goal of this work is to compare different catalysts for nitrate and nitrite reduction reaction (NO₃RR and NO₂RR) on single crystals (Pt(111) and Pt(110)), shape-controlled Pt nanoparticles (cube (c), cuboctahedron (co) and, octahedron (oct)) and also bimetallic nanoparticles such as Pt@Cu and Au_(100-x)Pd_x in acidic media. The experiments on the Pt single crystals revealed that NO₃RR exhibit lower activity on {111} surface than {110} surface; yielding apparent reaction orders of 0.13 and 0,0 at 0.15 V on Pt(110) and Pt(111), respectively. Besides that, NO₂RR showed multiple reduction processes and apparent reaction order of 0.65 and 0.60 on Pt(111) and Pt(110) respectively. Using cyanide-modified Pt(111) electrode, Pt(111)-CN, while NO₂RR is partially inhibited, NO₃RR is totally inhibited, thus the rate determining step for this reaction depends on fcc-hollow sites for tridentate nitrate adsorption, or the hydrogen adsorption near the adsorbed nitrate. Using shape-controlled nanoparticles, 4 nitrophenol hydrogenation relies of crystalline plane exposed. Furthermore, the capping agent used (polyvinylpyrrolidone – PVP) has a platinum interaction in this following order: Pt_c < Pt_{co} < Pt_{oct}. Residual PVP affects the current densities for reactions studied. Nanoparticles capping agent-free exhibited lower activities for NO₃RR than NO₂RR. After copper deposition on Pt nanoparticles, (Pt@Cu), there was an activity enhancement between the bimetallic catalysts for RRNO₃, as follow: Pt_{co} < Pt_c < Pt_{oct} and for RRNO₂: Pt_{oct} < Pt_c < Pt_{co}. Lastly, the AuPd catalysts with light showed an increase of 16, 71 and 124% in current densities at 0.1 V for RRNO₂ in the systems Au₉₅Pd₅, Au_{97,5}Pd_{2,5} e Au_{99,5}Pd_{0,5} respectively. These results demonstrate the adsorbates importance for selectivity during RRNO₃, and the synergic effect between the metals with or without light.

Keywords: Electrocatalysis; Nitrogen-based compounds reduction reactions; Pt(*hkl*); Shape-controlled platinum nanoparticles; Bimetallic nanoparticles

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Ciclo do nitrogênio e produção de amônia.....	1
1.2	Reação de Redução de compostos nitrogenados em metais de transição.....	4
1.3	Estratégias de desenvolvimento de novos materiais.....	8
2	Objetivos	11
3	Estudos fundamentais em monocristais de Pt	12
3.1	Introdução	12
3.1.1	Monocristais de Platina	12
3.1.2	Monocristais de platina quimicamente modificados	15
3.2	Objetivos específicos	18
3.3	Materiais e métodos	18
3.3.1	Confecção de monocristais.....	18
3.3.2	Procedimento pré-experimental.....	19
3.3.3	Procedimento experimental	19
3.4	Resultados e discussão	22
3.4.1	Planos basais de Pt.....	22
3.4.2	Eletrodo quimicamente modificado: Pt(111)-CN	27
3.4.3	DFT: energias de adsorção	32
3.4.4	Alguns aspectos sobre o mecanismo da reação de redução de compostos nitrogenados	34
3.4.5	Decomposição de nitrito em meio ácido	37
3.5	Conclusões parciais.....	40
4	Nanopartículas de Pt com morfologia controlada	41
4.1	Introdução	41
4.2	Objetivos específicos	46
4.3	Materiais e métodos	46
4.3.1	Síntese das nanopartículas com morfologia controlada	46
4.3.2	Procedimentos de remoção do agente capante	47
4.3.3	Quantificação de Pt após limpeza com solvente por espectrometria de absorção atômica	49

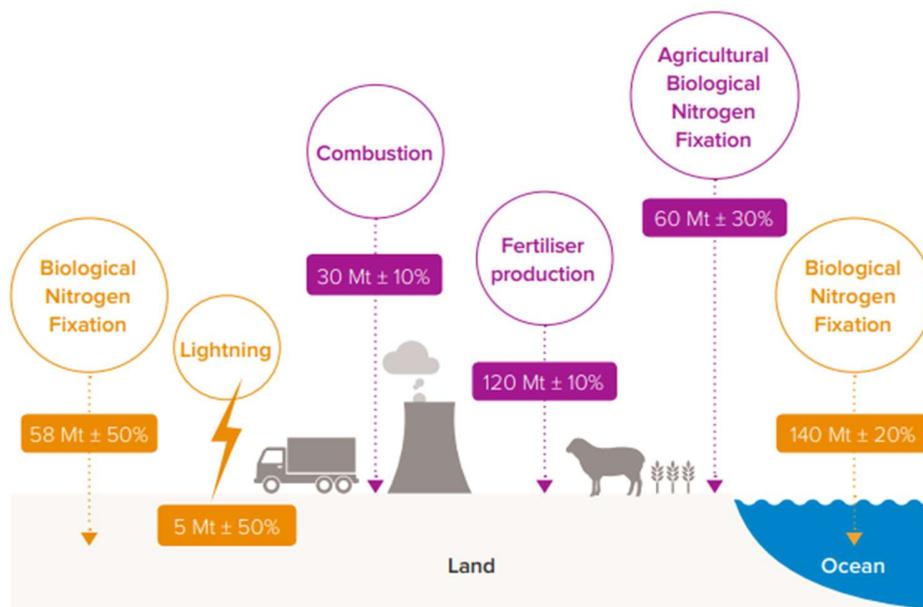
4.3.4	Catálise: Reação de Hidrogenação do 4-nitrofenol	50
4.3.5	Experimentos eletroquímicos	50
4.4	Resultados e discussão	53
4.4.1	Síntese e caracterização	53
4.4.2	Teste catalítico inicial: Reação de redução do 4- nitrofenol a 4- aminofenol... ..	56
4.4.3	Remoção do agente capante	61
4.4.4	Considerações sobre a interação Pt-PVP.....	75
4.4.5	Caracterização eletroquímica dos domínios cristalinos para as nanopartículas cúbicas: Adsorção de Ge e Bi	76
4.4.6	Eletrocatalise: Reação de Redução de Nitrato e Reação de Redução de Nitrito em nanopartículas de Pt com morfologia controlada	81
4.4.7	Efeito da limpeza das nanopartículas na eletrocatalise	84
4.4.8	Sistema bimetalico: eletrodeposição de cobre sobre as nanopartículas com forma controlada.....	85
4.5	Conclusões parciais.....	89
5	Uso da propriedade plasmônica para o desenvolvimento de novos catalisadores	90
5.1	Introdução	90
5.1.1	Propriedade plasmônica.....	90
5.1.2	Propriedades ópticas das nanopartículas de ouro	94
5.2	Objetivos específicos	94
5.3	Materiais e métodos	95
5.3.1	Nanopartículas bimetalicas de Au@Pd	95
5.3.2	Experimentos eletroquímicos	95
5.4	Resultados e discussão	96
5.4.1	Nanopartículas bimetalicas de Au@Pd para a redução de nitrito	96
5.5	Conclusões parciais.....	105
6	Considerações finais.....	106
7	Referências bibliográficas	108
	Apêndice.....	126

1 Introdução

1.1 Ciclo do nitrogênio e produção de amônia

Nitrogênio é um elemento essencial para a vida, uma vez que diversas moléculas orgânicas como proteínas, material genético e clorofila o tem em suas composições. Apesar do nitrogênio estar presente abundantemente na atmosfera (78%) na forma de $N_{2(g)}$, ele não pode ser utilizado diretamente do ar por plantas e animais. Sendo assim, nitrogênio precisa ser fixado através do ciclo de nitrogênio,¹ contudo as atividades antropogênicas, como a combustão de combustíveis fósseis, a produção de fertilizantes ou mesmo a fixação feita por cultivo de leguminosas, levam a graves alterações no ciclo do nitrogênio, como pode ser observado na Figura 1.1, sendo que do total de 413 megatoneladas de nitrogênio fixado em 2010, 210 megatoneladas foram devido à ação humana.^{2,3}

FIGURA 1.1: Representação esquemática da fixação de nitrogênio natural (laranja) e fixação de nitrogênio por meio de ações antropogênicas (roxo).



Fonte: Retirado da referência 3

Outro aspecto importante no desbalanço do ciclo de nitrogênio é com relação ao acúmulo de nitrato nos lençóis freáticos⁴, devido a processos industriais (produção de celofane e explosivos, por exemplo) que descartam água com elevada concentração de nitrato, além da atividade agrícola e esgoto sanitário. Considerando que o consumo de nitrato pode causar doenças graves como a metahemoglobinemia ou mesmo formar nitrosamina, que é um carcinogênico,⁵ o limite de nitrato em água potável para consumo humano é regulado pela Portaria de Consolidação GM/MS nº888/2021 do Ministério da Saúde,⁶ a 10 mg L⁻¹ e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)⁷ adota o valor de 5 mg L⁻¹ em ações de prevenção e controle à contaminação.

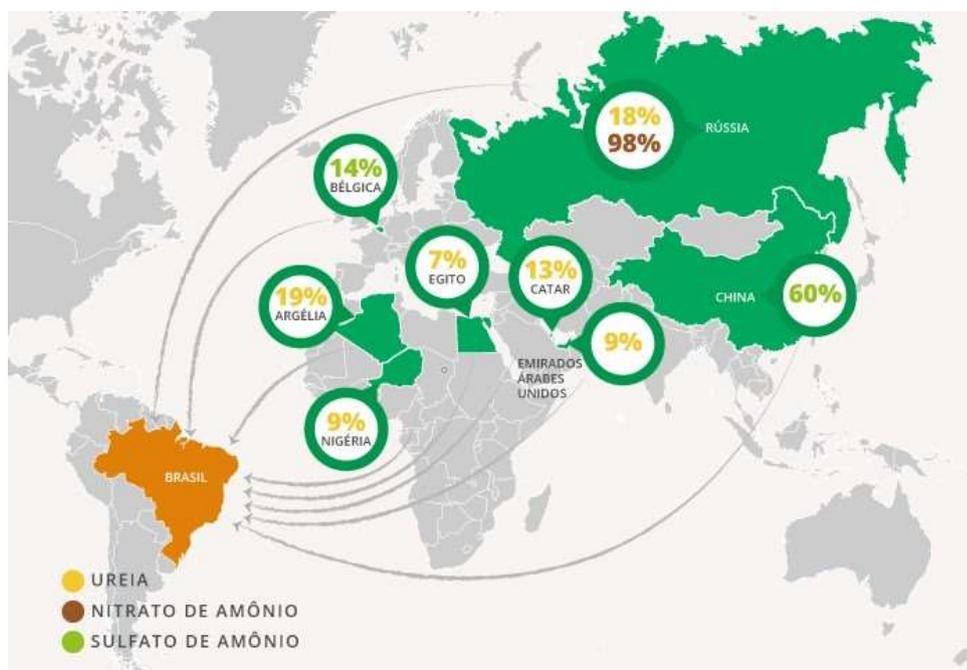
A reação de redução de nitrato, como será descrito ao longo do texto, é de uma complexidade alta visto que muitos dos intermediários de reação são estáveis e possuem diferentes estados de oxidação. Assim, a eletrocatalise se apresenta como uma possível solução para a desnitrificação de água, devido à versatilidade, eficiência energética, seletividade e baixos custos, sendo possível a obtenção de produtos atóxicos como nitrogênio gasoso ou mesmo a conversão de nitrato a amônia, produto de grande valor de mercado e um dos produtos da eletro-redução de nitrato quando se utiliza metais nobres como catalisadores.¹

A amônia é a segunda *commodity* química mais importante do mundo, uma vez que 80 % de sua produção é utilizada para produção de fertilizantes – sendo que 50% dos alimentos cultivados são dependentes de fertilizantes nitrogenados. A amônia é produzida via síntese de Haber- Bosch,³ que resumidamente é feita por meio de nitrogênio do ar e gás hidrogênio, em temperaturas que variam de 300 a 500°C e pressões de 150 a 300 bar. A amônia produzida pode ser classificada de acordo com a fonte das matérias primas: amônia marrom, produzida com o uso de combustível fóssil; amônia azul, também produzida com o uso de combustível fóssil, mas com captura e armazenamento de carbono; amônia verde, produzida com o uso

de energia sustentável e com hidrogênio gerado por fontes não derivadas de combustíveis fósseis.

Em 2018, aproximadamente 176 milhões de toneladas de amônia foram produzidas e 500 milhões de toneladas de CO₂ foram emitidos para a atmosfera.³ China, Rússia, Índia e Estados Unidos lideram o ranking de produção de amônia.⁸ Porém, o cenário brasileiro é preocupante visto que 80% do consumo atual de amônia é proveniente de amônia importada, como exemplificado na Figura 1.2.⁹ Neste contexto, é de extrema importância uma nova rota de produção de amônia, que pode ser viabilizada pela reação de redução de nitrato,¹⁰ o que, *a priori*, reduziria o problema do excesso de nitrato no meio ambiente e proveria um nova rota de produção de amônia para a demanda industrial.

FIGURA 1.2: Representação esquemática da importação feita pelo Brasil de espécies nitrogenadas.

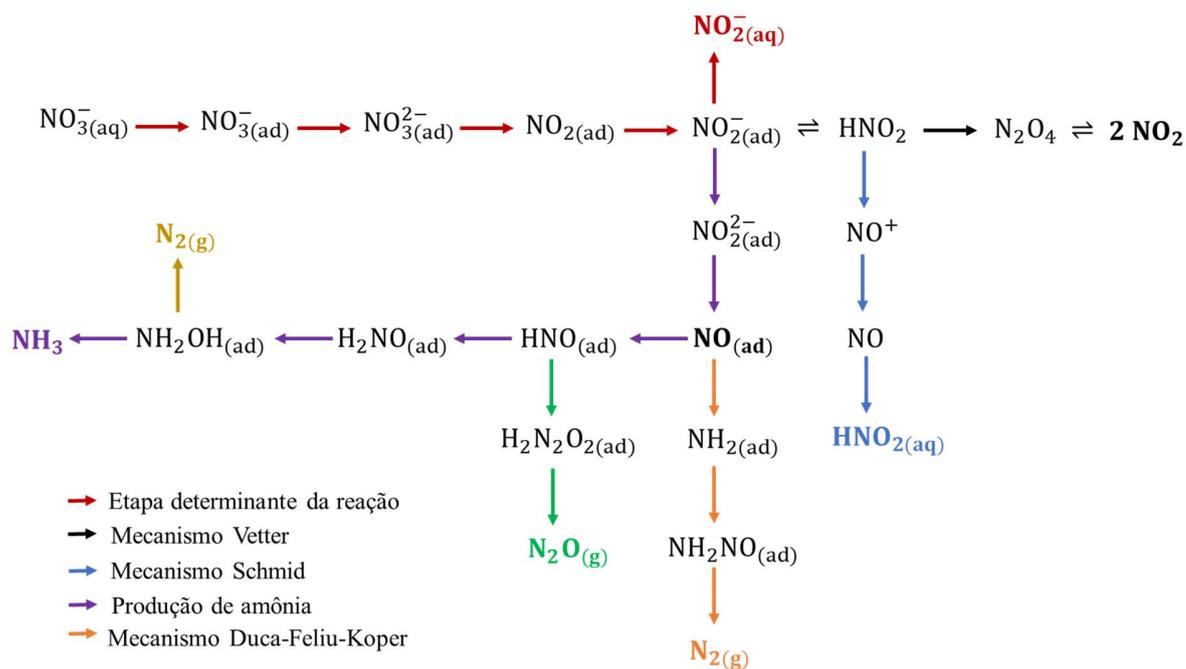


Fonte: Retirada da referência 9

1.2 Reação de Redução de compostos nitrogenados em metais de transição

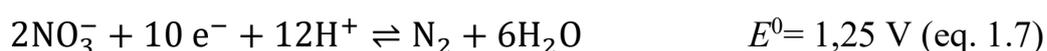
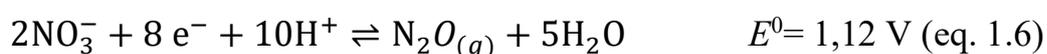
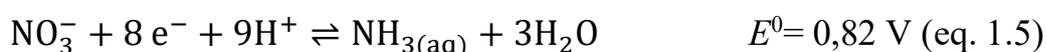
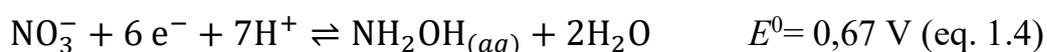
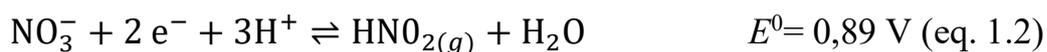
A reação de redução de compostos nitrogenados, a partir de nitrato, é reconhecidamente um processo complexo, que através de diversos estudos sobre eletrodos de platina, pode ser sumarizado na Figura 1.3, onde destaca-se a etapa determinante de reação com as setas vermelhas, a formação de amônia com setas roxas e de acordo com diversos mecanismos (Vetter, Schmid e Duca-Feliu-Koper) todos os produtos possíveis de se formar através da reação de redução de nitrato (RRNO₃): amônia, nitrito, dióxido de nitrogênio, nitrogênio molecular, ácido nitroso e óxido nítrico.

FIGURA 1.3: Representação das etapas de reação para a reação de redução de nitrato e os diferentes mecanismos propostos.



Fonte: Adaptado da referência 11.

A seguir apresenta-se alguns potenciais de redução padrão¹² (versus eletrodo reversível de hidrogênio) para a conversão de nitrato a alguns dos possíveis produtos formados:



Esses potenciais padrão de redução são medidas da tendência de uma espécie química de ser oxidada (perder elétrons) ou ser reduzida (ganhar elétrons) em relação a reação de redução de H^+ gerando H_2 no estado de equilíbrio e em condições padrão. Considerando o mesmo processo eletroquímico para a doação dos elétrons para as reações de redução de nitrato descritas nas equações de 1.1-1.7, quanto maior o valor do potencial padrão das semi-reações, menor será a variação da energia livre de Gibbs da reação global, o que implica em uma menor energia do produto em relação ao reagente (nitrato). Por meio da equação de Nernst estes potenciais podem ser corrigidos para atividades das espécies diferentes do estado padrão ($a = 1$), incluindo a atividade de H^+ , isto é, o pH da solução. Contudo, a relação dos potenciais padrão de redução com e a seletividade ou reatividade de uma espécie não é trivial, uma vez que a análise termodinâmica considera apenas as energias dos estados inicial (reagentes) e final (produtos) não incluindo parâmetros de ativação, como a energia do estado estacionário, a formação de intermediários adsorvidos no catalisador (essenciais para a cinética da reação) e a influência de

múltiplas espécies na superfície que levam a presença de múltiplos pares redox. Sendo este último fator determinante quando se leva em consideração os mecanismos de reação propostos na Figura 1.3. Interessante notar que na conversão de nitrato para amônia, as espécies desses mecanismos podem exibir número de oxidação que variam de +5 a -3, o que confere maior complexidade a este sistema devido à grande possibilidade de compostos de nitrogênio. Portanto, é importante combinar informações termodinâmicas e cinéticas para compreensão de um sistema eletroquímico tão complexo.

Dima *et al.*¹³ mostraram que a $RRNO_3$ apresenta ordem de reação para o nitrato igual a 0.51 e coeficiente de Tafel de 106 mV dec^{-1} em platina policristalina (Pt(poli)), em ácido perclórico e baixas concentrações de nitrato. A ordem de reação fracionária pode ser interpretada como a adsorção do nitrato antes da etapa determinante da reação (RDS) de redução e o coeficiente de Tafel como a transferência de um elétron na RDS. O mesmo trabalho ainda mostra a dependência da $RRNO_3$ com o tipo de catalisador, sendo a ordem de atividades: $Rh > Cu > Ru > Ir > Pd > Pt > Ag > Au$ para os metais de transição. Medidas de espectrometria eletroquímica diferencial de massas (DEMS, do inglês *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) em Pt e Rh revelaram a formação de produtos gasosos como óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio, porém, os produtos majoritários são a hidroxilamina (NH_2OH) e amônia, em concordância com os produtos observados para a reação de redução de NO ($RRNO$). Ademais, estudos computacionais empregando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) demonstram que a força de quimiossorção de NO sobre a Pt(111) segue a ordem: $fcc > hcp > ponte > on-top$.¹⁴ Contudo, usando cobre como eletrocatalisador, observou-se a presença de NO em solução, o que pode ser explicado pela fraca interação entre o NO e Cu quando comparado aos demais metais de transição.

Estudos em sistemas com superfícies controladas, utilizando superfícies escalonadas do tipo Pt [$n(111) \times (111)$] mostram¹⁵ que a RRNO₃ tem baixa atividade em Pt(111) na região de adsorção de hidrogênio, mas que com o aumento da densidade de degraus a reação apresenta aumento significativo na atividade, o que sugere que nestas condições, nitrato pode se adsorver nos degraus monoatômicos. Além disso, ocorre uma diminuição da densidade de corrente ao longo dos ciclos de voltametria cíclica, que é relacionada à acumulação progressiva de resíduos adsorvidos sobre os degraus da superfície. Utilizando as superfícies escalonadas com degraus monoatômicos¹⁶ Pt(554) (=Pt [10(111) x (111)]) e Pt(553) (=Pt [5(111) x (111)]) observa-se que ambas possuem atividades intermediárias entre os planos {111} e {110}. Analisando o comportamento voltamétrico de cada um dos planos basais, nota-se a diferença na adsorção de hidrogênio e íons presentes em solução na mesma região de potencial na qual ocorre a RRNO₃, e, considerando que a RRNO₃ se ocorre somente em baixa cobertura de hidrogênio, uma hipótese é que a reação ocorra em múltiplos sítios de platina.

Nitrito é o primeiro produto de redução do nitrato, alguns estudos¹⁷ descrevem que, em meio ácido e Pt(poli), a redução de nitrito ocorre via dois processos: redução de nitrito a NO e depois a N₂O; redução de HNO₂ a NH₂OH por um processo limitado por difusão. A hipótese que a espécie ativa seja HNO₂ ao invés de NO₂⁻ provém do decréscimo da atividade com o aumento do pH, sendo que em meio alcalino, a reação tem uma densidade de corrente muito menor do que a observada em meio ácido.

De Vooy *et al.*¹⁸ estudaram a RRNO e concluíram que materiais que possuem forte interação com NO levam à produção de hidroxilamina e/ou amônia, caso contrário a rota de reação leva à produção de N₂O e N₂. Estudos com os planos basais de Pt demonstram que a redução de NO possui baixa dependência com a estrutura cristalina. Além disso, acredita-se que a protonação de NO é a etapa

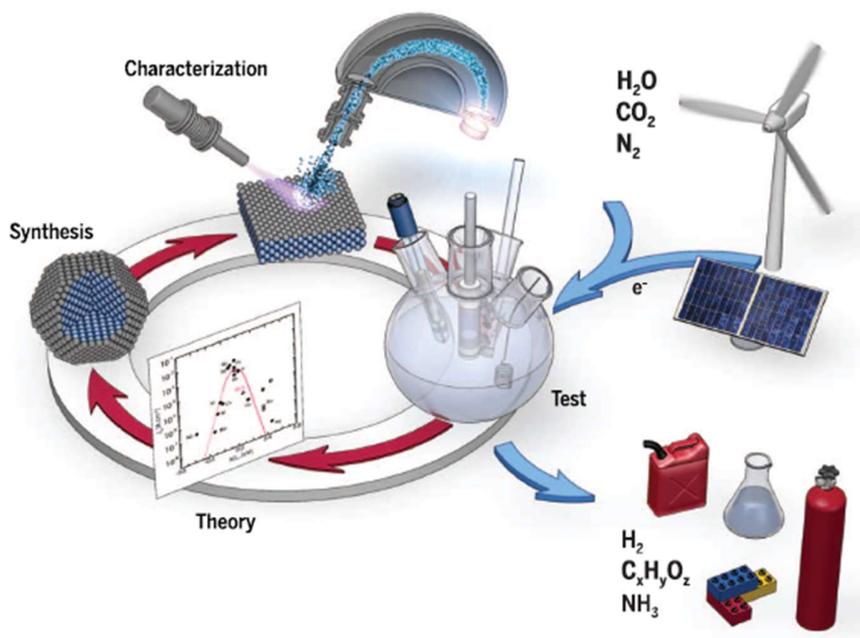
determinante da RRNO, sendo que a força de adsorção de NO e a quebra da ligação N-O não contribuem para a velocidade da reação. Ademais, Pt, Pd, Rh, Ru e Ir mostram maior seletividade para a obtenção de N₂O (em alto potencial) e NH₃ (em baixo potencial). Ressalta-se ainda que quando a reação acontece nestes metais de transição, a distribuição de produtos é alterada na presença de NO em solução. Por outro lado, em metais como ouro forma-se principalmente N₂O.¹⁹

1.3 Estratégias de desenvolvimento de novos materiais

Para que a conversão eletroquímica de moléculas como água, dióxido de carbono e nitrato em moléculas com alto valor agregado como hidrogênio, hidrocarbonetos e amônia, preferencialmente utilizando energias renováveis (como a luz do sol) seja possível, se faz necessário a melhor compreensão de fatores que afetam a cinética dessas reações. Neste sentido, o eletrocatalisador tem uma importância central para a viabilidade desses processos, uma vez que ele aumenta a velocidade, eficiência e seletividade das transformações químicas.²⁰

Durante as últimas décadas, um progresso considerável foi feito na compreensão dos fatores que afetam reações em interfaces, aliando estudos teóricos e experimentais, como resumido na Figura 1.4, onde o material, sintetizado e caracterizado, é utilizado em sistemas eletroquímicos para compreensão das suas propriedades para o mecanismo de uma determinada reação, sendo essas propriedades correlacionadas com sistemas mais simplificados, como monocristais e cálculos teóricos. De posse das características do material, modificações físicas e químicas são sugeridas e o ciclo se inicia com uma síntese otimizada de novos materiais que levem em consideração o conhecimento adquirido durante a etapa anterior.

FIGURA 1.4: Representação das etapas utilizadas para o desenvolvimento de novos catalisadores: A combinação entre estudos teóricos e experimentais.

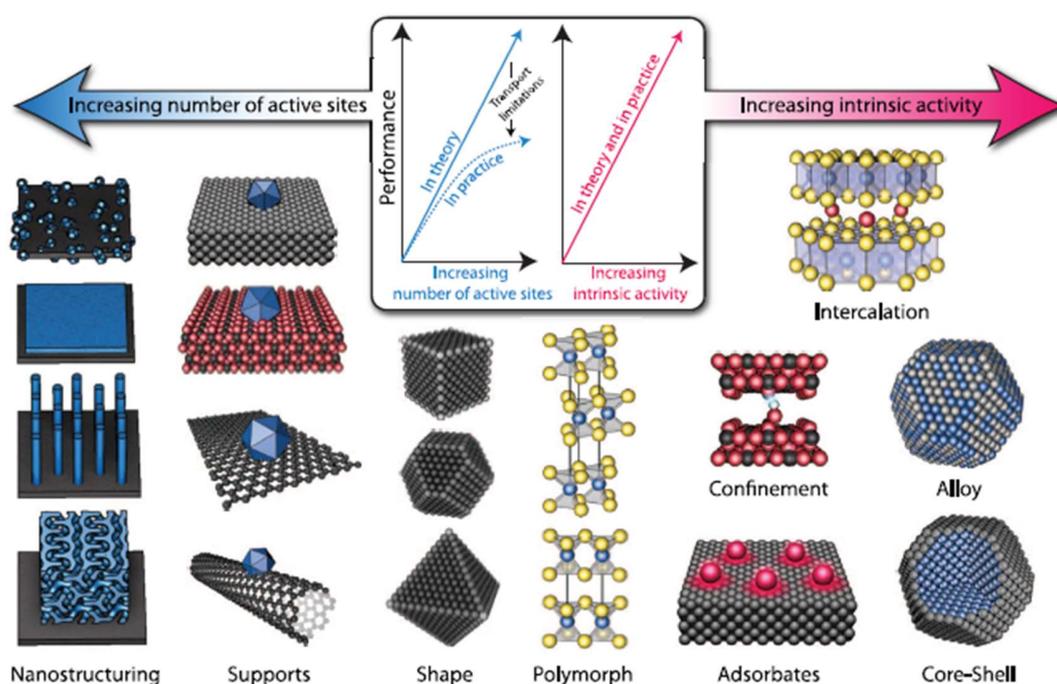


Fonte: Retirado da referência 20

No processo de otimização de um material para uma reação é imperativo considerar a otimização do número de sítios ativos, isto é, o aumento da área eletroativa, que pode ser obtido por meio da nanoestruturação, do uso de suportes ou mesmo com o controle morfológico de nanopartículas metálicas, que permitem maior exposição dos sítios ativos, como representado na Figura 1.5. Entretanto, essa estratégia tem suas limitações devido ao transporte de massa das espécies do seio da solução até a superfície ou fatores que ditam a interação entre a espécie ativa e a superfície, uma que vez elas podem ser inerentemente muito fracas ou muito forte, o que leva, no primeiro caso à inatividade devido à incapacidade de deslocar o solvente da superfície ou, no segundo caso, resulta em um intermediário fortemente adsorvido, que pode se tornar um veneno catalítico. Essas diferenças nas interações causam modificação no tempo de permanência das espécies na superfície, alterando a distribuição dos produtos formados. Sendo assim, uma outra estratégia é o aumento

da atividade intrínseca dos nanomateriais, que pode ser realizada combinando diferentes propriedades por meio da alteração da composição. Exemplos dessa estratégia são: modificação estrutural com adsorbatos; uso de ligas metálicas; uso de nanopartículas bimetálicas do tipo *core@shell*; ou por meio da intercalação de espécies com propriedades que contribuam para as propriedades globais.

FIGURA 1.5: Representação das diferentes estratégias empregadas para o desenvolvimento de novos materiais: Em azul: O aumento do número de sítios ativos. Em rosa: O aumento da atividade intrínseca.



Fonte: Retirado da referência 20

Nesta tese se discute como modificações em catalisadores de Pt e Pd podem modificar as reações de eletro-redução de nitrato e nitrito. Os resultados obtidos estão divididos nos capítulos 3, 4 e 5. No capítulo 3 estuda-se os aspectos fundamentais da reação de nitrato e nitrito em monocristais de Pt, com o objetivo de entender como o tamanho dos sítios ativos afeta a adsorção de NO, nitrito e nitrato. O capítulo 4 trata da síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de Pt e Pt-Cu com forma controlada para as reações de nitrato e nitrito. Por fim, o

capítulo 5 mostra como a interação da luz com nanopartículas de Au-Pd pode alterar a atividade eletrocatalítica desses materiais. Cada capítulo se inicia com uma pequena introdução a respeito do tema que será abordado, seguido dos objetivos específicos, parte experimental, resultados obtidos e conclusões parciais.

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a compreensão de fatores como sítios ativos, cristalinidade, composição e propriedades ópticas de materiais na atividade para a reação de redução de compostos nitrogenados, com ênfase nas reações de redução de nitrato e nitrito.

Especificamente, propõe-se estudar os fatores como geometria de sítios ativos através de modificação química de monocristais de platina para as reações de redução de nitrato, nitrito e óxido nítrico.

A diferença nas energias de adsorção de NO_3 e NO_2 sob Pt(111) e após a modificação estrutural com cianeto (Pt(111)-CN) por cálculos de DFT.

A obtenção e caracterização físico-química de nanopartículas de platina com controle morfológico. Além da modificação na composição através de eletrodeposição de cobre, para comparação da atividade catalítica de nanopartículas de Pt e Pt@Cu com forma controlada para as reações de redução de nitrato e nitrito.

Por fim, a obtenção e caracterização físico-química de nanopartículas do tipo reator-antena de Au@Pd com baixas coberturas de paládio para a reação de redução de nitrito. E a compreensão de como a propriedade plasmônica do ouro pode contribuir para a atividade global da reação.

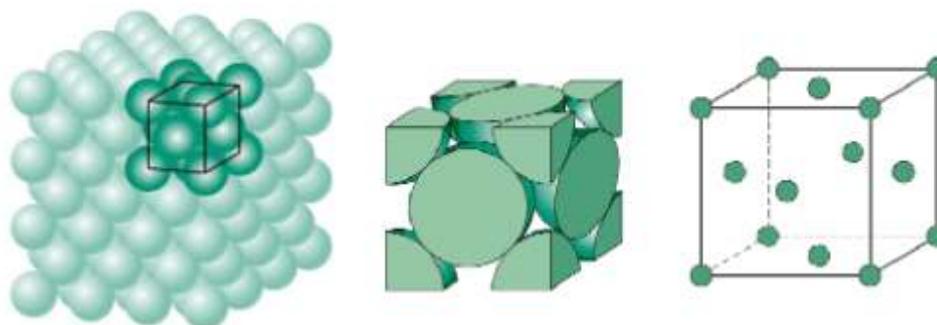
3 Estudos fundamentais em monocristais de Pt

3.1 Introdução

3.1.1 Monocristais de Platina

Os monocristais são sólidos caracterizados pelo arranjo constante de átomos em um espaço tridimensional e baixa densidade de defeitos superficiais.²¹ Monocristais de platina são descritos pelo empacotamento cúbico de face centrada (CFC), como representado pela Figura 3.1, no qual átomos de platina formam os vértices do cubo e cada face desse cubo contém um átomo em seu centro.²²

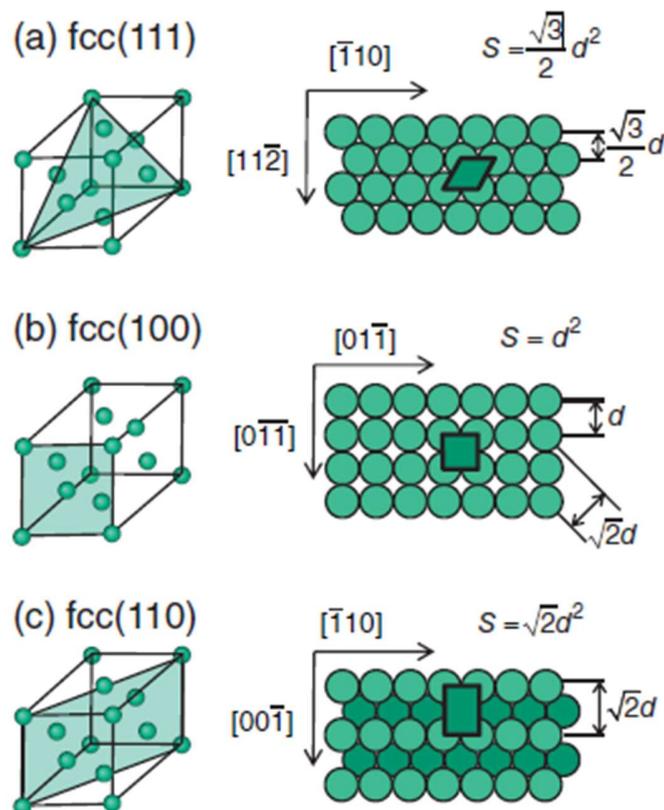
FIGURA 3.1: Representação da célula unitária dos monocristais com empacotamento cúbico de face centrada – a) célula unitária no retículo cristalino; b) célula unitária preenchida e c) célula unitária de esferas reduzidas.



Fonte: Retirado da referência 23

Os monocristais de platina possuem três planos basais descritos pelos índices de Miller: $\{100\}$, $\{111\}$ e $\{110\}$, que são constituídos de apenas um tipo de simetria e uma célula unitária característica.²⁴ A Figura 3.2 mostra a localização desses planos basais dentro do retículo cristalino do tipo CFC, na qual observa-se as projeções das superfícies originais dos planos e a localização da célula unitária (S) bem como as suas relações com o diâmetro do átomo (d). Notavelmente, todas as demais orientações cristalográficas do tipo CFC serão combinações desses três planos basais.

FIGURA 3.2: Representação do modelo dos planos de base com esferas maciças para um cristal cúbico de face centrada para os planos a) $\{111\}$; b) $\{100\}$ e c) $\{110\}$. Legenda: Células unitárias para uma estrutura CFC; Centro: distâncias interatômicas (d) e as áreas associadas a cada um dos planos basais (S).



Fonte: Extraído da referência 24

A partir de 1980 diversas contribuições na metodologia experimental foram realizadas no âmbito de tornar o uso de monocristais de platina mais robusto e reprodutível. A produção de um monocristal de Pt pode ser feita por meio do aquecimento de um fio de Pt por meio de uma chama ou em fornos de indução até a formação de uma gota de platina na extremidade do fio. Quando esta gota é resfriada lentamente, leva à formação de um monocristal de Pt, cuja estrutura por ser confirmada por difração de raios-X, entretanto a superfície desse monocristal não possui orientação definida como o interior do cristal. Clavilier *et al.*²⁵⁻²⁹ desenvolveram um método conhecido como *flame annealing*, que consiste no

aquecimento dessa superfície em temperaturas inferiores à fusão, mas suficientemente altas para a organização atômica e a eliminação de compostos orgânicos. Além disso, os autores propuseram a transferência do eletrodo para a célula eletroquímica com uma camada de água para protegê-lo de possíveis contaminações. Reilley *et al.*³⁰⁻³² propuseram utilizar atmosfera de hidrogênio para resfriar o eletrodo após o *flame annealing*, evitando assim que a superfície se oxide, e, conseqüentemente, cause desordenamento atômico devido à inserção de átomos de oxigênio na estrutura metálica, processo conhecido como *place exchange*.³³

O uso de superfícies monocristalinas possibilitou uma maior compreensão da interação entre espécies da solução e domínios cristalinos em uma superfície, uma vez que a adsorção dessas espécies depende do arranjo atômico superficial.^{34, 35} Considerando que a atividade eletrocatalítica depende da força de adsorção da espécie eletroativa, de subprodutos, produtos e dos íons presentes no eletrólito de suporte, o uso dessas superfícies altamente controladas e com baixa densidade de defeitos se faz necessário para a compreensão dos sítios ativos no mecanismo da reação.

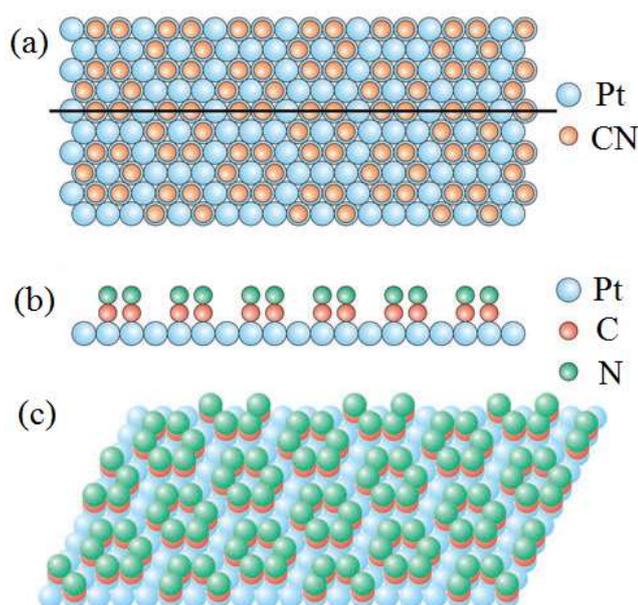
3.1.2 Monocristais de platina quimicamente modificados

A velocidade de uma etapa elementar depende da quebra e formação de novas ligações químicas dos reagentes e intermediários, para isso, algumas moléculas se adsorvem e/ou interagem com espécies em sítios ativos na superfície do catalisador.³⁶ A possibilidade de modificar de forma controlada uma superfície de monocristais pode alterar a atividade catalítica de forma positiva (ao bloquear sítios necessários para a formação de espécies fortemente adsorvidas, os chamados venenos catalíticos), de forma negativa (ao extinguir sítios ativos necessários para a reação) e/ou alterar a distribuição da formação de produtos (ao bloquear um dos caminhos reacionais).

Para que a modificação da superfície possa contribuir com informações úteis, é importante se certificar de que os sítios livres da modificação mantenham as suas propriedades eletrônicas e que a distribuição das espécies ocorra de modo a cobrir apenas um tipo de sítio ativo no catalisador.³⁶ Alcançar estas características pode ser um desafio uma vez que no caso de ligas metálicas, observa-se que átomos isolados rodeados de átomos de um segundo metal terão uma energia diferente daquela observada entre átomos do mesmo metal, e, como consequência, ocorre modificação da energia do sítio ativo (efeitos eletrônicos). Ademais, se for utilizado um ametal para modificar a superfície, o momento de dipolo associado a este *adatom* poderá alterar o potencial de carga zero da superfície. Contudo, sabe-se que é possível fazer este tipo de modificação com uso de alguns artifícios, tal como a formação endotérmica ou fracamente exotérmica de ligas de metais ativos (Ni, Pd, Pt) com metais inativos (Au, Ag),³⁷⁻⁴² utilizar *adatoms* como bismuto⁴³⁻⁵² ou mesmo cianeto adsorvido.

Cianeto pode ser irreversivelmente adsorvido sobre superfícies de platina. Especificamente, sobre Pt(111), a adsorção de cianeto (Pt(111)-CN) leva a uma estrutura organizada do tipo $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ ⁵³⁻⁵⁵ que se estende por todo eletrodo, tendo uma cobertura máxima de $\theta = 0,5$ ML, (ML = monocamadas, do inglês *monolayer*).³⁶ Esta estrutura é formada por hexágonos contendo seis íons cianeto adsorvidos via ligação *on-top* entre os átomos de carbono e os átomos de platina.⁵⁴⁻⁵⁸ A distribuição do cianeto adsorvido em Pt(111) é representada por meio do modelo de esferas na Figura 3.3. Kim⁵⁵ *et al.* mostraram que ocorre a co-adsorção de cátions (H_3O^+ , Na^+ ou K^+) em cima dos átomos centrais de platina dependendo da composição da solução. Este eletrodo modificado é altamente estável, mantendo seu perfil voltamétrico imutável durante repetidas varreduras entre 0,05 e 1,10 V.

FIGURA 3.3: (a) Modelo de esferas (vista de cima) da estrutura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ da camada de cianeto sobre Pt(111). Esferas azuis representam átomos de platina e as esferas laranjas representam o íon cianeto adsorvido. (b) Vista lateral e (c) aspecto geral da estrutura do eletrodo modificado com cianeto, no qual as esferas azuis representam os átomos de platina, esferas laranjas representam átomos de carbono e esferas verdes representam átomos de nitrogênio.



Fonte: Retirada da referência 36

A Pt(111)-CN apresenta perfil voltamétrico similar quando se utiliza HClO_4 e H_2SO_4 como eletrólito de suporte, o que indica que o cianeto adsorvido age como um terceiro corpo, que bloqueia seletivamente sítios ativos que seriam necessários para a adsorção de ânions tetraédricos como o sulfato, mas mantém os sítios de platina com energia inalterada para a adsorção de moléculas como OH, CO e NO.³⁶ Ademais, após a modificação com cianeto todos os sítios contendo três átomos adjacentes de platina (*three fold hollow*) ficam ocupados, portanto espera-se que a adsorção e/ou a reação que dependa desse tipo de sítio ativo seja completamente inibida. Um exemplo é a reação de redução de oxigênio⁵⁹ que tem um aumento significativo na atividade em Pt(111)-CN, uma vez que os sítios no qual os ânion sulfato se adsorvem são bloqueados e a espécie eletroativa pode se adsorver nos sítios livres.

Cálculos de DFT⁶⁰ mostraram que os átomos de platina sem CN adsorvidos no sistema Pt(111)-CN possuem sua energia praticamente inalterada quando comparados com os sítios em uma superfície livre de CN_{ad} , o que mostra que o CN_{ad} age como um bloqueio inerte na superfície. Neste contexto, ΔG_0 para H_{upd} e o ΔG_0 para OH_{ads} com $\theta = 0$ é aproximadamente 19 kJ mol^{-1} mais negativo e aproximadamente 24 kJ mol^{-1} mais positivo, respectivamente, em comparação com a superfície inalterada de Pt(111), que reflete no deslocamento desses processos para potenciais mais positivos.⁶¹ Ademais, dados experimentais⁶⁰ mostram que a protonação do átomo de nitrogênio de cianeto adsorvido (formando Pt-CN-H) é mais favorável do que a adsorção de hidrogênio na Pt. O mesmo fenômeno de deslocamento de potencial de adsorção ocorre para os íons hidroxila, que neste caso é justificado devido à repulsão eletrostática existente entre os adsorbatos cianetos e os dipolos associados ao OH_{ads} .⁵⁹

Contudo, apesar de todas as mudanças nos sítios para a adsorção de hidrogênio na superfície, o potencial para a reação de formação de hidrogênio

molecular (H_2) não é alterado, pois o intermediário desta reação é o hidrogênio adsorvido *on-top* na platina e não o hidrogênio adsorvido primariamente em sítios *three fold hollow*.⁶²⁻⁶⁴

3.2 Objetivos específicos

Este capítulo tem como objetivo comparar a atividade na reação de redução de nitrato e nitrito nos planos basais de platina e compreender o papel do tamanho dos sítios ativos no mecanismo de reação através da modificação estrutural da Pt(111) com cianeto.

3.3 Materiais e métodos

Esse trabalho foi realizado com o uso de duas superfícies monocristalinas (Pt(111) e Pt(110)) que foram produzidas pelo *Grupo de Pesquisa Eletroquímica de Superfícies* do Instituto de Eletroquímica da Universidade de Alicante (Espanha) e doadas para a realização do projeto.

3.3.1 Confeção de monocristais

A primeira etapa de fabricação de um monocristal de um metal nobre é a fundição de um fio deste material utilizando uma chama de H_2 (ou butano) e para obter um monocristal de alta qualidade é necessário controlar a velocidade de resfriamento da gota do metal fundido. Em seguida, o cristal obtido é posicionado no centro de um goniômetro e um *laser* visível (ou um equipamento de raio-X) é utilizado para identificar as faces presentes.^{65, 66} Identificado a direção da face desejada, o cristal é imobilizado em resina epóxi e cortado com lixa para expor uma superfície circular (disco), normalmente, o processo termina quando o diâmetro máximo é atingido. Posteriormente, a superfície é polida utilizando pasta de diamante ou alumina até $0,25 \mu m$.^{65, 66} Embora a superfície pareça isenta de defeitos a olho nu, em nível atômico, o material ainda apresenta muitas irregularidades.

Portanto, após o polimento a etapa seguinte é o *flame annealing* da superfície a altas temperaturas, que leva a reorganização superficial. Finalmente, a área da superfície do monocristal é determinada utilizando um microscópio ou a carga de dessorção de hidrogênio em cada uma das orientações desejadas.^{65, 66}

3.3.2 Procedimento pré-experimental

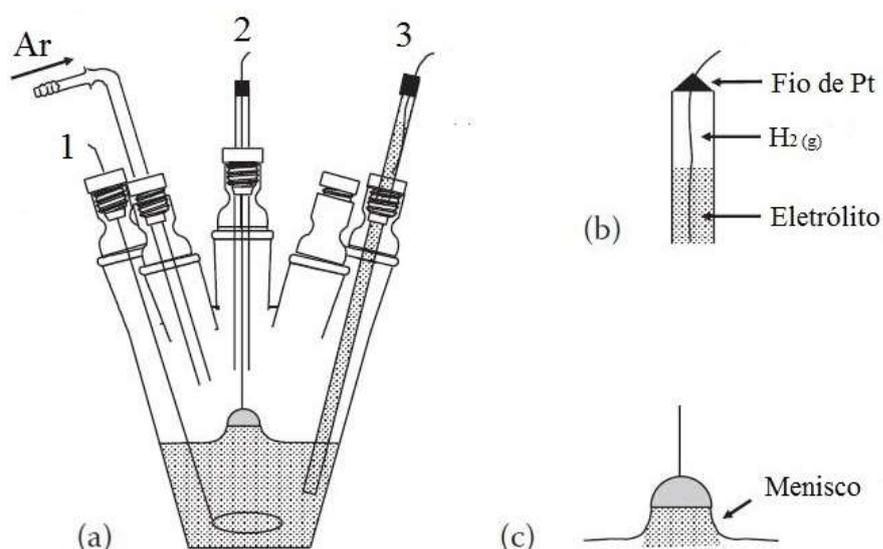
Todos os componentes internos de vidro e Teflon, incluindo célula eletroquímica e o resfriador, foram limpos em solução alcalina 2,0 g L⁻¹ de permanganato de potássio por pelo menos 12 horas. Para a retirada de resíduos de permanganato, as peças foram imersas em solução ácida 1% de peróxido de hidrogênio por 15 minutos, seguido de banho em água em ebulição por cinco vezes.

3.3.3 Procedimento experimental

Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, tal como mostra a Figura 3.4, com três eletrodos: contra-eletrodo (1), eletrodo de trabalho (2); e o eletrodo de referência (3). O contra-eletrodo foi um fio de platina com área superior ao eletrodo de trabalho e os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) composto por um fio de platina platinizado em equilíbrio com gás hidrogênio em solução idêntica à utilizada como eletrólito suporte (para evitar contaminação por outras espécies). Um esquema do eletrodo de referência é mostrado na parte (b) da Figura 3.4.

O volume da célula é de cerca de 100 mL, sendo 20 mL preenchidos com solução de eletrólito de suporte. Antes dos experimentos eletroquímicos a solução é desairada com auxílio de argônio 5,0 N e durante os experimentos o fluxo de gás é mantido na parte superior da célula para manter a atmosfera inerte.

FIGURA 3.4: Representação (a) do sistema experimental utilizado; (b) do eletrodo de referência e (c) da configuração utilizada para o eletrodo de trabalho. Legenda: (a) 1- Contra-eletrodo; 2- Eletrodo de trabalho e 3- Eletrodo de referência.



Fonte: Adaptado da referência 66

Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (ACS reagent – 70 % Sigma-Aldrich) em água ultrapura (com uso do sistema de purificação Milli-Q, 18,2 MΩ cm). NaNO₃ (Sigma-Aldrich, 99,995%) ou NaNO₂ (ACS reagent, Ph. Eur., 99%) foram adicionados ao eletrólito através de uma solução concentrada atingindo a concentração desejada no sistema eletroquímico.

Para obtenção do eletrodo quimicamente modificado com cianeto (Pt(111)-CN) realizou-se a imersão do eletrodo limpo e bem ordenado de Pt(111) em uma solução de 0,1 mol L⁻¹ KCN (ACS reagent, Ph. Eur., 97%) por três minutos e lavou-se a superfície para retirar as espécies que não foram adsorvidas sobre o eletrodo com água ultrapura, como descrito na referência 67.

A camada de NO foi preparada *ex situ* através da imersão do eletrodo limpo e ordenado Pt(111) ou Pt(111)-CN em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_2$ por três minutos.⁶⁸ Após a formação dessa camada de NO, lavou-se o eletrodo com água ultrapura e o transferiu para a célula eletroquímica contendo $0,1 \text{ HClO}_4$ e polarizada a $0,85 \text{ V}$. A remoção da camada de NO (*stripping*) foi feita a uma velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} .

O recipiente utilizado para resfriar as superfícies após o tratamento em chama (resfriador) consiste em um balão de fundo redondo de 50 mL com três bocas, o qual foi preenchido com aproximadamente 20 mL de água ultrapura saturada com a mistura Ar/H_2 na proporção 3:1, contendo um saturador para a permanência do fluxo positivo dos gases e uma terceira boca para inserção/remoção do eletrodo de trabalho.

Antes de todos os experimentos, o eletrodo de trabalho foi ativado em chama de butano/ar (sendo a temperatura da chama adequada para promover a limpeza e mobilidade atômica dos átomos na superfície sem o risco de fundir o monocrystal) e, após ser resfriado em atmosfera redutora, foi transferido para a célula com uma gota de água saturada com Ar/H_2 para evitar contaminação e oxidação da superfície. A superfície foi então inserida no eletrólito a potencial fixo de $0,10 \text{ V}$ formando um menisco como mostra a Figura 3.4(c). Tal configuração é necessária para que somente a orientação de interesse esteja em contato com a solução.

Comparando o perfil das voltametrias cíclicas, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, com os resultados da literatura⁶⁹⁻⁷¹ constatou-se a limpeza e a qualidade dos monocristais antes de cada experimento. Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT-128N contendo o módulo de varredura analógico (Scan250).

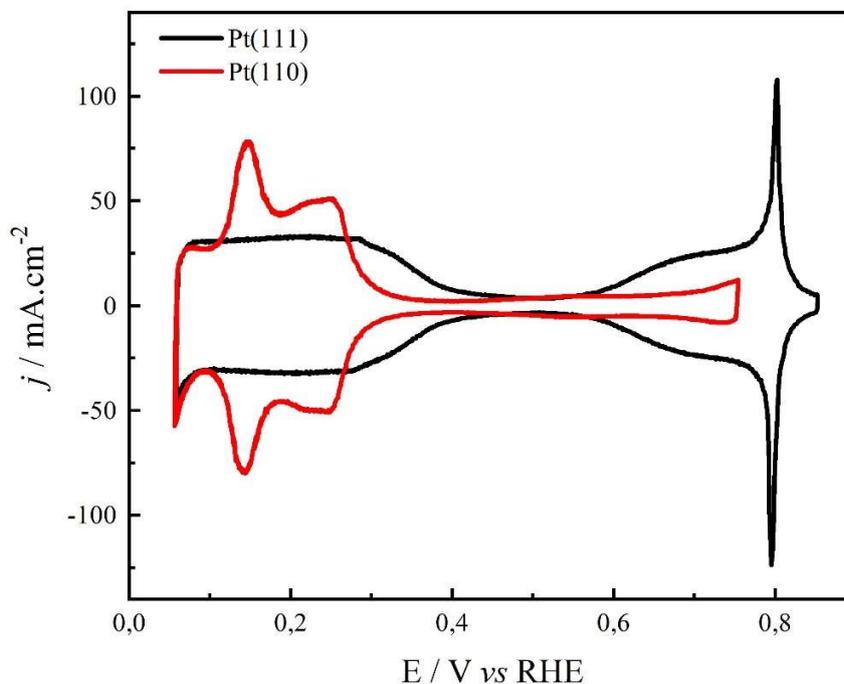
3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Planos basais de Pt

Os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos de trabalho somente na presença do eletrólito de suporte podem ser observados na Figura 3.5, os valores de correntes foram normalizados com as áreas: $0,0557 \text{ cm}^2$ para a Pt(110) e $0,0450 \text{ cm}^2$ para a Pt(111). O comportamento voltamétrico bem como as densidades de corrente obtidas estão de acordo com os resultados anteriormente relatados.^{70, 71} Observa-se na Pt(111) a ausência de picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, sendo o processo semelhante ao descrito pela isoterma de Frumkin até a quantidade de $2/3$ de uma monocamada,⁷² seguido de uma região de adsorção/dessorção de OH^- entre os potenciais de 0,60 e 0,80 V e culminando um par de picos muito agudos em 0,80 V com origem na mudança da capacitância superficial devido à reestruturação das espécies adsorvidas.⁷³ Tais características não são observadas na superfícies $\{110\}$, onde a adsorção/dessorção de hidrogênio e hidroxila ocorrem em potenciais muito próximos e os processos se tornam interpostos, seguidos da dupla camada elétrica.

Importante ressaltar que os picos simétricos observados nas varreduras no sentido crescente e decrescente de potencial indicam que os processos são reversíveis, sendo que a variação da velocidade de varredura revela a dependência linear da corrente com esse parâmetro, característico de processos de adsorção. Diferentes picos não necessariamente significam a adsorção de espécies diferentes, mas pode se tratar da mesma espécie em diferentes sítios de adsorção da superfície, resultado de diferentes energias de adsorção e diferentes interações laterais.²⁴

FIGURA 3.5: Voltamogramas cíclicos da Pt(111) e Pt(110) em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$



O controle do limite superior de potencial é necessário para manter a estrutura dos monocristais, por exemplo o potencial não deve ultrapassar 0,7 e 1,2 V para as superfícies {110} e {111}, respectivamente, evitando assim a formação de óxidos, que devido ao *place exchange* modificam a superfície de tal forma que é possível observar nos ciclos seguintes os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio referentes aos demais planos, originados pela inserção de defeitos.⁷⁴⁻⁷⁶

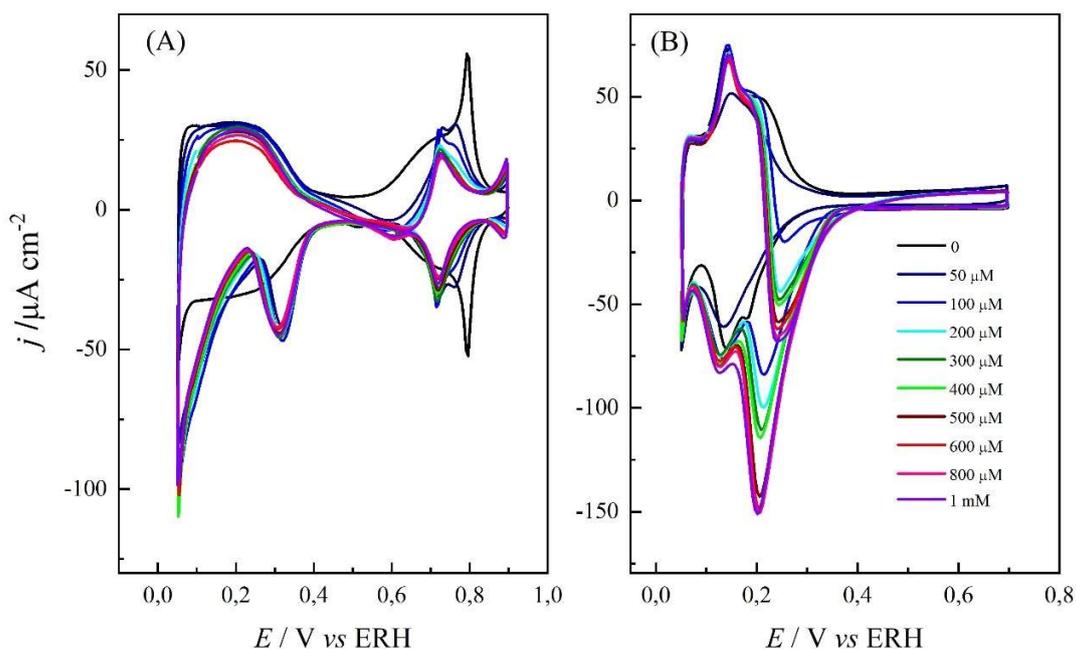
A RRNO_3 foi primeiramente estudada por meio de voltametria cíclica em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com adições consecutivas de nitrato no intervalo de concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 1 mmol L^{-1} , como mostrado na Figura 3.6 para a Pt(111) e Pt(110). Independentemente da superfície, é possível observar dois processos de redução a baixos potenciais (picos de redução centrados em 0,3 V e 0,05 V) durante a varredura no sentido decrescente de potencial. Para a Pt(111), a densidade de corrente nesta região não é dependente da concentração da espécie eletroativa, todavia, para a superfície {110}, a intensidade dos picos varia com a

concentração de nitrato. Uma vez que a densidade de corrente obtida (j_i) durante um processo eletroquímico reflete a troca de elétrons no sistema, isto é, a velocidade da reação, é possível calcular a ordem de reação aparente (n_{app}) para uma reação (a potencial fixo) variando a concentração da espécie eletroativa (C_i), de acordo com a equação a seguir:

$$\frac{d \log j_i}{d \log C_i} = n_{app} \quad (\text{eq. 3.1})$$

Desta forma, as ordens de reação a 0,15 V para a $RRNO_3$ em Pt(111) e Pt(110) são 0,0 e 0,13, respectivamente.

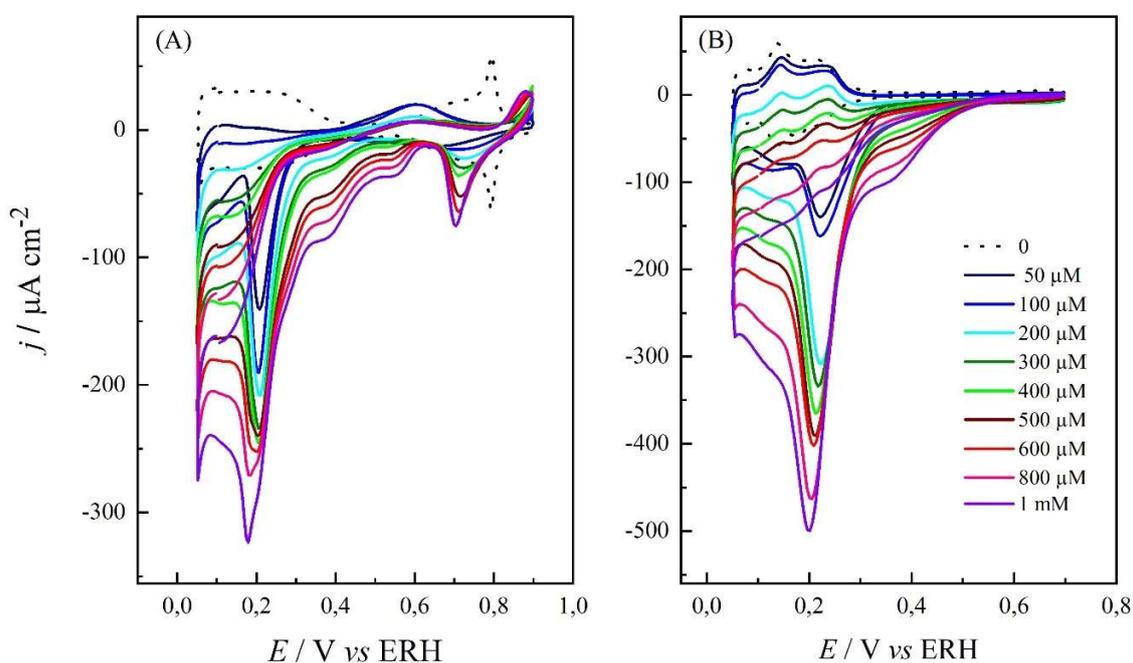
FIGURA 3.6: Voltamograma cíclico para a Pt(111) (A) e Pt(110) (B) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (preto) com adição de NaNO_3 . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Durante a varredura no sentido crescente de potencial é possível observar um terceiro pico de redução (na varredura positiva) quando a $RRNO_3$ ocorre em Pt(110). Tal processo é justificado devido à competição por sítios ativos entre nitrato e hidrogênio: a baixos potenciais, a adsorção de hidrogênio é predominante, inibindo a $RRNO_3$,⁷⁷ entretanto, com o aumento do potencial, ocorre o favorecimento da adsorção de nitrato ao passo que a adsorção de hidrogênio se torna menos

favorável⁷⁸. Além disso, também pode ocorrer uma contribuição da RRNO, devido à redução de NO, intermediário reativo da reação, que é estável em potenciais acima de 0,4 V. Ademais, para a região de alto potencial sobre a {111} observa-se uma inibição nos picos referentes a adsorção de espécies oxigenadas, que pode ser devido a competição entre OH_{ad} e intermediários da RRNO_3 .

FIGURA 3.7: Voltamograma cíclico para a Pt(111) (A) e Pt(110) (B) em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (preto) com adição de NaNO_2 a 50 mV s^{-1}



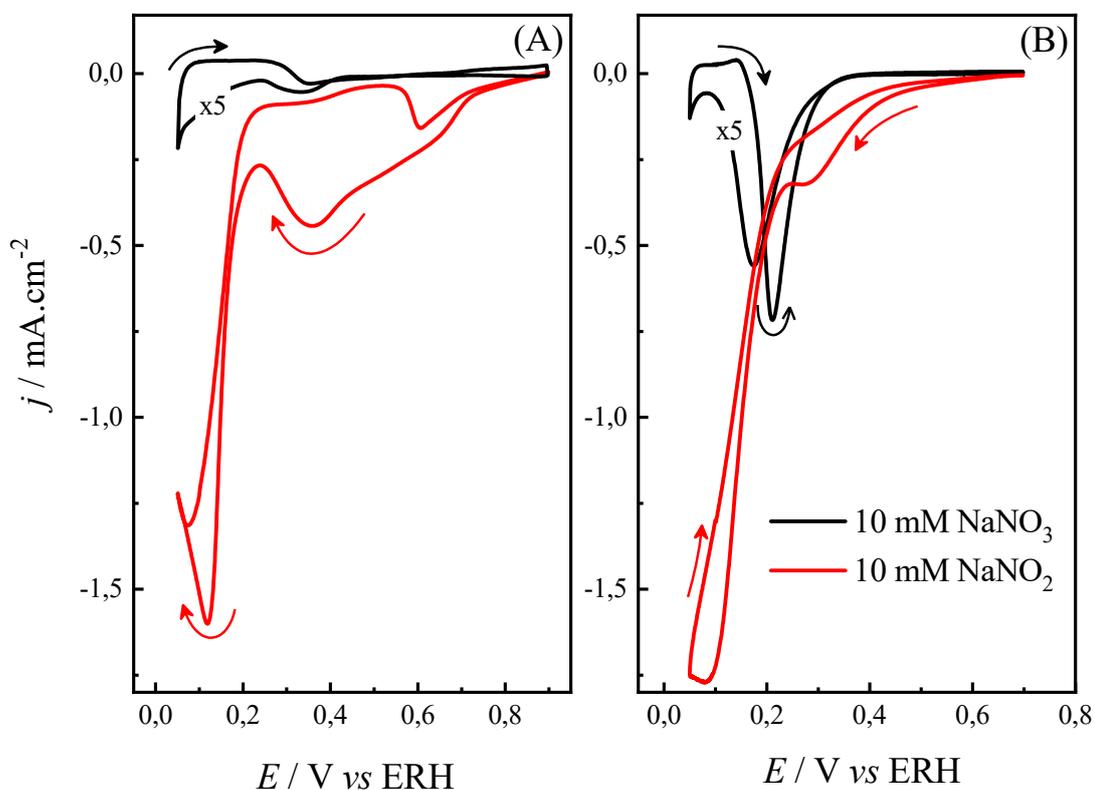
Uma vez que nitrito é o primeiro produto da RRNO_3 , também se investigou a reação de redução de nitrito (RRNO_2) com o mesmo procedimento de adições sucessivas utilizado para nitrato. Na Figura 3.7, observa-se que o voltamograma cíclico para Pt(111) é composto por diversos processos de redução na varredura no sentido decrescente de potencial, sendo que os primeiros processos de redução se iniciam em altos potenciais. Para a Pt(110), observa-se processos múltiplos de redução com um pico principal centrado em 0,2 V durante a varredura no sentido decrescente de potencial. As atividades para RRNO_2 dependem da

concentração de nitrito em ambas as superfícies, com ordens de reação aparente de 0,65 e 0,60 em 0,15 V, para Pt(111) e Pt(110), respectivamente.

Para comparar ambas reações de redução em Pt(111) e em Pt(110) na figura 3.8 são mostrados os voltamogramas cíclicos para os sistemas contendo 10 mmol L⁻¹ de NaNO₃ e NaNO₂, onde nota-se claramente que a atividade para a RRNO₂ é muito maior que a atividade observada para a RRNO₃ em ambas as superfícies, mas que a atividade para as reações é maior sobre Pt(110). Tais resultados estão de acordo com a literatura,¹¹ que sugere que o nitrato primeiramente se adsorve na superfície do eletrodo e que a sua conversão a nitrito seja a etapa determinante da reação (RDS). Após esta etapa, nitrito é reduzido a NO, que, dependendo potencial, pode envenenar a superfície do eletrodo ou ser reduzido a composto solúveis. Uma segunda rota de reação ainda considera que o nitrito adsorvido pode reagir com espécies da solução.

Os resultados descritos até o momento evidenciam um mecanismo complexo de redução de nitrato, passando pela formação do intermediário nitrito antes de formar NO. A compreensão da dinâmica de adsorção que existe na etapa determinante da reação para formação de NO é muito importante para entender a diferença de atividade que existe entre a RRNO₃ e a RRNO₂ bem como para entender a diferença entre a Pt(111) e a Pt(110). Para isso, propõe-se uma modificação estrutural controlada sobre a Pt(111), como segue na próxima seção.

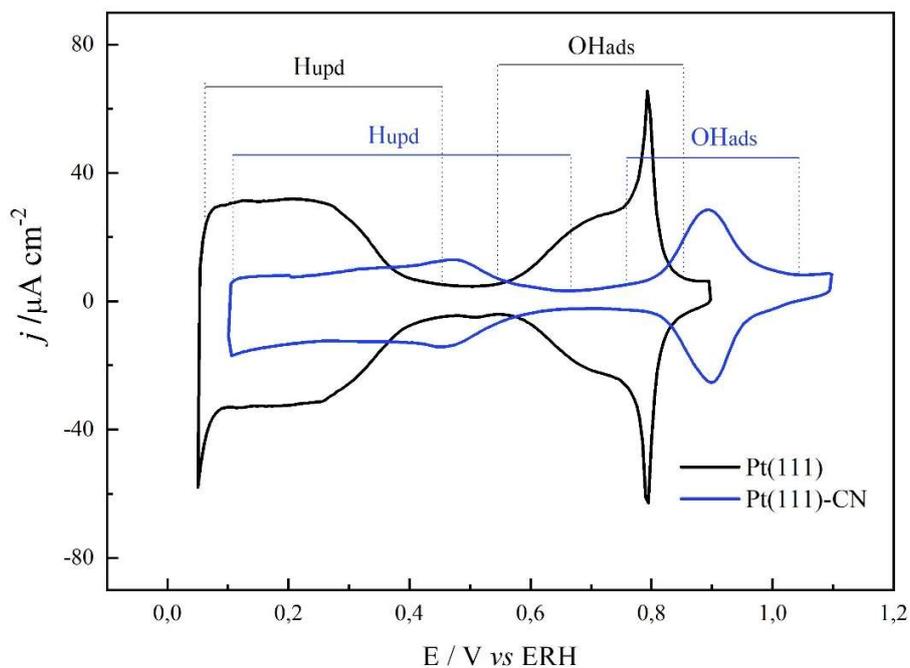
FIGURA 3.8: Voltamograma cíclico em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ com adição de NaNO_3 (linha preta) ou adição de NaNO_2 (vermelho); $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$



3.4.2 Eletrodo quimicamente modificado: Pt(111)-CN

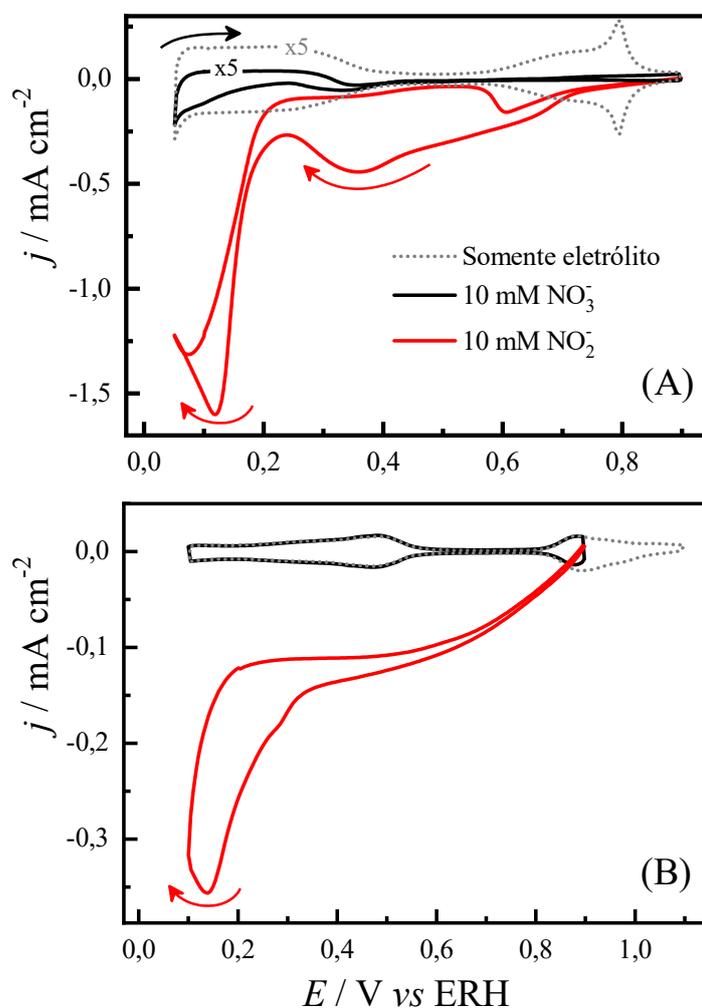
A Figura 3.9 apresenta a comparação entre os voltamogramas cíclicos da Pt(111) e da superfície modificada Pt(111)-CN, que concorda com o observado na literatura para ambos os sistemas.^{36, 60, 79, 80} Resumidamente, na ausência de CN^- é possível reconhecer a região entre 0,05 e 0,375 V como a adsorção/ dessorção de hidrogênio (H_{UPD}) na superfície {111} que recobre 66% da superfície e a região contida entre 0,60 e 0,90 V que consiste no processo de adsorção/ dessorção de OH (OH_{ads}). A superfície Pt(111)-CN apresenta os mesmo processos de adsorção/dessorção, H_{UPD} e OH_{ads} , porém com o intervalo de potencial positivamente deslocado.

FIGURA 3.9: Voltamograma cíclico da Pt(111) em preto e Pt(111)-CN em azul, em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ a 0,05 V s⁻¹



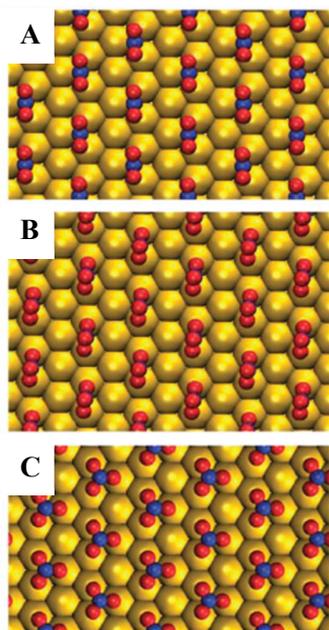
A Figura 3.10 compara sob as mesmas condições de adição de nitrato (em vermelho) e nitrito (em preto) para as duas superfícies estudadas: Pt(111) e Pt(111)-CN, na qual a RRNO₂ exibe uma inibição considerável, que não é proporcional a área eletroativa recoberta por íons cianeto, uma vez a densidade de corrente a 0,1 V passa de 1,5 para 0,39 mA cm⁻², que representa uma diminuição de 74 %, mas a cobertura da área eletroativa pelos íons CN⁻ é de 50%.

FIGURA 3.10: Voltamogramas cíclicos para (A) Pt(111) e (B) Pt(111)-CN em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de 10 mol L^{-1} de NaNO_3 (vermelho) ou NaNO_2 (preto) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$



Notavelmente sob as mesmas condições, a RRNO_3 é completamente inibida na Pt(111)-CN, uma vez que após a adição de nitrato o voltamograma cíclico não é alterado, o que pode ser um indicativo que a espécie nem mesmo se adsorve sobre a superfície modificada. Em teoria, o nitrato pode se adsorver em uma superfície por meio de um, dois ou três átomos de oxigênio, que resulta nos chamados modos monodentado, bidentado e tridentado, respectivamente,⁸¹ como mostra a Figura 3.11.

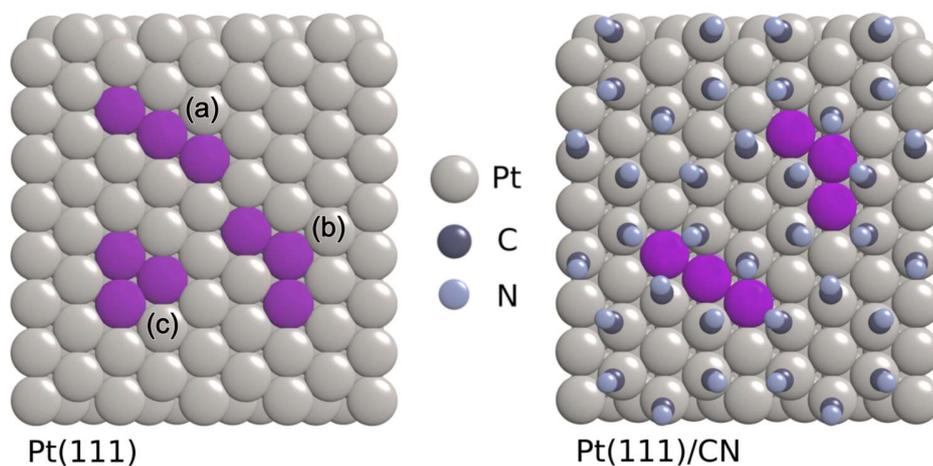
FIGURA 3.11: Modos de adsorção do nitrato na superfície metálica: (A) monodentado via um átomo de oxigênio. (B) bidentado, via dois átomos de oxigênio e (C) tridentado, via três átomos de oxigênio.



Fonte: Retirada da referência 81

Paralelamente aos modos de adsorção do nitrato, é importante considerar o tipo de sítio ativo disponível na superfície do catalisador. Quando se considera as configurações contendo três átomos de Pt na Pt(111), tem-se três tipos de sítios,⁸² descritos na Figura 3.12, como a) três átomos dispostos linearmente, b) três átomos dispostos de maneira angular e c) três átomos dispostos como um triângulo (contíguos), conhecido como sítio *three-fold-hollow*. A modificação com cianeto não elimina a presença dos sítios do tipo (a) e (b), porém, a Pt(111)-CN não disponibiliza espaço para a formação dos sítios do tipo (c), indicando que a adsorção de nitrato ocorra exclusivamente por meio de sítios do tipo (c).

FIGURA 3.12: Modelo de esfera rígida representando os sítios ativos disponíveis contendo três átomos contíguos de Pt para a Pt(111) e para a Pt(111)-CN. Mais detalhes no texto.



Fonte: Adaptada da referência 82

Adicionalmente a estes fatores, uma dúvida se faz presente: *após a modificação estrutural, ocorrem mudanças consideráveis nas energias de adsorção de nitrato e nitrito na superfície?* Sendo assim, com a finalidade de compreender qual o nível de interação que existe entre as espécies ciano adsorvidas e as espécies eletroativas, realizou-se um trabalho em conjunto com o grupo de Química Teórica e Computacional Aplicada a Ciências de Materiais do Instituto de Química na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

3.4.3 DFT: energias de adsorção

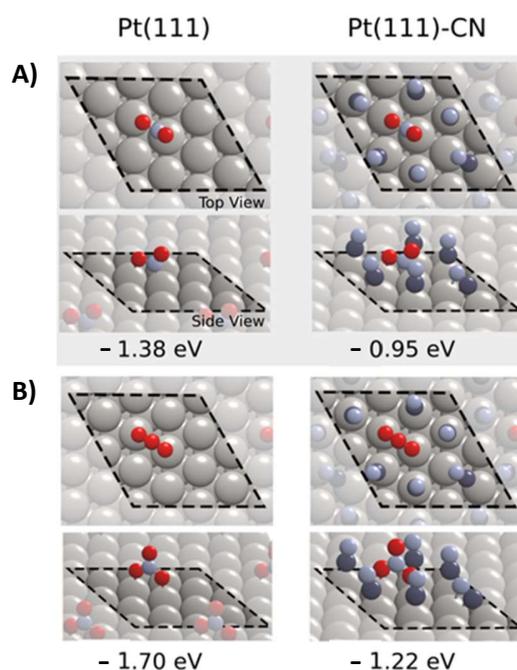
Liu *et al.*⁷⁸ utilizaram a teoria do funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory*, DFT) para mostrar que a adsorção de nitrato nas terraças {111} da Pt(211) possui variação de energia de -1,23 eV enquanto a adsorção de nitrito é de -1,93 eV, o que antecipadamente evidencia a diferença na energia de adsorção entre as duas espécies. No presente trabalho, utilizou-se DFT para estudar a adsorção de nitrato e nitrito em Pt(111) e Pt(111)-CN. Considerou-se os processos de adsorção por dois ou três átomos de oxigênio para o nitrato, e por um átomo de oxigênio e um de nitrogênio para o nitrito, que são as espécies com mais baixa energia.^{83,84} A figura 3.13 sumariza os resultados obtidos para a adsorção via dois átomos de Pt nas superfícies Pt(111) e Pt(111)-CN, com as energias de adsorção.

Considerando a Pt(111), a adsorção na configuração μ -N,O para o nitrito, onde o íon se liga via dois átomos de Pt através dos átomos N e O, resulta em uma energia de adsorção de -1,38 eV, enquanto a adsorção bidentada do nitrato via dois átomos de oxigênio tem energia de -1,70 eV, sendo esses resultados consistentes com a literatura.⁸⁴ Contudo, quando essas espécies são adsorvidas sobre a Pt(111)-CN, as energias de adsorção diminuem para -1,22 eV e -0,95 eV para nitrato e nitrito, respectivamente. Essa diferença nas energias de adsorção demonstra que a adsorção se torna menos favorável com a modificação estrutural, o que poderia causar uma diminuição na atividade das RRNO_x, mas não explica a total inibição da RRNO₃.

Para melhor compreensão fez-se também os cálculos para a adsorção de nitrato no modo tridentado, que se mostra favorável na Pt(111) com energia de -1,16 eV, mas que não pode ocorrer em Pt(111)-CN devido à falta de sítios disponíveis de Pt. Sendo assim, uma hipótese razoável é a de que após a adsorção bidentada do nitrato, observada por espectroscopia,⁸⁵ haja a demanda de um átomo de Pt extra (sítio *three fold hollow*) para que a RDS ocorra, isto é, para que o nitrato adsorvido seja reduzido a nitrito. Esse átomo de Pt extra pode ser necessário para permitir a

adsorção de nitrato via o modo tridentado ou mesmo para a adsorção de hidrogênio nas proximidades da espécie eletroativa para reagir com um dos átomos de oxigênio do nitrato adsorvido. A segunda hipótese é ainda suportada pelo fato de que em Pt, ou mesmo em Cu, a $RRNO_3$ é fortemente inibida em pH acima de 3, levando a acreditar que a espécie eletroativa é HNO_3 .^{86,87}

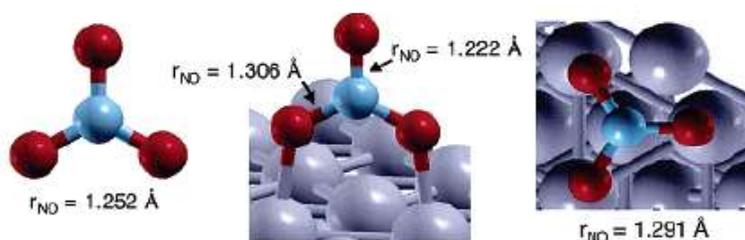
FIGURA 3.13: Configurações possíveis na adsorção de NO_x nas superfícies Pt(111) e Pt(111)-CN e as energias de adsorção. A) Adsorção na configuração μ -N,O para o nitrito e B) Adsorção O,O bidentada do nitrato. Para cada quadro tem-se a visão frontal e a visão lateral dos arranjos atômicos.



A Figura 3.14 mostra diferentes configurações para o íon nitrato,⁸⁴ sendo que antes da adsorção, a molécula livre possui uma geometria trigonal plana com ligações N-O com tamanho de 1,252 Å. Após a adsorção na forma bidentada em uma superfície é notável a diferença nos tamanhos das ligações N-O com 1,306 Å para os grupamentos ligados a superfície e 1,222 Å para o grupamento livre. Quando a adsorção na forma tridentada é considerada, as ligações têm o mesmo tamanho de 1,291 Å (ligeiramente maior que a molécula livre devido à ligação com a superfície metálica). Dada essas condições, a molécula adsorvida no modo

tridentado não é ativa no infravermelho uma vez que não tem momento de dipolo, o que impossibilita o uso da técnica espectroscópica para comprovar a existência desse intermediário antes da formação do nitrito.

FIGURA 3.14: Representação do íon nitrato e os tamanhos das ligações para diferentes situações: molécula livre, ligada a superfície do catalisador pelo modo bidentado e ligada pelo modo tridentado.



Fonte: Retirada da referência 84.

3.4.4 Alguns aspectos sobre o mecanismo da reação de redução de compostos nitrogenados

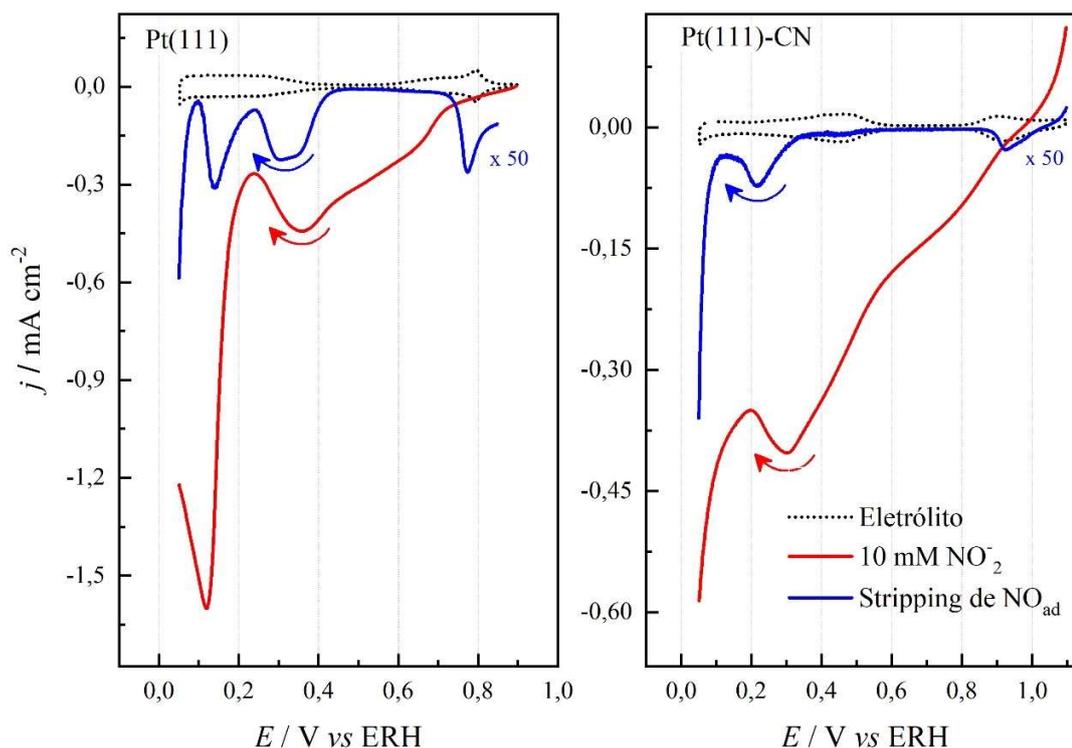
As altas correntes observadas durante a $RRNO_2$ quando comparada com a $RRNO_3$ podem ser explicadas devido à rápida conversão do nitrito em NO_{ads} . Adicionalmente, em meio ácido, nitrito tem diversos equilíbrios químicos⁶⁸ formando espécies como HNO_2 , NO , N_2O , NO_2 , N_2O_4 , NO_3^- e NO^+ , que podem ser eletroquimicamente reduzidas. Espera-se que a eletro-redução de moléculas neutras,⁸⁸ como, por exemplo, N_2O , exiba máxima atividade próximo do potencial de carga zero das superfícies de Pt,^{89,90} isto é, próximo de 0,30 V para Pt(111) nas condições empregadas neste trabalho.⁷⁹ Infelizmente, essa região de potencial também corresponde à redução de NO_{ad} , dificultando a inferência da espécie eletroativa em solução. A mesma discussão pode ser feita para a $RRNO_3$, uma vez que existe o equilíbrio NO_3^-/HNO_3 .⁸⁷ Independente da espécie ativa em solução, após a adsorção, as espécies que contêm três átomos de oxigênio devem ser convertidas em espécies contendo dois átomos de oxigênio e posteriormente em NO_{ad} . Após este processo, $RRNO_3$ e $RRNO_2$ compartilham os mesmos intermediários de reação.

Evidentemente, NO_{ad} é um intermediário para ambas as reações de redução,⁹¹ contudo, este é um intermediário que demanda altos sobrepotenciais para ser reduzido, como também é uma espécie que bloqueia sítios ativos de diferentes modos, incluindo sítios *three fold hollow*. No caso da redução de nitrito, mesmo com altas coberturas de NO, a reação pode continuar em sítios com menor número de átomos contíguos de Pt, como observado nos experimentos⁶¹ com Pt(111)-CN. Por outro lado, a presença de NO ou um intermediário produzido pela adsorção de nitrato, NO_x , pode ter o mesmo efeito que cianeto em reduzir o número de átomos contíguos de Pt disponíveis, impedindo a conversão de nitrato a nitrito, o que pode explicar a baixa atividade de nitrato sobre platina. Diversos estudos reportam reações onde os intermediários agem como veneno catalítico e impedem a adsorção da espécie eletroativa: tal como a presença de NO_{ad} durante a oxidação da amônia, que provavelmente causa a inibição da reação de acoplamento N-N;⁹² ou mesmo na formação de CO_{ad} durante a oxidação de moléculas orgânicas pequenas.⁹³⁻⁹⁷

A modificação estrutural feita por íons cianeto recobre a superfície em 50%³⁶ mas o efeito de inibição observado para a RRNO_2 é de 74% nas densidades de corrente a 0,15 V, evidenciando que este bloqueio superficial pode inibir algumas vias reacionais. A Figura 3.15 traz uma comparação que pode ser feita entre a reação de redução de nitrito e a reação de redução de uma sub-monocamada de NO, na ausência de NO na solução (*stripping* de NO)⁶¹ tanto para Pt(111) quanto para Pt(111)-CN. Em Pt(111) chega-se a um recobrimento de NO de cerca de 0,4-0,5 ML^{61,98} e a reação de redução ocorre via 4 processos bem definidos: um pico centrado em 0,28 V e uma contribuição a 0,34 V, que se referem à redução de NO adsorvidos no modo *on-top*;⁶¹ um pico centrado em 0,15 V que corresponde à redução de NO adsorvido nos sítios *three-fold-hollow*^{61,85} e, finalmente, um pico em 0,77 V que não é bem descrito na literatura. Os primeiros três processos estabelecem reciprocidade com os processos de redução observados durante a RRNO_2 em Pt(111) e,

provavelmente, os processos supracitados contribuem significativamente com as densidades de corrente observadas durante a $RRNO_2$.

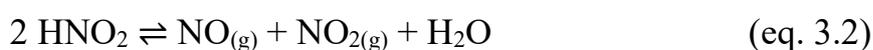
FIGURA 3.15: Voltamogramas cíclicos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $HClO_4$ (preto) com adição de 10 mmol L^{-1} de $NaNO_2$ (vermelho) a 10 mV s^{-1} e *stripping* de NO (azul) a 2 mV s^{-1} em a) $Pt(111)$ e b) $Pt(111)\text{-CN}$, respectivamente.



Entretanto, em $Pt(111)\text{-CN}$, somente os processos a $0,77 \text{ V}$ e $0,21 \text{ V}$ são observados durante o *stripping* de NO . A comparação entre a redução de NO e a $RRNO_2$ em $Pt(111)\text{-CN}$ evidencia que a atividade observada para $RRNO_2$ pode ter uma contribuição do intermediário NO , no processo em *ca* $0,30 \text{ V}$, mas há vários outros processos de redução em maiores potenciais que não se devem ao intermediário NO . Desta forma, o nitrito possui vários caminhos reacionais que permitem que este íon seja reduzido mesmo em superfícies contendo sítios de tamanho reduzido, o que explica sua maior atividade em relação ao nitrato.

3.4.5 Decomposição de nitrito em meio ácido

Koper *et al.*⁹⁹ relataram a ocorrência da decomposição de nitrito em solução ácida, sendo que este processo é potencializado pela agitação, que pode ocorrer, por exemplo, por meio do borbulhamento da solução com gás inerte para retirar o oxigênio molecular do sistema (purga do eletrólito). A decomposição do nitrito pode ser descrita resumidamente por meio das etapas:¹⁰⁰



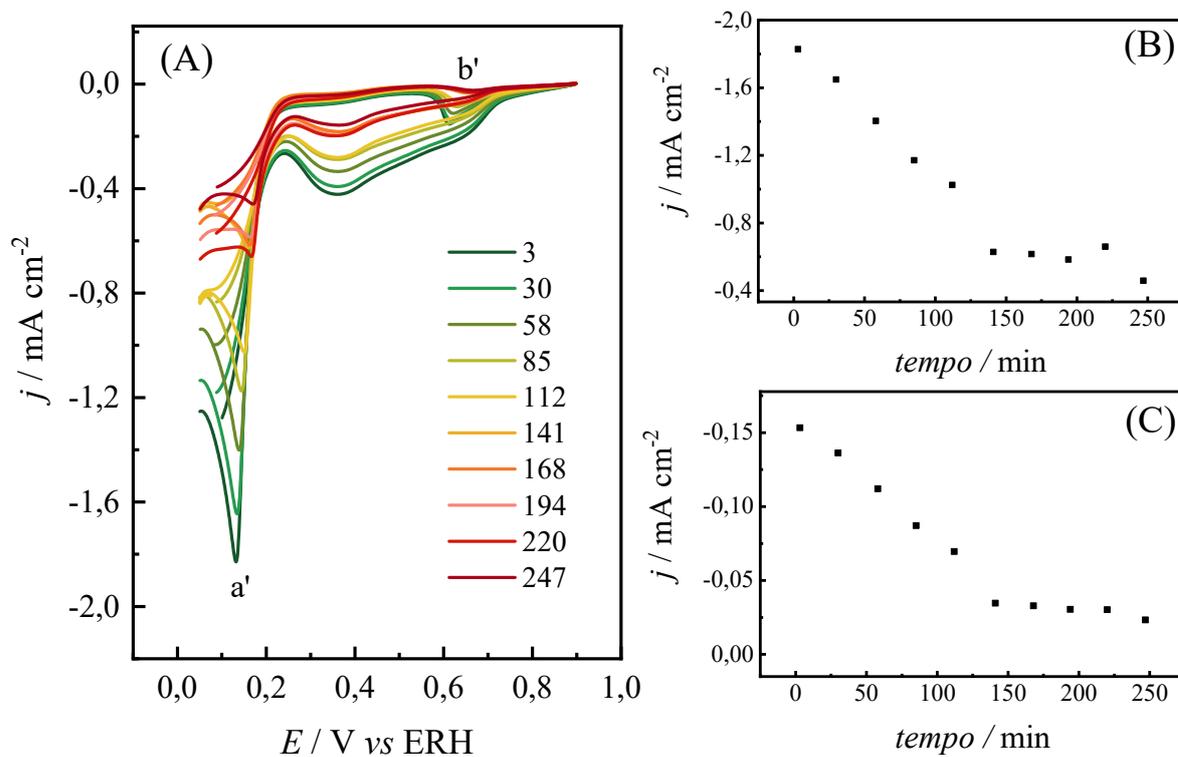
Sendo NO e N₂O₄ gases incolores e NO₂ um gás de coloração marrom. O primeiro equilíbrio do HNO₂ gera NO, que pode formar uma camada de NO adsorvido sobre a platina espontaneamente, mas também forma NO em solução. É provável que durante a agitação por meio da passagem de argônio pelo sistema haja remoção de NO e N₂O₄ que estão dissolvidos no eletrólito, deslocando o equilíbrio químico em solução para a decomposição do nitrito e diminuindo sua concentração ao longo do tempo.

Os estudos da RRNO₂ no presente trabalho utilizaram como precursor de NO₂⁻ o nitrito de sódio, entretanto ao se adicionar este composto em uma solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, NO₂⁻ é convertido em HNO₂ uma vez que o pH da solução é menor que o pKa do equilíbrio NO₂⁻/HNO₂, que é de 3,16¹⁰¹ ou 3,37.¹⁰² Desta forma, nas condições experimentais utilizadas, a fonte de nitrito (HNO₂) apresentará os equilíbrios descritos anteriormente com a formação dos gases NO, NO₂ e N₂O₄. Para estudar o efeito da decomposição da fonte de nitrito em solução, realizou-se voltametrias cíclicas no intervalo de 3 a 247 min após a adição de NaNO₂ no sistema. É possível observar na Figura 3.16(A) que ocorre um deslocamento de potencial para as correntes máximas obtidas para o primeiro pico, destacado com a' (na varredura

negativa): de 0,13 para 0,17 V e para o segundo pico, destacado com b' (na varredura positiva): 0,61 -0,66 V. Além disso, ocorre uma diminuição considerável nas densidades de corrente em toda região de potencial estudada. A Figura 3.16(B) e 3.16(C) apresentam a densidade de corrente dos picos a' e b' em função do tempo, no qual é possível notar duas regiões distintas do comportamento voltamétrico: entre 1 e 140 minutos após a adição de nitrito a corrente de pico observada nos voltamogramas cíclicos diminui linearmente com o tempo, porém, para tempos maiores, a variação da corrente se torna praticamente constante, o que pode indicar que a composição do sistema está próxima do equilíbrio.

Portanto, considerando que a diminuição nas correntes de redução ao longo do tempo se deve à diminuição na concentração da espécie eletroativa, uma vez que entre as voltametrias cíclicas a solução era submetida a agitação por borbulhamento com argônio e que o eletrodo de trabalho foi ativado em chama antes de cada voltametria cíclica (para assegurar que a inibição não era proveniente do envenenamento do eletrodo), após a confirmação da instabilidade do NO_2^- , optou-se por realizar os estudos da RRNO_2 , utilizando baixas concentrações de nitrito (10 ou 30 mmol L^{-1}) por meio de medidas rápidas e com soluções recém preparadas para garantir a mesma condição inicial de concentração das espécies em solução.

FIGURA 3.16: (A) Voltamogramas cíclicos (oitavo ciclo) da Pt(111) 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 10 mmol L⁻¹ NaNO₂ com agitação por Ar. Densidade de corrente versus tempo dos picos a' (B) e b' (C). Legenda: Tempo (em minutos) de início da medida após a adição de NaNO₂, a 0,010 Vs⁻¹



3.5 Conclusões parciais

Os experimentos com os monocristais de Pt mostram que a $RRNO_3$ tem baixa atividade na superfície $\{111\}$ quando comparado com a $\{110\}$, com ordem de reação aparente de 0,13 a 0,15 V na Pt(110). Além disso, a $RRNO_2$ é caracterizada por múltiplos processos de redução e tem ordem de reação aparente de 0,65 e 0,60 em Pt(111) e Pt(110), respectivamente. Utilizando a superfície $\{111\}$ modificada com cianeto, Pt(111)-CN, enquanto a $RRNO_2$ é parcialmente inibida, a $RRNO_3$ é completamente inibida, o que demonstra que a etapa determinante para esta reação é dependente de sítios do tipo *three fold hollow*, seja para a adsorção tridentada do nitrato ou para adsorção de hidrogênio nas proximidades da molécula.

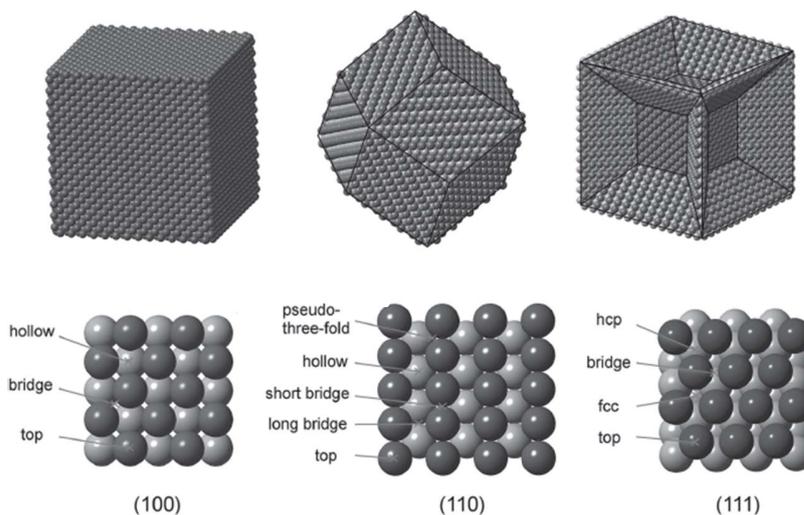
4 Nanopartículas de Pt com morfologia controlada

4.1 Introdução

O efeito do controle morfológico de nanopartículas metálicas vem sendo investigado nos últimos trinta anos.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Dignos de nota são os trabalhos desenvolvidos por El-Sayed *et al.*,^{106, 107} nos quais, modificando a razão entre o precursor de Pt e o poliacrilato durante a síntese é possível obter nanopartículas predominantemente cúbicas, icosaédricas ou cubo-octaédricas, como resultado do crescimento anisotrópico das NP causado pela adsorção preferencial do agente capante e/ou outros agentes direcionadores sobre determinada face.¹⁰⁸ O controle morfológico das NP permite maior compreensão do mecanismo de reação e distribuição dos produtos formados, dada a dificuldade de separar fatores como tamanho, energia superficial, arranjo atômico e transporte de massa em nanomateriais.

A importância de estudar nanopartículas com orientação definida se deve ao fato da relação intrínseca que existe entre esses materiais e os monocristais,¹⁰⁹ como pode ser visto na Figura 4.1, onde a forma da nanopartícula resulta na exposição de diferentes faces cristalográficas para a solução, permitindo que as informações obtidas em estudos fundamentais de eletrocatalise possam ser utilizadas para a otimização de materiais nanoparticulados, com real possibilidade de utilização na indústria.

FIGURA 4.1: Representação da correlação que existe entre as nanopartículas com morfologia controlada e as superfícies monocristalinas.



Fonte: Retirada da referência 109

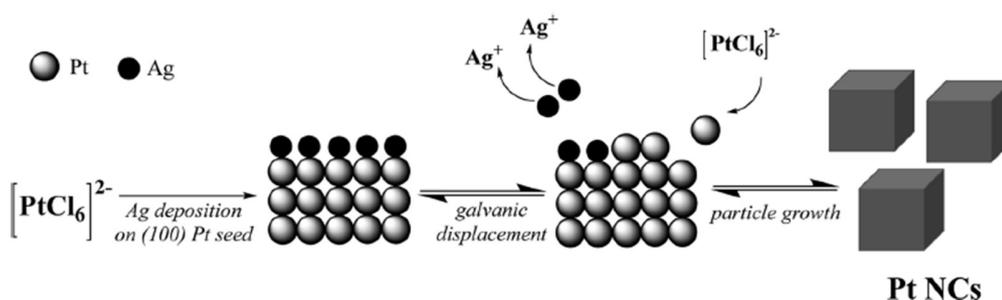
Atualmente existem diversas rotas de síntese para se obter nanopartículas com orientação definida. Os principais fatores que devem ser considerados para a escolha do método de síntese são: agente capante (direcionador de fase), temperatura, aditivos, velocidade de adição das espécies, tempo de reação e concentração dos reagentes. Para este trabalho utilizou-se uma rota de síntese¹¹⁰ que utiliza polivinilpirrolidona (PVP) como agente capante e direcionador da síntese (como será discutido a seguir) e etilenoglicol como solvente e agente redutor. A escolha dessa metodologia resulta do robusto controle morfológico observado nas micrografias eletrônicas de transmissão.

Importante salientar que o grau de dispersividade das nanopartículas de Pt, bem como a taxa de crescimento das nanopartículas ao longo da direção $\{111\}$ depende fortemente da concentração inicial de PVP utilizada na síntese. Sabe-se que PVP possui alta interação com as faces Pt(100), ligando-se por meio do grupo pirrolidona,¹¹¹ além de formar uma capa hidrofóbica (efeito estérico) em torno das sementes de Pt,¹¹² o que influencia o transporte de massa do íon precursor. Oezaslan *et al.*¹¹³ estudaram detalhadamente o papel de PVP e adição de AgNO_3 na síntese de

nanopartículas de Pt, e observaram que o PVP é determinante para a obtenção de nanopartículas cúbicas, uma vez que alterando sua concentração é possível observar o aumento na proporção das outras morfologias (tetraedros, esferas e nanopartículas completamente irregulares). Ademais, eles relatam que o crescimento das nanopartículas é mais rápido na ausência de íons prata, isto é, os íons de prata servem como agente direcionador de crescimento através do controle cinético.

Song *et al.*¹¹⁰ descreveram o mecanismo de crescimento das nanopartículas de platina na presença de PVP e íons de prata, como mostrado na Figura 4.2, que considera a formação das sementes de Pt através da teoria de LaMer's,¹¹⁴ seguido do recobrimento por prata predominantemente em sítios {100}, dada a sua adsorção preferencial sob esses domínios,¹¹⁵ provocando aumento do crescimento das nanopartículas nesta direção por meio da substituição de prata metálica por íons de platina (deslocamento galvânico, do inglês *galvanic displacement*), uma vez que o potencial padrão de redução para íons de platina é maior que o potencial padrão de redução dos íons prata.

FIGURA 4.2: Representação esquemática da formação de nanocubos de Pt e processo de crescimento com baixa concentração de íons prata.



Fonte: Retirado da referência 113

Acompanhando a reação por meio de micrografias eletrônicas de transmissão Safo *et al.*¹¹³ descrevem que nos primeiros minutos de reação a monodispersividade das nanopartículas é baixa (aproximadamente 10%) independente da concentração de íons prata presente. As nanopartículas formadas inicialmente possuem formato esférico, possuindo menor tamanho na presença de íons prata, indicando diminuição na velocidade de redução do precursor de platina, o que pode ser relacionado com a mudança entre os ligantes (PVP e cloreto) no complexo $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Posteriormente, com o aumento do tempo de reação, as nanopartículas que possuem formato octaédrico imperfeito que se transforma em cubos. Após oito minutos de reação, a monodispersividade é de 28% e 42% na presença e ausência de íons prata, respectivamente. E finalmente, aos dezesseis minutos de reação a monodispersividade atinge 65% e com tamanhos similares independente da concentração de íons prata. É interessante notar que as concentrações de íons prata utilizadas pelos autores não ultrapassa 2,2 % wt, portanto essa é uma condição favorável para a formação de nanocubos de platina.

Um exemplo de como a seletividade pode ser sensível à estrutura cristalina do catalisador é a redução direta de nitrito a gás nitrogênio em meio alcalino¹¹⁶ sobre Pt(100), onde NH_x adsorvido se combina com NO_{ads} para formar N_2 numa reação do tipo Langmuir- Hinshelwood.¹¹⁷ Esta reação é altamente dependente de domínios {100}, uma vez que a inserção de defeitos controlados, com uso de superfícies escalonadas¹¹⁷ [(100) x (110)] e [(100) x (111)], mostra diminuição considerável na seletividade reacional.

Em sistemas utilizando nanopartículas, é notável o efeito do controle morfológico sob a atividade na reação, como na reação de oxidação de amônia,¹¹⁸ em que as densidades de corrente obtidas são cinco vezes maiores quando as nanopartículas esféricas são substituídas por nanopartículas cúbicas e apenas duas vezes maiores quando se utiliza nanopartículas cúbicas com inserção de defeitos.

Tais resultados concordam com o comportamento observado para os monocristais de Pt(100) contendo degraus de outras orientações.¹¹⁹

Sistemas práticos como as células a combustível possuem limitações cinéticas devido à reação de redução do oxigênio. Essa reação foi extensivamente estudada em Pt, e, entre os diversos trabalhos experimentais e teóricos,¹²⁰⁻¹²² Nørskov mostrou que a reação é limitada pela força de interação entre os intermediários oxigenados e o catalisador, além da reação ser sensível à estrutura e à composição do eletrólito de suporte.¹²³⁻¹²⁵ Um dos melhores catalisadores para esta reação é a liga cristalina de Pt₃Ni(111), que mostrou aumento significativo na atividade catalítica em comparação aos convencionais catalisadores de Pt/C^{126, 127} e as maiores atividades (70 vezes maiores que os catalisadores Pt/C) foram observadas para nanopartículas orientadas de PtNi, como detalhado na referência 128, demonstrando que catalisadores bimetálicos com controle morfológico podem constituir uma alternativa interessante para a eletrocatalise.

4.2 Objetivos específicos

Este capítulo tem como objetivo a síntese e caracterização de nanopartículas com morfologia controlada para que a atividade catalítica seja modulada com base nas propriedades de disposição atômica apresentadas pelos monocristais de platina. É também objetivo a modificação das nanopartículas por meio da deposição de Cu a fim de catalisar a $RRNO_3$ e a $RRNO_2$.

4.3 Materiais e métodos

4.3.1 Síntese das nanopartículas com morfologia controlada

Nanopartículas estruturadas de platina - Cubos: 3,0 mL de etilenoglicol foram colocados sob refluxo e agitação por cinco minutos em um banho de óleo de silicone com temperatura de 190° C. Adicionou-se 16,7 μL de uma solução $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ AgNO_3 ($\text{Ag/Pt} = 1,1 \text{ mol } \%$). Posteriormente, adicionou-se 140,7 μL a cada 30 s por 16 minutos, da mistura de 3 mL de uma solução $0,375 \text{ mol L}^{-1}$ de polivinilpirrolidona ($\text{MW} = 55.000$) e 1,5 mL de uma solução $0,0625 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2PtCl_6 . A solução resultante foi refluxada por mais 5 minutos. Todos os reagentes foram solubilizados em etilenoglicol.

Nanopartículas estruturadas de platina - Cubo-octaedros: 3,0 mL de etilenoglicol foram colocados sob refluxo e agitação por cinco minutos em um banho de óleo de silicone com temperatura de 190° C. Adicionou-se 166 μL de uma solução $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ AgNO_3 ($\text{Ag/Pt} = 11 \text{ mol } \%$) e, posteriormente, adicionou-se 140,7 μL a cada 30 s por 16 minutos, da mistura de 3 mL de uma solução $0,375 \text{ mol L}^{-1}$ de polivinilpirrolidona ($\text{MW} = 55.000$) e 1,5 mL de uma solução $0,0625 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2PtCl_6 . A solução resultante foi refluxada por mais 5 minutos. Todos os reagentes foram solubilizados em etilenoglicol.

Nanopartículas estruturadas de platina – Octaedros: 2,5 mL de etilenoglicol foram colocados sob refluxo e agitação por cinco minutos em um banho de óleo de silicone com temperatura de 190° C. Adicionou-se 0,5 mL de uma solução 6.10^{-2} mol L⁻¹ AgNO₃ (Ag/Pt = 32 mol %), e, posteriormente adicionou-se 140,7 µL a cada 30 s por 16 minutos, da mistura de 3 mL de uma solução 0,375 mol L⁻¹ de polivinilpirrolidona (MW= 55.000) e 1,5 mL de uma solução 0,0625 mol L⁻¹ de H₂PtCl₆. A solução resultante foi refluxada por mais 5 minutos. Todos os reagentes foram solubilizados em etilenoglicol.

4.3.2 Procedimentos de remoção do agente capante

4.3.2.1 Limpeza com solventes

Utilizou-se 0,1 mL de amostra das nanopartículas de platina obtidas, adicionou-se 1 mL de acetona e centrifugou-se a 14500 rpm por 10 minutos. A seguir separou-se o precipitado e adicionou-se 1 mL da mistura de etanol/ hexano (3:1 v/v) e centrifugou-se a 14500 rpm por 1 hora. Repetiu-se a última etapa doze vezes e finalmente dispersou-se o precipitado em 1 mL de etanol.

4.3.2.2 Uso de solventes orgânicos e água quente

Utilizou-se 0,1650 mL de amostra das nanopartículas de platina obtidas, adicionou-se 1 mL de acetona e centrifugou-se a 14500 rpm por 10 minutos. A seguir separou-se o precipitado e adicionou-se 1 mL de etanol e centrifugou-se a 14500 rpm (velocidade máxima) por 10 minutos. Posteriormente adicionou-se a mistura etanol/ hexano (3:1) centrifugou-se por 1,5 h sob velocidade máxima e suspendeu-se as NP em água quente (70°C) duas vezes e centrifugou-se novamente.

4.3.2.3 Uso de peróxido de hidrogênio em meio ácido

Utilizou-se 0,5 mL de amostra das nanopartículas de platina obtidas, adicionou-se 4 mL de água deionizada, 0,25 mL de H₂SO₄ concentrado, 0,1 mL de H₂O₂ (30 wt%) e deixou-se sob agitação por 16 horas a temperatura ambiente. Centrifugou-se a 14500 rpm por 1 h e suspendeu-se em água duas vezes antes de realizar o teste eletroquímico.

4.3.2.4 Uso de voltametria cíclica em meio alcalino

Utilizou-se um procedimento de uso de voltametrias cíclicas em meio alcalino reportado na literatura¹²⁹ para a limpeza de nanopartículas cúbicas. Brevemente: utilizou-se as nanopartículas previamente limpas com uso de solvente e submeteu-se as NP a 1200 ciclos a 0,5 V s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ NaOH.

4.3.2.5 Uso de borohidreto de sódio

Procedimento 1: Utilizando 10 mL de isopropanol, 5 mL de água deionizada, 20 mg de NaBH₄ e 0,5 mL de amostra das nanopartículas sintetizadas em um balão de fundo redondo sob agitação, a temperatura ambiente por 16 horas. Separou-se as nanopartículas por centrifugação (1 hora a 14500 rpm) e lavou-se com água três vezes e centrifugação de 30 minutos a 14500 rpm.

Procedimento 2: Utilizando 10 mL de isopropanol, 5 mL de água deionizada, 60 mg de NaBH₄ e 0,5 mL de amostra das nanopartículas sintetizadas em um balão de fundo redondo sob agitação, a temperatura ambiente por 16 e 32 horas. Separou-se as nanopartículas por centrifugação (5 minutos a 14500 rpm) e lavou-se com água três vezes e centrifugação de 5 minutos a 14500 rpm. Repetiu-se esse procedimento duas vezes.

Procedimento 3: Utilizou-se a amostra das nanopartículas de platina limpas utilizando o procedimento 2 (descrito anteriormente), adicionou-se 4 mL de água deionizada, 0,25 mL de H₂SO₄ concentrado, 0,1 mL de H₂O₂ (30 wt%) e deixou-se sob agitação por 1 hora a temperatura ambiente. Centrifugou-se a 14,5 10³ rpm por 5 minutos e suspendeu-se em água três vezes antes de realizar o teste eletroquímico com uso da tinta.

Procedimento 4: Utilizando 10 mL de água deionizada, 60 mg de NaBH₄ e 0,5 mL de amostra das nanopartículas sintetizadas em um balão de fundo redondo sob agitação, a 85°C por 16 e 32 horas. Separou-se as nanopartículas por centrifugação (5 minutos a 14500 rpm) e lavou-se com água cinco vezes e centrifugação de 5 minutos a 14500 rpm. Repetiu-se esse procedimento duas vezes.

4.3.3 Quantificação de Pt após limpeza com solvente por espectrometria de absorção atômica

Para a realização do teste catalítico optou-se por manter a quantidade de platina constante. Portanto, após a lavagem das nanopartículas com solvente, fez-se a digestão das amostras.

O conteúdo de 150 µL da suspensão de NP foi adicionado em 1,5 mL de água deionizada e dividida em três tubos de centrifugação. Em cada tubo foram adicionados 4 mL de água deionizada e, posteriormente foi colocado sob banho de ultrassom por 10 minutos. Após isso, foi adicionado 500 µL de água régia (10 % v/v) e a solução resultante foi colocada em banho de ultrassom por 1 hora. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, utilizando as linhas espectrais da Pt: 265,945 nm 292,979 nm 299,796 nm. As amostras foram quantificadas com base em uma curva de calibração com referências de Pt de 1 a 10 ppm.

4.3.4 Catálise: Reação de Hidrogenação do 4-nitrofenol

Para a realização da catálise no escuro utilizou-se 10 μL de soluções estoque contendo 20 ppm de Pt, 1 mL de uma solução recém preparada de NaBH_4 ($0,122 \text{ mol L}^{-1}$) e 1,5 mL de 4-nitrofenol ($0,14 \text{ mmolL}^{-1}$), com medidas de espectroscopia na região do UV-Vís de 600 a 280 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600.

4.3.5 Experimentos eletroquímicos

Foi utilizada um sistema eletroquímico similar ao descrito na seção 3.3, porém com eletrodo de trabalho preparado a partir de uma suspensão de nanopartículas por meio do método de *drop casting*¹³⁰ sobre o eletrodo de disco de carbono vítreo (GCE, do inglês *glassy carbon electrode*) de 3 mm de diâmetro, portanto com a área de $0,070 \text{ cm}^2$.

A suspensão contendo as nanopartículas foi preparada seguindo a mesma proporção utilizada na literatura.¹³¹ Para isso, preparou-se uma solução estoque de nafion: 15 mL de isopropanol + 5 mL de água deionizada + 152 μL nafion 10% foram homogeneizados sob 30 minutos de banho ultrassônico em gelo. Posteriormente, adicionou-se 50 μL de suspensão das NP em água a 100 μL de solução estoque de nafion sob banho ultrassônico por 15 minutos.

Além disso, eletrodo de carbono vítreo foi submetido a limpeza com etanol e acetona para remoção das nanopartículas metálicas e posteriormente polido com uso de pano de polimento e suspensão de alumina. Ademais, as medidas eletroquímicas foram restringidas ao potencial máximo de 0,8 V (vs ERH) para evitar a inserção de defeitos superficiais, como discutido anteriormente para os monocristais de Pt, mas também para evitar aglomeração e modificação estrutural.¹³²

4.3.5.1 Adsorção específica de Ge (IV)

Após depositar as nanopartículas cúbicas no eletrodo de carbono vítreo, realizou-se uma voltametria cíclica somente em eletrólito de suporte. Posteriormente, fez-se a adsorção de íons germânio sobre Pt através da deposição espontânea a partir de uma solução 10^{-2} mol L⁻¹ GeO₂ e 1 mol L⁻¹ de NaOH por quatro minutos. A seguir, lavou-se o eletrodo com água deionizada e o inseriu na cela eletroquímica polarizada a 0,1 V.

4.3.5.2 Adsorção de Bi(III):

Após depositar as nanopartículas cúbicas sobre o eletrodo de carbono vítreo, realizou-se uma voltametria cíclica somente em eletrólito de suporte. Posteriormente, fez-se a adsorção de íons bismuto sobre Pt através da deposição espontânea a partir de uma solução 10^{-3} mol L⁻¹ Bi₂O₃ e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ por quatro minutos. A seguir, lavou-se o eletrodo com água deionizada e o inseriu na cela eletroquímica polarizada a 0,1 V.

4.3.5.3 *Stripping* de CO

Com a camada de NP já depositada sobre o eletrodo de carbono vítreo realizou-se uma cronoamperometria a 0,05 V de 30 minutos. Nos primeiros dez minutos CO gasoso foi borbulhado na solução, e, esperou-se que uma monocamada completa de CO se adsorvesse na superfície do eletrodo. Para isso, o processo foi monitorado por meio da corrente que flui no sistema e o fluxo de gás foi interrompido quando a corrente se torna zero. O CO_(g) em excesso na solução foi retirado com um fluxo de Ar nos últimos 20 minutos da cronoamperometria. A seguir realizou-se uma voltametria cíclica a 50 mVs⁻¹ em um potencial no qual CO não pode ser oxidado (0,06 a 0,35 V), para a verificação da completa cobertura por CO. Em seguida realizou-se a retirada do CO da superfície (*stripping* de CO) por meio de uma varredura linear a 20 mV s⁻¹, de 0,06 a 1,0 V. Após o *stripping*, fez-se uma

voltametria cíclica a 50 mVs^{-1} de 0,05 a 0,8 V na qual verificou-se o nível de limpeza da superfície por meio dos processos de interação da Pt com a água (região de adsorção/dessorção de hidrogênio e formação de (hidro)óxidos).

4.3.5.4 Eletrodeposição de cobre

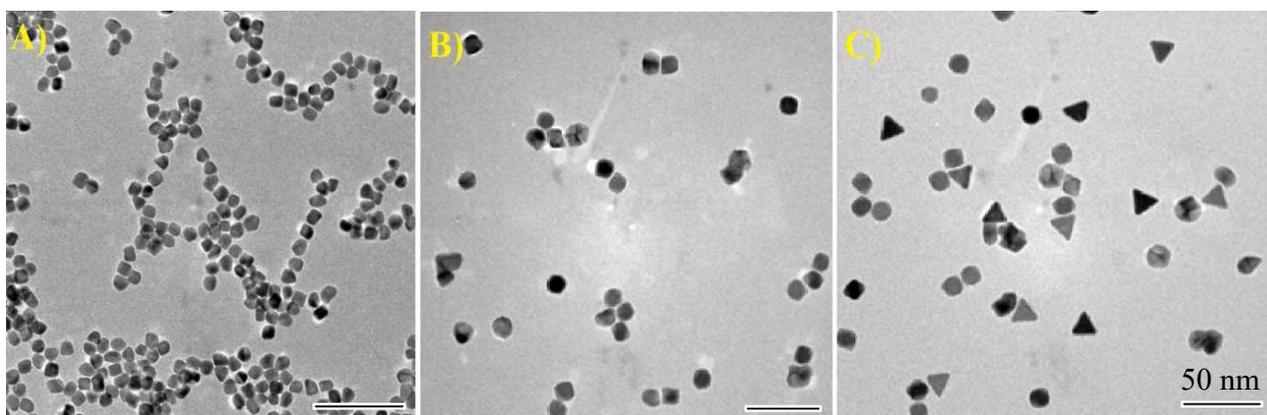
Para a deposição de cobre, utilizou-se uma célula de três eletrodos para a eletro-deposição de cobre, sendo o contra-eletródo um eletrodo de grafite, o eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo com o filme de nanopartículas e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado ($\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$). Utilizou-se uma solução 5 mmol L^{-1} de CuSO_4 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 e realizou-se duas cronoamperometrias: Sendo a primeira um pré-tratamento de 120 segundos a 0,8 V para evitar a deposição descontrolada de cobre antes da polarização. Seguido da polarização a -0,03 V por 100 ou 50 segundos.

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Síntese e caracterização

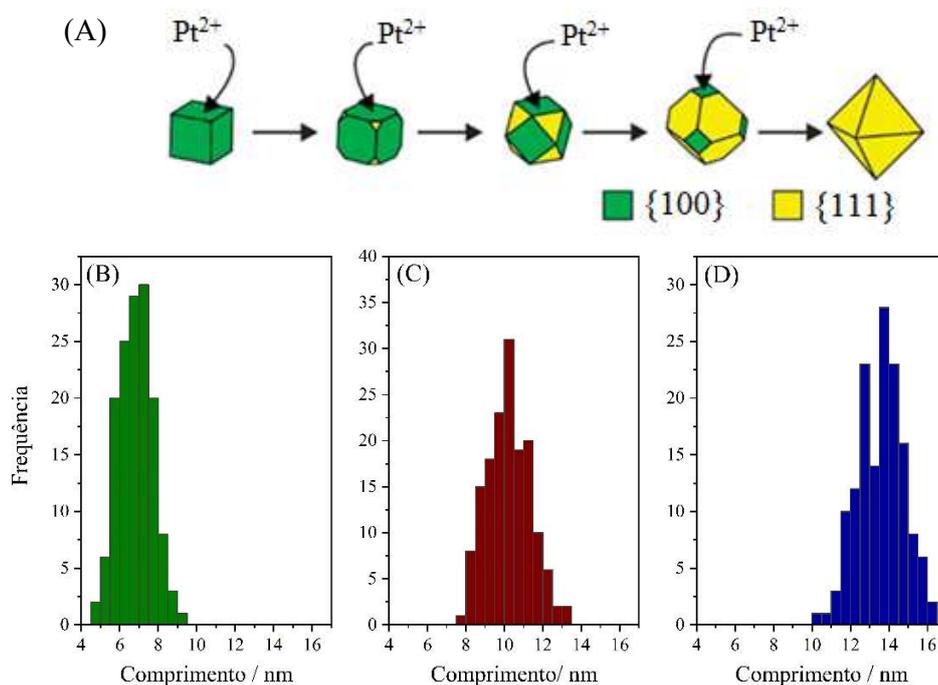
Durante a síntese, é possível observar que a coloração amarelo-alaranjada da solução de PVP e precursor de platina muda rapidamente para marrom escuro assim que adicionada na solução de etileno glicol e nitrato de prata, indicando a formação de nanopartículas de platina. Na Figura 4.3 é possível observar as micrografias eletrônicas de transmissão obtidas para as três sínteses realizadas no presente trabalho, com uma ótima monodispersidade e controle nos tamanhos. É notável que a adição de diferentes concentrações de prata afeta a morfologia das nanopartículas formadas. Para sínteses de nano-cubos e nano-octaedros é possível observar uma fração, de aproximadamente 10% de formação de tetraedros, que tem estrutura compostas de faces com domínios $\{111\}$.

FIGURA 4.3: Micrografias eletrônicas de transmissão para as nanopartículas de Pt A) cúbica, B) cubo-octaédrica e C) octaédrica



A concentração de prata altera a cinética de crescimento das NP através da diminuição da velocidade de redução do precursor de platina. A Figura 4.4 mostra a representação desse mecanismo de crescimento, que é iniciado por NP cúbicas menores, que após sucessiva redução de platina, forma NP maiores com formas cubo-octaédrica e octaédrica, o que justifica o tamanho médio das NP, como pode ser observado nos histogramas obtidos das nanopartículas, onde a média dos tamanhos é: $6,8 \pm 0,9$ nm (verde), $10,2 \pm 1,1$ nm (bordô) e $13,6 \pm 1,2$ nm (azul) para cubo, cubo-octaedro e octaedro, respectivamente.

FIGURA 4.4: (A) Representação esquemática do mecanismo de formação das nanopartículas de Pt com diferentes morfologias. Histogramas das nanopartículas de Pt (B) cúbica, (C) cubo-octaédrica e (D) octaédrica. N = 150 partículas



Fonte: Mecanismo adaptado da referência 133

Considerando a forte interação entre as nanopartículas metálicas e o agente capante e como essa interação pode bloquear os sítios ativos para a eletrocatalise,¹³⁴ foram utilizados alguns métodos para a limpeza das nanopartículas, isto é, a completa remoção de PVP, que será descrito na seção 4.4.3. Importante ressaltar que o trabalho¹¹⁰ que propõe a síntese utilizada demonstra que é possível retirar cloreto de prata e prata metálica da suspensão utilizando apenas a limpeza com solvente, uma vez que essas espécies não são detectadas por EDX e XRD.

Contudo, durante a etapa da limpeza das nanopartículas com solvente, foi possível observar que para a amostra de Pt-cúbica a perda de amostra (quantidade) é consideravelmente maior quando comparado com as outras nanopartículas sintetizadas, o que pode ser justificado devido à diferença no tamanho das nanopartículas, uma vez que quanto menor a nanopartícula, mais difícil se torna a separação via centrifugação.

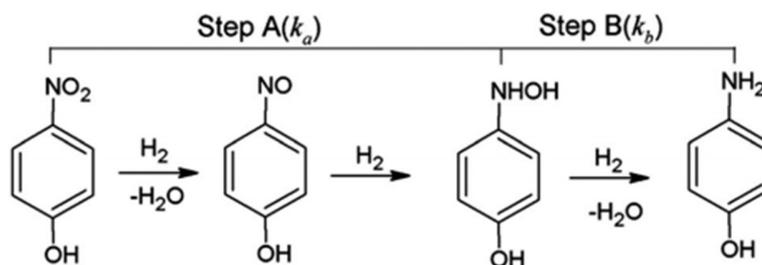
Considerando a alta atividade da platina para reações em fase aquosa e afim de compreender apenas o efeito da morfologia na catálise, optou-se por manter a quantidade de platina constante na investigação do efeito da morfologia das nanopartículas para a reação de redução do 4-nitrofenol. Portanto, realizou-se medidas de espectrometria de absorção atômica para a Pt e a média das concentrações obtidas foram: 224 ± 16 ppm, 312 ± 15 ppm e 684 ± 13 ppm para as nanopartículas cúbicas, cubo-octaedro e octaedro, respectivamente. Isto é, durante a limpeza com solvente, ocorre uma perda significativamente maior das nanopartículas cúbicas quando comparada com as outras formas, o que pode ser relacionado ao tamanho das nanopartículas e/ou a diferente interação que existe entre a polivinilpirrolidona e os átomos de platina para cada morfologia. Após a determinação, utilizou-se soluções estoques contendo 20 ppm de platina.

4.4.2 Teste catalítico inicial: Reação de redução do 4- nitrofenol a 4- aminofenol

A atividade catalítica das diferentes nanopartículas de Pt foi inicialmente investigada por meio da reação de redução de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF) a partir de NaBH_4 , sendo esta hidrogenação uma reação modelo para estudos com nanopartículas metálicas com possibilidade de uso em sistemas de descontaminação de águas, uma vez que 4-NF é um poluente comum em águas residuais de processos industriais,¹³⁵ considerado como biotoxina,¹³⁶ porém com alta estabilidade química, o que impossibilita sua biodegradação. Por outro lado, 4-aminofenol, produto da reação do 4-NF, pode ser utilizado como precursor para produção de antitérmicos como o paracetamol.¹³⁷

Observa-se que após a adição de borohidreto de sódio, a solução de 4-NF ($\text{pK}_a = 7,16$) muda a coloração de amarelo claro (317 nm) para amarelo intenso (400 nm) devido à formação do íon 4-nitrofenolato, em decorrência do aumento considerável no valor de pH após a adição de NaBH_4 ($\text{pH} = 11$). A Figura 4.5 traz a representação simplificada das etapas de reação na redução do 4-nitrofenol por nanopartículas metálicas: na etapa A, 4-nitrofenol é reduzido a 4-nitrosofenol, que é posteriormente convertido a 4-hidroxilaminafenol rapidamente, sendo esta molécula o único intermediário estável. Na etapa B, esta molécula é convertida no produto de interesse, 4-aminofenol. Ademais, a etapa B é a etapa determinante da reação e todas essas etapas ocorrem na superfície do catalisador, portanto, existem equilíbrios de adsorção/ dessorção para todos os compostos.¹³⁸

FIGURA 4.5: Representação simplificada das etapas elementares da reação da redução do 4-nitrofenol por nanopartículas metálicas. Mais detalhes no texto.



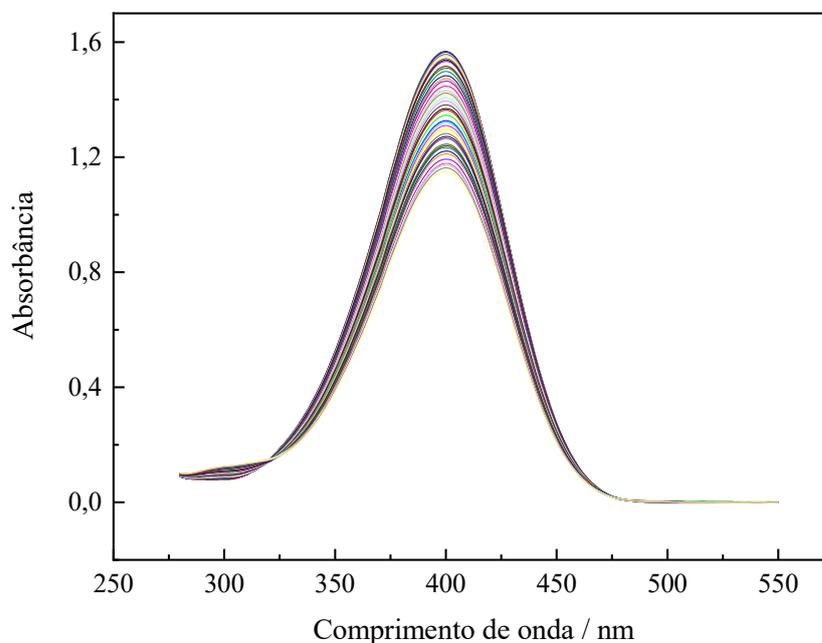
Fonte: Retirado da referência 138

O mecanismo de hidrogenação do 4-NF por BH_4^- é detalhado na referência 139, mas de maneira resumida, sabe-se que a molécula de NaBH_4 libera hidrogênio gasoso em temperatura ambiente e esse processo pode ser catalisado por metais. Os estudos sugerem que a decomposição catalítica do NaBH_4 produz Pt-H como intermediário reativo, como representado na equação 4.1



Acredita-se que essa espécie reduza o 4-NF a 4-AF por meio de seis elétrons. A Figura 4.6 mostra os espectros de absorção para o meio reacional contendo borohidreto de sódio e 4-nitrofenol sem adição de catalisador.

FIGURA 4.6: Espectros de absorção na região da luz visível ao longe de 45 minutos da reação de redução do 4-nitrofenol sem adição de catalisador.



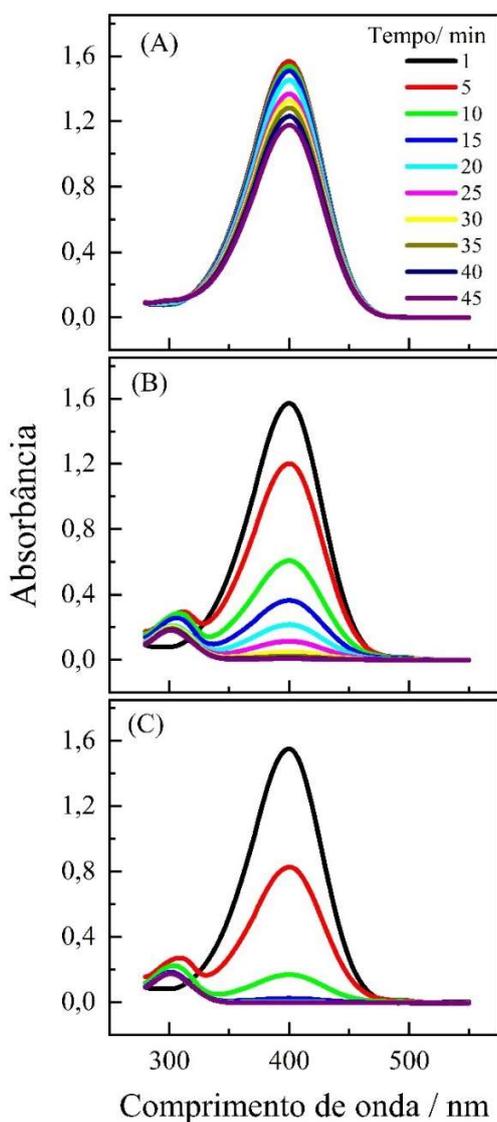
Nanopartículas metálicas como prata, cobre, ouro e platina ajudam na transferência de elétrons dos doadores de elétrons (neste caso, o íon BH_4^-) para os aceptores (4-NF).¹³⁶ É possível acompanhar a reação por meio de medidas de espectroscopia na região do UV-Visível (UV-*vis*), uma vez que a espécie de 4-nitrofenolato será consumida ao longo do tempo e, conseqüentemente, ocorrerá uma diminuição do pico de absorção em 400 nm, como mostra a Figura 4.7 para os três diferentes catalisadores utilizados. Interessante notar que após quarenta e cinco minutos de reação, no sistema catalisado por nanopartículas com forma cúbica, a reação é tão lenta que a variação do pico em 300 nm (referente à formação de produtos) é imperceptível. Ao contrário das outras nanopartículas utilizadas, que completam o consumo do 4-NF no intervalo de 45 min.

Para avaliação da velocidade catalítica, observa-se que os dados obtidos se adequam a uma cinética de pseudo-primeira ordem que pode ser descrita como:

$$\frac{dc_t}{dt} = -k_{app}c_t = \ln \left[\frac{c_t}{c_0} \right] \text{ ou } \ln \left(\frac{A_t}{A_0} \right) = -k_{app}t \quad (\text{eq. 4.2})$$

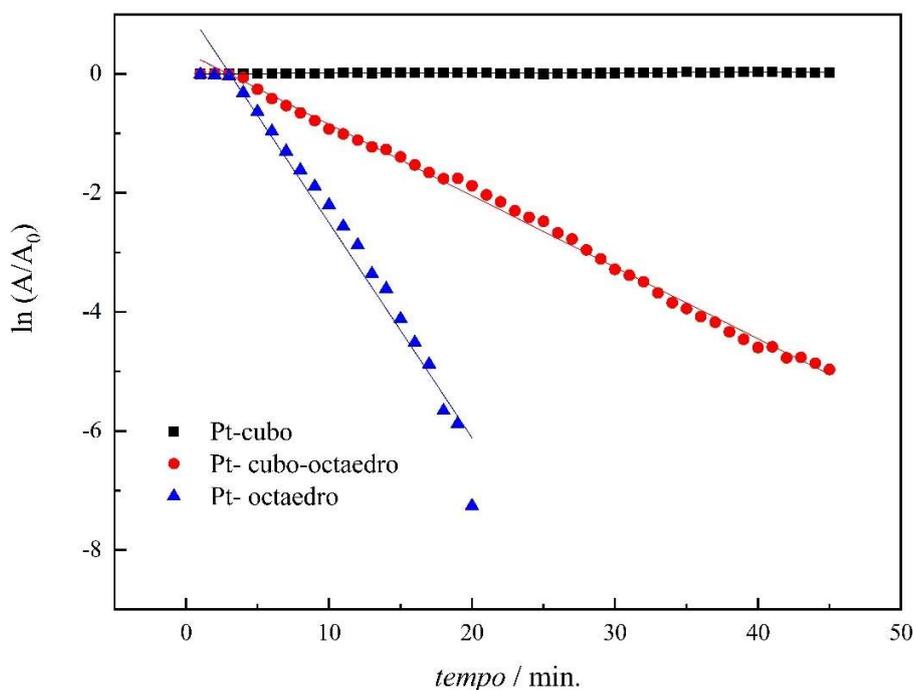
sendo c_t a concentração de 4-NP no tempo, c_0 a concentração inicial de 4-NP, k_{app} a constante de velocidade aparente, A_t a absorbância no tempo t e A_0 a absorbância nas condições iniciais.

FIGURA 4.7: Espectros de absorção na região da luz visível para os diferentes catalisadores de Pt (A) cúbica, (B) cubo-octaédrico e (C) octaédrico durante 45 minutos da reação de redução do 4-nitrofenol.



A Figura 4.8 mostra a relação entre $\ln(A/A_0)$ e o tempo de reação, indicando que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. A constante de velocidade aparente a 25 °C foi obtida por meio do coeficiente angular da reta que melhor define o conjunto de pontos da figura 4.8, resultando nos valores $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $0,12 \text{ s}^{-1}$ e $0,36 \text{ s}^{-1}$ para as nanopartículas cúbica, cubo-octaedro e octaedro, respectivamente, o que demonstra que essa reação é dependente do tipo de plano cristalino exposto na superfície da Pt.

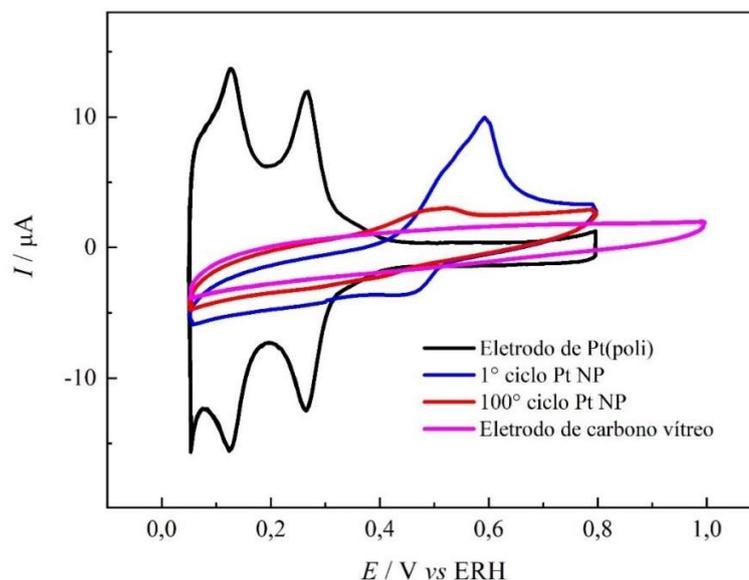
FIGURA 4.8: Cinética da reação de redução do 4-nitrofenol para os diferentes catalisadores de Pt: Pt_{cubo} em preto, Pt_{cubo-octaedro} em vermelho e Pt_{octaedro} em azul.



4.4.3 Remoção do agente capante

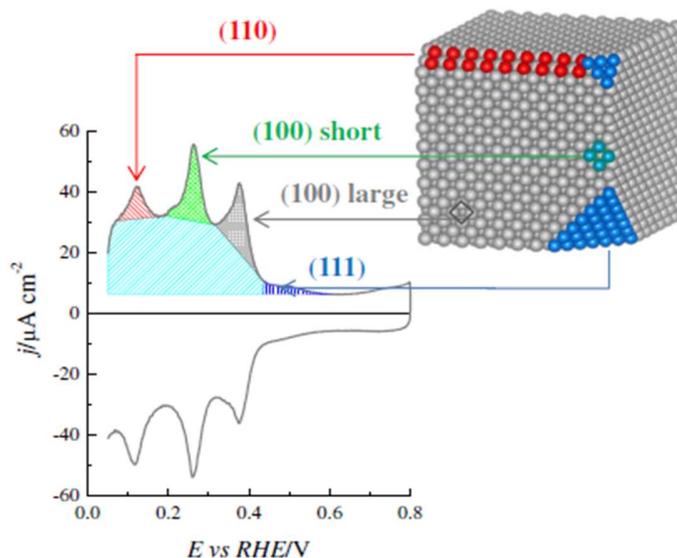
Após a síntese, caracterização física e catalítica das NP com 4-NF, realizou-se a caracterização eletroquímica das NP submetidas ao procedimento de limpeza apenas com solventes orgânicos (acetona, etanol e hexano). Na Figura 4.9 é mostrado o comportamento voltamétrico das nanopartículas com forma octaédrica, onde os picos de corrente referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio são completamente inibidos (entre 0,05 e 0,4 V) e observa-se um pico de oxidação centrado em 0,6 V, possivelmente referente à oxidação de PVP. Ao longo dos ciclos, o pico de oxidação em 0,6 V diminui consideravelmente, porém, mesmo ao longo de cem ciclos, não é possível observar os picos característicos do processo de adsorção/dessorção de hidrogênio em NP de Pt. Para efeito de comparação, a figura também mostra o voltamograma cíclico de um eletrodo policristalino de Pt e do eletrodo usado como suporte das nanopartículas, o GCE. Desta forma, é possível observar claramente que o comportamento obtido para as NP octaédricas não reflete o comportamento esperado para a Pt, e sim para um sistema onde predominam correntes de caráter puramente capacitivo. Como conclusão, apesar de apresentar atividade distinta para a reação de redução de 4-NF, a limpeza das NP com solvente é insuficiente para uso das NP em eletrocatalise. Com isso, fez-se necessário uma investigação mais detalhada de como realizar a remoção do agente capante utilizado (PVP).

FIGURA 4.9: Voltamogramas cíclicos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para diferentes eletrodos: Eletrodo policristalino de Pt (linha preta); Nanopartículas octaédricas sobre eletrodo de carbono vítreo no 1º ciclo (linha azul) e no 100º ciclo (linha vermelha) e eletrodo de carbono vítreo – suporte (linha rosa).



Antes de descrever os outros métodos de limpeza empregados, é importante enfatizar o padrão esperado para os voltamogramas cíclicos das NP. Utilizando o triângulo estereográfico é possível correlacionar as diferentes morfologias das nanopartículas com os planos cristalinos que são expostos. Assim, para NP cúbicas, espera-se a exposição de sítios $\{100\}$, para NP tetraédricas e octaédricas a exposição de sítios $\{111\}$ e para NP cubo-octaédricas, sítios com orientação $\{100\}$ e $\{111\}$.¹⁴⁰ Contudo, nanopartículas reais, como as exemplificadas para o padrão cúbico, possuem um perfil voltamétrico como o mostrado na Figura 4.10, composto por diferentes contribuições, tanto de sítios $\{110\}$, quanto de sítios $\{111\}$, e não somente sítios $\{100\}$. Tais contribuições de outros sítios são oriundas de defeitos de algumas nanopartículas que ocorrem no processo de crescimento das partículas e da contribuição das bordas, que no caso de sistemas de dimensões nanométricas possuem uma porcentagem maior em relação à face do que no sistema composto por monocristais.¹⁴¹

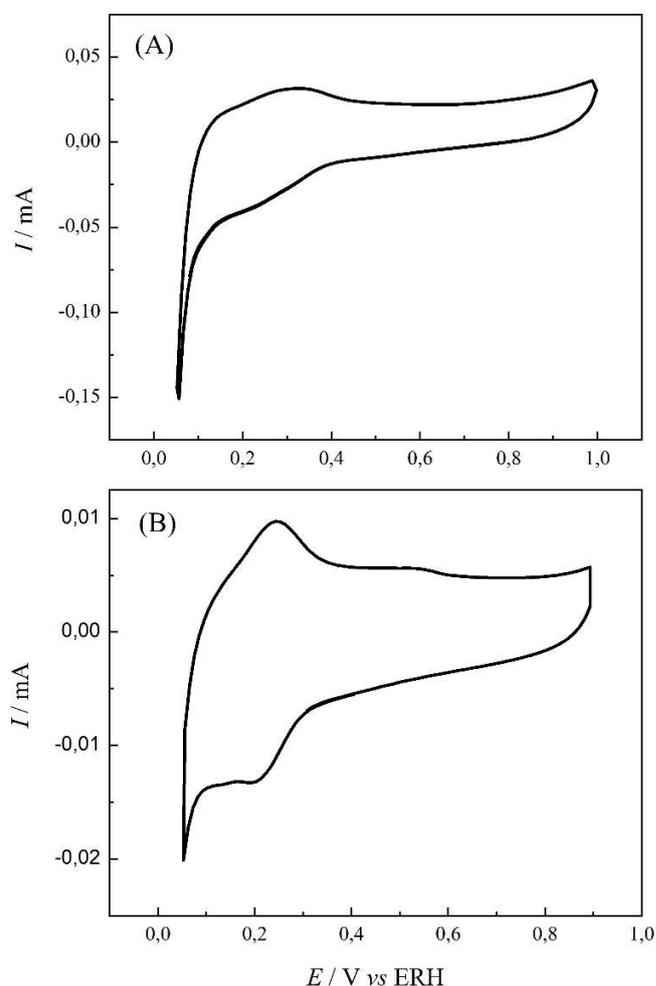
FIGURA 4.10: Exemplo de perfil voltamétrico obtido em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e o modelo atômico para uma NP cúbica.



Fonte: Retirada da referência 141

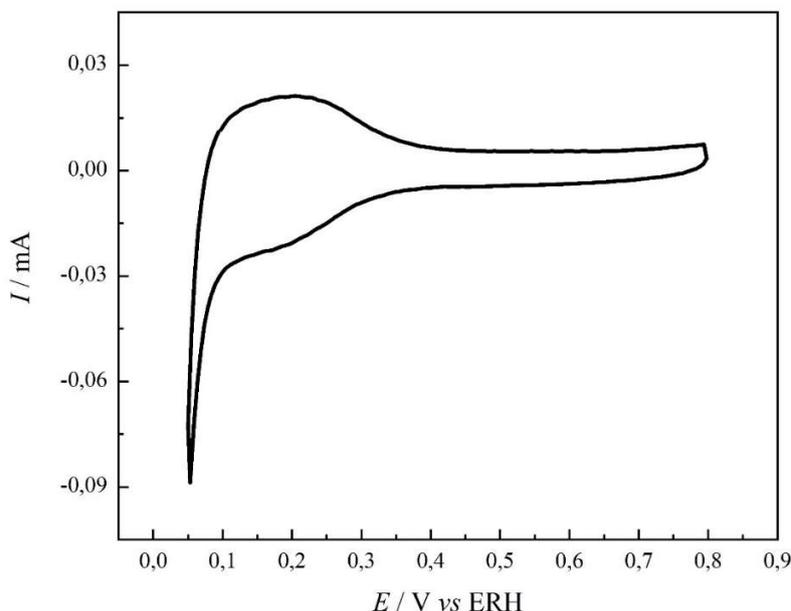
A limpeza com solventes orgânicos e água quente (procedimento 4.3.2.2) revela alguns avanços em relação ao procedimento apenas com solventes orgânicos. Na Figura 4.11 são mostrados os voltamogramas cíclicos empregando este procedimento de limpeza para as NP cúbicas e cubo-octaédricas, sendo possível diferenciar a região onde ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio nos voltamogramas. Para as NP cubo-octaédricas é possível observar um par de picos reversíveis centrados em 0,2 V, característico de adsorção de hidrogênio em sítios $\{100\}$, indicando que este procedimento de limpeza remove parcialmente o agente capante das superfícies das nanopartículas. Entretanto, para as nanopartículas cúbicas, nota-se a ausência dos picos em 0,2 V, indicando ainda um alto recobrimento de PVP.

FIGURA 4.11: Voltamogramas cíclicos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para diferentes amostras: (A) Nanopartículas cúbicas e (B) cubo-octaédricas sobre eletrodo de carbono vítreo – após procedimento 4.3.2.2.



Utilizando uma solução diluída de peróxido de hidrogênio em meio ácido (procedimento 4.3.2.3) é possível observar que durante o processo de limpeza, as nanopartículas exibiram diferentes reatividades, com visível formação de gases, dependendo da morfologia, na seguinte ordem: cúbicas > cubo-octaédricas > octaédricas. Contudo, não houve avanços satisfatórios nos perfis voltamétricos em relação à limpeza com solventes. A Figura 4.12 exemplifica o insucesso desse procedimento para as NP cúbicas – na qual houve maior remoção do agente capante dentre os três tipos de NP utilizadas neste trabalho, mas que ainda é incapaz de expor os sítios esperados para essas NP.

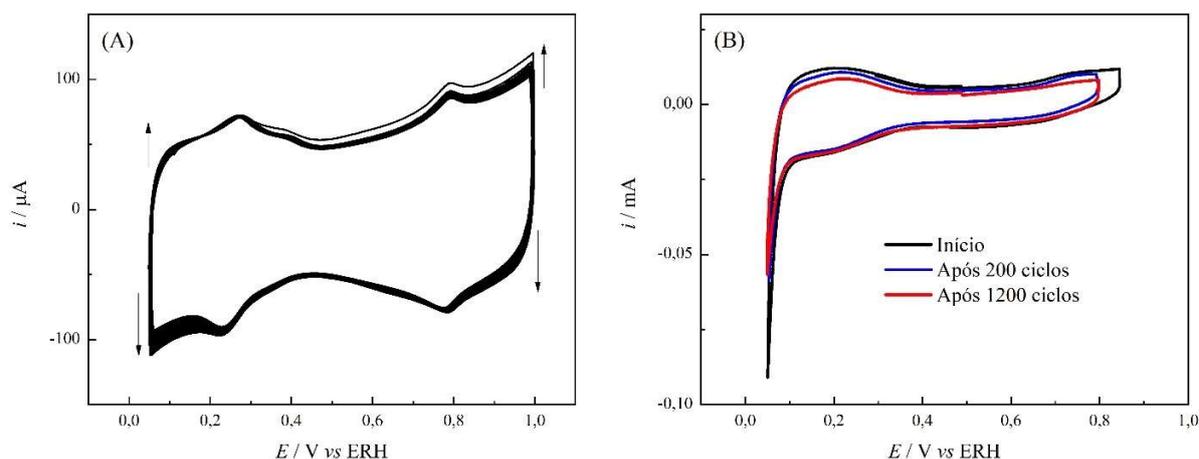
FIGURA 4.12: Voltamograma cíclico em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ para as nanopartículas cúbicas sobre eletrodo de carbono vítreo - após procedimento 4.3.2.3



Os resultados obtidos aplicando o procedimento de sucessivos ciclos voltamétricos em meio alcalino na região de 0,05 a 1,0 V para as nanopartículas cúbicas (procedimento 4.2.2.4) podem ser vistos na Figura 4.13, cujo voltamogramas cíclicos apresentam os pares de picos centrados em 0,2 e 0,8 V. Contudo, mesmo após 1200 ciclos, não foi possível observar mudança significativa na limpeza das NP. A literatura mostra que tal procedimento é efetivo para a limpeza de nanopartículas sintetizadas utilizando PVP¹⁴² e brometo de tetraetilamônio como agentes capantes, o que resulta em nanopartículas menores que 10 nm, portanto a interação entre o agente capante e as NP é distinta daquela observada no presente sistema.

Importante ressaltar que ciclos voltamétricos a altos potenciais removem o PVP residual dessas nanopartículas, mas também aumentam a quantidade de defeitos na superfície de modo que após alguns ciclos as NP perdem completamente a morfologia inicial, devido ao *place-exchange* e à dissolução de Pt^{143,144,145,132,146} Portanto, esse procedimento não é indicado para realizar a limpeza de NP com morfologia controlada, apesar de utilizado em alguns trabalhos.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹

FIGURA 4.13: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas: A) durante a limpeza eletroquímica em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH a $0,5 \text{ V s}^{-1}$ (B) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$: Antes da limpeza eletroquímica (preto), após 200 ciclos em meio alcalino (azul) e após 1200 ciclos (vermelho).

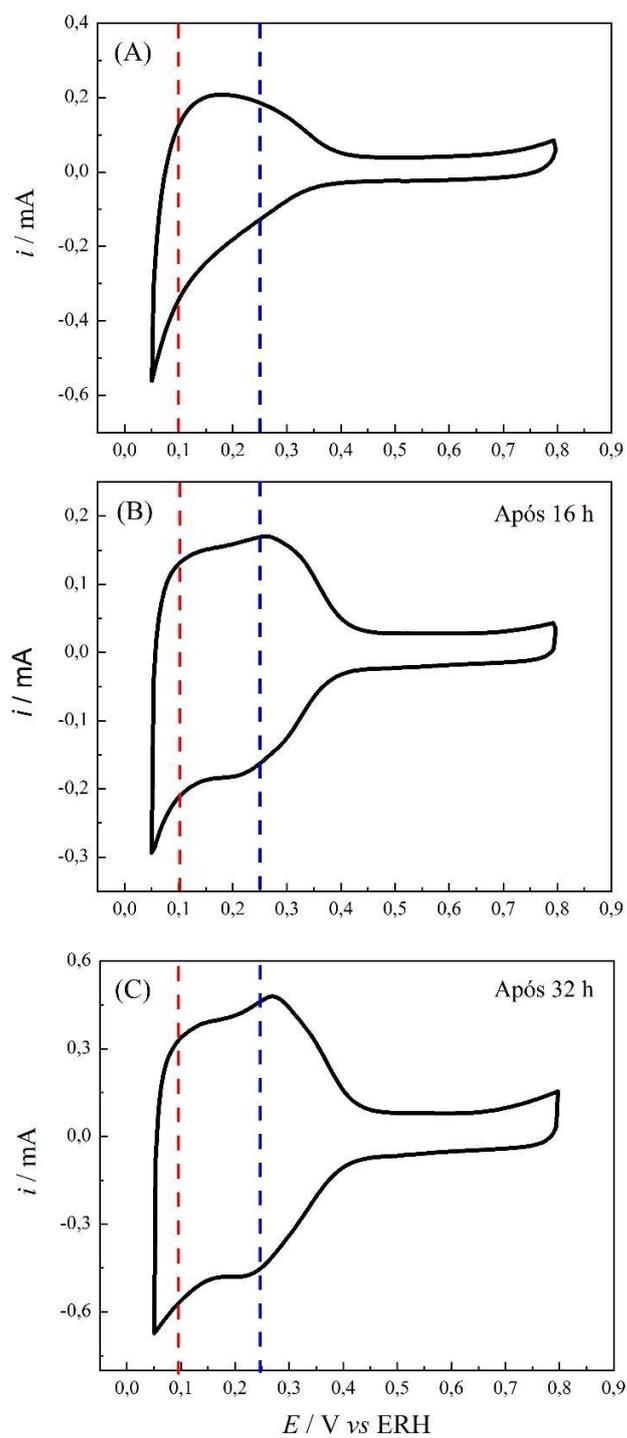


Considerando que há alguns protocolos de limpeza química de NP cúbicas de Pd e Pd-Pt através de uso de borohidreto de sódio^{150, 151} realizou-se algumas adaptações para as NP sintetizadas neste trabalho. Uma das vantagens desse procedimento de limpeza é a possibilidade de ser realizado em suspensão, onde é possível limpar uma grande quantidade de nanopartículas ao mesmo tempo. Além disso, a separação das NP do solvente por meio da centrifugação é mais fácil na ausência do PVP, diminuindo o tempo de centrifugação de 1 hora para 10 minutos.

Esse procedimento de limpeza depende significativamente da quantidade de borohidreto, que é a fonte de hidrogênio, o qual remove fisicamente PVP da superfície por meio da formação de gás na superfície. Após esse procedimento, é notável a mudança na coloração das NP de marrom para preta, que pode ser consequência da agregação das NP após a remoção do agente capante.

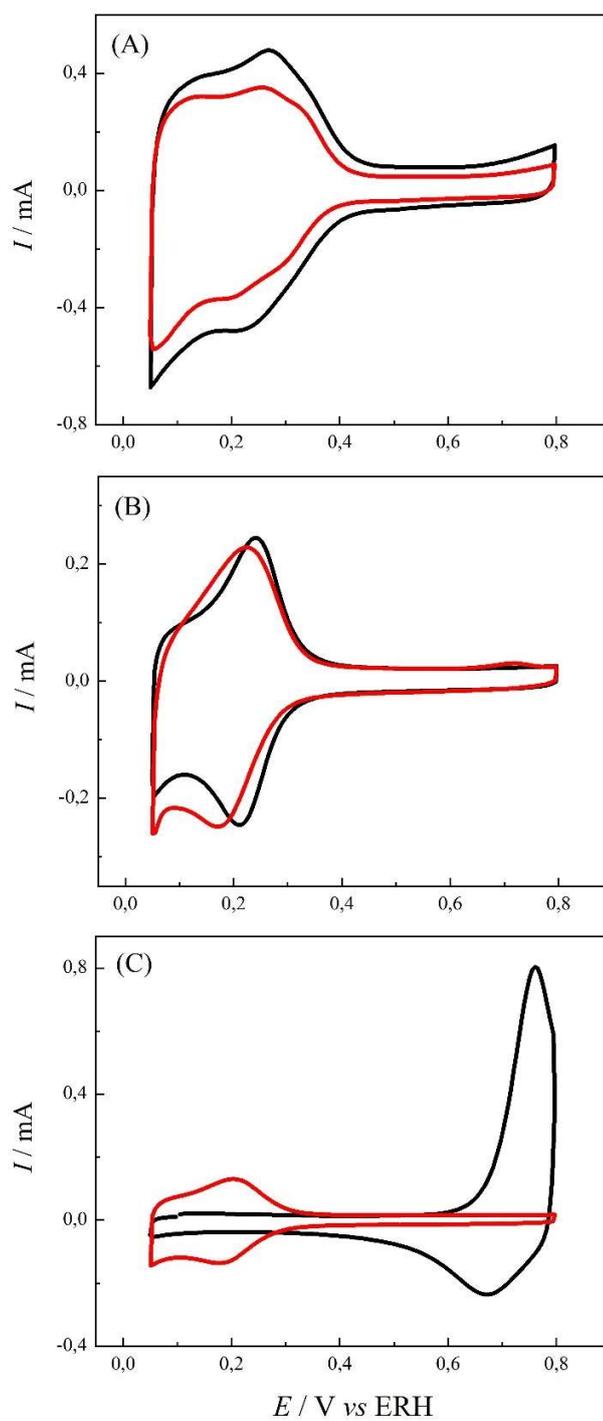
Na Figura 4.14, compara-se os voltamogramas cíclicos da NP cúbicas limpas pelo método do borohidreto para 20 mg de BH_4^- por 16 h (A) e para 60 mg de BH_4^- por 16 h (B) ou 32h (C). Com o aumento da concentração de BH_4^- e do tempo de limpeza é possível observar o aumento na contribuição dos picos de adsorção de hidrogênio, destacados pelas linhas tracejadas vermelha e azul, em 0,1 e 0,25 V. Portanto, o tempo de contato das NP com borohidreto é um fator importante para a remoção do PVP. Contudo, as NP apresentam resíduos de PVP ao final de 32 h de reação. Além disso, aplicando esse procedimento para as outras morfologias, notou-se que a metodologia era menos efetiva para as NP octaédricas.

FIGURA 4.14: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ (A) após o procedimento 1 com borohidreto e em (B) e (C) após o procedimento 2



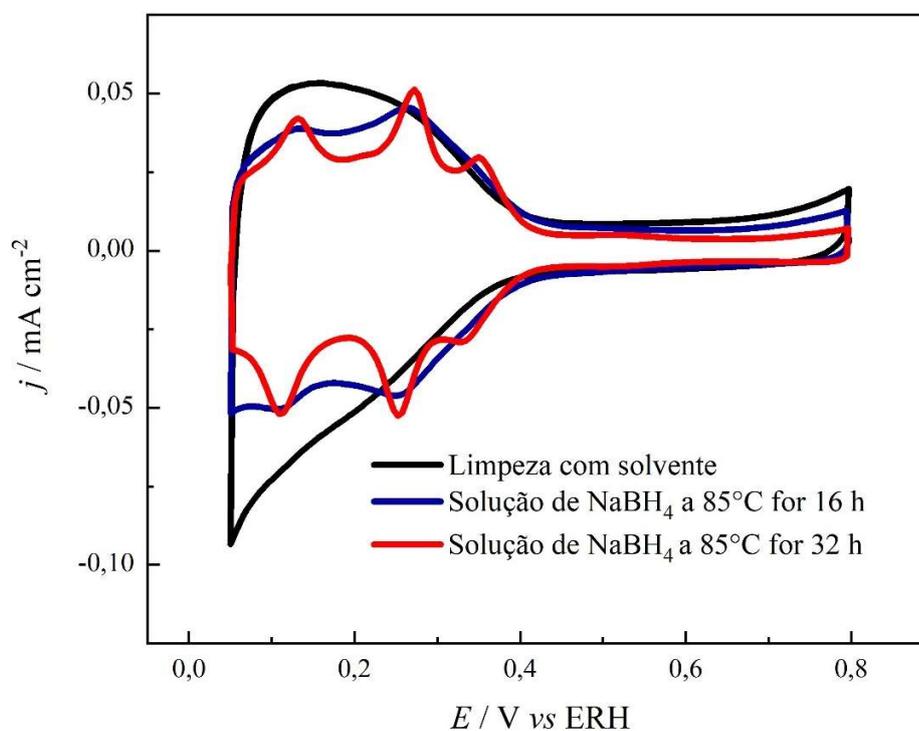
Testou-se também a combinação dos procedimentos de limpeza com borohidreto e com peróxido de hidrogênio. Como mostrado na Figura 4.15, adicionar mais uma etapa de limpeza, utilizando peróxido de hidrogênio após borohidreto, não promoveu grandes efeitos sob as NP cúbicas (plano (A)) e cubo-octaédricas (plano (B)). No caso das NP octaédricas, plano (C), o procedimento foi mais efetivo, uma vez que apenas com a limpeza com borohidreto a região de adsorção/dessorção de hidrogênio se encontrava completamente inibida e era possível observar o pico de oxidação irreversível do PVP em altos potenciais. Porém, após a limpeza com peróxido de hidrogênio, o sistema passou a apresentar um processo reversível a 0,2 V, bem como observado para as NP cubo-octaédricas. Isto é, esse procedimento de limpeza química com borohidreto parece ser mais eficaz para remover PVP de sítios {100}, enquanto a combinação borohidreto seguido de peróxido de hidrogênio é eficaz para remoção de PVP em sítios {100} em nanopartículas composta majoritariamente de sítios {111}, ou essa terceira etapa de limpeza remove PVP das NP octaédricas formando defeitos que expõe faces {100}, uma vez que as NP octaédricas são formadas a partir de NP cúbicas.

FIGURA 4.15: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas (A) cúbicas, (B) cubo-octaédricas e (C) octaédricas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ após o uso do procedimento 1 (borohidreto) em preto e combinando com uso de peróxido de hidrogênio em vermelho.



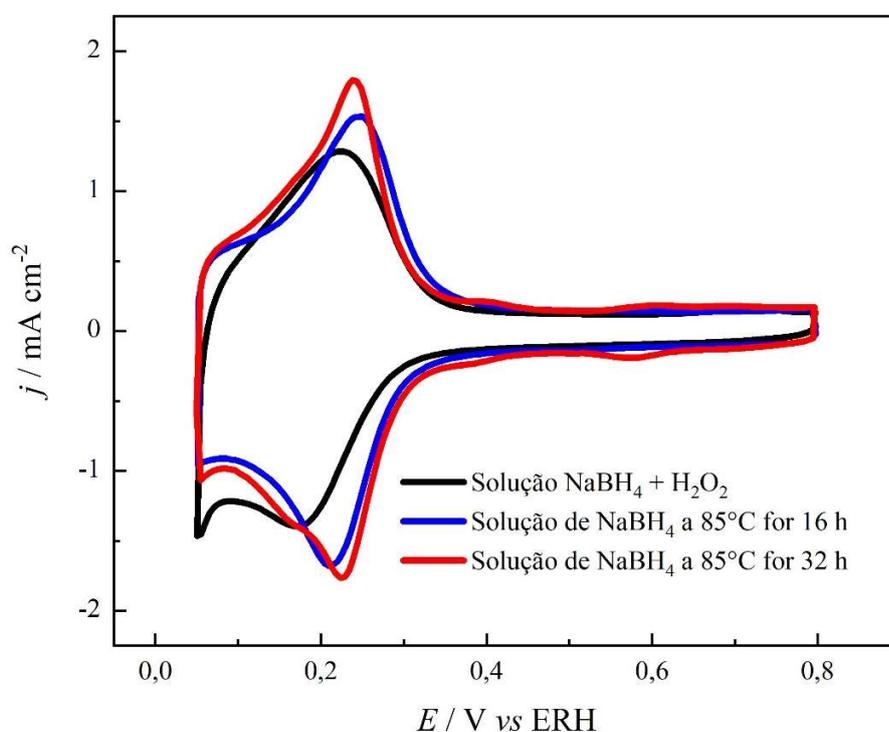
Finalmente, a fim de aprimorar a limpeza das NP cúbicas por meio da limpeza química, utilizou-se o incremento de temperatura, como proposto na referência 150. A Figura 4.16 sumariza os resultados obtidos após alguns diferentes métodos de remoção de agente capante das NP cúbicas. Partindo da limpeza apenas com solvente, os picos da região de adsorção/dessorção de hidrogênio não são definitos, a limpeza com borohidreto por 16 h a 85°C permite observar dois pares de picos no sistema e o aumento do tempo de 16 h para 32 h a 85°C causa o afinamento dos picos e o aparecimento de um terceiro par de picos acima de 0,3 V. Apesar de ser o procedimento químico mais satisfatório dentre os estudados, este procedimento pode causar desestruturação das nanopartículas devido à grande quantidade de desprendimento de gás hidrogênio para remoção de PVP.

FIGURA 4.16: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 0,05 V s⁻¹ após a limpeza com solvente (linha preta) e uso do procedimento 5.4 (borohidreto e temperatura de 85°C) após 16 h (linha azul) e após 32 h (linha vermelha) de agitação.



O aumento do tempo de limpeza com borohidreto em 85°C também causa considerável melhora na reversibilidade do segundo par de picos de adsorção/dessorção centrado em 0,2 V, como mostrado na Figura 4.17, mas não foi possível observar os picos reversíveis referente à adsorção de hidrogênio em sítios {110} esperados para ocorrer em potenciais menores que 0,2 V.

FIGURA 4.17: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cubo-octaédricas em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 0,05 V s⁻¹ após a limpeza com solvente (linha preta) e uso do procedimento 4 (borohidreto e temperatura de 85°C) após 16 h (linha azul) e após 32 h (linha vermelha) de agitação.



Como já foi pontuado, existem diversas vantagens em remover o resíduo de agente capante utilizando limpezas químicas em suspensão. Porém, quando a síntese é realizada utilizando PVP, essas limpezas parecem ser ineficientes para completa remoção do PVP em nanopartículas cubo-octaédricas e octaédricas. Sendo assim, utilizou-se como metodologia de limpeza o *stripping* de CO, que consiste na adsorção de uma monocamada de CO sobre a superfície do catalisador com controle de potencial, e, posterior remoção do CO, através da sua oxidação, via varredura

lenta, como mostrado na equação a seguir. Baseado na alta energia de adsorção existente entre CO e Pt, é esperado que CO substitua PVP na superfície de Pt e assim, haja remoção de PVP depois de várias etapas de adsorção e oxidação de CO.

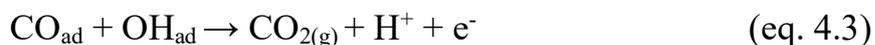
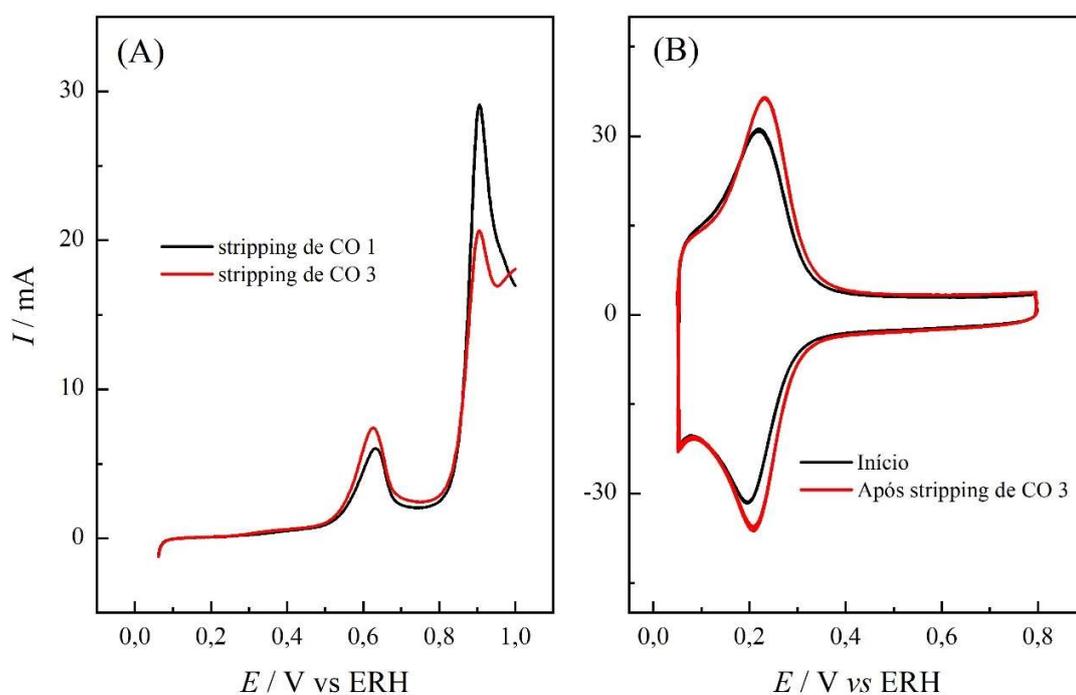


FIGURA 4.18: (A) Varredura linear de potencial para a oxidação de CO em nanopartículas $\text{Pt}_{\text{cubo-octaédricas}}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e (B) voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ nas mesmas condições de (A) após a oxidação de CO.

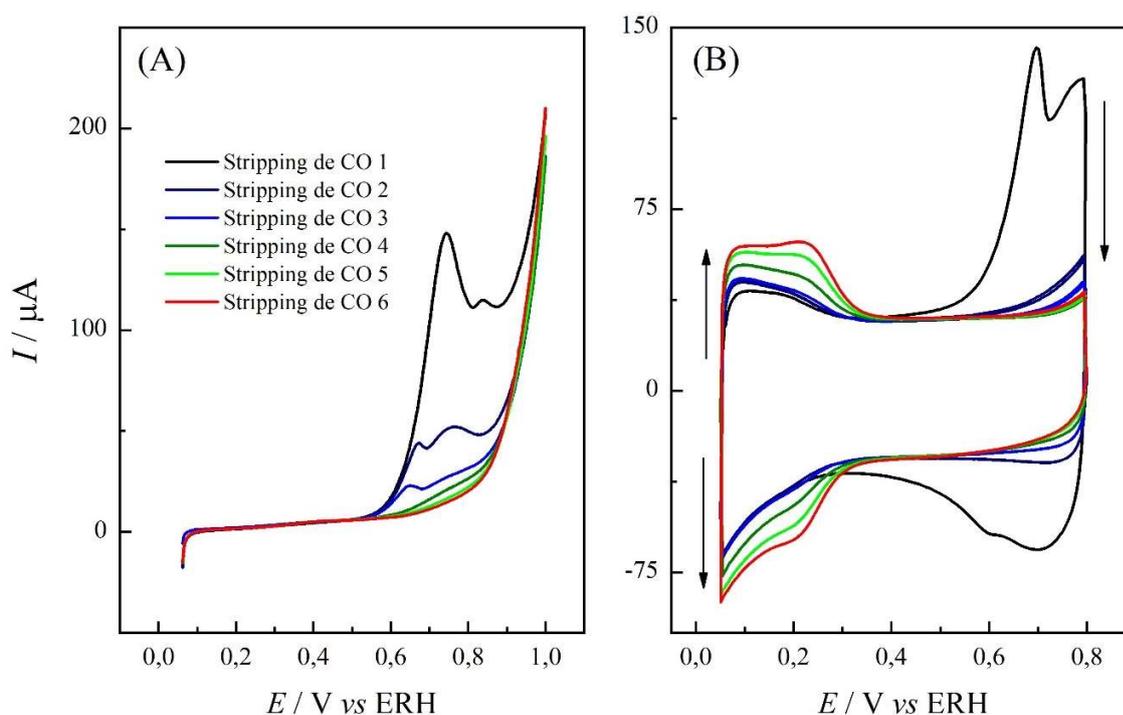


A Figura 4.18(A) apresenta as curvas de oxidação da monocamada de CO por três ciclos consecutivos. A presença de CO na superfície inibe a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, mas com o aumento do potencial são observados dois processos de oxidação em ca 0,6 e 0,9 V. Ambos os processos podem ter contribuição da oxidação de resíduos de PVP e de CO_{ad} em distintos sítios das nanopartículas, entretanto, após sucessivos ciclos de adsorção e oxidação de CO, o primeiro pico aumenta e o segundo diminui. O processo de limpeza foi monitorado

por meio do voltamograma cíclico após o *stripping* de CO, onde espera-se que a Pt esteja interagindo apenas com o eletrólito suporte. Após 3 ciclos de limpeza com CO, observa um aumento na razão das correntes referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,35 V) em relação as correntes puramente capacitivas referentes à carga/descarga da dupla camada elétrica (0,35 a 0,8 V). Contudo, após sucessivas limpezas, não foi possível observar o pico de adsorção de hidrogênio referente aos domínios menores de {100} ou mesmo o pico referente aos domínios {110}, que pode estar relacionado à forma das NP, uma vez que são cubos truncados e, portanto, uma mistura de domínios {100} e {111}.

A Figura 4.19 mostra os resultados obtidos após sucessivas limpezas com CO para as NP octaédricas. De forma similar às NP cubo-octaédricas, observa-se vários picos de oxidação que podem estar relacionados à oxidação de PVP e CO_{ads}, porém, ao contrário das NP cubo-octaédricas, há uma considerável mudança na carga de oxidação ao longo das primeiras etapas de limpeza, que pode estar relacionada à oxidação PVP residual. Ao longo do processo de limpeza, observa-se o deslocamento do processo de oxidação para altos potenciais, o que pode estar relacionado à oxidação de CO em terraças {111}. Constata-se a limpeza das nanopartículas por meio dos perfis voltamétricos coletados após a etapa de *stripping* de CO. Notavelmente, ocorre a diminuição no pico de oxidação irreversível centrado em 0,7 V, provavelmente devido à oxidação de PVP, e o aumento nas correntes em baixos potenciais, referentes à adsorção/dessorção de hidrogênio. Importante ressaltar que para as NP octaédricas não espera-se picos afiados, uma vez que para a Pt(111) o processo de adsorção de hidrogênio é caracterizado por um platô de potencial.¹⁵²

FIGURA 4.19: Varredura linear de potencial para a oxidação de CO em NP Pt_{octaédricas} em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ a 0,02 V s⁻¹ e voltamogramas cíclicos a 0,05 V s⁻¹ nas mesmas condições de (A) após a oxidação de CO.



4.4.4 Considerações sobre a interação Pt-PVP

Sabe-se que o PVP se liga aos átomos superficiais de platina através da transferência de carga dos anéis pirrolidônicos.¹¹¹ Essa quimissorção pode ocorrer via átomos de oxigênio e nitrogênio, formando duas camadas de agente capante, sendo a camada externa de PVP facilmente removida pela limpeza com solvente.¹⁵³ Estudos utilizando DFT¹⁵⁴ mostram que a força de adsorção do PVP (em baixas concentrações) em terraças e degraus {100} é maior que em terraças {111}, porém por meio dos resultados obtidos após a limpeza química com borohidreto e peróxido de hidrogênio, é possível observar que a força de interação, para NP segue a seguinte tendência na força de interação: {100} < {111} < {110}. É importante salientar que enquanto os dados de DFT utilizam sistemas modelos, os resultados experimentais

são mais complexos, e devem ter influência, por exemplo, do tamanho das NP (tamanho médio de 10 nm) e dos defeitos superficiais.

4.4.5 Caracterização eletroquímica dos domínios cristalinos para as nanopartículas cúbicas: Adsorção de Ge e Bi

Trabalhos com monocristais permitem observar o processo de adsorção específica de algumas espécies em apenas alguns planos cristalinos de Pt. Considerando que as nanopartículas cúbicas são formadas majoritariamente do plano {100}, quantificou-se esse tipo de domínio por meio da adsorção de Ge bem como quantificou-se a presença de possíveis defeitos na forma de domínios {111} com a adsorção de Bi.

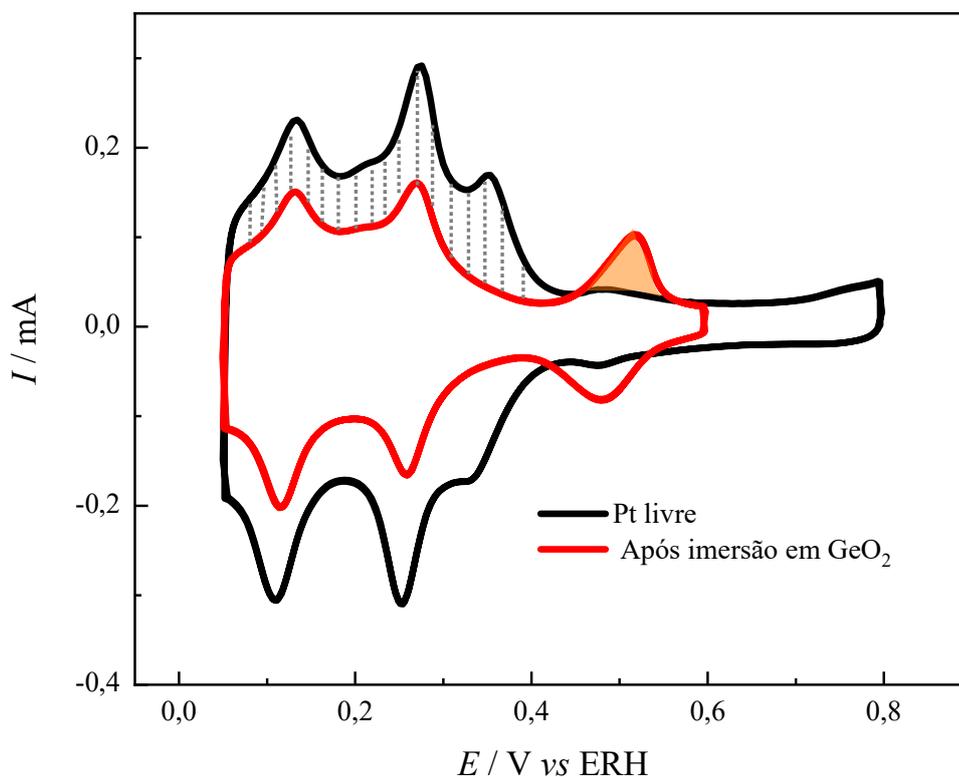
A Figura 20 apresenta o voltamograma cíclico das nanopartículas de platina com forma cúbica (linha preta). Após a adsorção de íons germânio na superfície das nanopartículas cúbicas, Pt(100)-Ge, realizou-se uma voltametria cíclica até 0,60 V, linha vermelha da Figura 4.20, na qual observa-se a diminuição na carga referente à adsorção de hidrogênio devido à ocupação por germânio de 40%, área hachurada com linhas pontilhadas em cinza e, adicionalmente, um novo processo de oxirredução constituídos de dois picos, sendo o pico na varredura positiva centrado em 0,55 V referente ao processo de formação de óxido de germânio, como mostrado na equação abaixo:



E o pico na varredura no sentido decrescente de potencial, centrado em 0,50 V, a redução desse óxido, uma vez que esse processo é reversível. Interessante notar que o cálculo de determinação de domínios {100} é uma aproximação que pode ser feita apenas para terraços com no mínimo quatro átomos de Pt.¹⁵⁵ Portanto, para estimar a porcentagem de domínios {100} é necessário calcular a carga referente à

oxidação de germânio, e, portanto, a área destacada em laranja e, surpreendentemente, esse pico tem uma carga de $168 \mu\text{C}$, que equivale a apenas 12% da carga de hidrogênio.

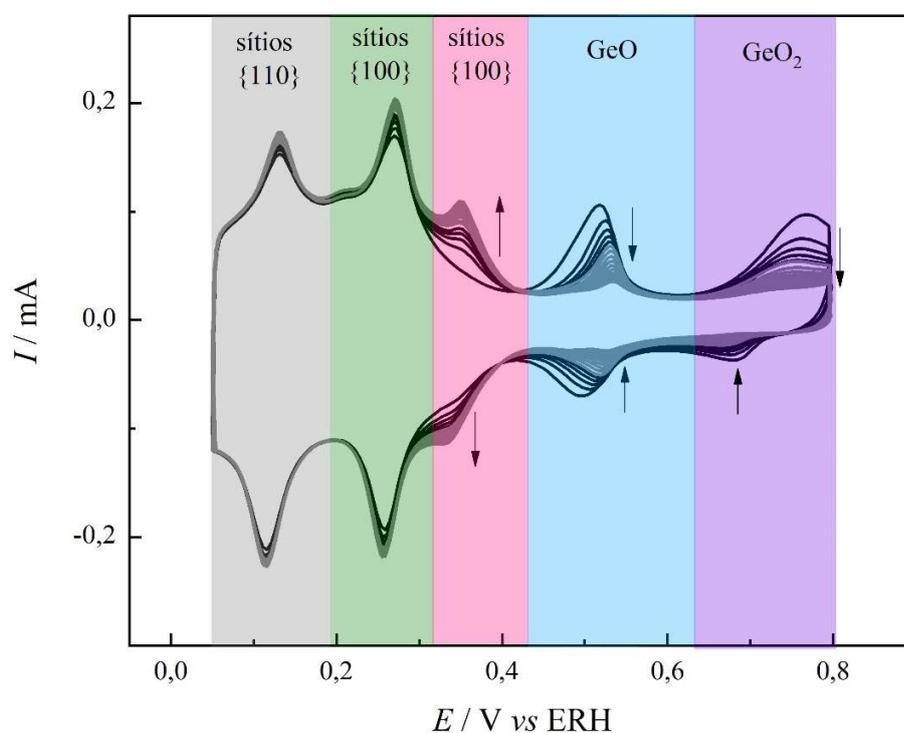
FIGURA 4.20: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito antes (linha preta) e após imersão em solução $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ GeO_2 e 1 mol L^{-1} de NaOH por 4 minutos (linha vermelha)



A seguir, a Figura 4.21 mostra o voltamograma cíclico das nanopartículas cúbicas após a adsorção de germânio: a região destacada em cinza é referente à adsorção de hidrogênio nos sítios $\{110\}$, isto é, defeitos superficiais; a região destacada em verde se refere à adsorção de hidrogênio em pequenos domínios do tipo $\{100\}$; a região destacada em rosa é referente à adsorção de hidrogênio nos domínios $\{100\}$ maiores (constituídos de pelo menos 4 átomos de Pt), na qual é possível observar completo recobrimento por Ge; a região destacada em azul refere-se à formação de GeO sobre Pt; e, finalmente, na região destacada em roxo observa-

se a formação de GeO_2 . Ademais, a excursão a altos potenciais evidencia que ao longo dos ciclos ocorre a liberação dos sítios ativos para a adsorção de hidrogênio (em 0,35 V), através da oxidação de GeO , formando GeO_2 (que é uma espécie solúvel, portanto esse é um processo irreversível).

FIGURA 4.21: Voltamograma cíclico para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito após adsorção de germânio por 4 minutos. As cores destacam os diferentes processos observados, que são descritos com detalhes no texto.



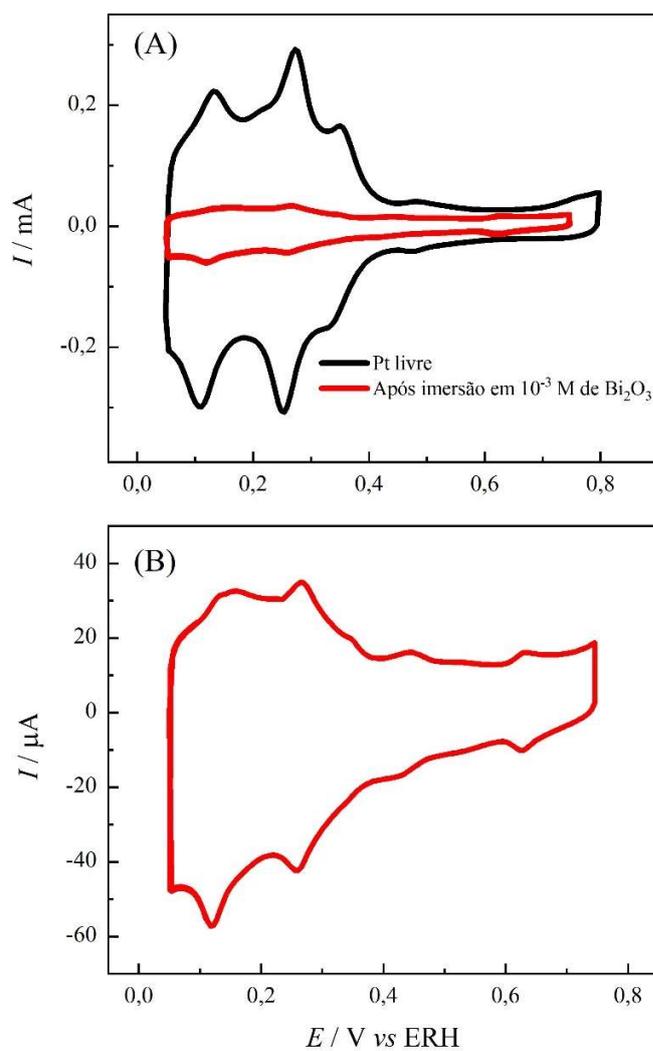
Considerando esse processo de adsorção específica, é possível realizar um procedimento semelhante para a determinação dos domínios $\{111\}$ usando a adsorção de íons bismuto. A Figura 4.22(A) compara a superfície após a adsorção por bismuto, onde é notável a diminuição na carga relacionada à adsorção de hidrogênio em toda região de potencial, que representa 84% da carga inicial.

Contudo, apesar da clara adsorção de bismuto nos sítios ativos de Pt, que reflete a quantidade de defeitos superficiais, a contribuição de domínios {111} com mais de três átomos contíguos é muito baixa, uma vez que se esperava um pico de oxidação a 0,63 V,¹⁵⁶ referente à reação representada na equação 4.5, mas o pico de oxidação é muito pequeno, representando uma carga de 11 μC (Figura 4.22(B)).



Uma consideração que deve ser feita é que esses métodos de quantificação de sítios foram criados a partir de uso de monocristais e superfícies escalonadas,¹⁵⁷ sendo aplicável para alguns sistemas nanoparticulados,^{158, 159} porém as nanopartículas cúbicas sintetizadas neste trabalho parecem ter alta densidade de defeitos (que podem ser devido à síntese utilizada ou devido à etapa de limpeza) e, portanto, a quantificação da contribuição de cada domínio fica prejudicada.

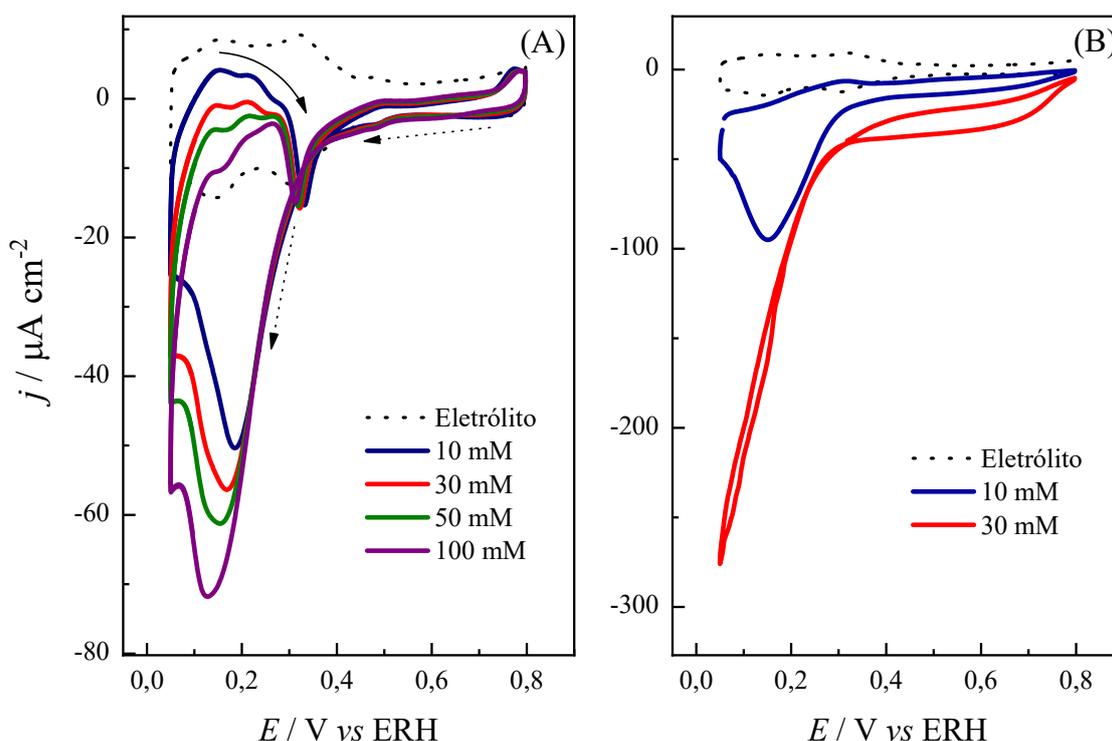
FIGURA 4.22: (A) Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito antes (linha preta) e após imersão em solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Bi_2O_3 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (linha vermelha); detalhado em (B)



4.4.6 Eletrocatalise: Reação de Redução de Nitrato e Reação de Redução de Nitrito em nanopartículas de Pt com morfologia controlada

Após a otimização da metodologia para remoção do agente capante das nanopartículas cúbicas, foi possível realizar alguns testes eletrocatalíticos para a $RRNO_3$ e $RRNO_2$, mostrados na Figura 4.23. No caso da $RRNO_3$, a varredura no sentido decrescente de potencial revela um aumento da corrente de redução em potenciais inferiores a 0,3 V, resultando em um pico de corrente entre 0,2 e 0,1 V. Com o aumento da concentração de nitrato é possível observar o crescimento proporcional do pico de corrente de redução, resultando em uma ordem de reação aparente de 0,22 a 0,15 V. Como discutido no capítulo 3, a $RRNO_3$ em Pt(111) e Pt(110) possuem ordens de reação de zero e 0,13 no potencial de 0,15 V, respectivamente, indicando que as NP cúbicas possuem comportamento mais próximo da Pt(110) que o da Pt(111), que pode ser resultado da densidade de defeitos das nanopartículas. Na varredura no sentido crescente de potencial é observado um processo de redução que ocorre em aproximadamente 0,35 V, indicando a competição entre os processos de adsorção de hidrogênio e nitrato nos sítios de Pt. A região de potencial acima de 0,4 V apresenta corrente de redução com valores muito baixos e que não possuem dependência com a concentração de nitrato. Nesta região, é esperado que o eletrodo esteja recoberto por intermediários estáveis que atuam como venenos catalíticos.

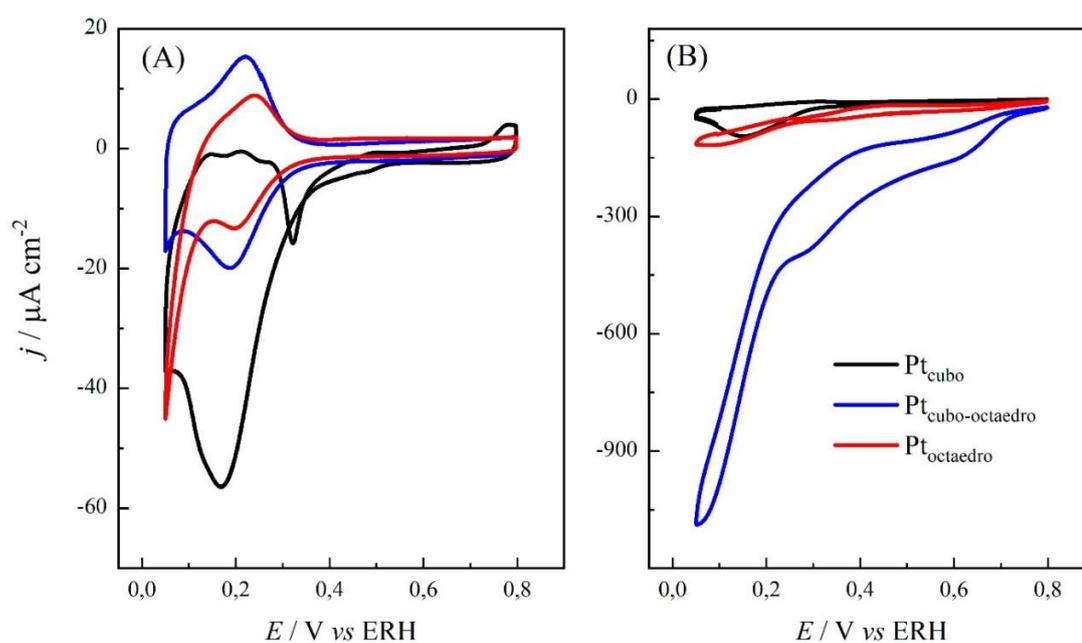
FIGURA 4.23: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ somente em eletrólito (linha preta) e após a adição de diferentes quantidades de (A) NaNO_3 e (B) NaNO_2 . As setas indicam o sentido da varredura – linha cheia (positivo) e linha pontilhada (negativo).



Além disso, observa-se que as NP cúbicas são ativas para a RRNO_2 , e por esse motivo, limitou-se a concentração dessa espécie a 30 mmol L^{-1} . Assim como para a RRNO_3 , esta reação apresenta atividade em potenciais inferiores a $0,4 \text{ V}$, com a presença de apenas um pico de redução. Outrossim, a baixa atividade em altos potenciais se assemelha ao observado para a redução de NO adsorvido (o *stripping* de NO) indicando que este pode ser o intermediário estável presente na superfície em altos potenciais.

A comparação das atividades para as reações de redução de nitrato e nitrito nas diferentes nanopartículas são apresentadas na Figura 4.24, na qual observa-se maior atividade para as nanopartículas cúbicas na $RRNO_3$, resultado que concorda com a atividade dos planos basais de Pt.¹⁶⁰ Ademais, alguns estudos demonstram que a inserção de defeitos $\{110\}$ prejudica a atividade da Pt(100) para a $RRNO_3$, o que limita a atividade para as nanopartículas cúbicas, que de forma inerente, possuem defeitos estruturais. Em contrapartida, observa-se maiores densidades de corrente para a $RRNO_2$ nas nanopartículas cubo-octaédricas.

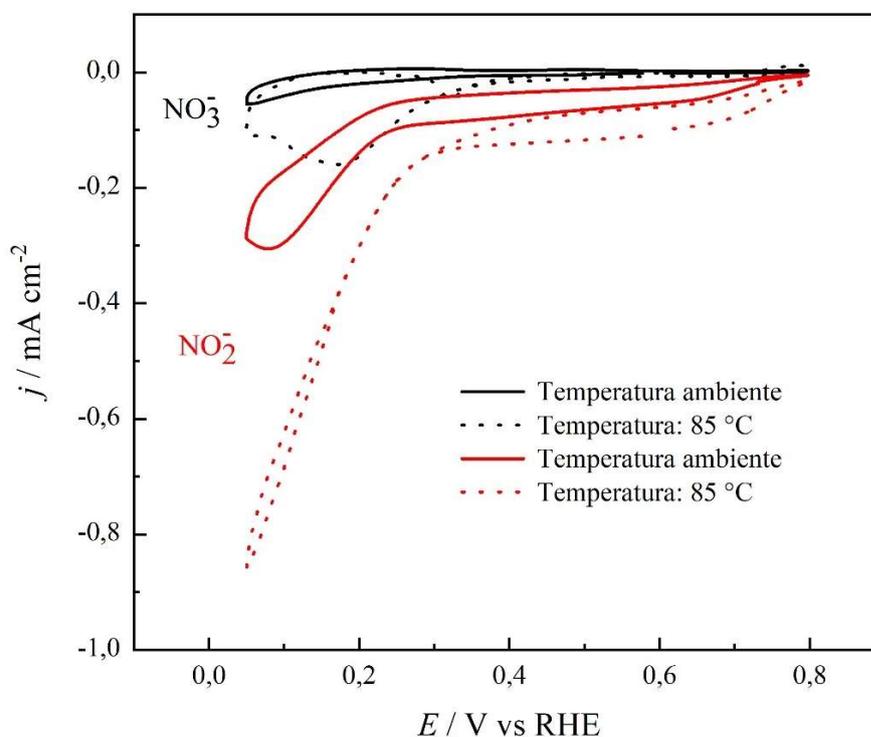
FIGURA 4.24: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $HClO_4$ com adição de (A) $30 \text{ mmol L}^{-1} NaNO_3$ e (B) $10 \text{ mmol L}^{-1} NaNO_2$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$



4.4.7 Efeito da limpeza das nanopartículas na eletrocatalise

A limpeza de nanocatalisadores é um problema que vem sendo explorado na literatura nos últimos anos,¹³⁴ uma vez que se conhece o efeito de agente capante residual em eletrocatalise. Um exemplo de como a limpeza das nanopartículas é fator determinante para o uso dessas NP como eletrocatalisadores é mostrado na Figura 4.25, onde observa-se as reações de redução de nitrato e nitrito para nanopartículas limpas com diferentes metodologias. Essa diferença nas atividades deve-se ao recobrimento parcial dos sítios ativos do catalisador por PVP, que corresponde à diminuição da área eletroativa bem como a subtração de agrupamentos atômicos específicos sobre o catalisador, com os quais as reações de redução apresentam dependência, como mostrado para a Pt(111) na seção 3.4.

FIGURA 4.25: Voltamogramas cíclicos das nanopartículas cúbicas em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ com adição de 30 mmol L⁻¹ NaNO₃ (preto) e NaNO₂ a 10 mV s⁻¹ (vermelho), após a limpeza com NaBH₄ (linha sólida) a temperatura ambiente e (linha tracejada) a 85 °C



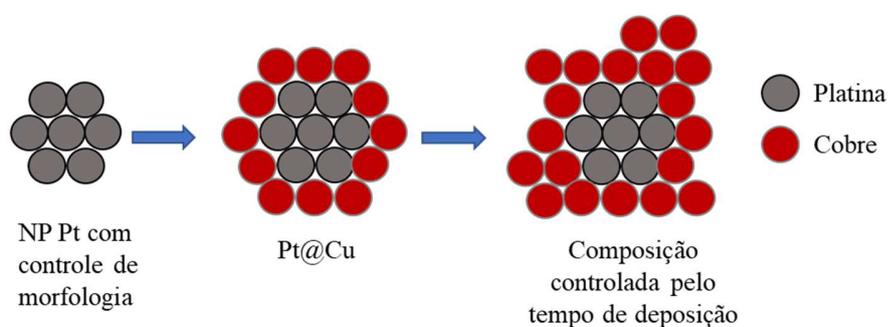
4.4.8 Sistema bimetálico: eletrodeposição de cobre sobre as nanopartículas com forma controlada

Considerando que metais nobres como Pt e Pd tem baixa atividade para a conversão de nitrato, é possível utilizar materiais bimetálicos^{161, 162} compostos por um metal nobre como Pt, Pd, Rh ou Ru e um promotor como Cu, Ni ou Fe para aumentar a atividade e a seletividade. Ehrenburg *et al.*¹⁶³ mostraram NP Pt_{cub} contendo 0,30 ML de Cu na superfície apresentam atividade superior para a RRNO₃ em relação à platina poliorientada nas mesmas condições, o que demonstra o efeito dos domínios {100}.

Estudos¹⁶⁴ mostram que a atividade para a reação de redução de nitrato aumenta linearmente com a cobertura por cobre nos eletrodos de Pd, mas que a atividade observada difere daquela observada para o eletrodo de cobre. O mecanismo da reação (em meio ácido) pode ser resumido em 3 etapas, onde o cobre catalisa a primeira etapa da reação (uma vez que Pd tem baixíssima atividade), posteriormente ocorre a dessorção de nitrito/ NO dos sítios de cobre para a solução e, finalmente, o Pd conduz a reação para a formação de N₂ ou NH₃ dependendo do grau de cobertura da superfície por NO_x. Esse mecanismo pode ser justificado pela força de interação que existe entre NO e os dois metais, uma vez que em experimentos de fase gasosa observa-se que NO se dessorve de Pd em uma temperatura superior (400- 500 K) à observada para a dessorção em Cu (150-200 K).^{165, 166} Ademais, estudos realizados com os planos basais da Pt e subcamadas de cobre, mostram que não somente a atividade pode ser alterada, bem como distribuição dos produtos, devido à baixa adsorção dos produtos da RRNO₃ sobre Cu,¹⁶⁷ obtendo-se amônia para Pt(100) e N₂O para Pt(100)-Cu.¹⁶⁸

Cobre é um metal de fácil deposição sobre de platina e os metais possuem raios atômicos similares (Cu 0,128 nm e Pt 0,1385 nm).¹⁶⁹ Notavelmente, é possível controlar a composição das nanopartículas através do controle de potencial e tempo de deposição de cobre, como mostra o esquema da Figura 4.26. Sendo assim, neste trabalho optou-se por investigar o recobrimento total por cobre das nanopartículas de platina com controle morfológico.

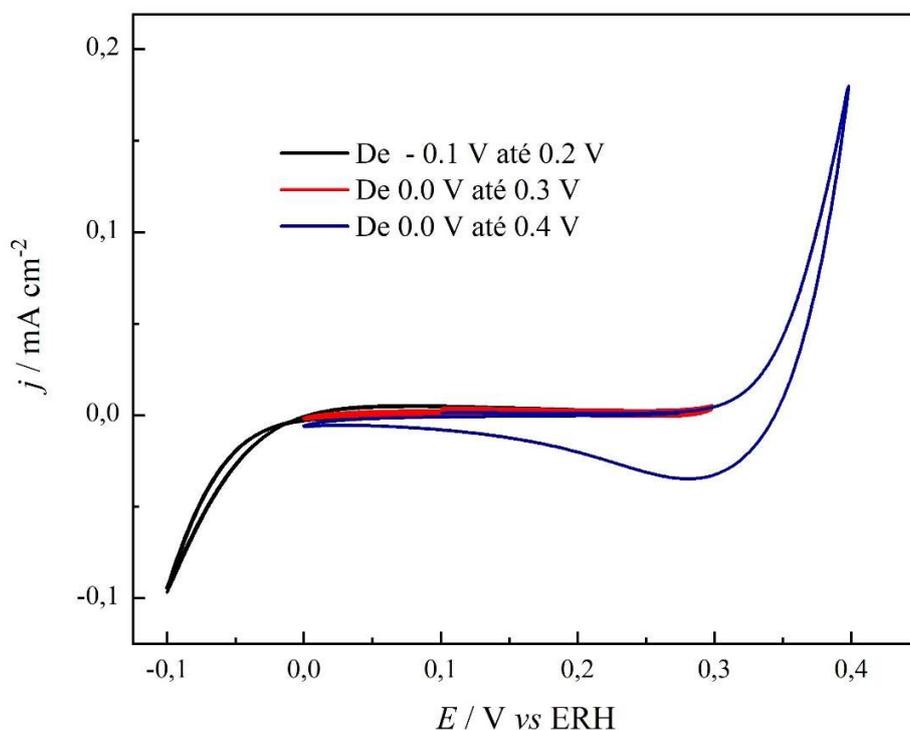
FIGURA 4.26: Esquema da deposição de cobre sobre o filme de nanopartículas de Pt.



A Figura 4.27 mostra o perfil voltamétrico após a deposição de cobre sobre as nanopartículas cúbicas de Pt. Esse comportamento voltamétrico indica que as NP estão completamente recobertas por cobre uma vez que o desprendimento de hidrogênio, equação 4.6, que ocorre usualmente em potenciais menores que 0,05 V nas condições utilizadas, após a deposição de Cu se inicia apenas abaixo de 0,0 V. No intervalo de zero a 0,3 V o comportamento voltamétrico é relacionado à dupla camada elétrica, contudo acima de 0,3 V é possível observar um pico irreversível de oxidação, consequência da oxidação de cobre (equação 4.7) e, portanto, destruição do catalisador bimetálico. Para a aplicação desse material de Pt@Cu é importante utilizar um intervalo de potencial bastante restrito.



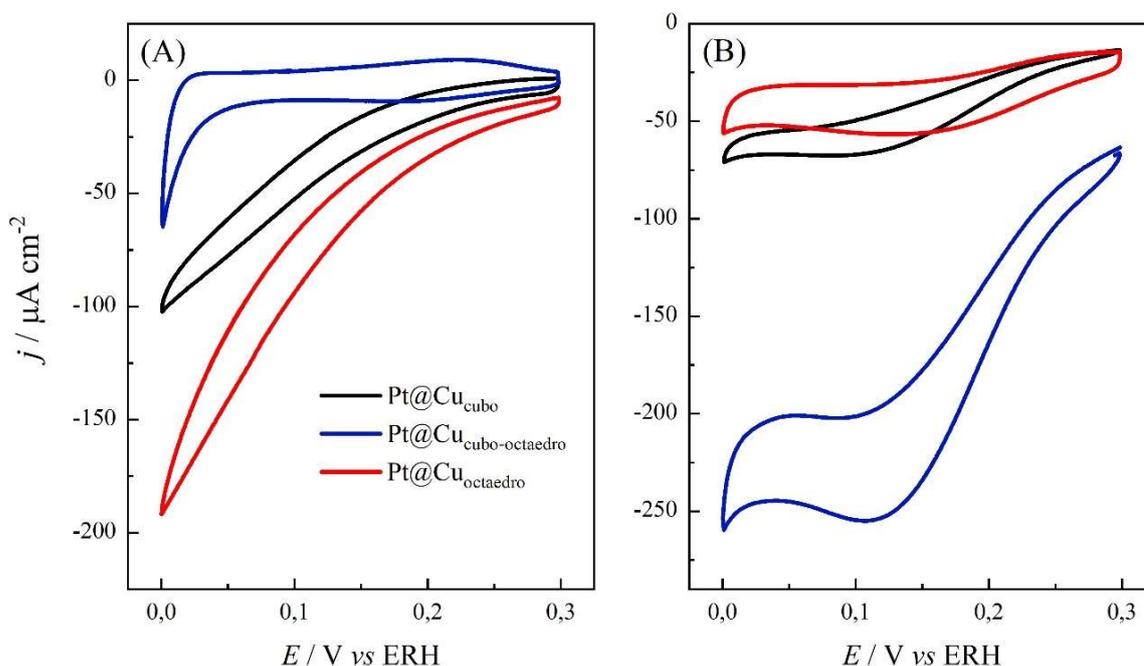
FIGURA 4.27: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas cúbicas recobertas com cobre (Pt@Cu) em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ a 0,01 V s⁻¹ em diferentes intervalos de potencial.



A deposição de cobre sobre as nanopartículas com morfologia controlada de Pt favoreceram consideravelmente a reação de redução de nitrato, o que concorda com a hipótese de que nitrato se adsorve mais fortemente sobre cobre, possibilitando a reação de redução.¹⁷⁰ Além disso, a Figura 4.28(A) mostra a atividade para RRNO₃ obtida para os três sistemas, cuja tendência é a que segue: Pt@Cu_{co} < Pt@Cu_{cubo} < Pt@Cu_{oct}, portanto há um efeito da energia superficial distinta para cada morfologia. A alta atividade para as NP octaédricas concorda com estudos¹⁷⁰ que mostram um aumento de atividade de 4 ordens de magnitude quando cobre é depositado sobre Pt(111), obtendo amônia e NO como produtos, que são os mesmos produtos observados quando se utiliza cobre como catalisador,^{13, 86, 171} que evidencia a baixa energia de adsorção do NO sobre cobre (100 kJ mol⁻¹), quando

comparado com a platina (200 kJ mol^{-1}),^{13, 172, 173} sendo assim, após ser formado NO provavelmente se dessorve da superfície de cobre.

FIGURA 4.28: Voltamogramas cíclicos sobre Pt@Cu_{cubo}, Pt@Cu_{cubo-octaedro} e Pt@Cu_{octaedro} em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e adição de (A) 30 mmol L^{-1} de NaNO₃ e (B) 10 mmol L^{-1} de NaNO₂ a 10 mV s^{-1}



Utilizando microscopia de varredura por tunelamento acoplada a um sistema eletroquímico (*EC-STM*, do inglês *in situ electrochemical scanning tunneling microscopy*) Bae e Gewirth¹⁷⁴ concluíram que há formação de óxido de cobre sobre Cu(111) durante a RRNO_3 . A redução desses óxidos causa a reorganização das terraças e leva a defeitos com espessura monoatômica, o que também é observado em sistemas catalíticos sem a aplicação de potencial.¹⁷⁵

A Figura 4.28(B) apresenta os voltamogramas cíclicos das três nanopartículas após o recobrimento de cobre para a RRNO₂ nos quais é possível observar que a atividade para a redução de nitrito segue a ordem: Pt@Cu_{oct} < Pt@Cu_{cubo} < Pt@Cu_{co}. Destaca-se que sobre as nanopartículas com controle morfológico a atividade para RRNO₃ e RRNO₂ é antagônica, visto que sobre Pt@Cu_{co} nitrato não pode ser convertido a nitrito, mas nitrito se reduz facilmente, com alta atividade. Outro fator que deve ser considerado para o aumento da atividade é a adsorção das espécies sobre cobre, uma vez que cálculos de DFT¹⁷⁶ sugerem que tanto nitrato quanto nitrito se adsorvem na forma bidentada nas superfícies Cu(100) e a energia de adsorção de nitrato sobre cobre é muito favorável, cerca de -4,258 eV,¹⁰ portanto as reações necessitam de sítios ativos menores e possuem energia de adsorção mais alta sobre catalisadores modificados com cobre.

4.5 Conclusões parciais

Utilizando as NP com morfologia controlada, foi possível observar que a catálise da reação de redução do 4-nitrofenol é dependente dos planos cristalinos expostos. Além disso, durante a remoção do agente capante utilizado (polivinilpirrolidona- PVP) foi possível observar que a interação Pt-PVP segue a seguinte tendência: Pt_c < Pt_{co} < Pt_{oct}, sendo notável o efeito de PVP residual nas densidades de corrente obtidas para a RRNO₃ e RRNO₂. Considerando as NP livres de agente capante, a RRNO₃ apresentou atividade uma ordem de magnitude abaixo que a RRNO₂, numa tendência morfológica que concorda com experimentos em monocristais. Por fim, a presença de Cu nas nanopartículas de Pt (Pt@Cu) aumenta as densidades de corrente obtidas para a RRNO₃, na sequência: Pt_{co} < Pt_c < Pt_{oct} e para a RRNO₂: Pt_{oct} < Pt_c < Pt_{co}.

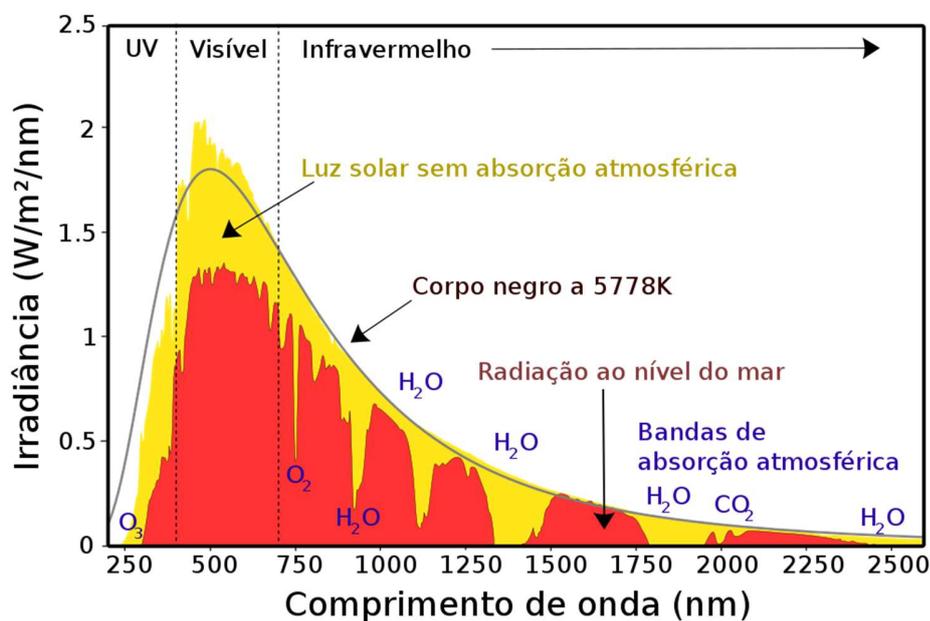
5 Uso da propriedade plasmônica para o desenvolvimento de novos catalisadores

5.1 Introdução

5.1.1 Propriedade plasmônica

A incidência de luz solar na região do visível constitui 42% da luz total incidida sobre a Terra, como mostra a Figura 5.1, tornando a utilização desta energia para a realização de processos químicos de grande interesse. Especificamente em processo eletroquímicos, é necessário desenhar eletrocatalisadores que interajam com a radiação eletromagnética na região do visível e transfiram essa energia para a efetivação da reação química de interesse.¹⁷⁷

FIGURA 5.1: Espectro solar e eficiência teórica máxima e fotocorrente em função do bandgap do semicondutor.

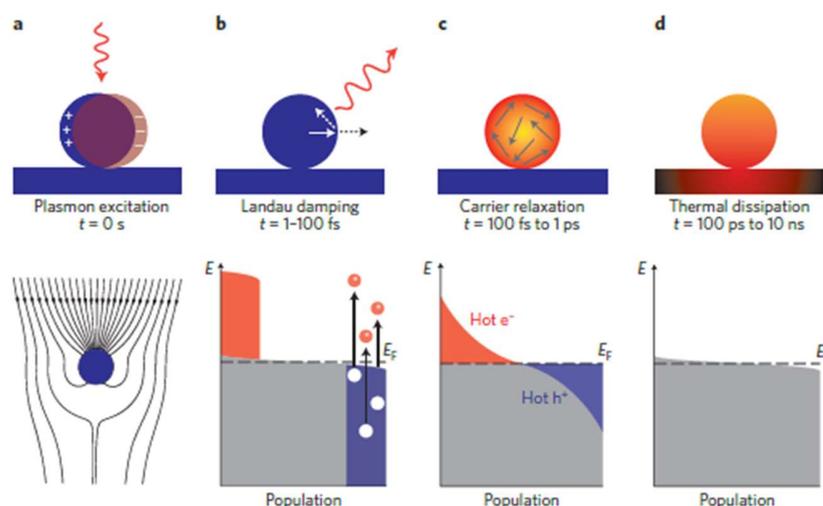


Fonte: Retirado da referência 178

O efeito plasmônico, presente em diversos materiais, possibilita diferentes maneiras de controlar o processo de formação de carregadores de carga com precisão nanométrica e escala de tempo de femtosegundos. O fenômeno de ressonância plasmônica superficialmente localizada, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR), envolve a geração de um forte campo eletromagnético localizado em torno de nanopartículas, que decai via espalhamento radiativo de fótons ou via não-radiativo, pela formação de carregadores de carga (elétrons e buracos). Esses carregadores podem difundir da superfície das nanopartículas para os orbitais moleculares de adsorbados, ativando essas espécies e possibilitando um aumento da velocidade e também da seletividade de reação (caso seja possível direcionar energeticamente esses carregadores para um adsorbado específico).

A Figura 5.2 ilustra os processos de foto-excitação¹⁷⁹ e relaxação em nanopartículas metálicas a partir da iluminação com *laser*. Os elétrons são representados pela área laranja acima da Energia de Fermi (E_F) e a distribuição dos buracos é representada pela área azul abaixo de E_F . Considerando a incidência do *laser* em $t = 0$, tem-se os seguintes processos ao longo do tempo: **a** a excitação do plasma na superfície redireciona o fluxo de luz para as nanopartículas; **b** nos primeiros 1-100 fs ocorre o decaimento não-térmico do par elétron-buraco através da re-emissão de fótons; **c** os carregadores de carga vão ter sua energia redistribuída pelo espalhamento de elétrons, na escala de tempo entre 100 fs e 1 ps; **d** finalmente, a energia na forma de calor é transferida para as vizinhanças da estrutura metálica na escala de tempo de 100 ps e 10 ns, via condução térmica.

FIGURA 5.2: Processos de foto-excitação e subsequente relaxação em nanopartículas metálicas a partir da iluminação com *laser* e escalas de tempo características. Mais detalhes no texto.



Fonte: Retirado da referência 179

Dado o extenso uso de semicondutores para a preparação de foto-eletrocatalisadores, cabe uma ressalva para diferenciar os processos foto-químicos que ocorrem nos dois sistemas. Os semicondutores são sólidos cristalinos e a periodicidade de sua estrutura dá origem a bandas com estados eletrônicos contínuos possuindo um *bandgap* característico, que separa as bandas de valência e de condução. A interação desse material com a luz pode excitar elétrons através do *bandgap*, gerando pares elétron-buraco que podem conduzir a química da superfície em sistemas fotocatalíticos visando diferentes reações redox. No entanto, o *bandgap* introduz um limiar na energia dos fótons que pode ser absorvido, o que limita a fração do espectro solar disponível para excitação desses materiais.¹⁸⁰⁻¹⁸³

Os materiais plasmônicos também são sólidos cristalinos, mas sua característica definidora é o seu grande número de portadores de carga. No caso de um metal, as bandas eletrônicas se sobrepõem em energia através do espaço recíproco, e, portanto não há separação energética entre as bandas. Ademais, existem óxidos condutores e semicondutores dopados que também podem apresentar ressonância plasmônica.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ O modo distinto de interação de materiais plasmônicos com a luz ocorre por meio da excitação coletiva dos elétrons no sistema, que oscilam coerentemente, com pequenas mudanças na energia e momento, constituindo o *LSPR*.

Em síntese de nanomateriais bimetálicos, ao utilizar por exemplo um metal plasmônico como *core* e um não-plasmônico como *shell*, tal como Au@Pd, é esperado que o metal não-plasmônico sirva de canal de dissipação de *LSPR*.¹⁸⁷ Importantes metais não tem *LSPR* na região do espectro visível ou infravermelho próximo, assim se faz necessário combinar propriedades catalíticas e ópticas dos diferentes metais. Além disso, para compreender os fatores que governam reações mediadas por *LSPR*, é imperativo realizar investigações sistemáticas do efeito do tamanho da nanopartícula, formato, composição e estrutura cristalina.¹⁸⁸

Entre os mecanismos de reação possíveis com catalisadores plasmônicos,¹⁸⁹ é importante destacar o aumento de temperatura local foto-induzido que tem como fator determinante a geração do aquecimento local devido ao decaimento do plasma na superfície metálica. Portanto, a luz pode ser usada para atingir maior seletividade nos mecanismos químicos uma vez que depende das regras de seleção e da energia do fóton, que pode ser facilmente ajustada.¹⁸⁸ Um exemplo é a hidrogenação parcial do fenil acetileno, com seletividade de 85% para formação de estireno, com uso de catalisadores de Au@Ag@Pt.¹⁸⁷

5.1.2 Propriedades ópticas das nanopartículas de ouro

Nanopartículas de ouro são comumente utilizadas em sistemas que exploram a *LSPR*, sendo que esta propriedade pode ser modulada por meio do controle do tamanho e formato das nanopartículas. O tamanho das NP sob as propriedades ópticas pode ser observado quando se comparara os espectros de absorção, uma vez que nanopartículas menores (10 - 40 nm) tem um pico de absorbância centrado em 520 nm, enquanto NP maiores tem um deslocamento desse pico de absorção para comprimentos de onda maiores (60 - 100 nm) devido à maior seção transversal de espalhamento.¹⁹⁰

As propriedades ópticas das nanopartículas de ouro mudam quando as partículas se agregam e os elétrons de condução próximos a cada superfície da partícula se deslocam e são compartilhados entre as partículas vizinhas. Quando isso ocorre, a *LSPR* muda para energias mais baixas, fazendo com que os picos de absorção e espalhamento se desloquem para comprimentos de onda maiores. Portanto, a espectroscopia UV-Vis pode ser usada como um método simples e confiável para monitorar a estabilidade de soluções de nanopartículas.¹⁹⁰

5.2 Objetivos específicos

Por meio do uso das propriedades ópticas do ouro e das propriedades catalíticas da platina e do paládio, este capítulo tem como objetivo obter nanocatalisadores do tipo antena-reator para uso de sistemas com iluminação, que aumentem a seletividade na reação de redução de nitrato e nitrito.

5.3 Materiais e métodos

5.3.1 Nanopartículas bimetálicas de Au@Pd

Síntese de nanopartículas esféricas de ouro: Usando uma solução contendo 100 mg citrato de sódio em 149 mL de água deionizada a 105 °C sob refluxo, adicionou-se 1 mL de uma solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (10 mg mL^{-1}) sob agitação por 20 minutos. Esperou-se a temperatura diminuir para a etapa seguinte.

Síntese de Au@Pd 100%: Utilizando 75 mL da suspensão das nanopartículas de ouro sob agitação a 70°C, adicionou-se 35,2 mg de ácido ascórbico e agitou-se por mais 30 minutos. Posteriormente adicionou-se 216 μL de uma solução de K_2PdCl_4 (1 mg mL^{-1}) e manteve-se a suspensão sob agitação por mais 30 minutos. Para as demais coberturas por paládio utilizou-se 108 e 21 μL da solução de K_2PdCl_4 .

Síntese de nanopartículas esféricas de Pd: Adicionou-se em um balão de fundo redondo sob agitação 8 mL de água deionizada, 105 mg de PVP 55000, 60 mg de ácido ascórbico e 60 mg de ácido cítrico, mantendo o sistema a 100 °C sob refluxo. Injetou-se 3 mL de uma solução com 63,24 mg de K_2PdCl_4 . Manteve-se o sistema reacional sob agitação e refluxo a 100 °C por três horas.

5.3.2 Experimentos eletroquímicos

Foi utilizado um sistema eletroquímico igual ao descrito na seção 4.3.6, porém com eletrodo de trabalho preparado a partir de uma suspensão de nanopartículas e nafion (proporção 1000:15 (v/v) solvente/nafion)¹⁹¹, por meio do método de *drop casting*¹⁹² sobre o eletrodo de disco de carbono vítreo (GCE, do inglês *glassy carbon electrode*) de 3 mm de diâmetro (área = 0,070 cm²).

Para a utilização das nanopartículas de Au e AuPd, utilizou-se apenas a limpeza de solvente, suspendendo-se em água e centrifugando-se três vezes, visto que os agentes capantes (citrato de sódio e ácido ascórbico) têm baixa interação com

as superfícies metálicas. Por sua vez, as nanopartículas de Pd foram limpas com o procedimento 4 com borohidreto de sódio descrito na seção 4.3.2.5.

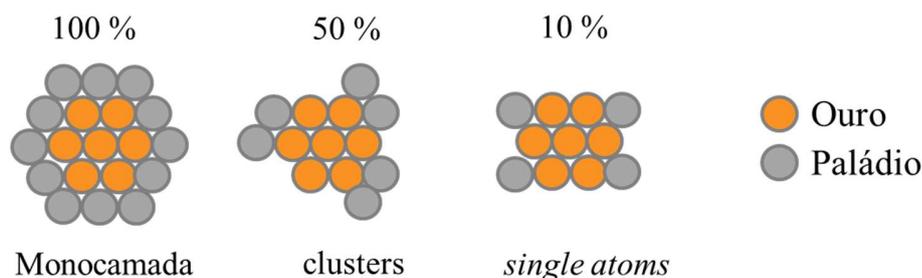
A iluminação do sistema foi feita pela parte inferior da cela eletroquímica com uma lâmpada de LED no comprimento de onda de 525 nm (verde) PR160L da marca Kessil -Science. Esse comprimento de onda foi escolhido uma vez que as nanopartículas de Au possuem absorção nesta região do espectro.

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Nanopartículas bimetálicas de Au@Pd para a redução de nitrito

A fim de explorar as propriedades plasmônicas do ouro combinadas com as propriedades catalíticas do paládio nas reações de redução de nitrato e nitrito, utilizou-se nanopartículas do tipo Au@Pd, com diferentes níveis de cobertura por Pd ($\Theta_{Pd} = 1; 0,50$ e $0,10$ ML), sendo a maior cobertura atingida ao se obter uma monocamada de Pd e os outros dois catalisadores com coberturas que são fração de uma monocamada. Essa variação na cobertura por Pd pode resultar em diferentes arranjos atômicos como *clusters* e *single atoms*, como exemplifica a Figura 5.3, que pode resultar em diferentes atividades, visto as diferentes energias superficiais desses arranjos atômicos.

FIGURA 5.3: Esquema dos diferentes arranjos atômicos de paládio sobre as nanopartículas de ouro.



As micrografias das diferentes nanopartículas podem ser observadas na Figura 5.4, sendo possível observar uma distribuição regular no tamanho das nanopartículas de ouro, mesmo após a adição de paládio, uma vez que essa cobertura é no máximo de uma monocamada. Os histogramas, Figura 5.5, para as nanopartículas AuPd_x mostram que a média dos tamanhos são 12,4 nm, 12,2 nm, 12,5 nm e 16,2 nm de raio para as nanopartículas Au, AuPd_{10} , AuPd_{50} e AuPd_{100} , respectivamente. Portanto, somente as nanopartículas com total recobrimento por paládio têm maior variação de tamanho.

FIGURA 5.4: Micrografias eletrônicas de varredura para as nanopartículas sintetizadas: (A) Au, (B) AuPd_{10} , (C) AuPd_{50} e (D) AuPd_{100} , respectivamente.

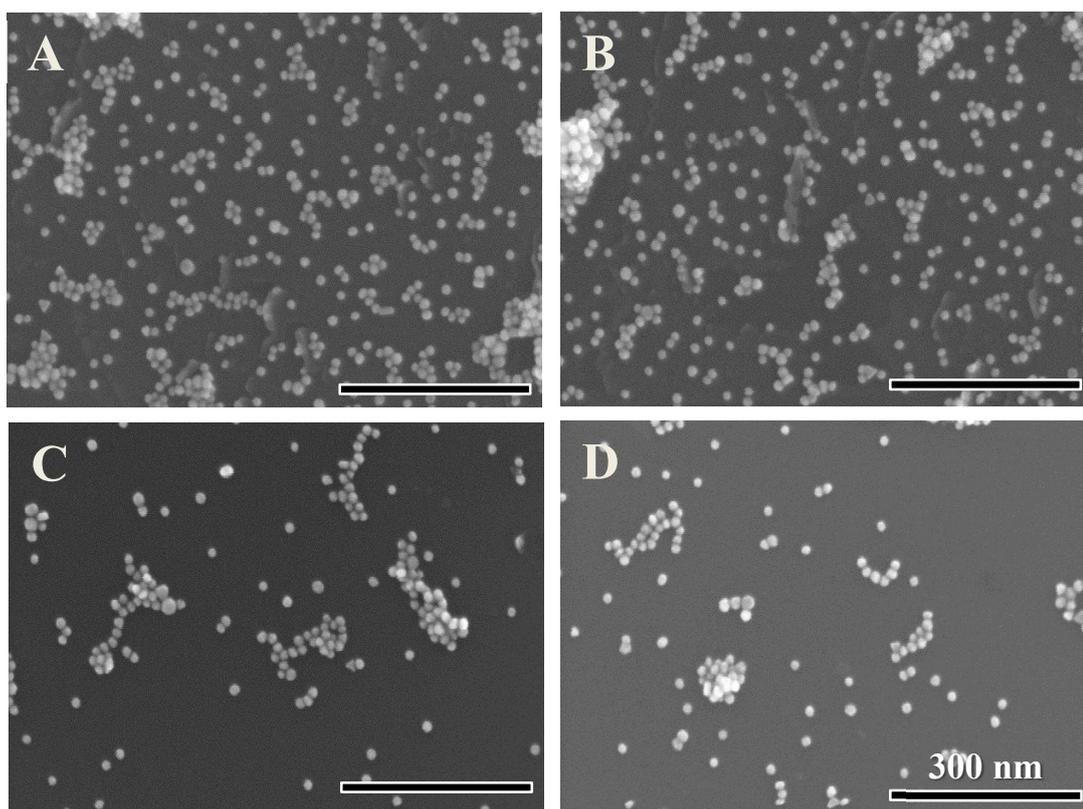
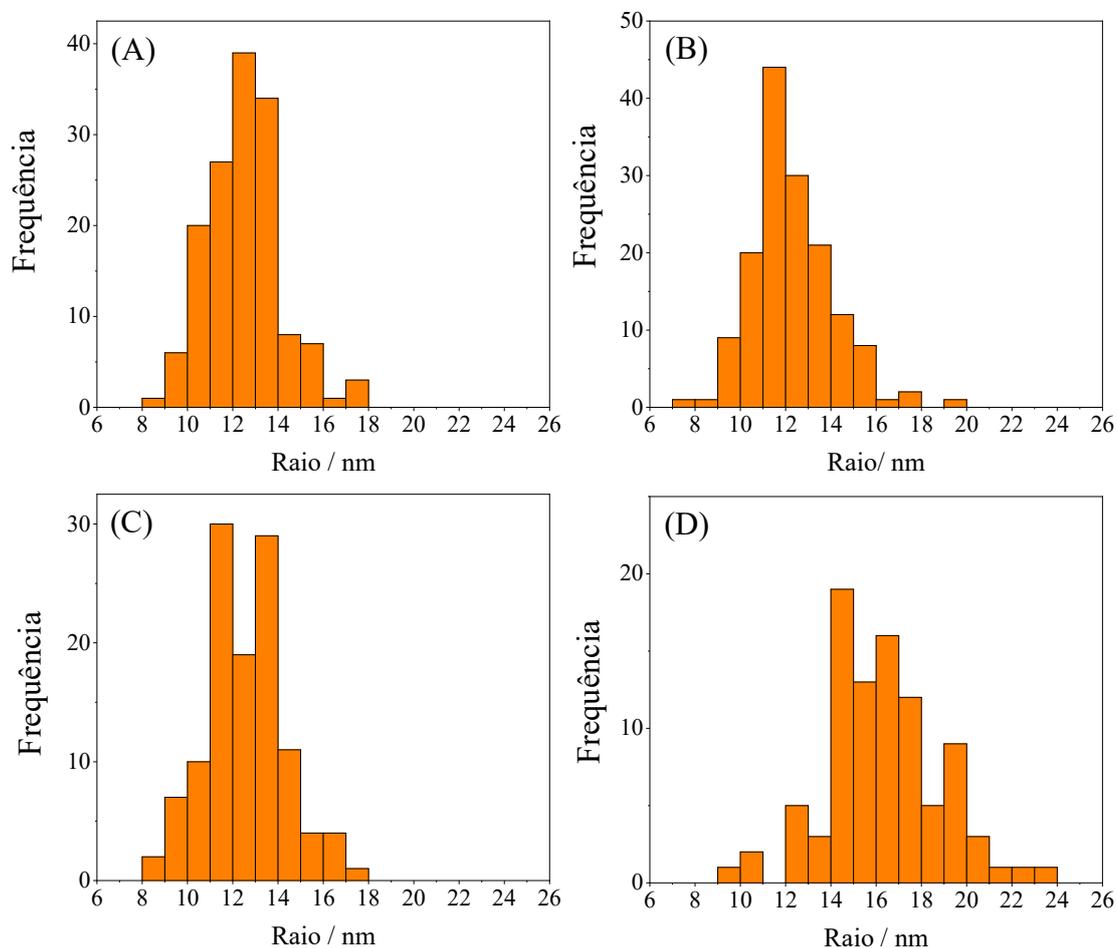
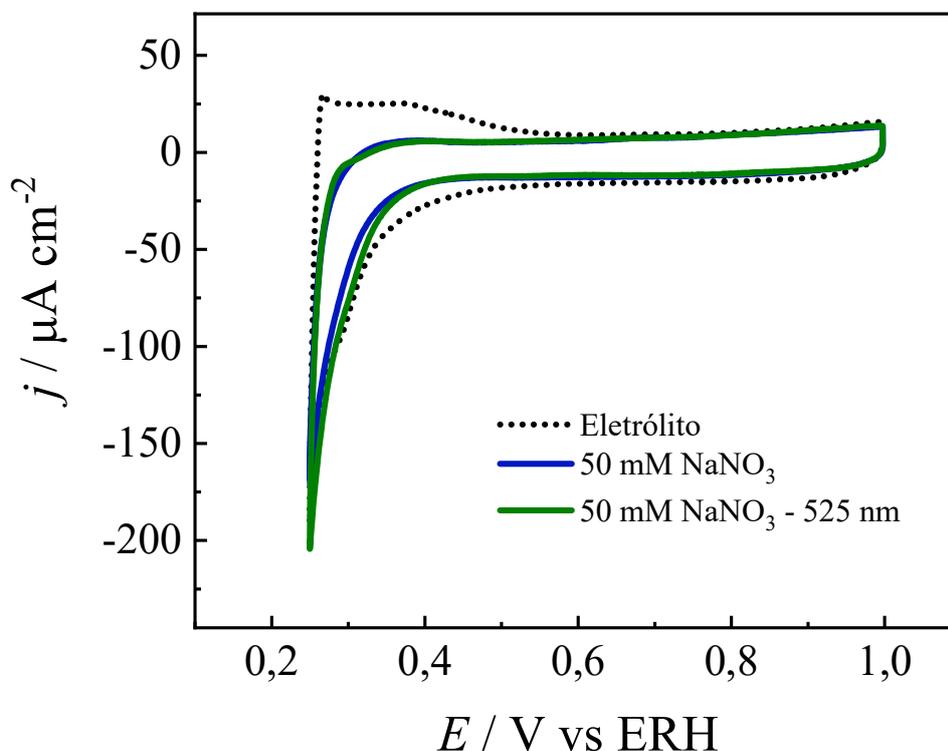


FIGURA 5.5: Histogramas para as nanopartículas esféricas sintetizadas: (A)Au, (B)AuPd₁₀, (C)AuPd₅₀ e (D)AuPd₁₀₀.



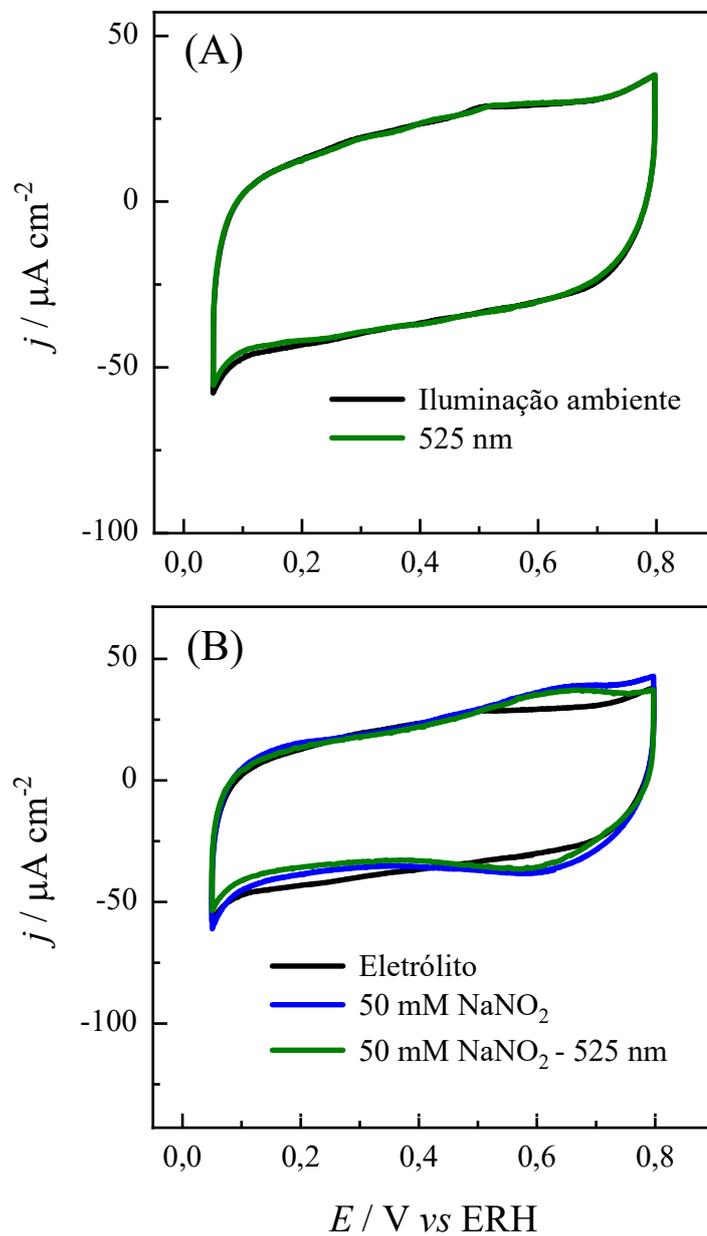
Dada a completa inatividade das nanopartículas bimetálicas de Au@Pd para a reação de redução de nitrato, como mostra a Figura 5.6, prosseguiu-se a investigação do uso desses catalisadores para a reação de redução de nitrito. Destaca-se que na região de potencial entre 0,05 e 0,40 V é possível observar uma diminuição na corrente referente a adsorção de hidrogênio devido a competição entre hidrogênio e nitrato pelos sítios ativos.

FIGURA 5.6: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas esféricas de AuPd₁₀₀ em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ (linha preta tracejada) com adição de 50 mmol L⁻¹ de NaNO₃ sob iluminação ambiente (linha azul) e com exposição de luz verde (linha verde) a 0,01 V s⁻¹



A Figura 5.7(A) apresenta os voltamogramas cíclicos das nanopartículas de ouro (sem Pd) no qual observa-se apenas processos capacitivos na região de potencial entre 0,05 e 0,80 V versus ERH em meio ácido, como esperado para o Au nestas condições.¹⁹³ O perfil voltamétrico não é alterado na presença de iluminação por LED verde (525 nm), o que mostra que a incidência de luz não altera a interação que existe entre a superfície de ouro e o ácido perclórico e a água. Ademais, testou-se a atividade para RRNO₂ sobre ouro, que como pode ser observada na Figura 5.7(B) é nula. Portanto, esses dados evidenciam que a presença do ouro como *core* das nanopartículas bimetálicas servirá como um sistema antena-reator, onde o ouro servirá como antena, ou seja, atua de forma a aumentar a atividade por meio da interação com a luz e o paládio como reator.

FIGURA 5.7: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas esféricas de ouro em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 sob iluminação ambiente (linha preta) e com exposição de luz verde (linha verde) a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ No plano b) com adição de 50 mmol L^{-1} de NaNO_2 sob iluminação ambiente (linha azul) e com exposição de luz verde (linha verde) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$

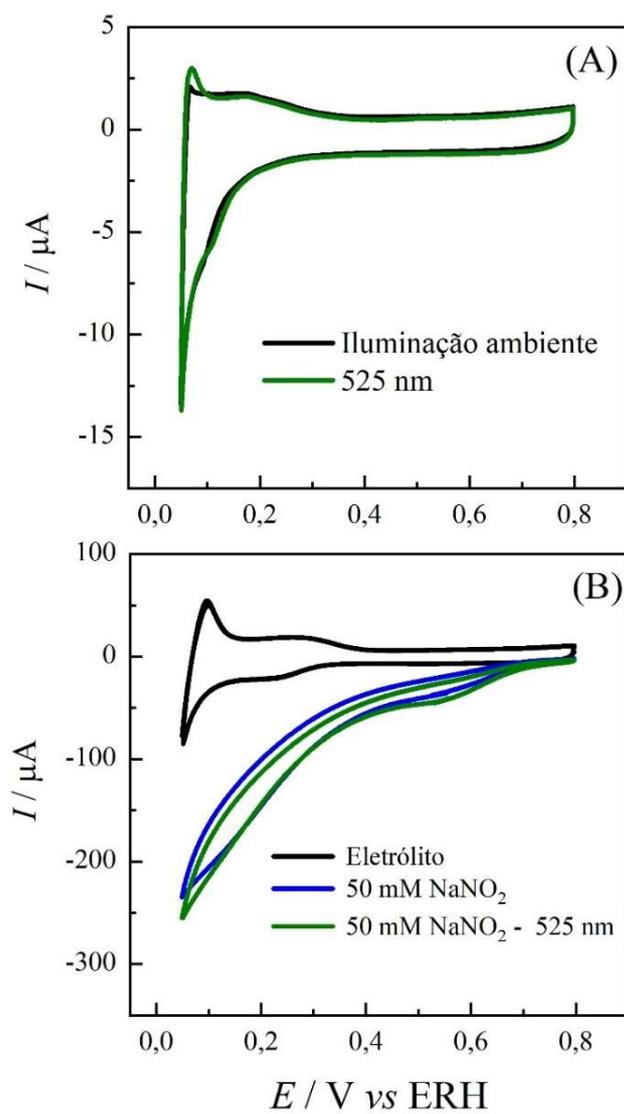


Para compreensão de como o sistema bimetálico é mais interessante que somente a soma das propriedades dos metais, testou-se também as propriedades do Pd frente à RRNO_2 , sendo que para isso, sintetizou-se nanopartículas esféricas de paládio com tamanho médio de 15 nm. Do comportamento voltamétrico obtido para o Pd (Figura 5.8), destacam-se a região de adsorção/dessorção de hidrogênio entre 0,05 e 0,35 V e posterior região da dupla camada na ausência de nitrato e nitrito. Para a reação de redução de nitrito, correntes de redução são obtidas em potenciais inferiores a 0,7 V com pequena histerese entre as varreduras no sentido crescente e decrescente de potencial. Observa-se também que a luz com comprimento de onda de 525 nm tem baixa influência na atividade do Pd para a RRNO_2 .

As NP bimetálicas de Pd-Au apresentam apenas processos capacitivos na janela de potencial entre 0,05 e 0,80 V, assemelhando-se ao comportamento do Au. Para normalização das atividades frente à RRNO_2 , utilizou-se a massa de Pd, uma vez o *core* de ouro é constante para as três amostras e que esse metal não é ativo para a reação de interesse.⁸¹ Ademais, a oxidação de ouro e paládio ocorrem simultaneamente na mesma região de potencial, impossibilitando o uso da carga de redução de óxidos para o cálculo da área eletroativa. Ademais a região de formação de óxidos foi evitada para que o processo de *place-exchange* não causasse a desordem da estrutura *core-shell*.

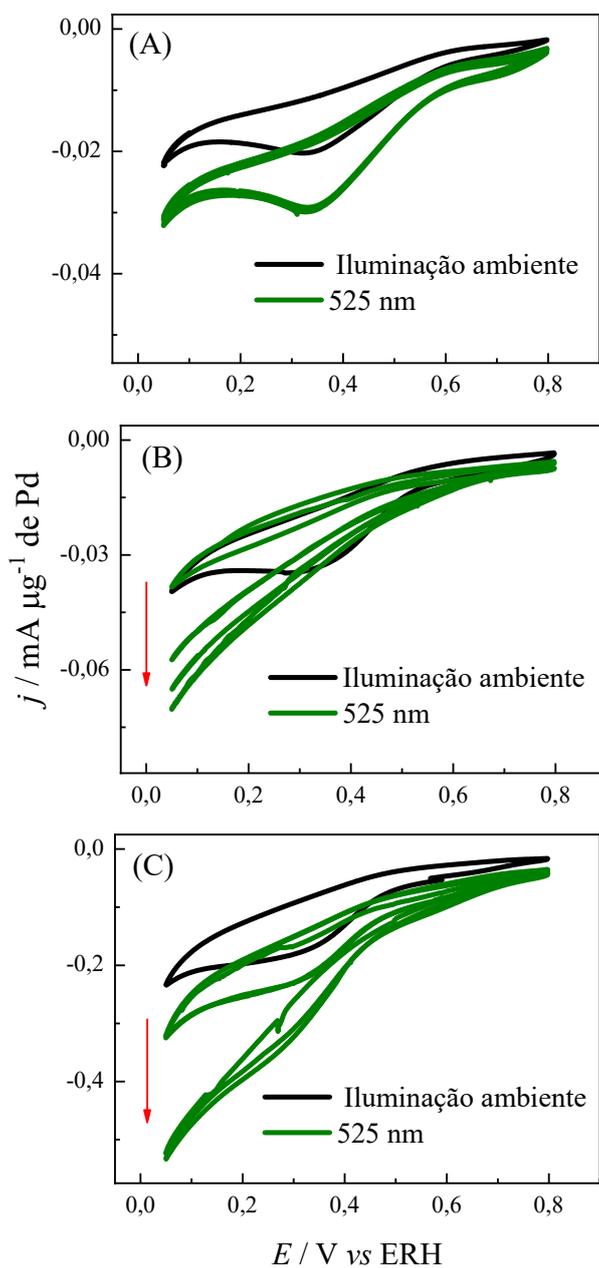
Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.9 para as NP de AuPd atestam atividade para a RRNO_2 em todas as proporções de Pd utilizadas. A atividade ainda aumenta com a diminuição da cobertura por paládio, lembrando que os dados foram normalizados pela massa de Pd. Este resultado pode ser interpretado como a maior energia superficial dos sítios de Pd disponíveis para a reação, tornando assim cada sítio de Pd mais ativo para a reação quando o recobrimento por este metal no Au é muito pequeno.

FIGURA 5.8: Voltamogramas cíclicos das nanopartículas de Pd em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em (A) sob iluminação ambiente (preto) e 525 nm (verde) e (B) com adição de 50 mM NaNO_2 sem iluminação (azul) e com iluminação (verde)



Com a exposição à luz se observa um aumento considerável nas densidades de corrente obtidas, por exemplo, a 0,35 V este aumento em relação a cada sistema na ausência de iluminação a 525 nm foi de: 44%, 7% e 75% e a 0,1 V de 16%, 71 % e 124 % para AuPd₁₀₀, AuPd₅₀ e AuPd₁₀, respectivamente. Com a diminuição de Pd no material também se observa um efeito de aumento das corrente de redução ao longo dos ciclos voltamétricos. Tal efeito pode estar ligado à reestruturação do material por meio da mobilidade dos átomos de Pd na superfície do Au, de forma a produzir *clusters* mais ativos para a reação. Também não se pode excluir a hipótese da limpeza de sítios de Pd que estavam envenenados por resíduos das síntese ou impurezas no eletrólito. À medida que a ativação por luz aumenta a reatividade no material, pode ocorrer a auto-limpeza dos sítios e, por consequência, maior atividade para a RRNO₂.

FIGURA 5.9: Voltamogramas cíclicos para as nanopartículas: (A) AuPd₁₀₀, (B) AuPd₅₀ e (C) AuPd₁₀ em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ com adição de 10 mmol L⁻¹ NaNO₂ sem iluminação (preto) e com iluminação (verde)



Desta forma, a interação entre os metais e a luz tem a capacidade de potencializar a $RRNO_2$ em meio ácido. Levando em conta os mecanismos possíveis: a) aumento da temperatura local foto-induzido; b) aumento da absorção de luz em torno da nanopartícula devido ao campo elétrico local; c) transferência dos elétrons foto-gerados; d) aumento na transferência de elétrons devido ao aquecimento local das nanopartículas; e) aumento da separação de cargas devido ao campo elétrico local e f) o fotocatalisador próximo da nanopartícula é ativado pelo elétron transferido das nanopartículas com propriedades plasmônicas. É possível descartar os mecanismos e) e f) uma vez que o catalisador utilizado é composto por dois metais e não semicondutores. Com relação aos mecanismos a), b) e c) não estão presentes neste sistema, uma vez que as NP de ouro, mesmo sob iluminação, se mostra completamente inativo para a $RRNO_2$. Portanto, o aumento da atividade observado quando o sistema é exposto à luz se deve ao aumento da transferência de elétrons devido ao aquecimento local do *core* de ouro, mecanismo d), causada por meio da interação do Au com a luz e dissipação dessa energia para o Pd e os adsorbatos do nitrito. Importante notar que a temperatura da solução aumenta em quatro graus Celsius durante a medida eletroquímica.

5.5 Conclusões parciais

O sistema bimetálico $AuPd_x$ com o uso de luz possibilitou um aumento de 16%, 71 % e 124 % nas densidades de corrente a 0,1 V para a $RRNO_2$ nos sistemas $Au_{95}Pd_5$, $Au_{97,5}Pd_{2,5}$ e $Au_{99,5}Pd_{0,5}$ respectivamente. Com aumento gradativo nas densidades de corrente ao longo do tempo, que pode ser atribuído a reestruturação superficial.

6 Considerações finais

Partindo dos seguintes pontos: a) Sobre monocristais de platina a atividade para a $RRNO_3$ segue a ordem: Pt(100), Pt(110) e Pt(111); b) Nitrito é o primeiro produto da reação de redução de nitrato e c) Platina possui menor atividade que cobre para a reação de redução de nitrato. Este trabalho contribuiu na compreensão dos sítios ativos necessários para que nitrato se adsorva e seja convertido a nitrito: sítios do tipo *three fold hollow*. Além disso, após a etapa determinante da reação, nitrito pode ser convertido em sítios ativos de outra natureza. Para compreender a baixa atividade que existe para a superfície Pt(111), propôs-se uma modificação estrutural da superfície na qual é notável uma mudança na energia de adsorção do nitrato e nitrito por cálculos de DFT. Essa modificação permitiu constatar que NO e NO_2 podem ser reduzidos, enquanto $RRNO_3$ é completamente inibida. Demonstrando que a baixa atividade observada sobre a superfície {111} pode ser devido ao recobrimento parcial dos sítios *three fold hollow* por intermediários de reação, tal como NO.

Com relação aos catalisadores nanoparticulados com morfologia controlada, constatou-se que a escolha do agente capante para a síntese é um fator determinante para posterior aplicação desses materiais em eletrocatalise. Apesar da alta densidade de defeitos que essas superfícies exibem, elas guardam correlação com os planos basais, bem como as atividades observadas para a $RRNO_3$. Utilizando uma reação modelo para catalisadores metálicos, a reação de redução do 4-nitrofenol, foi possível observar a alta dependência da cinética da reação com a forma das nanopartículas, o que demonstra que mesmo uma reação em solução pode ser ajustada de acordo com a cristalinidade do catalisador.

Considerando o aumento da atividade intrínseca dos catalisadores sintetizados, após a eletrodeposição de cobre, é notável a atividade antagônica que existe para as reações de interesse: as NP octaédricas exibem alta atividade para converter nitrato a nitrito enquanto as NP cubo-octaédricas não tem atividade para a RRNO_3 , mas podem converter facilmente nitrito, o que demonstra os desafios de desenhar catalisadores com alta atividade para converter nitrato com seletividade para amônia e não nitrito.

Finalmente, o sistema bimetálico Au@Pd, mostra que o aquecimento local, devido a interação dos átomos de ouro com a luz, provoca um aumento considerável na atividade da conversão de nitrito, apesar de ser completamente inativo para a reação de redução de nitrato. Além disso, a baixa cobertura por paládio nessa estrutura de *core@shell* resulta em sítios ativos com maior energia superficial, e, conseqüentemente maior interação entre o catalisador e a espécie eletroativa.

Esse trabalho responde algumas perguntas feitas com relação à reação de redução de alguns compostos nitrogenados utilizando diferentes sistemas, trazendo alguma compreensão da estrutura cristalina (energia e geometria dos sítios ativos), a importância dos diferentes arranjos atômicos da superfície do catalisador, os diferentes adsorbatos (espécie eletroativa, intermediários e produtos da reação) e suas forças de adsorção na superfície, a composição do catalisador e o uso de propriedades ópticas. Contudo, está longe de esgotar as dúvidas que cercam os estudos de reações tão complexas, possibilitando novos estudos investigando parâmetros como: seletividade (medida dos produtos formados), possível mudança de mecanismo reacional, aprimoramento da composição química para modular a distribuição dos produtos, bem como a atividade.

7 Referências bibliográficas

- 1 FIGUEIREDO, M.C.; KATSOUNAROS, I. “Nitrate Reduction on Noble Metal Electrodes”. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 1ª edição, Ed. Elsevier, 2018. ISBN: 9780128097397
- 2 Fowler, D.; Coyle, M.; Skiba, U.; Sutton, M.A.; Cape, J.N.; Reis, S.; Sheppard, L.J.; Jenkins, A.; Grizzetti, B.; Galloway, J.N.; Vitousek, P.; Leach, A.; Bouwman, A.F.; Butterbach-Bahl, K.; Dentener, F.; Stevenson, D.; Amann, M.; Voss, M. “The global nitrogen cycle in the twenty first century”. Phil. Trans. R. Soc. B, 368: 20130164, 2013
- 3 Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store. The Royal Society. 2020. Disponível em: <<https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/green-ammonia/green-ammonia-policy-briefing.pdf>>. Acesso em: 02 de fev. de 2022.
- 4 VANIER, C. Nitrato nas águas subterrâneas: Desafios frente ao panorama atual. Conselho Estadual de Recursos Hídricos e Câmara Técnica de Águas Subterrâneas. 2019. Disponível em: <https://smastr16.blob.core.windows.net/igeo/2020/01/boletim_ig_nitrato.pdf>. Acesso em: 04 de fev. de 2022.
- 5 CANTER, L. W. Nitrate in Groundwater, 1ª edição, Florida: CRC Press LLC, 1997.
- 6 Diário Oficial da União, Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de Maio de 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2022.
- 7 MODESTO, R.P.; SANCHEZ, B.M. Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo 2016-2018. CETESB, São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2019/10/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-das-%C3%81guas-Subterr%C3%A2neas-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-2016-2018.pdf>>. Acesso em: 20 de Abril de 2022.
- 8 The essential Chemical industry – online. 18 de out. de 2016. Disponível em: <<https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/ammonia.html>> Acesso em: 02 de fev. de 2022.
- 9 Nitrogenados – Principais origens de importação em 2018. Global Fert. 7 de maio de 2019. Disponível em: <<https://globalfert.com.br/boletins/nitrogenados-principais-origens-de-importacao-no-brasil-em-2018/>> Acesso em 02 de fev. de 2022.

- 10 CHEN, G.-A.; YUAN, Y.; JIANG, H.; REN, S.-Y.; DING, L.-X.; MA, L.; WU, T.; LU, J.; WANG, H. "Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper–molecular solid catalyst". *Nat. Energy*, **5**: 605, 2020
- 11 ZENG, Y.; PRIEST, C.; WANG, G.; WU, G. "Restoring the Nitrogen Cycle by Electrochemical Reduction of Nitrate: Progress and Prospects". *Small Methods*, **4**: 2000672, 2020
- 12 WANG, Z.; RICHARDS, D.; SINGH, N. "Recent discoveries in the reaction mechanism of heterogeneous electrocatalytic nitrate reduction". *Catal. Sci. Technol.*, **11**: 705, 2021
- 13 DIMA, G.E.; DE VOOYS, A.C.A.; KOPER, M.T.M. "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **554**: 15, 2003
- 14 GE, Q.; KING, D.A. "Energetics, geometry and spin density of NO chemisorbed on Pt{111}". *Chem. Phys. Lett.*, **285**: 15, 1998
- 15 TAGUCHI, S.; FELIU, J.M. "Electrochemical reduction of nitrate on Pt(S)[n(1 1 1)×(1 1 1)] electrodes in perchloric acid solution". *Electrochim. Acta*, **52**: 6023, 2007
- 16 DIMA, G.E.; BELTRAMO, G.L.; KOPER, M.T.M. "Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes". *Electrochim. Acta*, **50**: 4318, 2005
- 17 DUCA, M.; KAVVADIA, V.; RODRIGUEZ, P.; LAI, S.C.S.; HOOGENBOOM, T.; KOPER, M.T.M. "New insights into the mechanism of nitrite reduction on a platinum electrode". *J. Electroanal. Chem.*, **649**: 59, 2010
- 18 DE VOOYS, A.C.A.; BELTRAMO, G.L.; VAN RIET, B.; VAN VEEN, J.A.R.; KOPER, M.T.M. "Mechanisms of electrochemical reduction and oxidation of nitric oxide." *Electrochim. Acta*, **49**: 1307, 2004
- 19 DE VOOYS, A. C. A.; KOPER, M. T. M.; VAN SANTEN, R. A.; VAN VEEN, J. A. R. "Mechanistic Study on the Electrocatalytic Reduction of Nitric Oxide on Transition-Metal Electrodes". *J. Catal.*, **202**: 387, 2001
- 20 SEH, Z.W.; KIBSGAARD, J.; DICKENS, C.F.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J.K.; JARAMILLO, T.F. "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design". *Science*, **355**: 146, 2017
- 21 CLIMENT, V. "Nueva aproximación al estudio de los potenciales de carga cara de electrodos monocristalinos del grupo del platino. aplicación al estudio de adsorción iónica y molecular." Alicante, 1999

- 22 KORZENIEWSKI, C. CLIMENT, V. FELIU, J. M. "Electrochemistry at platinum single crystal electrodes". *Electroanalytical chemistry: A series of advances*. BARD, A. J.; ZOSKI, C. G. Vol. 24, Ed CRC Press, 2012
- 23 William D Callister and David G Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*, volume 7. Wiley New York, 2007.
- 24 CLIMENT, V.; FELIU, J. M. "Surface Electrochemistry with Pt single- crystal electrodes". *Advances in Electrochemical Science and Engineering: Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrode*, ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P.N.; LIPKOWSKI, J. Wiley, 1-57, 2017
- 25 CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURANT, R. "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes". *J. Electroanal. Chem.*, **107**: 205, 1980
- 26 CLAVILIER, J. "The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface: An unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region". *J. Electroanal. Chem.*, **107**: 211, 1980
- 27 CLAVILIER, J.; DURANT, R.; GUINET, G.; FAURE, R. "Electrochemical adsorption behaviour of Pt(100) in sulphuric acid solution". *J. Electroanal. Chem.*, **127**: 281, 1981
- 28 CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L. "Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations". *J. Electroanal. Chem.*, **135**: 159, 1982
- 29 ARMAND, D.; CLAVILIER, J. "Electrochemical behaviour of the (110) orientation of a platinum surface in acid medium: The role of anions". *J. Electroanal. Chem.*, **263**: 109, 1989
- 30 SCORTICHINI, C. L.; REILLEY, C. N. "Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part I. Pt(100)". *J. Electroanal. Chem.*, **139**: 233, 1982
- 31 SCORTICHINI, C. L.; REILLEY, C. N. "Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part II. Pt(110) and Pt(111)". *J. Electroanal. Chem.*, **139**: 247, 1982
- 32 SCORTICHINI, C. L.; WOODWARD, F. E.; REILLEY, C. N. "Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part III. Surface improvement of the flame-annealed Pt(100) and Pt(111) electrodes via potential cycling". *J. Electroanal. Chem.*, **139**: 265, 1982

- 33 ANGESTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. "The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes". *J. Electroanal. Chem.*, **43**: 9, 1973
- 34 STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; van der VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENK VIC, V. R.; MARK VIC, N. M. "The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum". *Nat. Chem.*, 1(6): 466, 2009
- 35 SOUZA-GARCIA, J.; ANGELUCCI, C.A.; CLIMENT, V.; FELIU, J.M. "Electrochemical features of Pt(S)[n(110) × (100)] surfaces in acidic media". *Electrochem. Comm.*, **34**: 291, 2013
- 36 CUESTA, A. "Atomic Ensemble Effects in Electrocatalysis: The Site-Knockout Strategy". *ChemPhysChem*, **12**: 2375, 2011
- 37 LI, Y. D.; JIANG, L. Q.; KOEL, B. E. "Surface alloy formation and the structure of c(2×2)-Sn/Ni(100) determined by low-energy alkali-ion scattering". *Phys. Rev. B*, **49**: 2813, 1994
- 38 XU, C.; KOEL, B.E. "A LEED, TPD and HREELS investigation of NO adsorption on Sn/Pt(III) surface alloys". *Surf. Sci.*, **310**: 198, 1994
- 39 DAVIES, P. W.; QUINLAN, M. A.; SOMORJAI, G. A. "The growth and chemisorptive properties of Ag and Au monolayers on platinum single crystal surfaces: An AES, TDS and LEED study". *Surf. Sci.*, 121: **290**, 1982
- 40 NOORDERMEER, A.; KOK, G. A.; NIEUWENHUYNS, B. E. "A comparative study of the behaviour of the PdAg(111) and Pd(111) surfaces towards the interaction with hydrogen and carbon monoxide". *Surf. Sci.*, **165**: 375, 1986
- 41 CHRISTMANN, K.; ERTL, G. "Adsorption of carbon monoxide on silver/palladium alloys". *Surf. Sci.*, **33**: 254, 1972
- 42 MAROUN, F.; OZANAM, F.; MAGNUSSEN, O. M.; BEHM, R. J. "The Role of Atomic Ensembles in the Reactivity of Bimetallic Electrocatalysts". *Science*, **293**: 1811, 2001
- 43 PAFFETT, M. T.; CAMPBELL, C. T.; TAYLOR, T. N. "The influence of adsorbed Bi on the chemisorption properties of Pt(111):H₂, CO, and O₂". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3: **812**, 1985
- 44 CAMPBELL, C. T.; PAFFETT, M. T.; VOTER, A. F. "Testing site size requirements in chemisorption: Experiment and theory". *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**: 1342, 1986

- 45 PAFFETT, M. T.; CAMPBELL, C. T.; TAYLOR, T. N. "Adsorption and growth modes of Bi on Pt(111)". *J. Chem. Phys.*, **85**: 6176, 1986
- 46 PAFFETT, M.T.; CAMPBELL, C.T.; WINDHAM, R.G.; KOEL, B.E. "A multitechnique surface analysis study of the adsorption of H₂, CO and O₂ on BiPt(111) surfaces". *Surf. Sci.*, **207**: 274, 1989
- 47 CLAVILIER, J.; FERNANDEZ-VEGA, A.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. "Heterogeneous electrocatalysis on well defined platinum surfaces modified by controlled amounts of irreversibly adsorbed adatoms: Part I. Formic acid oxidation on the Pt (111)-Bi system". *J. Electroanal. Chem.*, **258**: 89, 1989
- 48 HERRERO, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. "Poison formation reaction from formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed bismuth and antimony". *J. Electroanal. Chem.*, **368**: 101, 1994
- 49 MACIÁ, M. D.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. "Formic acid self-poisoning on adatom-modified stepped electrodes". *Electrochim. Acta*, **47**: 3653, 2002
- 50 MACIÁ, M.D.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. "Formic acid oxidation on Bi-Pt(111) electrode in perchloric acid media. A kinetic study". *J. Electroanal. Chem.*, **554**: 25, 2003
- 51 MACIÁ, M.D.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. "Formic acid self-poisoning on bismuth-modified stepped electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **500**: 498, 2001
- 52 CLAVILIER, J.; FEMANDEZ-VEGA, A.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. "Heterogeneous electrocatalysis on well-defined platinum surfaces modified by controlled amounts of irreversibly adsorbed adatoms: Part III. Formic acid oxidation on the Pt (100)-Bi system". *J. Electroanal. Chem.*, **261**: 113, 1989
- 53 STICKNEY, J.L.; ROSASCO, S.D.; SALAITA, G.N.; HUBBARD, A.T. "Ordered ionic layers formed on platinum(111) from aqueous solutions". *Langmuir*, **1**: 66, 1985
- 54 STUHLMANN, C. "Characterization of an electrode adlayer by in-situ infrared spectroscopy: cyanide on Pt(111)". *Surf. Sci.*, **335**: 221, 1995
- 55 KIM, Y.-G.; YAU, S.-L.; ITAYA, K. "Direct Observation of Complexation of Alkali Cations on Cyanide-Modified Pt(111) by Scanning Tunneling Microscopy". *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 393, 1996

56 STUHLMANN, C.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M. J. "Scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy as combined in situ probes of electrochemical adlayer structure. Cyanide on Pt(111)" Chem. Phys. Lett., **219**: 319, 1994

57 HUERTA, F.; MORALLÓN, E.; QUIJADA, C.; VÁZQUEZ, J. L.; ALDAZ, A. "Spectroelectrochemical study on CN⁻ adsorbed at Pt(111) in sulphuric and perchloric media". Electrochim. Acta, **44**: 943, 1998

58 HUERTA, F. J.; MORALLON, E.; VAZQUEZ, J. L.; ALDAZ, A. "Voltammetric and spectroscopic characterization of cyanide adlayers on Pt(*h,k,l*) in an acidic medium". Surf. Sci., **396**: 400, 1998

59 STRMCNIK, D.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M.; KODAMA, K.; STAMENKOVIC, V.R.; CUESTA, A.; MARKOVIC, N.M. "Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction based on patterning of platinum surfaces with cyanide". Nat. Chem., **2**: 880, 2010

60 ESCUDERO-ESCRIBANO, M.; SOLDANO, G.J.; QUAINO, P.; MICHOFF, M.E.Z.; LEIVA, E.P.M.; SCHMICKLER, W.; CUESTA, A. "Cyanide-modified Pt(111): Structure, stability and hydrogen adsorption". Electrochim. Acta, **82**: 524, 2012

61 CUESTA, A.; ESCUDERO, M. "Electrochemical and FTIRS characterisation of NO adlayers on cyanide-modified Pt(111) electrodes: the mechanism of nitric oxide electroreduction on Pt". Phys. Chem. Chem. Phys., **10**: 3628, 2008

62 NICHOLS, R. J.; BEWICK, A. "Spectroscopic identification of the adsorbed intermediate in hydrogen evolution on platinum". J. Electroanal. Chem., **243**: 445, 1988

63 KUNIMATSU, K.; SENZAKI, T.; TSUSHIMA, M.; OSAWA, M. "A combined surface-enhanced infrared and electrochemical kinetics study of hydrogen adsorption and evolution on a Pt electrode". Chem. Phys. Lett., **401**: 451, 2005

64 KUNIMATSU, K.; SENZAKI, T.; SAMJESK, G.; TSUSHIMA, M.; OSAWA, M. "Hydrogen adsorption and hydrogen evolution reaction on a polycrystalline Pt electrode studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy". Electrochim. Acta, **52**: 5715, 2007

65 CLIMENT, V.; FELIU, J. M. "Surface Electrochemistry with Pt single-crystal electrodes". Advances in Electrochemical Science and Engineering: Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrode, ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P. N.; LIPKOWSKI, J. Wiley, 1-57, 2017

- 66 KORZENIEWSKI, C. CLIMENT, V. FELIU, J. M. "Electrochemistry at platinum single crystal electrodes". *Electroanalytical chemistry: A series of advances*. BARD, A. J.; ZOSKI, C. G. Vol. 24, Ed CRC Press, 2012
- 67 CUESTA, A. "At Least Three Contiguous Atoms Are Necessary for CO Formation during Methanol Electrooxidation on Platinum". *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 13332, 2006
- 68 KATSOUNAROS, I.; FIGUEIREDO, M.C.; CHEN, X., CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M.T.M. "Structure- and Coverage-Sensitive Mechanism of NO Reduction on Platinum Electrodes". *ACS Catal.*, **7**: 4660, 2017
- 69 GARCIA, G.; KOPER, M. T. M. "Stripping voltammetry of carbon monoxide oxidation on stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline solution". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**: 3802, 2008
- 70 BUSÓ-ROGERO, C.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. "Ethanol oxidation on Pt single-crystal electrodes: Surface-structure effects in alkaline medium". *ChemPhysChem*, **15(10)**: 2019, 2014
- 71 GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. "Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media". *Electrocatal.*, **2**: 96, 2011
- 72 STRMCNIK, D.; TRIPKOVIC, D.; VAN DER VLIET, D.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, M. N. "Adsorption of hydrogen on Pt(111) and Pt(100) surfaces and its role in the HOR" *Electrochem. Comm.*, **10**: 1602, 2008
- 73 KOPER, M. T. M.; LUKKIEN J. J. "Modeling the butterfly: the voltammetry of ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° and p(2x2) overlayers on (111) electrodes" *J. Electroanal. Chem.*, **485**: 161, 2000
- 74 CONWAY, B. E. *Progress in surface science*. New York: Pergamon Press, 1984.
- 75 WAGNER, F. T.; ROSS Jr, P. N. "Long-range structural effects in the anomalous voltammetry on ultra-high vacuum prepared Pt(111)". *J. Electroanal. Chem.*, **250**: 301, 1988
- 76 TOPALOV, A.A.; CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A.R.; MEIER, J.C.; KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K.J.J. "Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media". *Chem. Sci.*, **5**: 631, 2014
- 77 MOLODKINA, E.B.; BOTRYAKOVA, I.G.; DANILOV, A.I.; SOUZA-GARCIA, J.; FELIU, J.M. "Mechanism of Nitrate Electroreduction on Pt(100)". *Elektrokhimiya*, **48**: 332, 2012

- 78 LIU, J.; RICHARDS, D.; SINGH, N.; GOLDSMITH, B. R. "Activity and Selectivity Trends in Electrocatalytic Nitrate Reduction on Transition Metals". *ACS Catal.*, **9**: 7052, 2019
- 79 KORZENIEWSKI, C.; CLIMENT, V.; FELIU, J.M. "Electrochemistry at platinum single crystal electrodes". *Electroanal. Chem. A Ser. Adv.*, **24**: 75, 2012
- 80 CLAVILIER, J.; ALBALAT, R.; GOMEZ, R.; ORTS, J.M.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. "Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric acid solution". *J. Electroanal. Chem.*, **330**: 489, 1992
- 81 CALLE-VALLEJO, F.; HUANG, M.; HENRY, J.B.; KOPER, M.T.M.; BANDARENKA, A.S. "Theoretical design and experimental implementation of Ag/Au electrodes for the electrochemical reduction of nitrate". *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **15**: 3196, 2013
- 82 FARIAS, M.J.S; FELIU, J.M. "Determination of Specific Electrocatalytic Sites in the Oxidation of Small Molecules on Crystalline Metal Surfaces". *Top. Curr. Chem.*, **377**: 5, 2019
- 83 CALLE-VALLEJO, F.; HUANG, M.; HENRY, J.B.; KOPER, M.T.M.; BANDARENKA, A.S. "Theoretical design and experimental implementation of Ag/Au electrodes for the electrochemical reduction of nitrate" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**: 3196, 2013
- 84 GETMAN, R.B.; SCHNEIDER, W.F. "DFT-Based Characterization of the Multiple Adsorption Modes of Nitrogen Oxides on Pt(111)". *J. Phys. Chem. C.*, **111**: 389, 2007
- 85 NAKATA, K.; OKUBO, A.; SHIMAZU, K.; YAMAKATA, A.; YE, S.; OSAWA, M. "Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopic Studies of Adsorbed Nitrate, Nitric Oxide, and Related Compounds 1: Reduction of Adsorbed NO on a Platinum Electrode". *Langmuir*, **24**: 4352, 2008
- 86 PLETCHER, D.; POORABEDI, Z. "The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid". *Electrochim. Acta*, **24**: 1253, 1979
- 87 YANG, J.; SEBASTIAN, P.; DUCA, M.; HOOGENBOOM, T.; KOPER, M.T.M. "pH dependence of the electroreduction of nitrate on Rh and Pt polycrystalline electrodes". *Chem. Commun.*, **50**: 2148, 2014
- 88 BRIEGA-MARTOS, V.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. "Pt(hkl) surface charge and reactivity". *Curr. Opin. Electrochem.*, **17**: 97, 2019

- 89 ATTARD, G.A.; AHMADI, A. "Anion—surface interactions Part 3. N₂O reduction as a chemical probe of the local potential of zero total charge". *J. Electroanal. Chem.*, **389**: 175, 1995
- 90 CLIMENT, V.; ATTARD, G.A.; FELIU, J.M. "Potential of zero charge of platinum stepped surfaces: a combined approach of CO charge displacement and N₂O reduction". *J. Electroanal. Chem.*, **532**: 67, 2002
- 91 DE GROOT, M.T.; KOPER, M.T.M. "The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum" *J. Electroanal. Chem.*, **562**: 81, 2004
- 92 KIM, H.; CHUNG, M.W.; CHOI, C.H. "NO_x-induced deactivation of Pt electrocatalysis towards the ammonia oxidation reaction". *Electrochem. Commun.*, **94**: 31, 2018
- 93 KOPER, M.T.M.; LAI, S.C.S.; HERRERO, E. "Mechanisms of the Oxidation of Carbon Monoxide and Small Organic Molecules at Metal Electrodes". *Fuel Cell Catal.*, **159**, 2009
- 94 PARSONS, R.; VAN DER NOOT, T. "The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research" *J. Electroanal. Chem.*, **257**: 9, 1988
- 95 BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWICK, A.; KUNIMATSU, K. "Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed co species". *J. Electroanal. Chem.*, **121**: 343, 1981
- 96 B. BEDEN, A. BEWICK, C. LAMY, "A study by electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy of the electrosorption of formic acid at a platinum electrode". *J. Electroanal. Chem.*, **148**: 147, 1983
- 97 SOLOMUN, T. "The nature of strongly adsorbed species in electrocatalytic oxidation of formaldehyde on palladium, platinum and rhodium electrodes in acidic media: An in-situ IR study". *Surf. Sci.*, **176**: 593, 1986
- 98 RODES, A.; GÓMEZ, R.; PÉREZ, J.M.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. "On the voltammetric and spectroscopic characterization of nitric oxide adlayers formed from nitrous acid on Pt(h,k,l) and Rh(h,k,l) electrodes". *Electrochim. Acta.*, **41**: 729, 1996
- 99 DUCA, M.; KAVVADIA, V.; RODRIGUEZ, P.; LAI, S.C.S.; HOOGENBOOM, T.; KOPER, M.T.M. "New insights into the mechanism of nitrite reduction on a platinum electrode". *J. Electroanal. Chem.*, **649**: 59, 2010

- 100 PARK, J.Y.; LEE, Y.N. "Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution". *J. Phys. Chem.*, **92**: 6294, 1988
- 101 DA SILVA, G.; KENNEDY, E.M.; DLUGOGORSKI, B.Z. "Ab Initio Procedure for Aqueous-Phase pKa Calculation: The Acidity of Nitrous Acid". *J. Phys. Chem. A*, **110**: 11371, 2006
- 102 R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber, Co., Cleveland, 1972–1973
- 103 BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M.A. "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes". *Chem. Rev.*, **105**: 1025, 2005
- 104 GRZELCZAK, M.; PÉREZ-JUSTE, J.; MULVANEY, P.; LIZ-MARZÁN, L.M. "Shape control in gold nanoparticle synthesis". *Chem. Soc. Rev.*, **37**: 1783, 2008
- 105 GUO, S.; WANG, E. "Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors". *Nanotoday*, **6**: 240, 2011
- 106 AHMADI, T.S.; WANG, Z.L.; GREEN, T.C.; HENGLEIN, A.; EL-SAYED, M.A. "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles". *Science*, **272**: 1924, 1996
- 107 AHMADI, T.S.; WANG, Z.L.; HENGLEIN, A.; EL-SAYED, M.A. "Cubic" Colloidal Platinum Nanoparticles". *Chem. Mater.*, **8**: 1161, 1996
- 108 CHEN, M.; WU, B.; YANG, J.; ZHENG, N. "Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals". *Adv. Mater.*, **24**: 862, 2012
- 109 KLINKOVA, A.; CHEREPANOV, P.V.; RYABINKIN, I.G.; HO, M.; ASHOKKUMAR, M.; IZMAYLOV, A.F.; ANDREEVA, D.V.; KUMACHEVA, E. "Shape-Dependent Interactions of Palladium Nanocrystals with Hydrogen". *Small*, **12**: 2450, 2016
- 110 SONG, H.; KIM, F.; CONNOR, S.; SOMORJAI, G. A.; YANG, P. "Pt Nanocrystals: Shape Control and Langmuir–Blodgett Monolayer Formation". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 188, 2005
- 111 BORODKO, Y.; HABAS, S.E.; KOEBEL, M.; YANG, P.; FREI, H.; SOMORJAI, G.A. "Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV–Raman and FTIR". *J. Phys. Chem. B*, **110**: 23052, 2006

112 KOCZKUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis". *Dalton Trans.*, **44**: 17883, 2015

113 SAFO, I. A.; WERHEID, M.; DOSCHE, C.; OEZASLAN, M. "The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes". *Nanoscale Adv.*, **1**: 3095, 2019

114 POLTE, J. "Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective". *CrystEngComm*, **17**: 6809, 2015

115 STRUBER, U.; KASTNER, A.; KUPPERS, J. "Growth and properties of thin Ag films on Pt(100) surfaces". *Thin Solid Films*, **250**: 101, 1994

116 DUCA, M.; CUCARELLA, M.O.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M.T.M. "Direct Reduction of Nitrite to N₂ on a Pt(100) Electrode in Alkaline Media". *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 18042, 2010

117 DUCA, M.; FIGUEIREDO, M.C.; CLIMENT, V.; RODRIGUEZ, P.; FELIU, J.M.; KOPER, M.T.M. "Selective Catalytic Reduction at Quasi-Perfect Pt(100) Domains: A Universal Low-Temperature Pathway from Nitrite to N₂". *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: 10928, 2011

118 MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, R.A.; VIDAL-IGLESIAS, F.J.; SOLLA-GULLÓN, J.; CABRERA, C.R.; FELIU, J.M. "Synthesis of Pt Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsion: Effect of HCl on Their Surface Structure". *J. Am. Chem. Soc.*, **136**: 1280, 2014

119 VIDAL-IGLESIAS, F.J.; SOLLA-GULLÓN, J.; MOTIEL, V.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. "Ammonia Selective Oxidation on Pt(100) Sites in an Alkaline Medium". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 12914, 2005

120 NØRSKOV, J.K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. "Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 17886, 2004

121 KULKARNI, A.; KULKARNI, A.; SIAHROSTAMI, S.; PATEL, A.; NØRSKOV, J.K. "Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction". *Chem. Rev.*, **118**: 2302, 2018

122 CASALONGUE, H.S.; KAYA, S.; VISWANATHAN, V.; MILLER, D.J.; FRIEBEL, D.; HANSEN, H.A.; NØRSKOV, J.K.; NILSSON, A.; OGASAWARA, H. "Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode". *Nat. Commun.*, **4**: 2817, 2013

- 123 KOPER, M.T.M. "Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis". *Nanoscale*, **3**: 2054, 2011
- 124 STAMENKOVIC, V.R.; STRMCNIK, D.; LOPES, P.P.; MARKOVIC, N.M. "Energy and fuels from electrochemical interfaces". *Nature Mater.*, **16**: 57, 2017
- 125 MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. "Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts". *Surf. Sci. Rep.*, **45**: 117, 2002
- 126 STASZAK-JIRKOVSKÝ, J.; SUBBARAMAN, R.; STRMCNIK, D.; HARRISON, K.L.; DIESENDRUCK, C.E.; ASSARY, R.; FRANK, O.; KOBR, L.; WIBERG, G.K.H.; GENORIO, B.; CONNELL, J.G.; LOPES, P.P.; STAMENKOVIC, V.R.; CURTISS, L.; MOORE, J.S.; ZAVADIL, K.R.; MARKOVIC, N.M. "Water as a Promoter and Catalyst for Dioxygen Electrochemistry in Aqueous and Organic Media". *ACS Catal.*, **5**: 6600, 2015
- 127 STAMENKOVIC, V.R.; FOWLER, B.; MUN, B.S.; WANG, G.; ROSS, P.N.; LUCAS, C.A.; MARKOVIC, N.M. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability". *Science*, **315**: 493, 2007
- 128 ESCUDERO-ESCRIBANO, M.; JENSEN, K.D.; JENSEN, A.W. "Recent advances in bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction: design principles, structure-function relations and active phase elucidation". *Curr. Opin. Electrochem.*, **8**: 135, 2018
- 129 YANG, H.; TANG, Y.; ZOU, S. "Electrochemical removal of surfactants from Pt nanocubes". *Electrochem. Comm.*, **38**: 134, 2014
- 130 KUMAR, A.K.S.; ZHANG, Y.; LI, D.; COMPTON, R.G. "A mini-review: How reliable is the drop casting technique?". *Electrochem. Comm.*, **121**: 106867, 2020
- 131 ANDRADE, R.N.; PERINI, N.; VIEIRA, J.L.; GALLO, J.M.R.; SITTA, E. "Glycerol electrooxidation catalyzed by Pt-Sb supported in periodic mesoporous carbon CMK-3 and CMK-5". *J. Electroanal. Chem.*, **896**: 115158, 2021
- 132 ARÁN-AIS, R.M.; YU, Y.; HOVDEN, R.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M.; ABRUÑA, H.D. "Identical Location Transmission Electron Microscopy Imaging of Site-Selective Pt Nanocatalysts: Electrochemical Activation and Surface Disorder". *J. Am. Chem. Soc.*, **137**: 14992, 2015
- 133 JIN, M.; ZHANG, H.; XIE, Z.; XIA, Y. "Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation". *Energy Environ. Sci.*, **5**: 6352, 2012

- 134 MONTIEL, M.A.; VIDAL-IGLESIAS, F.J.; MONTIEL, V.; SOLLA-GULLÓN, J. “Electrocatalysis on shape-controlled metal nanoparticles: Progress in surface cleaning methodologies”. *Curr. Opin. Electrochem.*, **1**: 34, 2017
- 135 ZHU, X.-Y.; LV, Z.-S. FENG, J.-J.; YUAN, P.-X.; ZHANG, L.; CHEN, J.-R.; WANG, A.-J. “Controlled fabrication of well-dispersed AgPd nanoclusters supported on reduced graphene oxide with highly enhanced catalytic properties towards 4-nitrophenol reduction”. *J. Colloid Interface Sci.*, **516**: 355, 2018
- 136 PANDEY, S.; MISHRA, S.B. “Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum”. *Carbohydr. Polym.*, **113**: 525, 2014
- 137 GAZI, S.; ANANTHAKRISHNAN, R.; “Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation”. *Applied catalysis B: Environmental*, **105**: 317, 2011
- 138 GU, S.; LU, Y.; KAISER, J.; ALBRECHT, M.; BALLAUFF, M. “Kinetic analysis of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Au/Pd nanoalloys immobilized in spherical polyelectrolyte brushes”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 28137, 2015
- 139 Plasmonic catalysis: From fundamentals to applications. Ed. Pedro H.C. Camargo e Emiliano Cortés. WILEY-VCH, 2021
- 140 LU, H.M.; MENG, X.K. “Theoretical Model to Calculate Catalytic Activation Energies of Platinum Nanoparticles of Different Sizes and Shapes”. *Phys. Chem. C*, **114**: 1534, 2010
- 141 ARÁN-AIS, R.M.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. “On the quality and stability of preferentially oriented (100) Pt nanoparticles: An electrochemical insight”. *J. Electroanal. Chem.*, **808**: 433, 2018
- 142 TSUNG, C.; KUHN, J.N.; HUANG, W.; ALIAGA, C.; HUNG, L.; SOMORJAI, G.A.; YANG, P. “Sub-10 nm Platinum Nanocrystals with Size and Shape Control: Catalytic Study for Ethylene and Pyrrole Hydrogenation”. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 5816, 2009
- 143 LOPES, P.P.; TRIPKOVIC, D.; MARTINS, P.F.B.D.; STRMCNIK, D.; TICIANELLI, E.A.; STAMENKOVIC, V.R.; MARKOVIC, N.M. “Dynamics of electrochemical Pt dissolution at atomic and molecular levels”. *J. Electroanal. Chem.*, **819**: 123, 2018
- 144 SANDBECK, D.J.S.; BRUMMEL, O.; MAYRHOFER, K.J.J.; LIBUDA, J.; KATSOUNAROS, I.; CHEREVKO, S. “Dissolution of Platinum Single Crystals in Acidic Medium”. *ChemPhysChem*, **20**: 2997, 2019

- 145 TOPALOV, A.A.; CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A.R.; MEIER, J.C.; KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K.J.J. "Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media". *Chem. Sci.*, **5**: 631, 2014
- 146 DENG, X.; GALLI, F.; KOPER, M.T.M. "In Situ AFM Imaging of Platinum Electrode Surface during Oxidation–Reduction Cycles in Alkaline Electrolyte". *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**: 597, 2020
- 147 WU, J.; GROSS, A.; YANG, H. "Shape and Composition-Controlled Platinum Alloy Nanocrystals Using Carbon Monoxide as Reducing Agent". *Nano Lett.*, **11**: 798, 2011
- 148 KANG, Y.; LI, M.; CAI, Y.; CARGNELLO, M.; DIAZ, R.E.; GORDON, T.R.; WIEDER, N.L.; ADZIC, R.R.; GORTE, R.J.; STACH, E.A.; MURRAY, C.B. "Heterogeneous Catalysts Need Not Be so "Heterogeneous": Monodisperse Pt Nanocrystals by Combining Shape-Controlled Synthesis and Purification by Colloidal Recrystallization". *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 2741, 2013
- 149 KIM, S.S.; KIM, C.; LEE, H. "Shape- and Composition-Controlled Pt–Fe–Co Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation". *Top Catal.*, **53**: 686, 2010
- 150 NALAJALA, N.; SALEHA, W.F.G.; LADEWIGB, B.P.; NEERGAT, M. "Sodium borohydride treatment: a simple and effective process for the removal of stabilizer and capping agents from shape-controlled palladium nanoparticles". *Chem. Commun.*, **50**: 9365, 2014
- 151 LUO, M.; HONG, Y.; YAO, W.; HUANG, C.; XUA, Q.; WUA, Q. "Facile removal of polyvinylpyrrolidone (PVP) adsorbates from Pt alloy nanoparticles". *J. Mater. Chem. A*, **3**: 2770, 2015
- 152 SOUZA-GARCIA, J.; ANGELUCCI, C.A. "O Papel Dos Ânions No Comportamento Voltamétrico De Superfícies Monocristalinas De Platina". *Quim. Nova*, **38**: 669, 2015
- 153 BURATTO, S.C.; LATOCHESKI, E.; OLIVEIRA, D.C.; DOMINGOS, J.B. "Influence of the Capping Agent PVP of the Outer Layer of Pd Nanocubes Surface on the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated C–C Bonds". *J. Braz. Chem. Soc.*, **31(5)**: 1078, 2020
- 154 YE, J.; ATTARD, G.A.; BREW, A.; ZHOU, Z.; SUN, S.; MORGAN, D. J.; WILLOCK, D.J. "Explicit Detection of the Mechanism of Platinum Nanoparticle Shape Control by Polyvinylpyrrolidone". *J. Phys. Chem. C*, **120**: 7532, 2016

- 155 GOMEZ, R.; LLORCA, M.J.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. "The behaviour of germanium adatoms irreversibly adsorbed on platinum single crystals". *J. Electroanal. Chem.*, **340**: 349, 1992
- 156 CLAVILIER, J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. "An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **243**: 419, 1988
- 157 SOLLA-GULLÓN, J.; RODRÍGUEZ, P.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J.M. "Surface characterization of platinum electrodes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**: 1359, 2008
- 158 RODRÍGUEZ, P.; HERRERO, E.; SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F.J.; ALDAZ, A.; FELIU, J.M. "Specific surface reactions for identification of platinum surface domains Surface characterization and electrocatalytic tests". *Electrochim. Acta*, **50**: 4308, 2005
- 159 VIDAL-IGLESIAS, F.; ARÁN-AIS, R.M.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. "Electrochemical Characterization of Shape-Controlled Pt Nanoparticles in Different Supporting Electrolytes". *ACS Catal.*, **2**: 901, 2012
- 160 KATSOUNAROS, I.; FIGUEIREDO, M.C.; CHEN, X.; CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M.T.M. "Interconversions of nitrogen-containing species on Pt(100) and Pt(111) electrodes in acidic solutions containing nitrate". *Electrochim. Acta*, **271**: 77, 2018
- 161 DUCA, M.; KOPER, M.T.M. "Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction". *Energy Environ. Sci.*, **5**: 9726, 2012
- 162 MARTÍNEZ, J.; ORTIZ, A.; ORTIZ, I. "State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates". *Appl. Catal. B*, **207**: 42, 2017
- 163 EHRENBURG, M.R.; DANILOV, A.I.; BOTRYAKOVA, I.G.; MOLODKINA, E.B.; RUDNEVA, A.V. "Electroreduction of nitrate anions on cubic and polyoriented platinum nanoparticles modified by copper adatoms". *J. Electroanal. Chem.*, **802**: 109, 2017
- 164 DE VOOYS, A.C.A.; VAN SANTEN, R.A.; VAN VEEN, J.A.R. "Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes". *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **154**: 203, 2000
- 165 RAMSIER, R.D.; GAO, Q.; NEERGAARD WALTEBURG, H.; LEE, K.-W.; NOOI, O.W.; LEFFERTS, L.; YATES JR., J.T. "NO adsorption and thermal behaviour on Pd surfaces. A detailed comparative study." *Surf. Sci.*, **320**: 209, 1994

- 166 DUMAS, P.; SUHREN, M.; CHABAL, Y.J.; HIRSCHMUGL, C.J.; WILLIAMS, G.P. "Adsorption and reactivity of NO on Cu(111): a synchrotron infrared reflection absorption spectroscopic study". *Surf. Sci.*, **371**: 200, 1997
- 167 HU, T.; WANG, C.; LI, C. M.; GUO, C. "Theoretical Insights into Superior Nitrate Reduction to Ammonia Performance of Copper Catalysts". *ACS Catal.*, **11**: 14417, 2021
- 168 MOLODKINA, E. B.; BOTRYAKOVA, I. G.; DANILOV, A. I.; SOUZA-GARCIA, J.; FELIU, J.M. "Kinetics and mechanism of nitrate and nitrite electroreduction on Pt(100) electrodes modified by copper adatoms." *Russ. J. Electrochem.*, **49**: 285, 2013
- 169 GREEN, C.L.; KUCERNAK, A. "Determination of the platinum and ruthenium surface areas in Platinum-Ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. Unsupported Catalysts". *J. Phys. Chem. B*, **106**: 1036, 2002
- 170 MOLODKINA, E.B.; EHRENBURG, M.R.; POLUKAROV, Y.M.; DANILOV, A.I.; SOUZA-GARCIA, J.; FELIU, J.M. "Electroreduction of nitrate ions on Pt(111) electrodes modified by copper adatoms". *Electrochim. Acta*, **56**: 154, 2010
- 171 PÉREZ-GALLENT, E.; FIGUEIREDO, M.C.; KATSOUNAROS, I.; KOPER, M.T.M. "Electrocatalytic reduction of Nitrate on Copper single crystals in acidic and alkaline solutions". *Electrochim. Acta*, **227**: 77, 2017
- 172 NEUROCK, M.; VANSANTEN, R.A.; BIEMOLT, W.; JANSEN, A.P.J. "Atomic and molecular oxygen as chemical precursors in the oxidation of ammonia by copper". *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: 6860, 1994
- 173 MOLODKINA, E. B.; BOTRYAKOVA, I. G.; DANILOV, A. I.; SOUZA-GARCIA, J.; FELIU, J.M. "Kinetics and mechanism of nitrate and nitrite electroreduction on Pt(100) electrodes modified by copper adatoms." *Russian in Elektrokimiya*, **49**: 318, 2013
- 174 BAE, S.-E.; GEWIRTH, A.A. "Differential reactivity of Cu(111) and Cu(100) during nitrate reduction in acid electrolyte". *Faraday Discuss.*, **140**: 113, 2008
- 175 BARRABÉS, N.; JUST, J.; DAFINOV, A.; MEDINA, F.; FIERRO, J.L.G.; SUEIRAS, J.E.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. "Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: The effect of copper nanoparticles". *Appl. Catal, B: Environmental*, **62**: 77, 2006
- 176 BAE, S.-E.; STEWART, K.L.; GEWIRTH, A.A. "Nitrate Adsorption and Reduction on Cu(100) in Acidic Solution". *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 10171, 2007

- 177 JIAN, J.; SUN, J. “A Review of Recent Progress on Silicon Carbide for Photoelectrochemical Water Splitting”. *Sol. RRL*, **4**: 2000111, 2020
- 178 ROHDE, R.A. Solar radiation spectrum. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png>. Acesso em: 21 de abril de 2022.
- 179 JUAN, M.L.; RIGHINI, M.; QUIDANT, R. “Plasmon nano-optical tweezers”. *Nature Photon.*, **5**: 349, 2011
- 180 JIANG, C.; MONIZ, S.J.A.; WANG, A.; ZHANG, T.; TANG, J. “Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges”. *Chem. Soc. Rev.*, **46**: 4645, 2017
- 181 LI, J.; WU, N. “Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review”. *Cat. Sci. Technol.*, **5**: 1360, 2015
- 182 KISCH, H. “Semiconductor Photocatalysis for Chemoselective Radical Coupling Reactions”. *Acc. Chem. Res.*, **50**: 1002, 2017
- 183 Belver, C.; Bedia, J.; Gómez-Avilés, A.; GARZÓN-PEÑAS, M.; RODRIGUEZ, J.J. (2019). *Nanoscale Materials in Water Purification, Micro and Nano Technologies* 581–651. Elsevier.
- 184 NAIK, G.V.; BOLTASSEVA, A. “Semiconductors for plasmonics and metamaterials”. *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, **4**: 295, 2010
- 185 FAUCHEAUX, J.A.; STANTON, A.L.D.; JAIN, P.K. “Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals: Physical Principles and New Opportunities”. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**: 976, 2014
- 186 TALIERCIO, T.; BIAGIONI, P. “Semiconductor infrared plasmonics”. *Nanophotonics* **8**: 949, 2019
- 187 QUIROZ, J.; BARBOSA, E.C.M.; ARAUJO, T. P.; FIORIO, J.L.; WANG, Y.; ZOU, Y.; MOU, T.; ALVES, T.V.; OLIVEIRA, D.C.; WANG, B.; HAIGH, S. J.; ROSSI, L. M.; CAMARGO, P.H.C. “Controlling Reaction Selectivity over Hybrid Plasmonic Nanocatalysts”. *Nano Lett.*, **18**: 7289, 2018
- 188 GEONMONOND, R. S.; DA SILVA, A.G.M.; CAMARGO, P.H.C. “Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis”. *An. Acad. Bras. Cienc.*, **90**: 719, 2018

- 189 BAFFOU, G.; QUIDANT, R. "Nanoplasmonics for chemistry". *Chem. Soc. Ver.*, **43**: 3898, 2014
- 190 Gold nanoparticles: Optical properties. nanoComposix. Disponível em < <https://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>>. Acesso em: 03 de fev. de 2022.
- 191 ANDRADE, R.N.; PERINI, N.; VIEIRA, J.L.; GALLO, J.M.R.; SITTA, E. "Glycerol electrooxidation catalyzed by Pt-Sb supported in periodic mesoporous carbon CMK-3 and CMK-5". *J. Electroanal. Chem.*, **896**: 115158, 2021
- 192 KUMAR, A.K.S.; ZHANG, Y.; LI, D.; COMPTON, R.G. "A mini-review: How reliable is the drop casting technique?". *Electrochem. Comm.*, **121**: 106867, 2020
- 193 MONTEIRO, M.C.O.; KOPER, M.T.M. "Alumina contamination through polishing and its effect on hydrogen evolution on gold electrodes". *Electrochim. Acta*, **325**: 134915, 2019

Apêndice

CURRICULUM VITAE

Pessoal

Nome Kaline Nascimento da Silva
Nascimento 10 de outubro de 1992 em São Caetano do Sul (SP) Brasil
e-mail kaline.nascimento.silva@gmail.com

Educação

2011-2015 Bacharelado em Química
Universidade Federal de São Carlos (SP) Brasil
Título da monografia: O fenômeno de adsorção e suas implicações
para eletrocatalise.
Supervisor: Prof. Dr. Elton Sitta

2016-2018 Mestrado em Química (Físico-química)
Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de São
Carlos (SP) Brasil
Título da dissertação: Instabilidades em eletrocatalise: cinética
complexa catalisada por superfícies modelo
Supervisor: Prof. Dr. Elton Sitta

2018- 2022 Doutorado em Ciências (Físico-química)
Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de São
Carlos (SP) Brasil

Título da tese: Reação de redução de compostos nitrogenados: De aspectos fundamentais em monocristais de Pt à utilização de nanopartículas bimetálicas.

Supervisor: Prof. Dr. Elton Sitta

04/2021-11/2021 Estágio no exterior

Universidade de Helsinque, Finlândia

Supervisor: Prof. Dr. Pedro Camargo

Lista de publicações

[1] SILVA, K. N.; MARUYAMA, S. T.; SITTA, E. “High order cyclic voltammograms during electrooxidation of ethanol catalyzed by gold”. J. Braz. Chem. Soc., 28(9): 1725, 2017

[2] SILVA, K. N.; NAGAO, R.; SITTA, E. “Alkali cation effect during the oscillatory electroreduction of H₂O₂ on Pt”. ChemistrySelect, 2: 11713, 2017

[3] SITTA, E.; SILVA, K. N.; FELIU, J. M. Hydrogen Peroxide Oxidation / Reduction Reaction on Platinum Surfaces. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 1^a edição, Ed. Elsevier, 2018. ISBN: 9780128097397

[4] SILVA, K. N.; SITTA, E. “Tuning oscillatory time-series evolution by Pt(111)-OHad stabilization”. J. Solid State Electrochem., 24: 1921, 2020

[5] SILVA, K. N.; NAGAO, R.; SITTA, E. “Oscillatory ethylene glycol electrooxidation reaction on Pt in alkaline media: The effect of surface orientation.” Electrochim. Acta, 360: 136986, 2020

[6] SILVA, K. N.; SITTA, E. “Oscillatory dynamics during the methanol electrooxidation reaction on Pt(111)”. Phys. Chem. Chem. Phys., 23: 2226, 2021