

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

**“Obtenção e aplicação de fotoanodos baseados em TiO_2
com adição de nitretos de carbono polimérico do tipo
poli(heptazina imida)”**

Sirlon Francisco Blaskievicz*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador(a): Prof^a Dr^a Lucia Helena Mascaro Sales

*** bolsista CNPq março 2018 – fevereiro 2022**
bolsista CAPES-PRInt março – setembro 2020
bolsista Shell março – junho 2022

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 do candidato Sirlon Francisco Blaskiewicz, realizada em 01/07/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall Antonia (UEL)

Prof. Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro (UFCA)

A você mãe, por ter aberto as portas que me trouxeram até aqui.

Agradecimentos

A professora Lúcia pela orientação e amizade dispensadas desde o primeiro e-mail que a enviei, confiando que eu tivesse a chance de entrar em seu grupo de pesquisa. Por todo o exemplo de profissionalismo, paciência e palavras de incentivo, contribuindo para minha evolução profissional e pessoal.

Ao professor Ivo Teixeira, pela amizade e suporte para o desenvolvimento deste projeto.

Ao professor Frank Marken, pelo seu brilhantismo e suas contribuições durante o estágio sanduíche na universidade de Bath.

Aos professores Francisco Trivinho Strixino e Lorena Athie Goulart pelas contribuições no seminário deste doutorado.

Aos professores Francisco Trivinho Strixino, Elton Sitta, Luiz Henrique Dall'Antonia, e Francisco Wirley Paulino Ribeiro pelas contribuições na defesa da presente Tese.

À minha família, em especial minha mãe Alice (*in memoriam*) por ter sido um pilar fundamental na minha vida e me incentivar principalmente quando eu achava que meu destino estava decidido. Ao meu pai Francisco, por ter sido um exemplo na minha infância e agora um companheiro na vida adulta. Às minhas irmãs, Silvia, Sirlei e Sheila, as mulheres da minha vida pelo carinho dispensado e por terem me presenteado com sobrinhos maravilhosos. Em especial ao meu sobrinho Vinicius, que nunca perca o brilho nos olhos que eu vejo nas nossas conversas.

As amizades feitas no LIEC, departamento de química e UFSCar, por tornarem essa trajetória mais leve, em especial Dyovani, Eduardo Machado,

Eduardo Fagiani, Ailton, Murilo, João Pedro, Hugo, Leandro, Marcelo, Mileny, Eryka, Felipe, Gabriel, Jeyse, Rori e Ricas.

A Byanca e a Juliana pela oportunidade de ensinar e aprender orientando vocês neste período.

Aos amigos do período da graduação e mestrado na UFPR, em especial Valmir, Thiago, Rafael Nou, Allan.

A CELU, melhor casa de estudantes do sul do mundo, por ter sido meu lar e porto seguro durante a graduação, além de uma graduação à parte e as inúmeras amizades que sem dúvida levarei para o resto da vida (Cladilson, Akio, Avatar, Jean, Miguel, Menuzzi, ...).

A todos que por um lapso de memória esqueci de agradecer.

Aos órgãos de fomento CNPq, à CAPES, à Fapesp, e à Shell ANP pelas bolsas de auxílio e projetos necessários para o desenvolvimento científico brasileiro.

“And be a simple kind of man
Oh, be something you love and
understand.

Baby be a simple kind of man
Oh, won't you do this for me, son, if you
can.”

(Simple Man - Lynird Skynyrd)

“Yo no soy nada; soy un ejemplo
de haber tenido gente que me dió
ejemplo.”

(Carlos Ventura D'Alkaine)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição dos diferentes métodos empregados para a produção global de hidrogênio no ano de 2021. Fonte: Adaptado de Ref. ⁷	5
Figura 1.2 - A) Representação esquemática da crescente combinação de orbitais atômicos para a geração de orbitais moleculares e posterior geração de bandas com um número infinitesimal. B) Representação esquemática da estrutura de bandas de um condutor metálico (i), um semicondutor (ii), e um isolante (iii). Fonte: O autor..	8
Figura 1.3 - Posição de banda e E_g de alguns semicondutores. Fonte: Adaptado de referência ¹⁵	9
Figura 1.4 - Estruturas químicas do Metil Paration, Metil Paraoxon e p-Nitrofenol	13
Figura 1.5 - Mecanismos de degradação anódica de compostos orgânicos: A) Direto e B) Indireto. Fonte: O autor.	15
Figura 1.6 - A) Estrutura molecular e B) Conformação tridimensional do PIM-1. Fonte: O autor, adaptado de ref. ⁵¹	18
Figura 1.7 - Representação da geração e consumo de H_2 em um eletrodo de Pt@g-C ₃ N ₄ recoberto por PIM-1. Fonte: Ref. ⁵³	19
Figura 1.8 - Estrutura cristalina dos principais polimorfos de TiO ₂ : Rutilo (tetragonal), Anatase (tetragonal) e Brookita (ortorrômbica). Fonte: O autor.	20
Figura 1.9 - Representação esquemática de três diferentes tipos convencionais de heterojunção de semicondutores: A) tipo-I, B) tipo-II e C) tipo-III. Fonte: O autor.	22
Figura 1.10 - A) Estrutura de bandas de um semicondutor tipo-n sem iluminação e sem contato com um eletrólito contendo potencial redox E' , B) Após contato e geração da camada de carga espacial, C) Com aplicação de um potencial positivo no semicondutor e D) Após geração do par e ⁻ /h ⁺ . Fonte: O autor.....	24
Figura 1.11 – Representação de alguns dos principais precursores empregados na síntese de nitretos de carbono: a) Cianamida; b) Uréia; c) Melamina e d) Melem; e possíveis produtos: e) Poli(Triazina imida) e f) Poli(Heptazina imida). Fonte: O autor.	26

Figura 1.12 - Posição de bandas e <i>bandgap</i> de PCNs modificados por dopagem. Fonte: Adaptado de Ref. ⁸⁰	29
Figura 1.13 - Ilustração da estrutura de PHI contendo íons atômicamente dispersos de A) Sódio e B) Metal de transição M. Fonte: O autor.	31
Figura 1.14 - Representação esquemática da variação da energia livre de superfície com o tamanho de um metal na presença e ausência de um suporte. Fonte: O autor.	33
Figura 1.15 - Representação de uma célula PEC de 2 compartimentos tipo H, onde os compartimentos estão separados por uma membrana de Nafion e as setas indicam o sentido do gás de arraste empregado na medida. Fonte: Adaptado de Ref. ¹²³	43
Figura 3.1 - A) Fluxograma representativo das etapas de fabricação dos filmes de fotoanodos empregados no presente trabalho. B) Esquema representativo da deposição por <i>drop casting</i> de PIM-1 sobre Ni-PHI em um eletrodo de disco de Pt.	51
Figura 3.2 – A) Representação da arquitetura experimental para a investigação do efeito de recobrimento de B) PIM-1 sobre C) Ni-PHI; D) Ilustração da fotocélula de 2 eletrodos.....	56
Figura 4.1 - DRIFT de CO da amostra Ni-PHI.....	60
Figura 4.2 - Espectro de FTIR das Amostras Na-PHI (linha preta) e Ni-PHI (Linha verde).....	62
Figura 4.3 – A) Espectro de XPS completo e alta resolução de B) C 1s, C) N 1s e D) Ni 2p da amostra Ni-PHI.....	63
Figura 4.4 - A) Espectro de XPS completo e alta resolução de B) Ti 2p, C) C 1s, D) N 1s e E) Ni 2p da amostra TiO ₂ -Ni-PHI.	65
Figura 4.5 - A) Espectro de UV-Vis e B) Plot de Tauc das amostras TiO ₂ , Na-PHI, Ni-PHI, TiO ₂ -Na-PHI e TiO ₂ -Ni-PHI.....	66
Figura 4.6 - Fotografias dos filmes obtidos: A) TiO ₂ , B) Na-PHI, C) Ni-PHI, D) TiO ₂ -Na-PHI. Filmes de TiO ₂ -Ni-PHI com diferentes números de camadas depositadas: E) 1 camada, F) 8 camadas, G) 15 camadas e H) 30 camadas. I) Espectro de transmitância de UV-Vis de diferentes camadas de TiO ₂ -Ni-PHI.....	67

Figura 4.7 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de TiO ₂ -Ni-PHI A) Da superfície, e seção transversal de B) 1 camada de filme e C) 30 camadas. As imagens foram coloridas de modo a destacar a região contendo filme na amostra.	68
Figura 4.8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de A) TiO ₂ e B) TiO ₂ -Ni-PHI.	69
Figura 4.9 - A) Espectros de DRX de Na-PHI e Ni-PHI, mostrando a deconvolução do pico (002); B) Espectros de DRX de TiO ₂ , TiO ₂ -Ni-PHI, e os dados JCPDS para anatase TiO ₂	70
Figura 4.10 - Espectro Raman das amostras A) Na-PHI e Ni-PHI e B) TiO ₂ , TiO ₂ -Na-PHI e TiO ₂ -Ni-PHI.....	71
Figura 4.11 - LSVs curvas sob luz pulsada em atmosfera saturada de N ₂ de filmes de 1 camada de Na-PHI, Ni-PHI, TiO ₂ , TiO ₂ -Na-PHI e TiO ₂ -Ni-PHI em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ eletrólito (pH 6) e sob iluminação de radiação UV (365 nm, 90 mW cm ⁻²).No <i>inset</i> é possível visualizar com maior clareza a corrente obtida pelas amostras de Na-PHI, Ni-PHI, TiO ₂ , e TiO ₂ -Na-PHI.	73
Figura 4.12 - LSVs curvas sob luz pulsada em atmosfera saturada de N ₂ de filmes de uma camada de TiO ₂ -Ni-PHI em 10% (V/V) de metanol em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e sob iluminação de radiação UV (365 nm, 90 mW cm ⁻²).....	74
Figura 4.13 – A) Voltametria de varredura linear (LSV) sob luz pulsada de filmes de Na-PHI, Ni-PHI, TiO ₂ , TiO ₂ -Na-PHI e TiO ₂ -Ni-PHI (múltiplas camadas); B) Fotocorrente obtida para as diferentes amostras em 0,2 V vs RHE. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de N ₂ , metanol 10% (V/V) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm ⁻²).	76
Figura 4.14 - Transiente de fotocorrente para o filme de TiO ₂ -Ni-PHI de 30 camadas a 0,2 V vs RHE em atmosfera de N ₂ , metanol 10% (V/V) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm ⁻²).	77
Figura 4.15 - Voltametria de varredura linear (LSV) sob luz pulsada de filme de 30 camadas de TiO ₂ -Ni-PHI. A medição foi realizada em metanol 10% (V/V), em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sob iluminação LED de 365 nm (irradiância de 90 mW cm ⁻²).	78

Figura 4.16 - LSV sob iluminação pulsada de filmes de A) 1 camada de Na-PHI, Ni-PHI, TiO ₂ , TiO ₂ -Na-PHI, e TiO ₂ -Ni-PHI e B) filmes de diferentes camadas de TiO ₂ -Ni-PHI; C) Fotocorrente obtida em 0,2 V vs RHE em função do número de camadas de TiO ₂ -Ni-PHI, onde a linha tracejada serve como guia para um aumento linear. Todas as medidas foram realizadas em metanol 57% (V/V) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sob iluminação LED de 365 nm (irradiância de 90 mW cm ⁻²).....	80
Figura 4.17 –A) CV para um filme de 15 camadas de TiO ₂ -Ni-PHI iluminado e no escuro, B) - Transiente de fotocorrente para o filme de TiO ₂ -Ni-PHI de 30 camadas a 0,2 V vs RHE em metanol 57% (V/V) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sob iluminação LED de 365 nm (irradiância de 90 mW cm ⁻²).	81
Figura 4.18 - Espectros de FTIR obtidos em diferentes potenciais para TiO ₂ -Ni-PHI em D ₂ O A) no escuro, B) sob iluminação e C) em H ₂ O sob iluminação, em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , 57% V/V de metanol, LED 365 nm 90 mW cm ⁻²	83
Figura 4.19 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos durante a fotoeletrooxidação de metanol em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em LED 365 nm (90 mW cm ⁻²) para A) TiO ₂ , B) TiO ₂ -Na-PHI e C) TiO ₂ -Ni-PHI.....	84
Figura 4.20 - Ilustração esquemática do MOR fotoeletroquímico usando o catalisador TiO ₂ -Ni-PHI e as rotas reacionais propostas por análises FTIR <i>in situ</i>	85
Figura 4.21 - LSV sob iluminação pulsada usando um LED de 385 nm, com 10 (linhas pretas e azuis) e 50 (linhas douradas) mmol L ⁻¹ de metanol em KCl, 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7, com e sem 10 µg de PIM-1 sobre A) 10 µg de Na-PHI, B) 10 µg de Ni-PHI e C) 10 µg de Ni-PHI sobre eletrodo de carbono vítreo.	87
Figura 4.22 - LSV sob iluminação pulsada usando um LED de 385 nm, com 10 (linhas pretas e azuis) e 50 (linhas douradas) mmol L ⁻¹ de metanol em KCl, 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7, sem e com µg de PIM-1 sobre A) 10 µg de Na-PHI e B) 10 µg de Ni-PHI.	88
Figura 4.23 - Representação esquemática da fotoeletrooxidação de álcoois por Ni-PHI recoberto por PIM-1.	89
Figura 4.24 - Cronopotenciometria em OCP para uma fotocélula de dois eletrodos com A) Metanol, B) Etanol.	90

Figura 4.25 - Potência (corrente x voltagem) em função da voltagem da fotocélula à combustível do sistema PIM-1/Ni-PHI obtida para A) Metanol e B) Etanol.....	91
Figura 4.26 - A) Espectro de UV-Vis e B) Plot de Tauc das amostras Co-PHI, Co-Ni-PHI e K-PHI.	92
Figura 4.27 - Espectro de FTIR das amostras Co-PHI, Co-Ni-PHI e K-PHI.	93
Figura 4.28 - LSV sob iluminação pulsada com simulador solar (100 mW cm^{-2}), em atmosfera de N_2 , das amostras K-PHI, Co-PHI e Co-Ni-PHI para MOR (10% V/V MeOH) em pH A) 1,0 (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), B) 6,5 (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e C) 13,0 (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	95
Figura 4.29 - A) Espectro de XPS completo e alta resolução de B) C 1s e K 2p e C) N 1s da amostra K-PHI.	96
Figura 4.30 - A) Espectro de XPS completo e alta resolução de B) C 1s e K 2p, C) N 1s e D) Ti 2p da amostra TiO_2 -K-PHI 5%.....	97
Figura 4.31 - A) Espectro de UV-Vis e B) Plot de Tauc das amostras TiO_2 , K-PHI, e TiO_2 -K-PHI 2,5, 5, 10 e 20%.	98
Figura 4.32 - Imagens de MEV de TiO_2 contendo A) 2,5 %, B) 5%, C) 10% e D) 20% em massa de K-PHI. E) Seção transversal de um filme de 15 camadas de TiO_2 -KPHI 5%, colorida de modo a facilitar a observação das diferentes regiões do eletrodo.	99
Figura 4.33 - Imagens de TEM das amostras A) K-PHI e B) TiO_2 -K-PHI 5% onde a região tracejada que foi utilizada para a determinação do <i>d spacing</i> está apresentada em C)	100
Figura 4.34 - Espectro de Raman das amostras TiO_2 , K-PHI, e TiO_2 -K-PHI 2,5, 5, 10 e 20%.	101
Figura 4.35 - LSV sob iluminação pulsada com simulador solar (100 mW cm^{-2}), em atmosfera de N_2 , das amostras TiO_2 e TiO_2 -K-PHI 2,5% para MOR (10% V/V MeOH) em pH A) 1 (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), B) 6,5 (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e C) 13,0 (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	103
Figura 4.36 - LSV sob iluminação pulsada com simulador solar (100 mW cm^{-2}), em atmosfera de N_2 , H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 10% V/V MeOH, das diferentes porcentagens de K-PHI adicionadas a TiO_2	105

Figura 4.37 - Espectros de EIS das amostras: A) TiO ₂ contendo ilustração do circuito de Randles, B) K-PHI; e das adições de K-PHI em TiO ₂ : C) 2,5 %, D) 5%, E) 10 % e F) 20 %. Todas as medidas foram realizadas em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , 10 % (V/V) MeOH, polarizando à 0,6V vs RHE. As linhas tracejadas correspondem ao ajuste enquanto os círculos vermelhos às medidas no escuro e os azuis sob iluminação.	107
Figura 4.38 – A) LSV sob luz pulsada de filmes de TiO ₂ -K-PHI 5% (múltiplas camadas) e B) Fotocorrente observada em 0,6 V vs RHE em função do número de camadas depositadas. Todas as realizadas em atmosfera de N ₂ , metanol 10% (V/V) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm ⁻²).	109
Figura 4.39 – Transiente de fotocorrente para um filme de 30 camadas de TiO ₂ -K-PHI 5%, em atmosfera de N ₂ , metanol 10% (V/V) em eletrólito H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm ⁻²).	110
Figura 4.40 - Voltametria cíclica na ausência e presença de 1 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de p-NP sob iluminação solar simulada (100 mW cm ⁻²) e no escuro em pH 8, com Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ ;	112
Figura 4.41 - A) Espectros de UV-Vis de alíquotas de p-NP ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8; B) Perfil cinético relativo à banda em 400 nm.	113
Figura 4.42 - Voltametria cíclica na ausência e presença de 1 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de POX sob iluminação solar simulada (100 mW cm ⁻²) e no escuro em pH 8, com Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	115
Figura 4.43 - A) Espectros de UV-Vis de alíquotas de POX ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8; B) Perfil cinético para o decaimento da banda em 275 nm do POX.....	116
Figura 4.44 – A) Espectros de UV-Vis de alíquotas de p-NP ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8 com H ₂ O ₂ . B) Ajuste cinético relativo à banda em 400 nm.	118
Figura 4.45 - Espectros de UV-Vis de alíquotas de POX ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8 com H ₂ O ₂	120

Figura 4.46 - Esquema de mecanismo proposto para a degradação fotoeletroquímica de p-NP e POX por TiO₂-K-PHI na presença de H₂O₂.....122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Atividade de eletrodos contendo single atoms reportados para a eletrooxidação de pequenas moléculas. Fonte: Adaptado de Ref ¹⁰⁹	37
Tabela 3.1 - Regentes utilizados nesse projeto e sua procedência.	47
Tabela 4.1 - Composição de amostras Na-PHI e Ni-PHI.	61
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos para distância interatômica a partir da espectroscopia Raman para as diferentes porcentagens de K-PHI adicionadas a TiO ₂	102
Tabela 4.3 - Resistência de transferência de carga obtidas para as amostras a partir de medidas de EIS no escuro e sob iluminação.	107
Tabela 4.4 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação de p-NP.	114
Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação de p-NP com adição de H ₂ O ₂	119
Tabela 4.6 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação de POX com adição de H ₂ O ₂	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RDH	- Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	- Reação de desprendimento de oxigênio
MOR	- Reação de oxidação de metanol
BV	- Banda de Valência
BC	- Banda de Condução
E_g	- <i>Bandgap</i>
E_F	- Nível de Fermi
PEC	- Fotoeletroquímica
EPH	- Eletrodo padrão de hidrogênio
ENH	- Eletrodo normal de hidrogênio
RHE	- Eletrodo reversível de hidrogênio
PTI	- Poli(Triazina imida)
PHI	- Poli(Heptazina imida)
Na-PHI	- Poli(Heptazina imida) contendo íon sódio atômicamente disperso
Ni-PHI	- Poli(Heptazina imida) contendo íon níquel II atômicamente disperso
Co-PHI	- Poli(Heptazina imida) contendo íon cobalto II atômicamente disperso
Co-Ni-PHI	- Poli(Heptazina imida) contendo íons cobalto e níquel II atômicamente dispersos
K-PHI	- Poli(Heptazina imida) contendo íon potássio atômicamente disperso
PIM	- Polímero de microporosidade intrínseca
R_{ct}	- Resistência de transferência de carga
p-NP	- 4-Nitrofenol
POX	- Metil paraoxon
AAS	- Espectroscopia de absorção atômica
TEM	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
DRX	- Difração de raios-X
XPS	- Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
FTIR	- Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

- FTIR-ATR - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada
- CO DRIFT - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância difusa utilizando molécula de CO como sonda
- UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
- u.a. - Unidades arbitrárias
- EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica

RESUMO

OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE FOTOANODOS BASEADOS EM TiO_2 COM ADIÇÃO DE NITRETOS DE CARBONO POLIMÉRICO DO TIPO POLI(HEPTAZINA IMIDA). Neste trabalho nitretos de carbono do tipo poli(heptazina imida), contendo *single atom* de metais na forma iônica foram avaliados sozinhos e sua combinação com TiO_2 . Inicialmente, uma porcentagem de 2,5% em massa do material contendo níquel (Ni-PHI) foi adicionado à uma pasta comercial de TiO_2 , e aplicado para reação de oxidação de metanol sob radiação solar simulada e iluminação UV. Em um filme de 30 camadas e sob radiação UV, a amostra TiO_2 -Ni-PHI obteve uma resposta em fotocorrente de 11 mA cm^{-2} . A melhora no desempenho com Ni-PHI é provavelmente devido à formação de uma heterojunção entre o TiO_2 e o PHI, enquanto os sítios de níquel atuam através de um processo de cocatálise. Medidas *in situ* permitiram inferir que o metanol era oxidado seletivamente à formaldeído no escuro, e à ácido fórmico e CO_2 sob iluminação. Ao recobrir Ni-PHI com um polímero de microporosidade intrínseca (PIM-1) houve uma intensificação da fotocorrente por estabilização mecânica e posterior re-oxidação de H_2 fotogerado no sistema. Avaliou-se também o comportamento de Co-PHI, Co-Ni-PHI e K-PHI e foi possível observar que as amostras contendo metais de transição apresentavam potencial para serem aplicadas tanto em reações de redução quanto de oxidação, devido a facilidade de mudança de nox dos cátions empregados, porém a maior fotocorrente foi obtida pela amostra mais condutora e organizada K-PHI. Com a avaliação de diferentes porcentagens de K-PHI à TiO_2 , verificou-se que elevadas porcentagens (acima de 5%) criavam sítios de recombinação de carga, diminuindo o desempenho do fotoanodo. O filme de TiO_2 -K-PHI 5% teve resultados promissores na oxidação de paraoxon (POX) e seu derivado p-nitrofenol (p-NP) e a porcentagem de remoção destes poluentes aumentou significativamente com a adição de H_2O_2 , com conseqüente geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), que favorecem preferencialmente processos de degradação indireta, atingindo taxas de remoção de mais de 80%. Todos esses resultados indicam que os fotoanodos obtidos se mostram como alternativas interessantes para uso em dispositivos de geração de energia, bem como para detoxificação química.

Palavras-chave: Nitretos de carbono poliméricos; *Single atom catalyst*; Reação de oxidação de methanol; Oxidação fotoeletroquímica.

ABSTRACT

OBTENTION AND APPLICATION OF TiO₂-BASED PHOTOANODES WITH ADDITION OF POLY (HEPTAZINE IMIDE) CARBON NITRIDES. In this work, poly(heptazine imide) carbon nitrides containing metals single atom in the ionic form were evaluated alone and in the combination with TiO₂. Initially, a percentage of 2.5% of the nickel-containing material (Ni-PHI) was added to a commercial TiO₂ paste and applied to methanol oxidation under solar-simulated radiation and UV light. On a 30-layer film and under UV radiation, the TiO₂-Ni-PHI sample obtained a photocurrent response of 11 mA cm⁻². The performance improvement with Ni-PHI is probably due to the formation of a heterojunction between TiO₂ and PHI, while nickel sites act through a cocatalysis process. *In situ* measurements allowed to infer that methanol was selectively oxidized to formaldehyde in the dark, and formic acid and CO₂ under light. When coating Ni-PHI with a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) there was an intensification of the photocurrent by mechanical stabilization and subsequent re-oxidation of photogenerated H₂ in the system. The behavior of Co-PHI, Co-Ni-PHI, and K-PHI was also evaluated, and it was possible to observe that the samples containing transition metals had the potential to be applied both in reduction and oxidation reactions, due to the ease of nox change of the cations used, but the highest photocurrent was obtained by K-PHI, the most conductive and organized sample. In the screening of different percentages of K-PHI to TiO₂, it was found that high percentages (above 5%) created charge recombination sites, reducing the performance of the photoanode. The 5% TiO₂-K-PHI film had promising results in the oxidation of paraoxon (POX) and its derivative p-nitrophenol (p-NP), where the removal rates of these pollutants increased significantly with the addition of H₂O₂, and consequently ROS generation, which preferentially favors indirect degradation processes, reaching removal rates of more than 80%. All these results indicate that the photoanodes obtained prove to be interesting alternatives for use in energy generation devices, as well as for chemical detoxification.

Keywords: Polymeric carbon nitrides; Single-atom catalyst; Methanol oxidation reaction; Photoelectrochemical oxidation.

SUMÁRIO

PREÂMBULO	1
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. VISÃO GERAL SOBRE GERAÇÃO DE ENERGIA E SUSTENTABILIDADE	3
1.2. USO DE POLÍMEROS DE MICROPOROSIDADE INTRÍNSECA EM PROCESSOS (FOTO)ELETROQUÍMICOS	15
1.3. USO DE MATERIAIS BASEADOS EM TiO_2 E ESTRATÉGIAS PARA MELHORA DO DESEMPENHO FOTO(ELETRO)CATALÍTICO	19
1.1.1 Materiais baseados em nitrato de carbono polimérico para aplicações em foto(eleto)catálise	25
1.1.3 <i>Single atoms</i> e suas aplicações em eletroquímica e fotoeletroquímica	32
1.1.4 Oxidação fotoeletroquímica de moléculas orgânicas para geração de hidrogênio.....	39
2. OBJETIVOS	46
2.1. OBJETIVO GERAL	46
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. REAGENTES UTILIZADOS	47
3.2. SÍNTESE DOS NITRETOS DE CARBONO POLIMÉRICOS	48
3.3. SÍNTESE DE POLÍMERO DE MICROPOROSIDADE INTRÍNSECA – PIM-1	49
3.4. PREPARAÇÃO DOS FOTOANODOS	49
3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
3.6. ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS.....	53
3.6.1. FTIR <i>in situ</i>	54
3.6.2. Investigação fotoeletroquímica no sistema PIM-1/Ni-PHI	55
3.6.3. Degradação fotoeletroquímica de compostos orgânicos.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1. AVALIAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO NITRETO Ni-PHI e sua combinação com TiO_2	59
4.1.1. Caracterização das amostras.....	59

4.1.2.	Avaliação fotoeletroquímica de Ni-PHI e sua combinação com TiO ₂	71
4.1.3.	Avaliação fotoeletroquímica de Ni-PHI revestido por PIM-1 para oxidação de álcoois e fotocélulas à combustível	86
4.2.	TRIAGEM FOTOELETROQUÍMICA DE PHI CONTENDO DIFERENTES <i>SINGLE ATOMS</i>	91
4.3.	AVALIAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO NITRETO K-PHI e sua combinação com TiO ₂	95
4.3.1.	Caracterização das amostras.....	95
4.3.2.	Avaliação fotoeletroquímica de K-PHI e sua combinação com TiO ₂	102
4.3.3.	Degradação fotoeletroquímica de compostos orgânicos.....	111
5.	CONCLUSÕES	123
6.	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE I – SÚMULA CURRICULAR	144

PREÂMBULO

Os impactos associados ao uso de combustíveis fósseis e agrotóxicos têm estimulado a busca por tecnologias mais sustentáveis de produção de combustíveis bem como para a remediação ambiental. Entre os métodos que se apresentam mais promissores para tanto, encontram-se rotas fotoeletroquímicas (PEC), a partir das quais é possível obter combustíveis como hidrogênio e outros produtos de valor agregado a partir da quebra da água, mas também a partir da oxidação de moléculas orgânicas como metanol ou da oxidação de moléculas consideradas poluentes ambientais. Dessa forma, esse trabalho teve como principal motivação a avaliação de nitretos de carbono do tipo Poli(Heptazina Imida) (PHI), contendo íons metálicos atômica e dispersos quanto as suas propriedades fotoeletroquímicas, uma área de aplicação até então inédita para estes materiais. Assim sendo, investigou-se aplicações tais como reação de desprendimento de oxigênio (RDO), oxidação de álcoois como metanol e etanol, e oxidação de moléculas consideradas derivadas de agrotóxicos como o metil paraoxon (POX) e p-Nitrofenol (p-NP).

Ainda, foram avaliadas estratégias para otimizar a resposta fotoeletroquímica obtida com estes nitretos, seja por heterojunção com dióxido de titânio (TiO_2), como pelo recobrimento com polímero de microporosidade intrínseca (PIM), essa última sendo feita durante estágio sanduíche na Universidade de Bath.

Para elucidar uma melhor compreensão da presente tese, esta foi dividida em seis distintos capítulos. No primeiro, será apresentada a temática na qual o trabalho está inserido, bem como uma revisão do estado da arte dos materiais envolvidos no estudo, a qual é seguida pelo capítulo dois, que contém os

objetivos do presente trabalho. No capítulo três está descrita a metodologia empregada para a síntese dos materiais, sua caracterização e as diferentes aplicações avaliadas. Os resultados obtidos no presente trabalho, bem como a discussão a respeito destes, encontram-se no capítulo quatro. O capítulo cinco apresenta as considerações finais que tangem a presente tese, seguido das referências utilizadas. Por fim, no apêndice dessa tese é possível encontrar informações à respeito do perfil acadêmico do candidato.

1. INTRODUÇÃO

1.1. VISÃO GERAL SOBRE GERAÇÃO DE ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Segundo Richard Smalley, laureado com o Nobel de química em 1996, os problemas energéticos e ambientais constituirão os principais desafios nas próximas décadas.¹ A sociedade contemporânea apresenta uma contínua e crescente demanda energética, que até o momento ainda é sanada por fontes de energia a base de combustíveis fósseis, os quais no entanto, são esgotáveis, indicando uma escassez em um futuro próximo.² Da mesma maneira, há uma crescente preocupação envolvendo fatores ambientais, que leva a comunidade científica a pesquisar recursos energéticos renováveis e cada vez mais sustentáveis, de modo a não comprometer gerações futuras.

Entre os recursos sustentáveis, a energia solar apresenta-se como uma boa fonte de energia, devido ao seu suprimento abundante que gira em torno dos $3,4 \times 10^{24}$ J/ano.³ Esta quantidade de energia, entretanto, não é aproveitada em sua totalidade, tendo como um dos principais desafios, utilizar materiais que realizem tanto a coleta da energia solar, quanto a conversão desta em energia elétrica ou para o armazenamento na forma de energia química, sintetizando moléculas como hidrogênio.

O hidrogênio em sua forma molecular é considerado o “combustível do futuro”,⁴ por ser uma fonte de alta densidade de energia, e ambientalmente amigável.^{5, 6} Em números, é capaz de fornecer uma densidade energia de 120 MJ

kg⁻¹,⁷ valores bem superiores quando comparado à outros combustíveis como óleo diesel (42,5 MJ kg⁻¹), gasolina (44,5 MJ kg⁻¹) ou metano (50,0 MJ kg⁻¹).

Hidrogênio pode ser obtido por uma ampla gama de métodos e tecnologias, utilizando como fonte energética combustíveis fósseis não renováveis,⁸ biomassa,⁹ energia eólica,¹⁰ solar, entre outras. Entretanto, apesar de o hidrogênio em si ser ecologicamente correto, os métodos de produção podem apresentar variados impactos ambientais, levando à uma classificação de acordo com a maneira pela qual é produzido (hidrogênio preto, cinza, azul, verde, entre outras), sendo as colorações mais escuras as que se referem aos métodos de produção com maior impacto ambiental, e o verde o ideal ecologicamente.¹¹ Um método amplamente empregado na produção industrial de hidrogênio, é a partir de fontes de hidrocarbonetos como gás natural, metano, ou até mesmo etanol por meio do processo de reforma a vapor.¹² Este processo de produção pode ser classificado desde cinza até azul, a depender do emprego ou não de recaptura de CO₂ no processo.

No que tange os custos de produção, a reforma à vapor gira em torno de 2 dólares por kg de H₂ gerado,⁷ e sua viabilidade econômica explica o domínio no mercado de produção global, ilustrado na Figura 1.1, enquanto métodos eletroquímicos, apesar de possuírem maior apelo ambiental, bem como uma produção de hidrogênio de elevada pureza, não são economicamente competitivos e representam uma parcela ínfima da produção, com custos de produção, que podem variar de 5 até 23 \$/kg de hidrogênio produzido.⁷

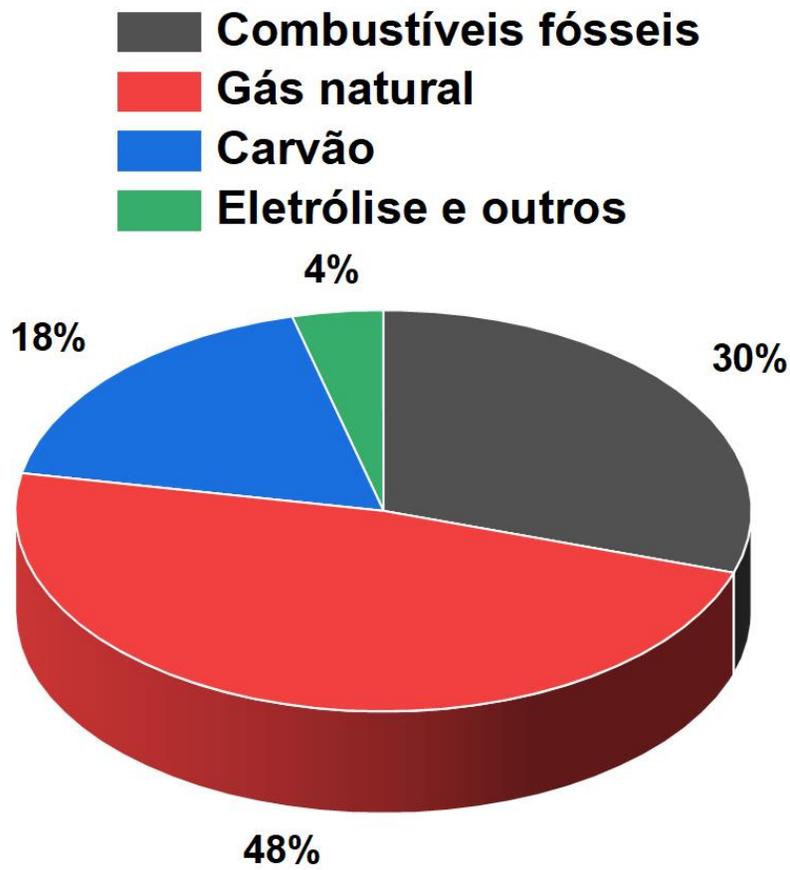


Figura 1.1 - Distribuição dos diferentes métodos empregados para a produção global de hidrogênio no ano de 2021. Fonte: Adaptado de Ref.⁷

Apesar da síntese de hidrogênio via eletrólise ter sido a primeira estudada pela humanidade,¹³ este tipo de processo representa menos de 4% da produção global (Figura 1.1). Entre os principais fatores que elevam o custo a produção de H₂ através de métodos eletrolíticos, estão a necessidade do uso de catalisadores baseados em metais nobres como platina, mas que são escassos e, portanto, caros, bem como da aplicação de elevados sobrepotenciais para efetuar simultaneamente a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e reação de desprendimento de oxigênio (RDO), resultando em baixa eficiência de conversão de energia. Ainda, o concomitante desprendimento de oxigênio, além de gerar um produto de baixo valor agregado, faz com que seja necessário o uso de arquiteturas

de membranas para a separação dos produtos catódicos e anódicos, de modo a evitar possíveis riscos de explosão.

Uma maneira de baratear os custos de produção de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água é utilizar eletrodos baseados em semicondutores e uma fonte de energia renovável como a radiação solar para substituir parcial ou totalmente a energia empregada no processo de eletrólise utilizando célula fotoeletroquímica (PEC, sigla para o termo mais habitualmente utilizado do inglês *Photoelectrochemical cell*). Materiais semicondutores como TiO_2 , possuem uma resistividade elétrica (à temperatura ambiente) entre 10^{-2} e $10^9 \Omega \text{ cm}$,¹⁴ que diminui por excitação térmica ou que se “tornam condutores” quando excitados por radiação eletromagnética adequada, porém para esclarecer estes mecanismos de condução de carga é necessário adentrar na teoria de bandas.

Partindo da aproximação de que um sólido como sendo formado por uma união infinitesimal de átomos, e que a superposição dos orbitais adjacentes destes átomos é o que forma as ligações químicas nestes compostos, quando dois orbitais atômicos adjacentes são combinados, geram-se dois orbitais moleculares um orbital de caráter ligante, de menor energia, e outro antiligante, de maior energia. Porém, quando um terceiro orbital atômico é adicionado, o orbital molecular gerado terá característica energética intermediária entre o ligante e o não ligante, e assim sucessivamente, de modo que em um contínuo de átomos presentes no sólido resulte num contínuo de orbitais não-degenerados, com energias bastante próximas uns dos outros, que possam ser considerados como bandas, conforme ilustra a Figura 1.2 A). A banda formada pelos orbitais de energia mais baixa será

denominada banda de valência (BV), enquanto a de mais alta energia a banda de condução (BC).¹⁵ A distribuição dos elétrons nas BV e BC é dada pela função de Fermi ($f(E)$) apresentada abaixo, a qual fornece a probabilidade de um dado estado energético estar ocupado por um e^- livre.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{k_B T}}} \quad (1)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, termo que auxilia a explicar a excitação térmica dos elétrons, e E_f é o nível de Fermi, o qual é um estado virtual, considerado o potencial eletroquímico dos elétrons do material,¹⁶ e que localiza-se entre a BV e BC.

As BV e BC de sólidos semicondutores são separadas por um nível de transições não permitidas, denominado *bandgap* (E_g), quando o material semicondutor recebe energia equivalente ou superior ao valor do E_g , elétrons (e^-) da BV adquirem mobilidade suficiente para atingir a BC, deixando lacunas (h^+), considerados como portadores de carga positivos. Esse par e^-/h^+ pode se recombinar e dissipar a energia de excitação na forma de calor, manter-se em estados metaestáveis, ou reagir com doadores e receptores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor.¹⁷ A partir do momento em que há um receptor capaz de evitar esta recombinação, podem ocorrer reações redox subsequentes, com elétrons possuindo potencial redutor, enquanto lacunas para oxidação.¹⁸

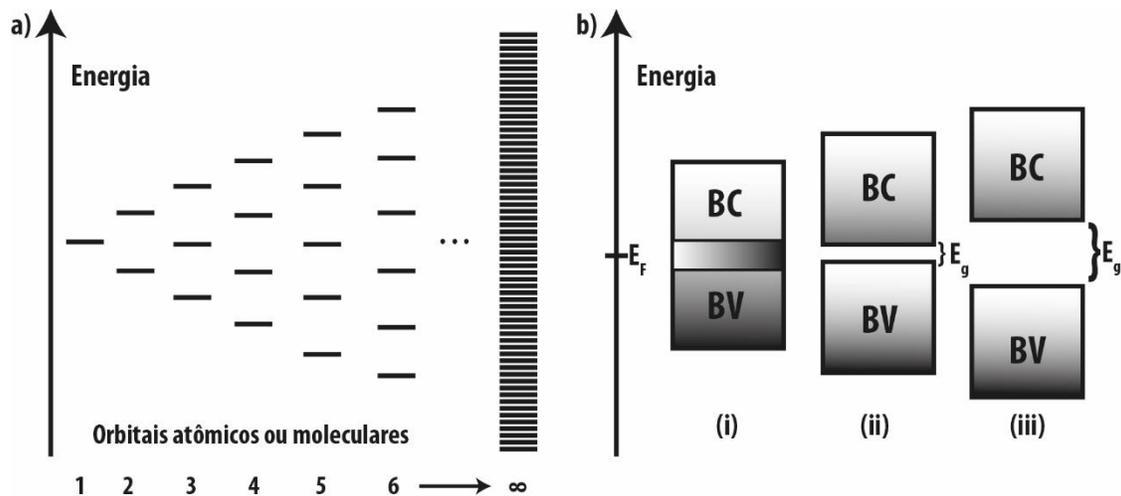


Figura 1.2 - A) Representação esquemática da crescente combinação de orbitais atômicos para a geração de orbitais moleculares e posterior geração de bandas com um número infinitesimal. **B)** Representação esquemática da estrutura de bandas de um condutor metálico (i), um semicondutor (ii), e um isolante (iii). Fonte: O autor.

Cada banda pode ser também caracterizada de acordo com a natureza dos orbitais disponíveis para a combinação resultante em sua formação, e a presença de um E_g está diretamente ligada à separação energética dos tipos de orbitais envolvidos na formação de cada banda, e à largura destas. Em resumo, orbitais atômicos de energia similares e forças interatômicas elevadas, geralmente irão induzir a sobreposição da BC e BV.

Os mecanismos de geração e transporte de carga descritos até o momento, entretanto, se aplicam adequadamente à materiais semicondutores de elevada pureza, denominados semicondutores intrínsecos, como silício e germânio, nos quais E_f possui magnitude intermediária entre a BV e BC. Quando há qualquer mudança em relação à um retículo cristalino ideal (onde os átomos estão perfeitamente arranjados em suas posições), essas mudanças são consideradas defeitos. Por exemplo, quando o defeito é uma impureza doadora de e^- , isso faz com que a substância se torne um semicondutor extrínseco tipo-n, onde se observa

um deslocamento do E_f , aproximando-se da BC. Se o defeito for uma impureza aceptora de elétrons, o comportamento é de um tipo-p.^{15, 19, 20}

Para que um semiconductor possa ser aplicado efetivamente na fotoeletrolise da molécula de água, é necessário que suas bandas de valência e de condução tenham potencial suficiente para produzir e^- e h^+ capazes de realizar RDH e RDO, respectivamente. A Figura 1.3 apresenta o potencial (versus eletrodo padrão de hidrogênio – EPH), a posição de bandas e o E_g de alguns semicondutores encontrados na literatura. Nela é possível observar que materiais como TiO_2 , Nb_2O_5 , $SrTiO_3$, e ZnO possuem bandas com energia suficiente para realizar tanto a reação de desprendimento de oxigênio quanto de hidrogênio.

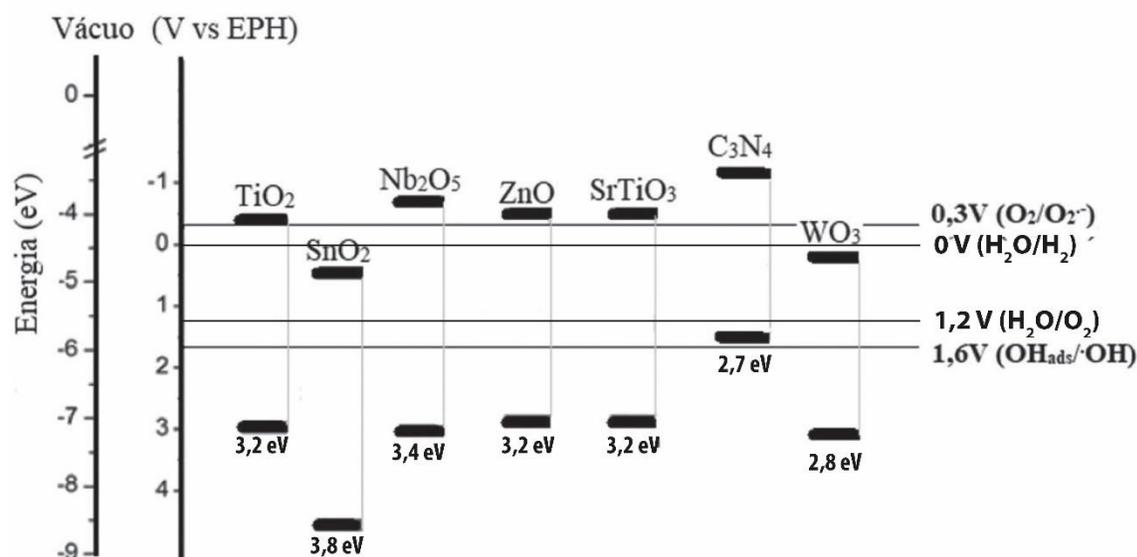


Figura 1.3 - Posição de banda e E_g de alguns semicondutores. Fonte: Adaptado de referência ¹⁵.

Um revés encontrado para o emprego desses materiais é o seu elevado valor de E_g que faz com que seja necessário o uso de radiação ultravioleta (UV) para sua efetiva aplicação como fotoeletrodos (fotocatodo ou fotoanodo) e,

desta forma diminuindo o aproveitamento da radiação solar, uma vez que a porção UV representa uma porção inferior à 5% da radiação solar que atinge a superfície terrestre,²¹ algo que motiva constantes pesquisas sobre alternativas de aprimorar o desempenho de sistemas fotoeletroquímicos.

Ainda, a inserção de defeitos na estrutura pode inserir estados eletrônicos intermediários no *bandgap* do semicondutor, os quais podem ser divididos entre defeitos rasos e defeitos profundos. Defeitos rasos, são níveis de energia localizados em valores de aproximadamente 0,1 eV próximo à borda da banda, de condução ou valência, de acordo com a natureza doadora ou aceptora do defeito. Usualmente, são níveis originários da inserção de um dopante e, devido a possuírem baixa energia de ionização, conseguem gerar portadores de carga à temperatura ambiente acentuando o caráter p ou n do semicondutor. Defeitos profundos são estados localizados de energia, e que por possuem energia de ionização maior do que defeitos rasos, reduzem a mobilidade dos portadores de carga, sendo chamados também de centros de recombinação de carga, ou de armadilhas por “prenderem” um portador de carga.

Defeitos profundos podem ser tanto benéficos quanto indesejados para o desempenho de um semicondutor. Em casos em que estão em quantidade relativamente baixa, podem reduzir a mobilidade dos portadores de carga minoritários (buracos para semicondutores tipo-n e elétrons para tipo-p) melhorando a transferência do portador maioritário. Entretanto, acima de um certo número, os defeitos tornam-se sítios de recombinação dos portadores de carga, diminuindo drasticamente a eficiência de um dispositivo.²²

O desempenho de uma célula PEC é amplamente determinado pelas propriedades dos fotoeletrodos utilizados (fotoanodo e/ou fotocátodo). Por exemplo, em uma célula contendo um fotoanodo o qual possui posições de borda de banda adequadas para RDH e RDO (Figura 1.3), a eficiência do processo de quebra da água pode ser significativamente aumentada se o fotoanodo tiver um E_g pequeno para absorção de luz visível, além de transporte rápido de carga. Por outro lado, um contra eletrodo comumente empregado é platina, o qual forma uma barreira de Schottky, devido a diferença do E_f do fotoanodo com a Pt.¹⁵ Esta barreira faz com que a Pt atue como armadilha para os e^- provenientes do fotoanodo, mitigando a recombinação do par e^-/h^+ .

Métodos fotoeletroquímicos de fato apresentam vantagens principalmente em custos em relação ao uso de métodos puramente eletroquímicos para a geração de H_2 .²³ O desempenho desses dispositivos, entretanto ainda necessita ser aprimorado para viabilizar uma aplicação industrial. Uma estratégia atrativa é a introdução de espécies mais facilmente oxidáveis no meio, que consigam fornecer os e^- necessários para a RDH e, conseqüentemente, diminuem o sobrepotencial requerido no sistema, que é 1,23 V versus eletrodo normal de hidrogênio – ENH, quando se visa a quebra da molécula da água (RDH e RDO).

Moléculas pequenas, como o metanol, reagem mais prontamente com os h^+ de semicondutores, atuando como sequestrantes de carga em sistemas fotoeletroquímicos,²⁴⁻²⁶ conseqüentemente levando a um aumento de fotocorrente mesmo em sobrepotenciais relativamente baixos. Esse processo ocorre porque o metanol (assim como outras pequenas moléculas orgânicas) apresenta um

potencial de oxidação de 0,02 V²⁷ vs ENH, muito menor quando comparado ao potencial de oxidação da água (1,23 V vs ENH). Neste contexto, a reação de oxidação do metanol (MOR) é um processo bem estudado ²⁷⁻²⁹ e que apresenta muitas vantagens,³⁰ como alta eficiência e independência de um catalisador projetado para clivar ligações C-C, como observado com outros álcoois,³¹ conforme será melhor explorado na sessão 1.3.4.

Além da oxidação de pequenas moléculas como metanol, o uso de passivos ambientais como derivados de fármacos, agrotóxicos, corantes, entre outros, é uma alternativa para aliar a produção de materiais de valor agregado como hidrogênio ao tratamento ambiental,³² valendo-se dos elétrons provenientes da degradação oxidativa destes poluentes para impulsionar a RDH no compartimento catódico.

Uma molécula frequentemente encontrada em meio à resíduos das indústrias têxtil, agrícola e farmacêutica é o 4-nitrofenol (p-NP), que é uma molécula bastante resistente à degradação biológica, apresenta efeitos de disruptor endócrino e potencial carcinogênico,^{33, 34} mas também está conectada à outras estruturas associadas a elevados danos ambientais e à saúde humana, como os agroquímicos metil paration e metil paraoxon (POX), ambas estruturas organofosforadas e com toxicidade aguda.³⁵ No meio ambiente o metil paration pode ser metabolizado e convertido em paraoxon, e posteriormente em p-NP como mostra a Figura 1.4.^{36, 37} Dessa forma, associar a degradação deste tipo de estruturas à obtenção de combustíveis como hidrogênio através de PEC é um tema não somente de apelo ambiental e energético mas também de saúde.

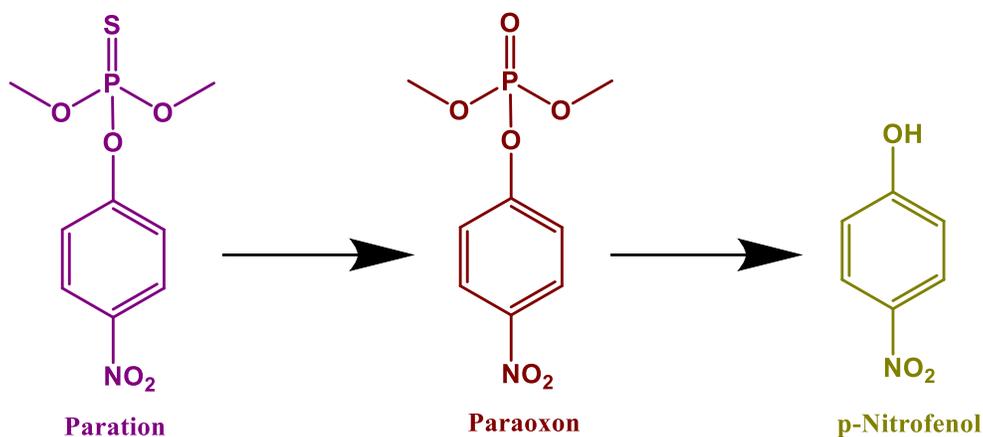
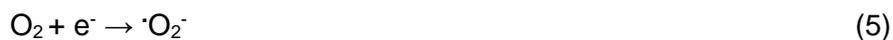
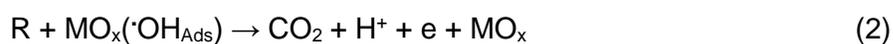
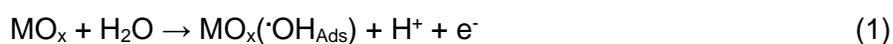


Figura 1.4 - Estruturas químicas do Metil Paration, Metil Paraoxon e p-Nitrofenol

A adoção de técnicas fotoeletroquímicas para o tratamento de passivos ambientais, também possui vantagens frente a técnicas comumente empregadas nos demais processos oxidativos avançados (POA), como foto-fenton, eletro-fenton, fotocatalise, sonoquímica, entre outros, por reduzir os custos de operação, facilitar a reciclagem do material ativo, diminuir o tempo de tratamento, e também ter menor chance de formação de subprodutos tóxicos devido à maiores taxas de mineralização dos compostos.^{38, 39} Como o material ativo está depositado em um eletrodo, sua separação do sistema e posterior reuso é bastante facilitada quando comparado à suspensões de fotocatalisadores. O design inteligente de arquiteturas de PECs permite uma multifuncionalidade, além do tratamento de água e obtenção de hidrogênio,⁴⁰ uma série de outras reações como a redução de CO₂,⁴¹ e separação de metais pesados.⁴²

A degradação oxidativa de poluentes orgânicos em PEC pode seguir dois principais mecanismos apresentados nas equações de 1 a 6, onde M representa um metal de um óxido semicondutor e R um composto orgânico: a oxidação direta do material no fotoanodo (Figura 1.5), pelos h⁺ ou por espécies

oxidantes adsorvidas (equações 1 – 3), ou a indireta por agentes oxidantes gerados *in situ* como espécies reativas de oxigênio (ROS) (equações 4 – 6). Ambos os mecanismos podem ocorrer de maneira simultânea, porém a cinética dos processos diretos é limitada pelo transporte de massa da molécula de interesse até a superfície do eletrodo. Oxidação anódica direta se dá então pela geração de h^+ na BV e subsequente migração para a superfície do eletrodo, ou pela formação de espécies “ativas” de oxigênio adsorvidas (como radicais hidroxila ou peróxido), ou ainda o oxigênio presente na superfície do retículo cristalino do semicondutor (MO_{x+1}) sendo convertido à uma ROS.⁴³



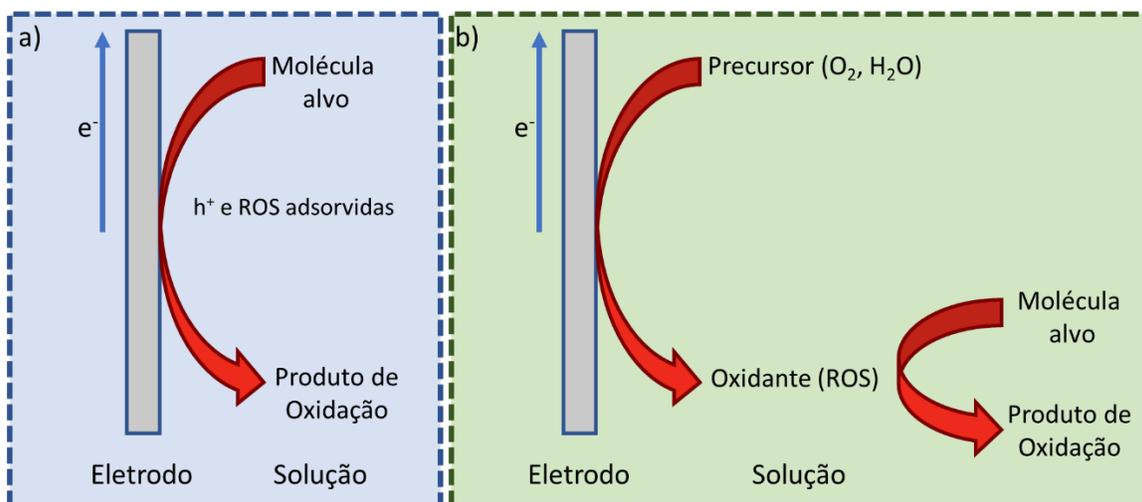


Figura 1.5 - Mecanismos de degradação anódica de compostos orgânicos: **A)** Direto e **B)** Indireto. Fonte: O autor.

Outra estratégia interessante a ser mencionada, é a geração de hidrogênio, concomitante ao seu consumo, com o uso de polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs), sendo uma alternativa que potencializa a resposta em corrente.

1.2. USO DE POLÍMEROS DE MICROPOROSIDADE INTRÍNSECA EM PROCESSOS (FOTO)ELETROQUÍMICOS

Grande parte das estruturas poliméricas possui uma flexibilidade conformacional de modo a permitir maiores interações coesivas intermoleculares, e por consequência, maior empacotamento destas estruturas. No entanto, a eficiência de empacotamento de um polímero depende de fatores como sua estrutura molecular, seu estado físico (vítreo, cristalino, líquido), tratamento térmico, interação com solventes, entre outros, assim, o empacotamento de um polímero influencia em sua quantidade de volume livre.

Polímeros de microporosidade intrínseca (*Polymers of Intrinsic Microporosity* - PIMs), são uma classe de estruturas macromoleculares projetadas para serem rígidas e contorcidas de modo a gerar um material com volume livre controlado, com canais de poros entre 1 e 2 nm de diâmetro.⁴⁴ PIMs geralmente são vítreos e altamente processáveis devido as suas estruturas moleculares rígidas e, portanto incapazes de se compactar em sólidos densos. Como resultado, PIMs possuem boa solubilidade em solventes como clorofórmio, permitindo a fácil obtenção de filmes e membranas em condições amenas e simples, com aplicações diversas como separação e armazenamento de gases,^{45, 46} em catálise, permitindo a imobilização de catalisadores moleculares,⁴⁷ e mais recentemente eletroquímica.⁴⁸

Entre as estruturas reportadas na literatura, o PIM-7 é um exemplo de PIM que possui um raio médio de poro de 0,48 nm e um volume total de poros de 0,56 cm³ g⁻¹,⁴⁹ o que fomentou seu uso para racionalizar o mecanismo e taxa de permeação do gases em sistemas eletroquímicos. Muitas reações eletrocatalíticas ocorrem com a coexistência de fases sólida, líquida e gasosa, e a afinidade em retenção de gases por PIM-7 permite uma investigação aprimorada nesse sistema trifásico. No trabalho de Mahajan e colaboradores, a eletrocatalise de nanopartículas de paládio revestidas com PIM-7 foi investigada.⁵⁰ Esse PIM atuou como um filme microporoso eletroquimicamente inativo, afetando os processos interfaciais do eletrodo e controlando o transporte de massa. Além disso, apresentou um peculiar efeito intensificador nos processos eletrocatalíticos entre o paládio e hidrogênio gasoso. Isso se deveu ao PIM-7 afetar as condições próximas

à região da dupla camada elétrica, houve uma redução drástica da nucleação interfacial das bolhas de H₂ que eram prontamente absorvidas no filme de PIM-7, e por consequência desbloqueando sítios ativos do paládio.

De maneira similar, o PIM-1, cuja molécula e conformação tridimensional estão apresentadas na Figura 1.6, é uma estrutura que merece destaque pela afinidade com moléculas gasosas. Sua estrutura rígida e naturalmente contorcida permite um empacotamento ineficiente e subsequente geração de canais de microporos.⁵¹ Devido a capacidade de absorver gases como hidrogênio molecular ou oxigênio, PIM-1 também pode ser explorado em condições trifásicas. Como visto no trabalho de Madrid *et al.*, onde o recobrimento de eletrodos com PIM-1 sobre afetou drasticamente a reatividade da eletrocatalise de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio, ambas reações cruciais em processos de conversão de energia.⁵²

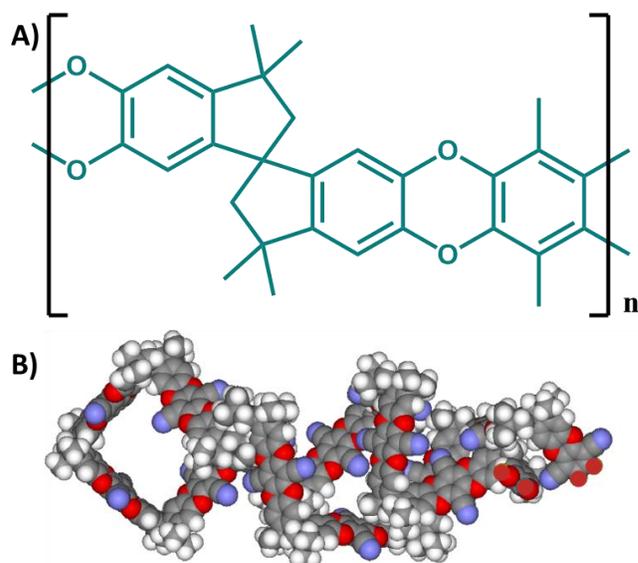


Figura 1.6 - A) Estrutura molecular e **B)** Conformação tridimensional do PIM-1. Fonte: O autor, adaptado de ref.⁵¹.

Os efeitos benéficos de PIM-1 também podem ser observados em nanomateriais à base de carbono. Nitreto de carbono, em especial com a presença de nanopartículas de platina (Pt@g-C₃N₄) é bastante explorado na literatura para a fotogeração de H₂, mas um exemplo que merece destaque, foi o uso de Pt@g-C₃N₄ depositado em eletrodo de Pt e recoberto por PIM-1.⁵³ Ao usar as moléculas de oxalato ou glicose como sequestrantes de carga, houve a formação de H₂ nos sítios de Pt, que era retido na interface pelo filme de PIM-1, e posteriormente oxidado na superfície do eletrodo de Pt, permitindo um incremento na corrente medida. Ainda, a foto-resposta em função da concentração de glicose seguiu um perfil sigmoidal, permitindo a avaliação desta arquitetura para fotossensoriamento de glicose e outros carboidratos.⁵⁴

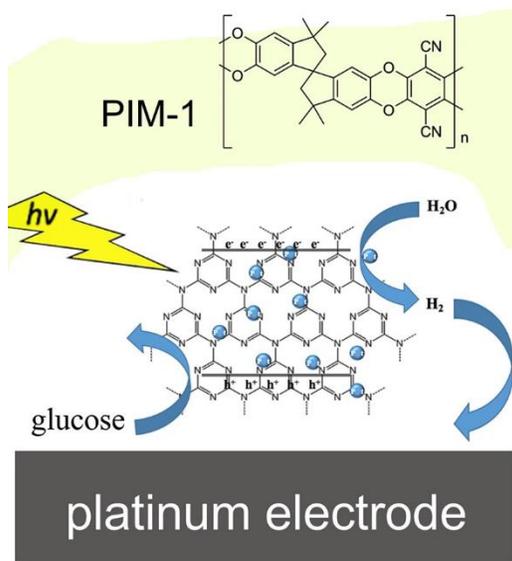


Figura 1.7 - Representação da geração e consumo de H₂ em um eletrodo de Pt@g-C₃N₄ recoberto por PIM-1. Fonte: Ref.⁵³

Embora desenvolvidos inicialmente para aplicações em armazenamento e separação de gás, foi demonstrado que a microporosidade intrínseca aliada a excelente processabilidade dos PIMs também permitiu aplicações bastante diversificadas como eletroquímica e fotoeletroquímica.

1.3. USO DE MATERIAIS BASEADOS EM TiO₂ E ESTRATÉGIAS PARA MELHORA DO DESEMPENHO FOTO(ELETRO)CATALÍTICO

O uso de fotoanodos à base de TiO₂ surgiu como uma atraente forma de redução de custos de processos redox, como a geração de hidrogênio,^{55, 56} e é altamente encorajado considerando os altos rendimentos relatados na literatura.⁵⁵

Este semicondutor pode apresentar 3 principais fases cristalinas: brookita, rutilo e anatase (Figura 1.8). Apesar de a fase rutilo ser a mais termodinamicamente estável, a fase anatase possui maior fotoatividade seja para fotocatalise ou fotoeletrocatalise. Isso se deve à sua estrutura possuir vacâncias de

oxigênio, que podem ser visualizadas como elétrons desemparelhados originalmente provenientes de orbitais 2p do oxigênio (associados à BV do material), e, com a remoção do átomo original, foram transferidos para orbitais 3d do titânio, os quais formam quase que exclusivamente à BC do material, gerando sítios de Ti^{3+} que atuam como armadilhas de elétrons.^{57, 58}

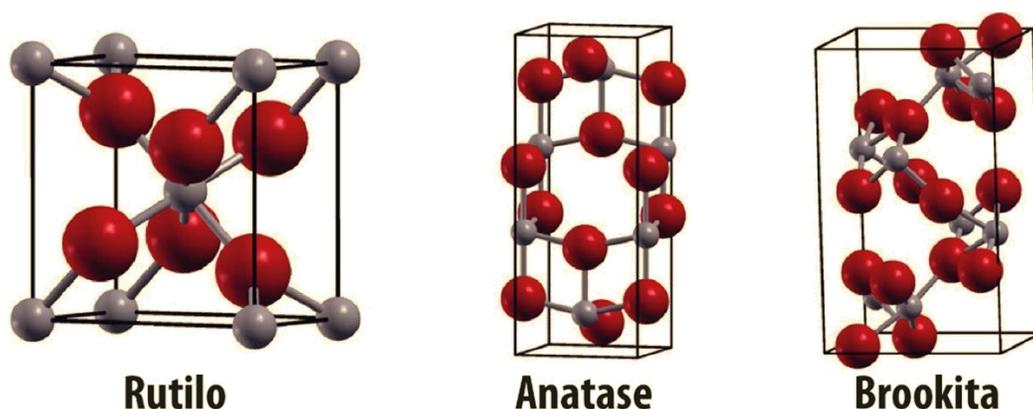


Figura 1.8 - Estrutura cristalina dos principais polimorfos de TiO₂: Rutilo (tetragonal), Anatase (tetragonal) e Brookita (ortorrômbica). Fonte: O autor.

Os defeitos na estrutura também podem ser modulados na síntese do material, como observado por Wang *et al.*, na síntese de fotocatalisadores baseados em TiO₂, obtiveram uma estrutura do tipo *core-shell* com um núcleo cristalino e uma borda amorfa, o fato de possuir uma parcela menos organizada de sua estrutura fez com que processos de transferência de buracos (fotooxidação) fossem favorecidos em relação à uma estrutura perfeitamente organizada, isso somado à uma absorção de radiação solar aprimorada.⁵⁹ No que tange a modulação de defeitos e propriedades ópticas e fotocatalíticas, merecem destaque os derivados “negros” de TiO₂, nome dado de maneira genérica à estruturas com diferentes graus de redução e que apresentam colorações como azul,⁶⁰ cinza,⁶¹ e preto.^{61, 62} Um trabalho de destaque, foi o de Chen e colaboradores, onde a hidrogenação de nanocristais de

TiO₂ alterou as propriedades ópticas do semicondutor, reduzindo seu E_g de 3,2 à 1,5 eV, além de aprimorar sua fotoatividade sob radiação solar.⁶³ Entre algumas diferentes alternativas para a modulação dos defeitos estruturais estão o tratamento térmico sob vácuo, o qual gera um maior número de vacâncias de oxigênio e Ti³⁺,⁶⁴ redução eletroquímica,⁶⁵ ou ainda tratamentos térmicos com atmosfera redutora,⁶⁴ reação direta com um agente redutor,⁶⁶ nesse caso buscando de modo a gerar espécies de Ti-H e Ti-OH.

De modo similar a geração de defeitos na estrutura, são reportadas alternativas para aumentar fotoatividade de TiO₂ e outros semicondutores, como a geração de junções. Heterojunção é um fenômeno que ocorre na interface entre dois materiais sólidos distintos (no caso de haver duas fases do mesmo material, o nome dado é homojunção⁶⁷) cristalinos ou amorfos entre materiais semicondutores e/ou condutores.⁶⁸

O que norteia o desempenho de uma junção de semicondutores são o E_f e o alinhamento das bandas de energia dos materiais envolvidos, permitindo que as possíveis estruturas obtidas sejam classificadas em três classes. Como apresentado na Figura 1.9A, se as BV e BC de um semicondutor A, estiverem respectivamente acima e abaixo das bandas correspondentes de um semicondutor B, irá se formar uma heterojunção do tipo-I, desta maneira, quando o material é excitado, há um acúmulo dos portadores de carga no semicondutor B, favorecendo a recombinação destes, e conseqüente perda de atividade do material em relação aos semicondutores separados.

Outro caso é do tipo-II (Figura 1.9 B), quando ambas as bandas do semicondutor B estão respectivamente acima ou abaixo das bandas do semicondutor A. Desse modo, há a migração do par e^-/h^+ em sentidos contrários reduzindo a rápida recombinação dos portadores de carga devido à uma separação espacial. Assim, a fotoatividade dessa junção tende a ser maior do que de ambos os materiais isolados. No tipo-III (Figura 1.9 C), não há uma sobreposição das bandas dos materiais como visto nos demais tipos, e a diferença entre as bandas dos semicondutores é tão acentuada que seria necessária uma energia maior do que o E_g para realizar a transferência de carga entre os materiais.⁶⁹ Assim, a melhor combinação de semicondutores para aplicações fotocatalíticas é a que leve à uma heterojunção do tipo-II.

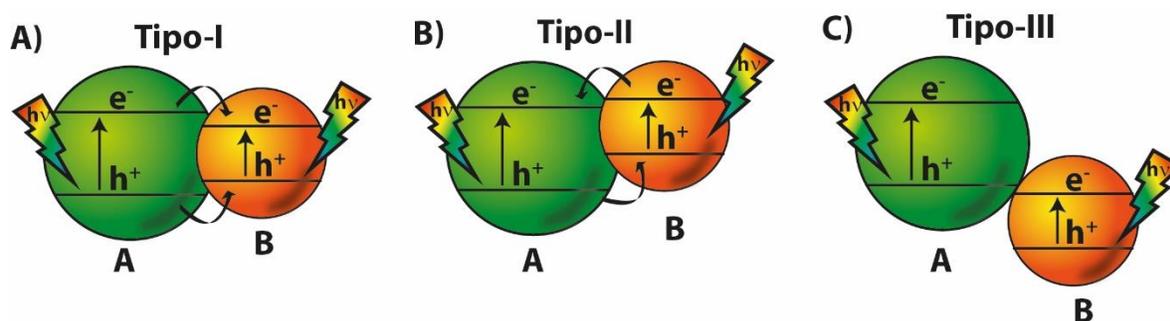


Figura 1.9 - Representação esquemática de três diferentes tipos convencionais de heterojunção de semicondutores: **A)** tipo-I, **B)** tipo-II e **C)** tipo-III. Fonte: O autor.

De maneira similar a formação de junções tipo-II, a aplicação de um potencial externo também é uma estratégia capaz de mitigar a recombinação dos portadores de carga pela modulação da camada de carga espacial.^{19,70} O modelo de camada de carga espacial, chamada também de camada de depleção, ajuda a descrever o comportamento da interface entre semicondutores ou em contato com eletrólitos.

Nesse modelo, tomando como exemplo um semicondutor tipo-n depositado sobre um eletrodo, inicialmente sob vácuo estará com o mesmo valor de potencial para a BV e BC desde o *bulk* até a interface (Figura 1.10 A). Ao entrar em contato com um eletrólito contendo espécie de potencial redox formal E' e na ausência de iluminação, a junção entre os dois materiais faz com que haja uma movimentação de cargas até que ocorra um equilíbrio entre o E_f e o E' , bem como um arqueamento das bandas de condução e valência de acordo com o valor de E_f e E' (Figura 1.10 B) induzindo um campo elétrico nessa região. Vale ressaltar que este processo de arqueamento pode ocorrer não somente em contato com eletrólitos, mas também pela exposição ao ambiente onde possa ocorrer a adsorção de moléculas em sua superfície, e que dependendo do potencial químico desse adsorbato esse arqueamento pode ser invertido.⁶⁴

Com o aumento de potencial aplicado esse arqueamento torna-se mais pronunciado (Figura 1.10 C), de modo que, quando o material recebe energia equivalente ou superior ao E_g e conseqüente formação do par e^-/h^+ , há uma separação mais favorável, e conseqüente melhora no desempenho frente à reações redox (Figura 1.10 D). Seguindo este princípio, os portadores majoritários migram para regiões de menor potencial e posteriormente conduzidos ao circuito externo ao qual o eletrodo está conectado, enquanto os portadores minoritários migram para a superfície do eletrodo.

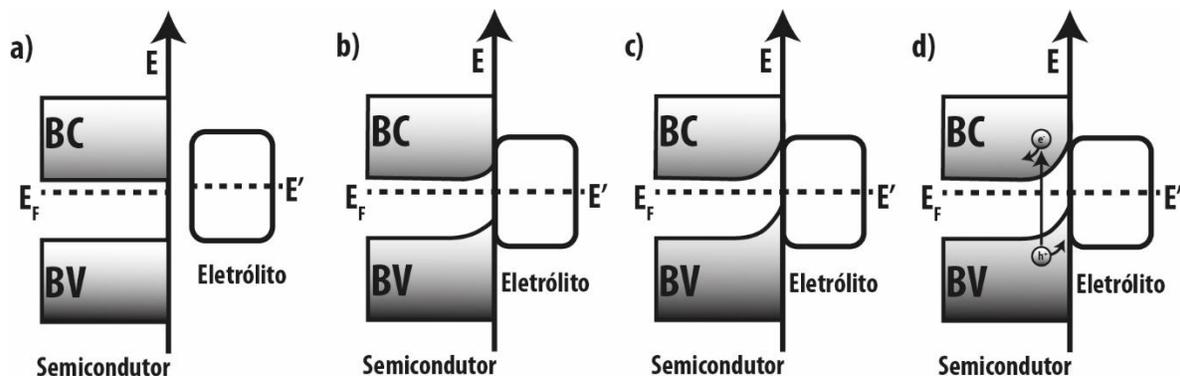


Figura 1.10 - A) Estrutura de bandas de um semiconductor tipo-n sem iluminação e sem contato com um eletrólito contendo potencial redox E' , **B)** Após contato e geração da camada de carga espacial, **C)** Com aplicação de um potencial positivo no semiconductor e **D)** Após geração do par e^-/h^+ . Fonte: O autor.

Se o potencial aplicado for suficiente para anular a formação da camada de carga espacial, o potencial relativo às bandas permanece o mesmo desde a região *bulk* até a interface, este é o potencial de banda plana do material (E_{FB}). A determinação do E_{FB} é um parâmetro que auxilia na determinação do E_f e consequentemente, o valor do potencial da BC para semicondutores tipo-n e da BV para tipo-p, desta forma, permitindo elucidar quais reações podem ser efetuadas por tal semiconductor.⁷¹ Como visto na Figura 1.3, semicondutores como o TiO_2 possui bandas com potencial suficiente para realizar tanto as reações de oxidação e redução da água (RDO e RDH) como também para gerar radicais hidroxila e peróxido, bastante empregados em processos de degradação.^{72, 73}

Em suma, o desempenho fotoeletrocatalítico de TiO_2 é aprimorado quando se consegue uma menor recombinação de seus portadores de carga fotogerados, isso pode ser alcançado por modificações como modulação de defeitos, dopagem, heterojunções e compósitos, especialmente combinados com uma espécie que promove alta mobilidade de carga como grafeno,⁷⁴ nanotubos de carbono,⁷⁵ e nitreto de carbono polimérico.

1.1.1 Materiais baseados em nitreto de carbono polimérico para aplicações em foto(eleto)catálise

Na busca por materiais adequados para fotocatálise e principalmente fotoeletrocatalise se ponderam três principais fatores: i) Estabilidade em longo termo; ii) Posição de bandas adequada para a reação desejada; e iii) Bom aproveitamento da radiação natural. Semicondutores baseados em óxidos como TiO_2 e ZnO são adequados para muitas aplicações nos dois primeiros fatores, entretanto seu elevado E_g dificulta a parte do bom aproveitamento conforme apontado na seção anterior. Materiais baseados em semicondutores orgânicos por sua vez, sofrem em sua maioria com baixa estabilidade de longo prazo,⁷⁶ sendo uma exceção os materiais baseados em nitreto de carbono, que despontam como uma interessante alternativa devido ao seu *bandgap* por volta de 2,7 eV, correspondendo à aproximadamente 460 nm, que resulta em um melhor aproveitamento da porção visível da radiação solar.⁷⁷

A síntese de nitratos de carbono remonta ao século XIX, onde o químico alemão Berzelius reportou a síntese de estruturas ricas em carbono e nitrogênio denominadas melamina, melem e melon, essa última é um dos mais antigos polímeros sintéticos obtidos, e foi posteriormente identificada como composta de condensação de anéis de triazinas.⁷⁸ Atualmente, a síntese é feita por termopolimerização (poliadição e policondensação) de precursores orgânicos ricos em nitrogênio, como melamina, cianamida, uréia, e tiouréia, e leva à materiais contendo grupos aminas primárias ou secundárias em sua estrutura (Figura 1.11).⁷⁹

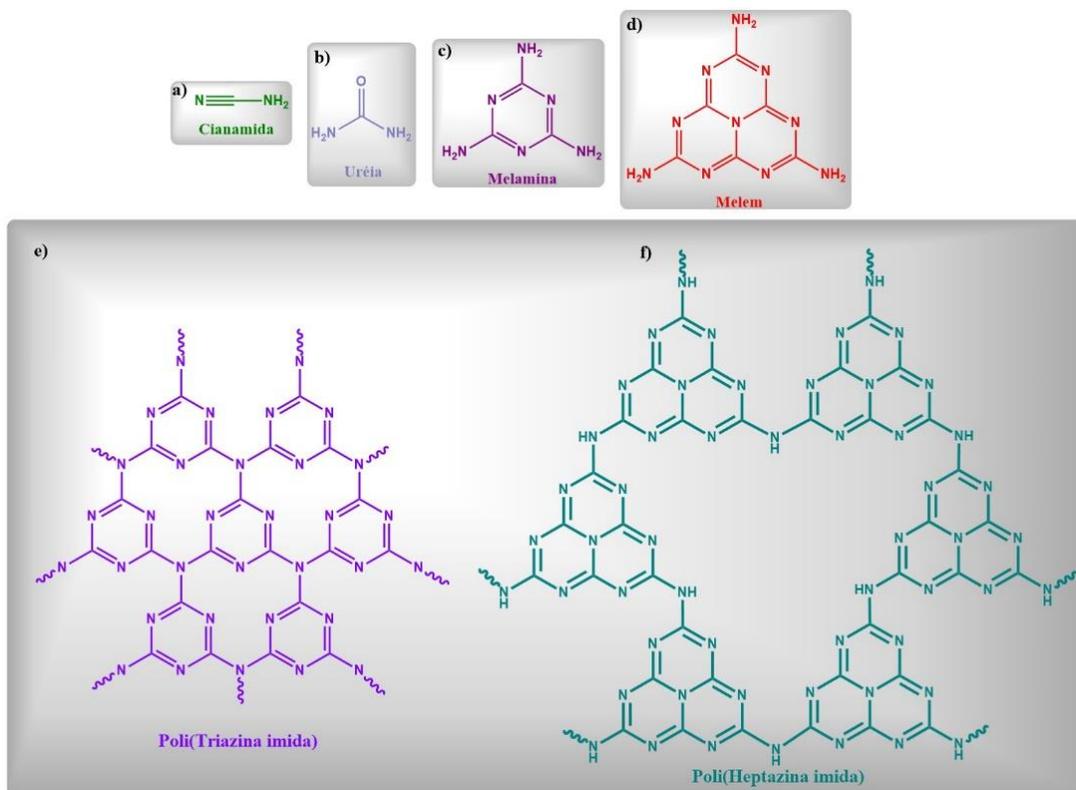


Figura 1.11 – Representação de alguns dos principais precursores empregados na síntese de nitreto de carbono: a) Cianamida; b) Uréia; c) Melamina e d) Melem; e possíveis produtos: e) Poli(Triazina imida) e f) Poli(Heptazina imida). Fonte: O autor.

É comum encontrar na literatura trabalhos empregando equivocadamente o termo nitreto de carbono gráfico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), porque no início de caracterizações mais aprofundadas sobre este material observava-se em difratogramas de Raios-X um pico até então típico do empilhamento $\pi\text{-}\pi$ do grafite, posteriormente descobriu-se que toda molécula aromática plana como naftaleno apresenta o mesmo pico. Um material puramente gráfico entretanto, seria constituído somente por átomos de carbono e de nitrogênio, com aminas terciárias conectando as unidades triazínicas ou heptazínicas.⁸⁰ O termo mais apropriado seria então nitreto de carbono polimérico (PCN) de maneira geral, ou em caso de uma polimerização bastante controlada de modo a gerar materiais com alta

cristalinidade, as unidades básicas que constituem o polímero originam seu nome: Poli(Triazina imida) (PTI) e Poli(Heptazina imida) (PHI) mostradas na Figura 1.11. Foram reportadas na literatura, estruturas bidimensionais de PHI e PTI próximos à materiais puramente grafiticos.⁸¹ PHI por exemplo, é formado por carbono e nitrogênio com hibridização sp^2 , em unidades de heptazina como “blocos construtores” e devido ao par isolado de elétrons dos átomos de nitrogênio, apresenta alta deslocalização eletrônica que resulta em uma estrutura eletrônica única e um E_g modulável em torno de 2,7 eV.⁸⁰

Um diferencial nas propriedades de materiais mais organizados e próximos à grafiticos (com maior cristalinidade) é notado na condutividade do PCN. Folhas mais largas e organizadas aumentam o caminho de difusão do e^- , diminuindo a recombinação do par e^-/h^+ e conseqüentemente levando à melhores desempenhos fotocatalíticos.⁸²

Nos métodos de síntese, fatores como temperatura e natureza do precursor empregado, têm influência direta para modular as propriedades finais do material obtido como E_g e área superficial. A termopolimerização dos precursores ocorre entre temperaturas de 450 – 650 °C,⁷⁸ abaixo dessa faixa a polimerização é incompleta e acima ocorre a degradação do material. O uso de ureia como precursor por exemplo permite a obtenção de PCN com E_g de 2,68 a 2,78 eV enquanto a tioureia de 2,58 a 2,76 eV.⁸³

A atmosfera aplicada durante a etapa de tratamento térmico também pode modular o material. Como visto no trabalho de Niu e colaboradores, o aquecimento em atmosfera de hidrogênio gerou vacâncias de nitrogênio no nitreto

de carbono,⁸⁴ isso aumentou o desempenho fotocatalítico do material em relação à um nitreto sem vacâncias, além de *bandgap* menor (2,03 eV).

Além da geração de vacâncias e defeitos modularem as características de um PCN, assim como observado para semicondutores inorgânicos a dopagem também pode alterar as propriedades de um nitreto de carbono. A Figura 1.12 apresenta a posição de bandas e o E_g de diferentes PCNs reportados na literatura, onde é possível observar que elementos como iodo possibilitaram uma redução considerável do E_g , enquanto outros ametais como enxofre e fósforo apesar de apresentar uma pequena variação em seu *bandgap*, a posição de suas BV e BC teve uma variação bastante significativa em relação ao PCN não modificado.

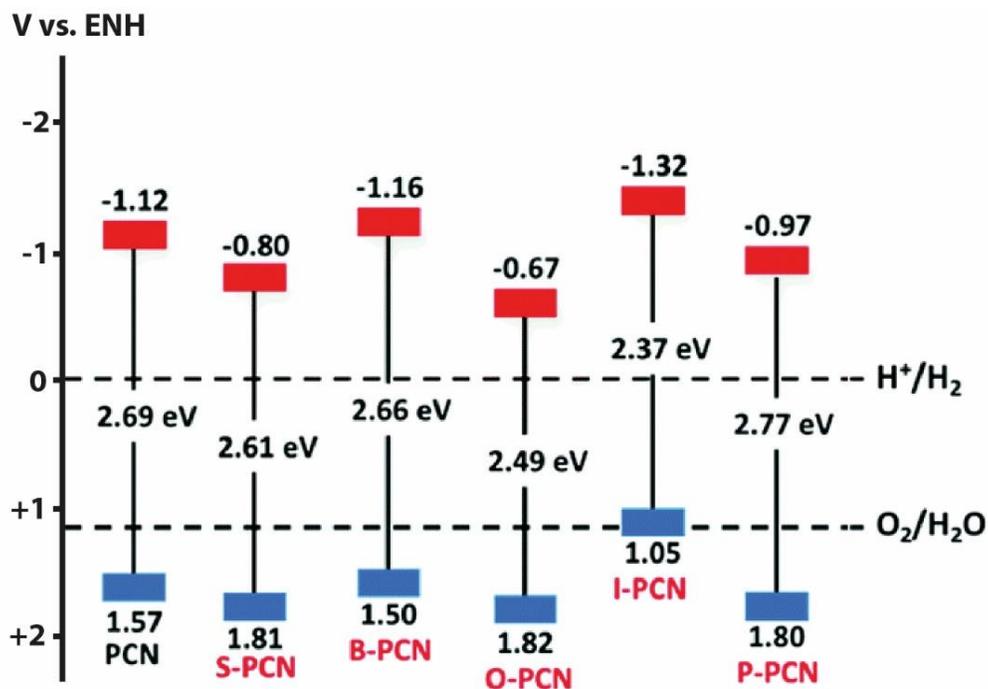


Figura 1.12 - Posição de bandas e *bandgap* de PCNs modificados por dopagem. Fonte: Adaptado de Ref.⁸⁰

Tendo em vista a posição de bandas dos PCN que favorece tanto as semirreações de desprendimento de hidrogênio quanto de oxigênio, estes materiais têm sido bastante explorados na geração fotocatalítica de ambos os produtos.⁸⁵ Para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da quebra da água, os PCN começaram a ser explorados em 2009.⁷⁹ Usualmente quando nitretos de carbono são reportados como catalisadores para geração de hidrogênio, faz-se também o uso de cocatalisadores como platina, e/ou sequestrante de cargas como trietanolamina (TEOA).⁸⁶ Enquanto a platina favorece o processo de transferência para a redução da água, a TEOA reage com elevada cinética com os buracos fotogerados, levando à um aumento dos elétrons disponíveis para a reação de redução.

Por se apresentar um material promissor em fotocatalise, isso incentivou estudos envolvendo a incorporação de PCN em dispositivos fotoeletroquímicos, como no trabalho de Zang *et al.*,⁸⁷ onde a partir de filmes binários nanoestruturados de PCN com TiO₂ e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) os autores atingiram valores de fotocorrente de 150 $\mu\text{A cm}^{-2}$, ainda, a eficiência do dispositivo obtido foi medida por eficiência de fóton incidente para corrente (IPCE), e chegou à 3%.

Apesar de mostrar resultados promissores, a aplicação de PCNs diretamente células fotoeletroquímicas ainda é pouco explorada por dificuldades em deposição de filmes homogêneos e com boa aderência nos substratos de interesse. Os métodos de deposição podem ser divididos em preparo do pó seguido da deposição (*ex situ*) como deposição por *spin coating*, *dip coating*, deposição eletroforética, ou crescimento direto sobre o substrato de interesse (*in situ*), como deposição de vapor químico (CVD).⁸⁸ Nesse ponto, é necessário haver uma ponderação pois não há um consenso sobre um método ideal (*ex situ* ou *in situ*), enquanto métodos como CVD permitem a obtenção de camadas finas e densas de PCN, a cristalinidade irá depender do crescimento epitaxial no substrato de interesse,⁸⁸ métodos *ex situ* tem via de regra menor contato com o suporte, mas permitem um maior controle da espessura do filme, bem como a síntese prévia à deposição permite um controle aprimorado e minucioso das propriedades intrínsecas do nitreto obtido.

Uma rota sintética bastante relevante e simples foi reportada por Antonietti e colaboradores,⁸¹ utilizando sais de metais alcalinos na termopolimerização de melamina e cianamida os autores obtiveram nitretos

altamente organizados. A interação entre o precursor e os intermediários de condensação com os íons presentes no sal empregado são determinantes no tipo de nitreto gerado. Com o uso de melamina e NaCl, os autores obtiveram PHI, enquanto LiCl levava à PTI devido à uma maior estabilidade termodinâmica deste material. Além da elevada cristalinidade dos nitretos obtidos, essa rota empregada leva à sais de metais alcalinos onde os nitrogênios das unidades heptazínicas ou triazínicas possuem cargas negativas estabilizadas pelo cátion do metal utilizado na síntese. Dessa forma, um simples processo de troca iônica permite substituir os íons sódio ou lítio pela coordenação de íons de um metal de transição M,^{89, 90} gerando sítios de *single atoms* dos metais, conforme ilustra a Figura 1.13, sendo essa uma estratégia que possibilita a maximização da utilização de um dado elemento.

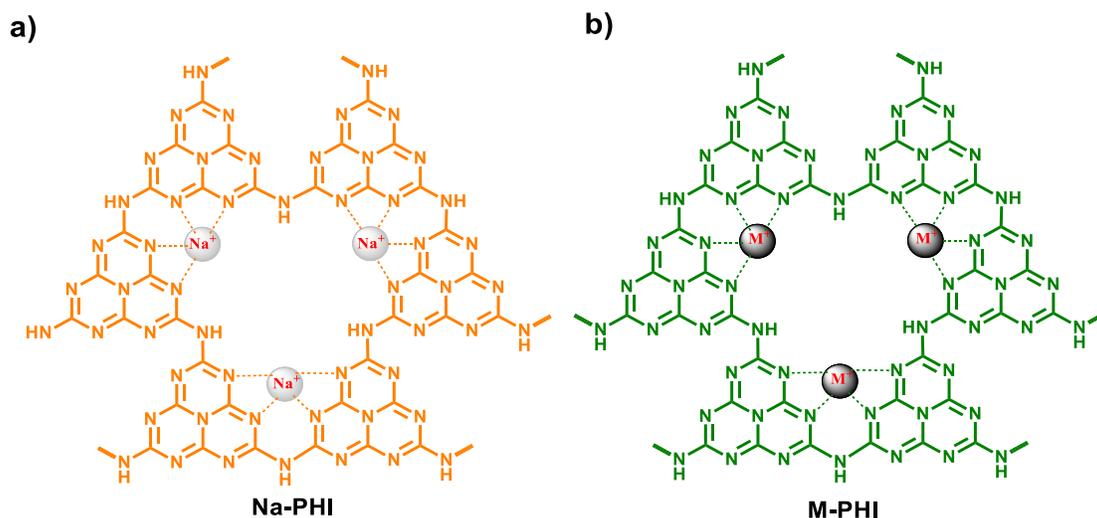


Figura 1.13 - Ilustração da estrutura de PHI contendo íons atômicamente dispersos de **A)** Sódio e **B)** Metal de transição M. Fonte: O autor.

1.1.3 *Single atoms* e suas aplicações em eletroquímica e fotoeletroquímica

O trabalho em que Zhang *et al.* reportaram a obtenção de átomos isolados de platina suportada em óxido de ferro para a oxidação de CO,⁹¹ pode ser considerado um marco do início de pesquisas envolvendo catalisadores baseados em átomos isolados (do inglês *single atom catalyst* – SAC). Em processos catalíticos como é o caso de eletro, foto e fotoeletrocatalise, a área superficial e tamanho do catalisador possuem efeito bastante significativo, seja por apresentar maior superfície de contato com o substrato de interesse ou por aumentar a exposição dos sítios ativos da reação. Quanto menor for uma partícula, maior será sua área superficial e, desta forma, reduzir o tamanho de um catalisador *bulk* para nanopartículas ou *nanoclusters* e posteriormente *single atoms*, é uma abordagem que permite obter a maximização da área superficial e consequente eficiência de um dado elemento (Figura 1.14).⁹²

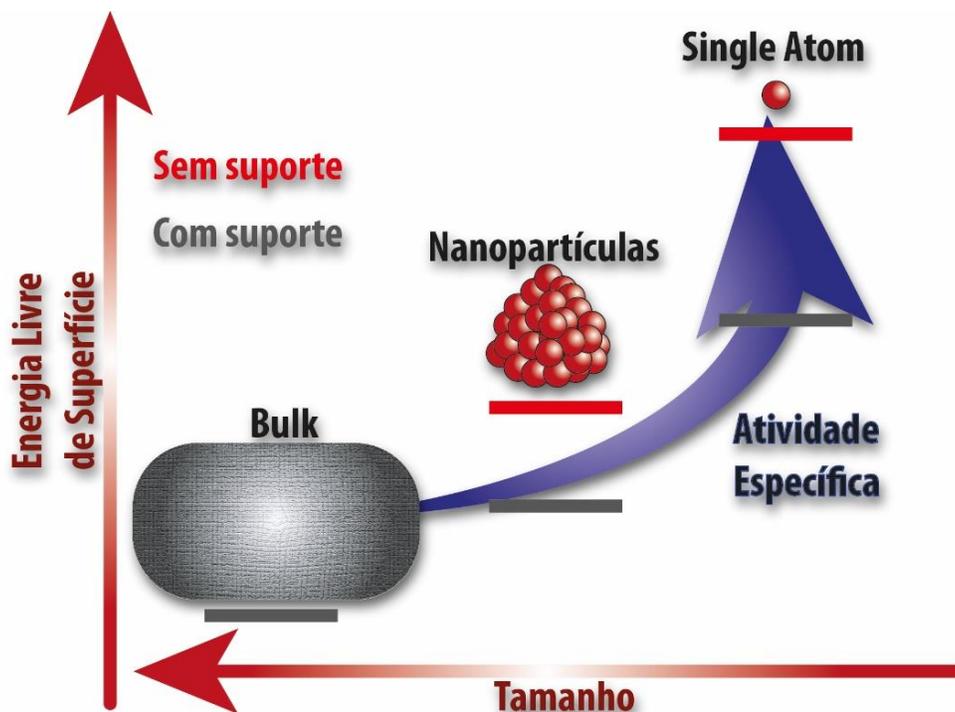


Figura 1.14 - Representação esquemática da variação da energia livre de superfície com o tamanho de um metal na presença e ausência de um suporte. Fonte: O autor.

SACs consistem em um metal atômicamente disperso em diferentes suportes com alta área de superfície, e além de elevada eficiência, têm demonstrado boa seletividade em processos catalíticos relacionados à energia, superando inclusive materiais baseados em nanopartículas metálicas. No entanto, o grande desafio está nos métodos de síntese, uma vez que a energia livre de superfície dos átomos isolados é bastante elevada, fazendo que eles facilmente se agreguem formando clusters de modo a minimizar essa energia.⁹³ Em resumo, a redução de tamanho gera um aumento do número de espécies metálicas com coordenação insaturada, somado aos efeitos de confinamento quântico dos e^- , que leva a formação de níveis discretos de energia e um *gap* dos orbitais homo-lumo.⁹⁴

Desta forma, a energia livre de superfície dos átomos metálicos aumenta pronunciadamente (Figura 1.14) tornando-os cada vez mais ativos para interações químicas com o suporte e adsorbatos, o que explica os efeitos de tamanho de nanocatalisadores suportados. Em casos como o de *quantum dots*, onde as partículas possuem tamanho típico entre 5 e 50 nm, a densidade de estados vai diminuindo a ponto de apresentar características de bandas de uma molécula, como visto na Figura 1.2. Assim, em átomos isolados o nível esperso dos orbitais do metal leva à uma elevada alta atividade dos elétrons de valência, e conseqüentemente a energia livre de superfície atinge um máximo, tornando o material muito mais reativo, mas também mais instável.

A instabilidade do *single atom* então, pode ser mitigada pelo suporte empregado, porém o suporte também é afetado pelo *single atom*. Óxidos de cério e de ferro podem ser considerados um suporte redutível, *single atoms* ou pequenos clusters de um metal nobre podem facilitar a redução e ativar o oxigênio da rede na superfície dos suportes.⁹⁵⁻⁹⁷ No caso do trabalho supracitado de Zhang, os átomos de Pt foram estabilizados ocupando vacâncias de Fe no óxido empregado como suporte. Esse tipo de metodologia envolveu um processo co-precipitação finamente controlado e que limitou a carga do metal de interesse a porcentagens inferiores à 1%.^{91, 98}

Além do método de co-precipitação, foram reportados outros métodos para a obtenção de metais atômicamente dispersos com eficácia como deposição de vapor físico (PVD), que permite a transferência de materiais a nível atômico através de feixes de elétrons sob vácuo com energia suficiente para vaporizar um

dado metal, seguido de deposição atômica dispersa no substrato de interesse.⁹⁹

De modo similar, a deposição por vapor químico, em especial a variação de deposição de camada atômica (ALD) também permite a obtenção de átomos isolados por reações químicas entre um precursor e a superfície de um suporte metálico. Wang e colaboradores exploraram essa técnica para a obtenção de uma dispersão atômica de paládio sobre nanopartículas de níquel formando uma coordenação Ni-Pd que aumentou a seletividade na hidrogenação de benzonitrila.¹⁰⁰

Entre os métodos reportados, a troca iônica (como ilustrado para o PHI na Figura 1.13) figura entre os mais promissores por ser mais simples e produzir materiais com maior carga de *single atoms*.¹⁰¹ Zhao *et al.* reportaram a obtenção de de 1,5% em massa de carga de sítios de níquel em uma estrutura metal-orgânica (MOF) a partir da troca de sítios de zinco por níquel adsorvido nos poros do material.¹⁰² Posteriormente o catalisador obtido foi empregado e reação eletroquímica de redução de gás carbônico (CO₂RR)), atingindo uma eficiência faradaica de 71,9%.

Além de PCNs, outros materiais baseados em carbono como grafeno, óxido de grafeno (GO), e nanotubos de carbono (NTC) têm atraído atenção para a estabilização de *single atoms*.¹⁰³ Entretanto, diferente do observado para PHI, onde o íon é coordenado pelos nitrogênios piridínicos, grafeno e NTC são impregnados com os íons do metal de interesse. Como o GO possui grupamentos funcionais

oxigenados, eles auxiliam a estabilização de íons metálicos para posterior redução destes.¹⁰⁴

Um dos principais desafios na área de *single atoms* é a caracterização destes materiais, feita geralmente através de técnicas pouco acessíveis. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma das principais técnicas empregadas na caracterização de materiais, entretanto para a identificação de um sítio à nível atômico faz-se necessário utilizar TEM de alta resolução e com acessório de correção de aberração, como na microscopia de transmissão com varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) onde os clusters e sítios atômicamente dispersos são identificados através de pontos brilhantes gerados na imagem.¹⁰⁵ As limitações para essa técnica envolvem ser uma medida bastante localizada e também a natureza do suporte, pois materiais baseados em carbono podem se degradar com o feixe de elétrons empregado, comprometendo assim a medida.

Técnicas de espectroscopia permitem obter uma “impressão digital” da amostra e podem fornecer informações indiretas no caso de um *single atom*, como variações nos modos vibracionais de um ligante, ou ainda o uso de moléculas sonda, como CO, que apresenta modos típicos para adsorção sítios metálicos em ponte (multicoordenação) ou linear (adsorção em um único sítio) e pode ser um indicativo de sítios atômicamente dispersos.¹⁰⁶

Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS), permite identificar a composição elementar e o estado de oxidação próximo à superfície da amostra, porém a resolução não é suficiente para níveis atômicos. Técnicas de absorção de

Raios-X (XANES e EXAFS) por sua vez, permitem obter informações a respeito do estado de valência e ambiente de coordenação do material, sendo a mais promissora para identificar se um átomo está isolado ou agregado na forma de clusters e partículas.¹⁰⁷

Após a adequada caracterização dos SACs, o rol de aplicações é vasto, como química verde, remediação ambiental, síntese de química fina, e no ramo de energia.¹⁰⁸ O uso de eletrodos contendo *single atoms* têm sido também explorado para reações de oxidação de metanol (MOR), etanol (EOR),¹⁰⁹ e de ácido fórmico, almejadas para o uso em células à combustível devido à elevada densidade de potência que podem fornecer. A Tabela 1.1 apresenta dados sobre o uso de eletrodos contendo *single atoms* para as reações de oxidação de pequenas moléculas, com resultados bastante promissores.

Tabela 1.1 - Atividade de eletrodos contendo single atoms reportados para a eletrooxidação de pequenas moléculas. Fonte: Adaptado de Ref¹⁰⁸

Material	Molécula	Atividade	Referência
Ni ₁ /Pt	Metanol e etanol	7,9 A mg _{Pt} ⁻¹ (MOR) 5,6 A mg _{Pt} ⁻¹ (EOR)	109
Ru ₁ /Pt	Metanol	1,14 A mg _{Pt} ⁻¹	110
PtBi@PtRh ₁	Etanol	1,3 A mg _{Pt+Rh} ⁻¹	111
Bi ₁ /Pd	Etanol	5,7 A mg _{Pt} ⁻¹	112
Pt ₁ /Au	Ácido fórmico	3,77 A mg _{Pt} ⁻¹	113
Pt ₁ /Au	Ácido fórmico	10,8 A mg _{Pt} ⁻¹	114
Pt ₁ /ATO	Ácido fórmico	3,35 A mg _{Pt} ⁻¹	115

No campo da PEC, os trabalhos são escassos e ainda mais recentes. Chunchua e colaboradores obtiveram um fotoanodo à base de hematita como suporte, contendo sítios de níquel e irídio atômicamente dispersos.¹¹⁶ Neste trabalho, os sítios de níquel formaram óxido (NiO_x) e atuaram como ponte para imobilizar o irídio (gerando Fe/Ni-O-Ir) e também para transferir as lacunas fotogeradas na hematita, mas que principalmente mostrou-se estável por mais de 80 horas de medida.

A investigação de SACs no campo fotoeletrocatalítico ainda se encontra em níveis fundamentais, especialmente devido à complexidade de se trabalhar com uma combinação de luz e eletricidade. No entanto, por combinar duas fontes de energia distintas, espera-se que a eficiência catalítica da PEC seja superior. Ao avaliar SACs nos campos de eletrocatalise e fotocatalise, os resultados da literatura indicam que o desempenho pode ser modulado variando o substrato, a estrutura e a natureza dos ligantes empregados.

Tanto fotocatalise quanto a fotoeletrocatalise envolvem reações redox dirigidas pelos portadores de carga fotogerados, porém, em um fotocatalisador heterogêneo as reações ocorrem pelos portadores estando na superfície do material. Assim, valendo-se do potencial de um *single atom* de alterar as bandas de energia do semicondutor, modular a migração de portadores, projetando a interface heterogênea que pode migrar e separar os portadores fotogerados de maneira eficaz, é esperado um aumento significativo na conversão de radiação e o rendimento do produto redox. Através de um design de catalisador que combine a singularidade de um SAC, heterojunção de materiais fotocatalíticos é possível

construir um fotoeletrodo altamente ativo para mediar reações redox, como reações de oxidação de moléculas orgânicas visando a obtenção de hidrogênio.

1.1.4 Oxidação fotoeletroquímica de moléculas orgânicas para geração de hidrogênio

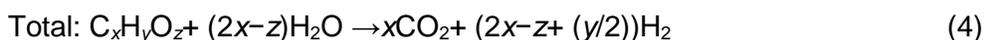
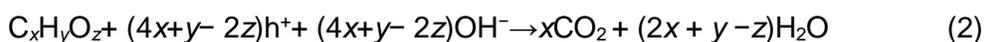
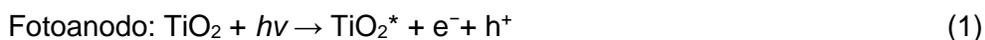
Compostos orgânicos derivados de biomassa como álcoois (metanol, etanol e glicerol) e sacarídeos são vetores com potencial para a geração sustentável de H₂, pois contêm hidrogênio em abundância nas suas estruturas, além de serem provenientes de fontes renováveis. Para converter esta classe de moléculas citadas em hidrogênio, algumas rotas termoquímicas já foram desenvolvidas e exploradas, como reforma à vapor, pirólise e conversão em fluido supercrítico.¹¹⁷ Entretanto, essas rotas ocorrem sob condições de temperatura e/ou pressão drásticas, o que justifica a busca pelo uso de abordagens mais brandas como a reforma via PEC.

A produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio a partir de derivados de biomassa também apresenta vantagens termodinâmicas associadas, pois a energia livre de Gibbs para o desprendimento de hidrogênio a partir da adição destas moléculas em água é menor do que em água pura, tornando esta rota mais atrativa também do ponto de vista de eficiência.¹¹⁸

O primeiro relato de produção de H₂ a partir de biomassa com o uso de radiação solar foi via fotocatalise na década de 80, onde os autores empregaram um catalisador de RuO₂/TiO₂/Pt em uma mistura de sacarídeos.¹¹⁹ Após isso, um grande número de derivados de biomassa como álcoois, e resíduos foram

avaliados, bem como estudos envolvendo aumentar a eficiência de sistemas para produzir hidrogênio sob o mesmo processo de foto e fotoeletrocatalise.¹¹⁸

Um primeiro passo para buscar melhores eficiências em um processo é saber mecanismo pelo qual ele ocorre. Uma rota geral considerando um fotoanodo de TiO₂ e derivados oxigenados de biomassa (representados como C_xH_yO_z) está apresentada nas reações de 1 a 4. Sob irradiação com energia suficiente para gerar o par e⁻/h⁺ (1), a lacuna irá oxidar o C_xH_yO_z em CO₂ e H₂O (2) enquanto o elétron migra para o contra eletrodo reagindo com H⁺ para gerar H₂ (3).



Na verdade, a reação global da oxidação do C_xH_yO_z para CO₂ e H₂O é uma representação bastante simplória, uma vez que depende do potencial aplicado ao fotoanodo, bem como cada molécula pode reagir de maneira diferente, e em muitos casos não reagir de forma completa, gerando produtos de menor grau de oxidação.

Um caso a ser destacado é o da oxidação de metanol, sendo uma estrutura mais simples (CH₃OH) não necessita de etapas de quebra de ligação entre átomos de carbono, e pode ocorrer muito mais facilmente que a quebra da molécula de H₂O. Muitos trabalhos na literatura têm se concentrado na investigação

mecanística da fotoeletrooxidação do metanol, utilizando fotoanodos baseados em materiais como TiO_2 e Fe_2O_3 .²⁶ Os principais produtos são CO_2 e H_2 , com geração de subprodutos de menor grau de oxidação como formaldeído e/ou ácido fórmico, mas as rotas podem variar de acordo com o pH no qual a reação ocorre.¹²⁰ Em solução neutra ou ácida, como o número de hidroxilas é muito baixo, fazendo o metanol e seus intermediários serem oxidados diretamente pelas h^+ geradas no fotoanodo. Em soluções alcalinas as hidroxilas podem reagir também com as lacunas gerando radicais hidroxila que posteriormente auxiliam na oxidação do composto orgânico. No trabalho de Zhang e colaboradores, foi avaliada MOR sobre fotoanodos de Nanotubos de TiO_2 em solução aquosa de Na_2SO_4 e observaram uma dependência da resposta em fotocorrente de três principais fatores: Intensidade da iluminação, concentração de metanol e potencial aplicado.¹²¹

Em outro trabalho, foi empregado óxido de tungstênio obtido por anodização para MOR em meio ácido (H_2SO_4 1 mol L^{-1}).¹²² Com 20% de metanol, e uma iluminação solar simulada com $\sim 120 \text{ mW cm}^{-2}$ de potência, a fotocorrente de saturação (valor a partir do qual não houve aumento mesmo aplicando sobrepotenciais mais positivos) foi de $\sim 9 \text{ mA cm}^{-2}$ em 1,6 V vs eletrodo de calomelano saturado – ECS. Porém esta corrente aumentou para $\sim 16 \text{ mA cm}^{-2}$ ao elevar a intensidade da irradiância para 300 mW cm^{-2} , o que segundo os autores se deve à característica de sequestrante de cargas do metanol, além de o material obtido apresentar eficaz separação e transporte das cargas fotogeradas.

Conforme a cadeia do composto orgânico aumenta, sua oxidação começa a se tornar mais complexa, pois surge a necessidade de quebra de ligações

entre carbonos para a conversão total a CO_2 . Antoniadou *et al.* estudaram a oxidação de etanol sobre um fotoanodo de TiO_2 em uma célula de dois compartimentos (célula tipo H), ilustrada na Figura 1.15.¹²³ No compartimento anódico o eletrólito era NaOH visando maior oxidação pela geração de radicais, enquanto no compartimento catódico H_2SO_4 era a fonte de prótons para favorecer o desprendimento de hidrogênio. Esta diferença de concentração nos compartimentos gerou uma tensão que variou entre 0,637 e 0,732 V. A saturação de fotocorrente foi atingida com uma concentração de 20% de etanol no sistema, mas o valor da corrente em concentrações a partir de 2% era bastante próximo (em torno de 10%), indicando um limite para a quantidade de etanol oxidado pelo fotoanodo. De acordo com Semenikhin *et al.*,¹²⁴ álcoois como os derivados de biomassa apresentam este efeito de melhorar a performance de sistemas fotoeletroquímicos pela sua rápida cinética de reação com h^+ suprimindo a recombinação de superfície nos fotoeletrodos.

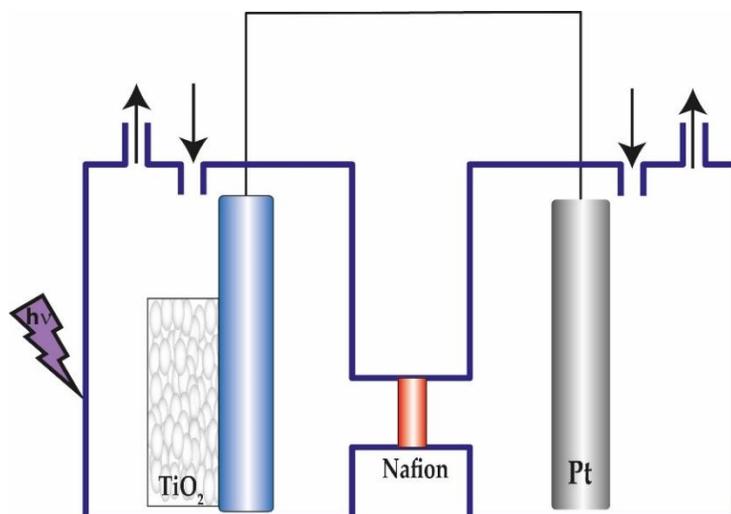


Figura 1.15 - Representação de uma célula PEC de 2 compartimentos tipo H, onde os compartimentos estão separados por uma membrana de Nafion e as setas indicam o sentido do gás de arraste empregado na medida. Fonte: Adaptado de Ref. ¹²³

Moléculas de sacarídeos, como glucose e celulose, também se apresentam como potenciais fontes renováveis, abundantes e baratas para obtenção de hidrogênio. Alguns destes sacarídeos ainda, são tratados como passivos ambientais, pois figuram entre os principais resíduos das indústrias agrícola, e alimentícia, assim, sua conversão em produtos de valor agregado atrai bastante atenção. Porém, como já mencionado, os métodos mais consolidados, como reforma à vapor empregam condições bastante drásticas, o que incentiva o uso de técnicas mais brandas e ambientalmente amigáveis.

Ao longo dos anos, pesquisadores atingiram avanços significativos em investigar o comportamento de sacarídeos em células fotoeletroquímicas. A adição de glucose por exemplo, pôde deslocar o E_f de TiO_2 para potenciais mais negativos em até $\sim 0,2$ V,¹²⁵ o que indica maior tendência termodinâmica para esta molécula ser oxidada por este semiconductor. Ainda, Fu e colaboradores observaram que metais nobres como Pd, Ag, Au e Pt como cocatalisadores na fotoeletrooxidação de

glucose aumentavam de maneira expressiva a taxa de evolução de hidrogênio,¹²⁶ bem como, a oxidação deste sacarídeo segue uma rota com etapas de geração de radicais e finaliza com uma descarboxilação via um mecanismo foto-Kolbe gerando CO₂.¹²⁷

Além de derivados de biomassa, resíduos da indústria têxtil, que contém alta carga de moléculas aromáticas como fenóis, os quais apresentam uma estabilidade química superior a glucose, também foram explorados como recursos para células PEC. Li e colaboradores avaliaram fotoanodos de TiO₂ para a conversão de resíduos industriais reais em energia, montando uma fotocélula à combustível, e após 8 horas de tratamento dos resíduos nesta célula, foi encontrada uma eficiência Coulombica de até 62,4%.¹²⁸

4-NP é bastante comum entre os resíduos têxteis, e apesar de sua oxidação fotocatalítica visando produção de H₂ ter sido extensamente avaliada,^{129,}¹³⁰ os trabalhos em PEC são escassos. Um exemplo foi o trabalho de Ntsendwana *et al.*,¹³¹ onde a degradação PEC deste composto foi avaliada em um fotoanodo de grafite/TiO₂ nos modos potenciostático e amperostático. No modo amperostático, com densidade de corrente de 5 mA cm⁻² foi possível uma porcentagem de remoção em torno de 60%, uma vez que a taxa de geração de radicais é maior neste modo. Entretanto, visando aplicações práticas este fato é um empecilho, uma vez que essa corrente aplicada configura um gasto energético elevado associado a esse processo. No modo potenciostático, o melhor desempenho foi alcançado aplicando um potencial de 3 V vs Ag/AgCl saturado, com uma remoção de 62%, porém estas

condições drásticas de potencial aplicado são indesejadas do ponto de vista de gasto energético.

A produção de combustíveis como hidrogênio a partir de derivados renováveis de biomassa e de passivos ambientais por meio de um processo PEC é uma abordagem atraente e eficaz, pois combina a produção de H_2 com a degradação de substâncias orgânicas de efluentes. As propriedades do fotoanodo utilizado influenciam diretamente na taxa de oxidação da molécula orgânica e conseqüentemente na produção de hidrogênio. No entanto, as aplicações práticas apresentam limitações intrínsecas do semicondutor, que buscam ser contornadas através de estratégias que incluem design do eletrodo, dopagem, modulação do E_g , inserção de cocatalisador, entre outros.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este projeto teve por objetivo a avaliação das propriedades fotoeletroquímicas de nitretos de carbono poliméricos contendo cátions de metais atômicamente dispersos, sozinhos e em heterojunções com TiO_2 para reação de oxidação de metanol e degradação fotoeletroquímica de poluentes orgânicos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este projeto avaliou especificamente os seguintes tópicos:

- Síntese e caracterização de nitretos de carbono do tipo PHI contendo cátions de Ni, Co, K e mistura de Co e Ni;
- Elaboração de fotoanodos com os nitretos obtidos sozinhos ou com TiO_2 ;
- Combinação de Ni-PHI com PIM-1 de modo a amplificar a resposta fotoeletroquímica;
- Otimização do pH de trabalho dos fotoanodos obtidos;
- Triagem do desempenho fotoeletroquímico dos diferentes nitretos;
- Otimização da porcentagem de nitreto adicionada à TiO_2 ;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os reagentes, metodologias e técnicas empregados para o desenvolvimento da presente tese.

3.1. REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes empregados possuíam pureza analítica (P.A.), e foram empregados sem tratamento prévio, onde os reagentes e sua procedência estão listados na Tabela 3.1.

Ainda, faz-se necessário destacar que materiais como o PIM e os nitretos de carbono poliméricos utilizados neste trabalho foram sintetizados por colaboradores deste projeto.

Tabela 3.1 - Regentes utilizados nesse projeto e sua procedência.

Reagente	Procedência
Melamina (C ₃ H ₆ N ₆)	Sigma Aldrich
Cloreto de Sódio (NaCl)	Synth
Cloreto de Níquel II (NiCl ₂)	Synth
Cloreto de Cobalto II (NiCl ₂)	Sigma Aldrich
Cloreto de Potássio (KCl)	Synth
Clorofórmio	Sigma Aldrich
Etil Celulose	Sigma Aldrich
<i>Titania paste</i> (TiO ₂)	Sigma Aldrich
Metanol (CH ₃ OH)	Dynâmica
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Synth
Isopropanol (C ₃ H ₇ OH)	Sigma Aldrich
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Sigma Aldrich
Hidróxido de Potássio (KOH)	Synth
4-nitrofenol	Merck
Paraoxon Metílico	Sigma Aldrich

3.2. SÍNTESE DOS NITRETOS DE CARBONO POLIMÉRICOS

Os nitretos de carbono poliméricos em sua forma PHI foram sintetizados pelo professor Ivo Teixeira, de acordo com a literatura.⁸¹ Usando 1 g de melamina macerada com 10 g de NaCl e adicionada à um cadinho de porcelana. A mistura reacional foi então aquecida em forno mufla sob fluxo constante de nitrogênio (5 L min^{-1}), da temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e mantida à 600°C por 4 h. Após o resfriamento do sistema, o produto foi lavado com água deionizada (1 L) e acetona, filtrado, e seco em estufa a 60°C durante a noite obtendo Na-PHI.

A substituição dos íons sódio pelos íons dos outros metais (níquel, cobalto e potássio) foi realizada tomando 0,1 g de Na-PHI, que foi suspenso em 2,0 mL de água deionizada por sonicação durante 30 min e 1,6 mmol de cloreto do metal de interesse foi adicionado à suspensão (NiCl_2 , CoCl_2 e KCl), à exceção de Co-Ni-PHI em que se adicionou 0,8 mmol de NiCl_2 e 0,8 mmol de CoCl_2 . Em seguida, as amostras foram lavadas extensivamente com água deionizada (aproximadamente 250 mL) e acetona (50 mL). Os fotocatalisadores foram separados por centrifugação em um tubo plástico de 2 mL (10000 rpm, por 5 min) e secos durante a noite em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, obtendo-se Ni-PHI, Co-PHI, Co-Ni-PHI e K-PHI.⁸⁹

3.3. SÍNTESE DE POLÍMERO DE MICROPOROSIDADE INTRÍNSECA – PIM-1

O polímero PIM-1 foi sintetizado e gentilmente fornecido por um grupo de pesquisa com o qual o Professor Frank Marken possuía colaboração. A síntese foi feita de acordo com metodologia reportada na literatura, da seguinte maneira: Uma mistura de K_2CO_3 anidro, 3,3,3',3'-tetrametil-1,1"-espirobi-sindano-5,5',6,6'-tetrol (30,1 mmol) e 2,3,5,6-tetrafluoro-ftalonitrila (30,1 mmol) em 200 mL de dimetilformamida seca, foi agitada a 65°C durante 72 h. Após o resfriamento, a mistura foi adicionada à 300 mL de água deionizada e o PIM-1 coletado e purificado por reprecipitações consecutivas em metanol levando à um produto amarelo fluorescente.¹³² Previamente à deposição, foi elaborada uma solução estoque em clorofórmio com concentração de 1 mg mL⁻¹.

3.4. PREPARAÇÃO DOS FOTOANODOS

Os fotoanodos foram produzidos na forma de filmes e o processo de deposição está ilustrado na Figura 3.1. Para a deposição dos nitretos puros, foi preparada uma pasta a partir de uma solução etanólica de etil celulose. Para tanto, 0,2 g de etil celulose foi misturada com 0,3 g do nitreto de interesse e 2 g de etanol sob agitação magnética de modo a obter a pasta a ser depositada.^{133, 134} Esta pasta foi depositada em eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) previamente limpos e secos, de dimensões de aproximadamente 1,5 x 1 cm. Depositou-se 100 µL da pasta preparada, por *spin coater* à uma velocidade de 3000 rpm durante 30 s. Este processo de deposição foi repetido em etapas nas quais

desejava-se obter espessuras maiores, intercalando uma etapa de deposição com outra etapa de secagem em estufa à 120 °C durante 10 minutos. Após a deposição os filmes foram tratados em forno mufla à 400 °C por 20 minutos, aquecendo as amostras da temperatura ambiente até a temperatura desejada, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera ambiente.

Para os fotoanodos combinados com TiO₂, fora avaliada a adição de diferentes porcentagens em massa de nitrato de carbono em relação a massa de pasta comercial de titânia (Figura 3.1 A). Além da adição de nitrato, para cada 0,5 g do material estoque de pasta comercial, foi empregado 3,5 g de etanol para diluição. Da mesma maneira que na deposição supracitada da pasta dos nitratos puros, nesta etapa a pasta de TiO₂ e suas adições de nitrato foi depositada sobre FTO por *spin coating* gotejando 100 µL da pasta a 3000 rpm por 30 s. Após a deposição, foi realizado tratamento térmico por 20 min a 400 °C ao ar, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, a partir da temperatura ambiente.

Nas medidas de FTIR *in situ* foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo, que foi polido cuidadosamente para um acabamento especular, e limpo em ultrassom em água deionizada por 5 minutos.

No trabalho envolvendo o polímero PIM-1 (Figura 3.1 B), o eletrodo de trabalho foi preparado por deposição de 10 µL de suspensão de Ni-PHI (em isopropanol 1 mg mL⁻¹) em um eletrodo de disco de Pt com 3 mm de diâmetro e seco em estufa à 120 °C por 10 minutos. Posteriormente foi revestido com 10 µL da solução de PIM-1, seco em temperatura ambiente por 15 minutos.

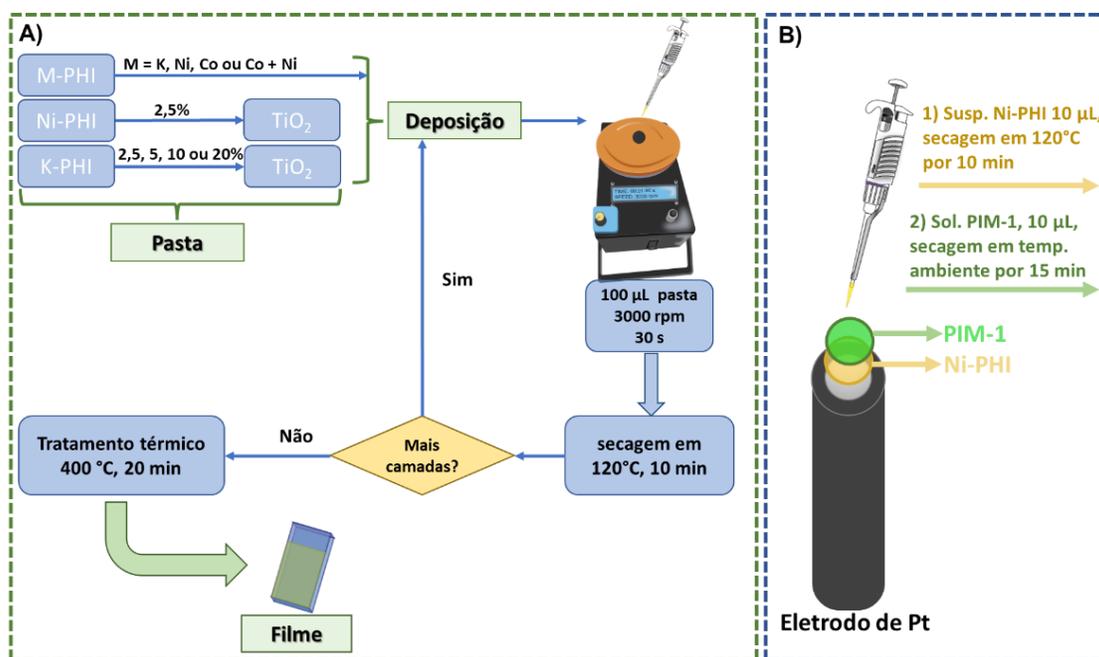


Figura 3.1 - A) Fluxograma representativo das etapas de fabricação dos filmes de fotoanodos empregados no presente trabalho. **B)** Esquema representativo da deposição por *drop casting* de PIM-1 sobre Ni-PHI em um eletrodo de disco de Pt.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT) com molécula de CO como sonda, para obter indícios da presença de *single atoms*, foram realizados com uma célula de alta temperatura *Spectra Tech* contendo uma janela de CaF₂, que foi acoplada a um espectrofotômetro Thermo Nicolet IS50 FT-IR com um detector de mercúrio-cádmio-telúrio (MCT). Cada amostra foi colocada na célula e aquecida até 350 °C sob fluxo de He, sendo purgada com gás He puro a 350°C por 10 min, e então resfriada até a temperatura ambiente, ainda sob fluxo de He (20 mL min⁻¹). Primeiro, o espectro de fundo da temperatura ambiente foi registrado sob fluxo de He, seguido pela introdução de CO puro na célula por 0,5 h a uma taxa de fluxo de 10 mL min⁻¹

para a medição do espectro sob fluxo constante de CO. A análise elementar foi realizada por análise de combustão usando um dispositivo *Vario Micro*. A concentração de níquel em Ni-PHI foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (AA – espectrofotômetro Hitachi-Z8200). A caracterização física das amostras seguiu por espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho com espectros de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), que foi registrada em um espectrofotômetro Varian1000 FT-IR equipado com uma unidade ATR de diamante, aplicando uma resolução de 4 cm⁻¹. Com o mesmo intuito de avaliação estrutural, foram obtidos dados de espectroscopia UV-vis de reflectância difusa (DR UV-vis) com um espectrofotômetro Cary 5E, com comprimento de onda operando de 300 a 800 nm. Para a obtenção do E_g foi empregada a equação de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde α é o coeficiente de absorção da amostra, h a constante de Plank, ν a frequência da radiação e n o tipo da transição do semicondutor (3, 2, 3/2 e 1/2 para transições indiretas proibidas, indiretas permitidas, diretas proibidas, e diretas permitidas respectivamente).

A caracterização física das amostras foi ainda avaliada por medidas de difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 no modo θ -2 θ , de 5 a 50° para os nitretos puros e de 10 a 80° nas combinações com TiO₂, com taxa de 1 grau min⁻¹ e tensão de eletrodo de 30 kV. Outra ferramenta empregada para a caracterização microestrutural foi a espectroscopia de espalhamento Raman, em que os espectros foram coletados com um sistema

micro-Raman Horiba Jobin Yvon (HR 550) com uma luz de laser de argônio incidente de comprimento de onda de 514,5 nm, acoplado a um microscópio óptico (Olympus BX41).

Com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo de alta resolução (FE-SEM Zeiss Supra a 2 kV) foram obtidas informações a respeito de morfologia e espessura dos filmes obtidos. De modo a complementar as análises morfológicas e estruturais, as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um JEOL JEM 2100F. Um filme do fotoanodo preparado sobre vidro foi imerso em um béquer contendo álcool isopropílico e submetido a banho ultrassônico por 10 min. A suspensão resultante foi depositada em uma grade de cobre para a análise de TEM.

Por fim, o ambiente químico das amostras foi avaliado com as medidas de espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS), em um espectrômetro Scienta Omicron, modelo ESCA 2SR, foi empregado com um monocromador Mg K- α para fornecer a energia do fóton incidente, calibrada usando o pico C 1s (284,8 eV).

3.6. ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS

As medidas fotoeletroquímicas dos fotoanodos foram realizadas em um sistema de três eletrodos. A célula fotoeletroquímica foi constituída com o fotoanodo de interesse como eletrodo de trabalho (ET) de um fio de Pt como contra-eletrodo (CE), e como eletrodo de referência (ER) prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em KCl saturado ($E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} = +0,197 \text{ V vs ENH}$). Voltamogramas de varredura linear foram medidos a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com luz pulsada na parte frontal do eletrodo usando

um simulador solar (LCS-100 - Newport, com irradiância de 100 mW cm⁻²) e um LED UV M365LP1 - Thorlabs, com $\lambda = 365$ nm e irradiância de 90 mW cm⁻²) como fontes de luz. Para avaliar a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH 6,5) foi usado como eletrólito suporte. Para a oxidação do metanol, os experimentos foram conduzidos em 10% (2,4 mol L⁻¹),¹³⁵ e 57% (13,8 mol L⁻¹) de metanol em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄, Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para conversão do potencial medido versus eletrodo de Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl}$) para potencial de eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) (E_{RHE}) foi empregada a equação de Nernst:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} + (0,059 \times \text{pH}) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde $E_{Ag/AgCl}$ é o potencial medido experimentalmente e $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ o potencial padrão deste eletrodo de referência.

3.6.1. FTIR *in situ*

Todos os espectros de FTIR foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21 equipado com um detector MCT. Os experimentos de FTIR *in situ* foram realizados em uma célula espectroeletródica de três eletrodos. Uma folha de platina e um eletrodo reversível de hidrogênio foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi um disco de carbono vítreo, preparado conforme descrito na sessão anterior. A célula equipada com uma janela de CaF₂ foi colocada em cima de um acessório de refletância especular. Os espectros *in situ* foram coletados durante medidas de cronoamperometria de -0,3 a 1,1 V em uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 57% de metanol, com e sem luz na parte frontal do eletrodo. A fonte de luz foi

um LED UV com $\lambda = 365$ nm (M365LP1 – Thorlabs). Os espectros de possíveis padrões de oxidação do metanol (ácido fórmico, metanol e formaldeído) também foram registrados usando um acessório ATR de reflexão múltipla (tecnologias Pike). Todos os espectros foram registrados com uma média de 256 interferogramas com resolução de 4 cm^{-1} .

3.6.2. Investigação fotoeletroquímica no sistema PIM-1/Ni-PHI

Nas medidas que envolveram a combinação com PIM-1, os experimentos eletroquímicos foram realizados com um Autolab PGSTAT (Metrohm, UK), em uma célula de três eletrodos, conforme ilustra a Figura 3.2, com um ET de disco de platina (com o sistema denominado Pt|Ni-PHI|PIM-1) ou carbono vítreo de 3 mm de diâmetro, calomelano saturado (SCE) como ER e um CE de fio de platina. A célula foi iluminada por um LED ($\lambda=385$, aprox. 100 mW cm^{-2} , Thorlabs, UK).

Para os experimentos de cronopotenciometria, realizados para obter a potência da fotocélula a combustível, foi utilizado um sistema de 2 eletrodos, conforme ilustrado na Figura 3.2 D. O eletrodo de trabalho foi o eletrodo de Pt com deposição de Ni-PHI e recoberto com PIM-1. Uma folha de platina (1 x 3 cm), coberta com fita de cobre na área do contato elétrico foi conectada como CE e ER no potenciostato de modo a permitir a medida de tensão e corrente. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP), com irradiação de luz ($\lambda = 385$ nm) por 950 s, seja em ar ambiente ou com desaeração de argônio. Posteriormente, medidas de voltametria cíclica foram realizadas a partir do OCP

com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} para fornecer informações sobre a potência gerada pelo sistema em função do potencial.

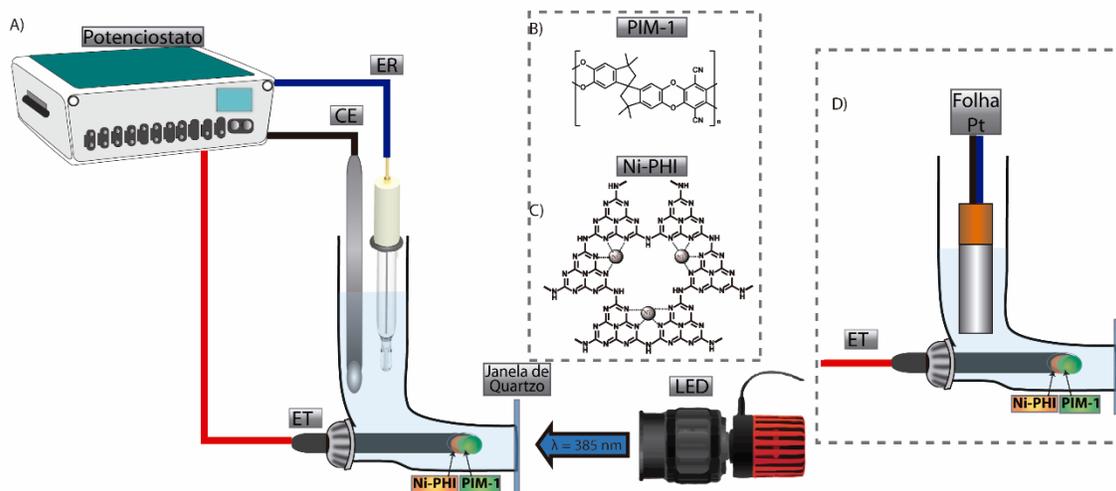


Figura 3.2 – A) Representação da arquitetura experimental para a investigação do efeito de recobrimento de **B)** PIM-1 sobre **C)** Ni-PHI; **D)** Ilustração da fotocélula de 2 eletrodos.

3.6.3. Degradação fotoeletroquímica de compostos orgânicos

orgânicos

A degradação dos compostos foi efetuada em uma célula fotoeletroquímica de 3 eletrodos, com um fio de Pt como contra-eletródo e Ag/AgCl em KCl saturado como eletrodo de referência, e um simulador solar (LCS-100 - Newport, com irradiância de 100 mW cm^{-2}) como fonte de luz. A concentração de 4-nitrofenol (p-NP) ou de paraoxon (POX) empregada nos testes foi de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e como eletrólito suporte foi utilizado Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado nos pH's de 6,5, 8 e 10. Inicialmente foi utilizada voltametria cíclica de 0 a 1,2 V vs RHE em $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de modo a avaliar o comportamento do fotoanodo na ausência e presença da molécula de interesse (p-NP ou POX), sob iluminação e sem, de modo a escolher o potencial com melhor resposta de corrente de oxidação. Após a escolha de

potencial, o sistema era deixado sob agitação e no escuro durante 30 minutos de modo a atingir o equilíbrio de adsorção e a degradação foi realizada em modo potenciostático, por cronoamperometria, polarizando o fotoanodo no potencial escolhido, para os três diferentes valores de pH e sob iluminação. Alíquotas de 250 μL do sistema foram periodicamente coletadas, diluídas à um volume de 2,0 mL e ajustadas em pH 10,0 para análise em UV-Vis. Este procedimento foi feito para que qualquer quantidade de p-NP presente na alíquota estivesse na forma desprotonada (fenolato), pois o cromóforo protonado (fenol) apresenta um máximo de absorbância em 300 nm e assim uma variação no pH do sistema durante a reação, pode levar à uma falsa interpretação da degradação desta molécula. Além disso, foi avaliada a adição de 5% em volume de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35 V) de modo a gerar ROS amplificando o processo de degradação.¹³⁶ Para comparação, além da degradação fotoeletrocatalítica, foram realizados testes de fotocatalise (sem aplicação de potencial), eletrocatalise (sem iluminação) e fotólise (somente iluminação do sistema sem a presença do fotoanodo).

Para o tratamento dos dados de cinética de degradação das moléculas estudadas, será levada em consideração a lei das velocidades integradas, considerando uma reação de pseudo-primeira ordem do seguinte modo:

$$(1) [M] = [M]_0 e^{-k_{obs} t}$$

Onde $[M]$ é a concentração da molécula de interesse no tempo “t”, $[M]_0$ a concentração inicial, k_{obs} é a constante velocidade de pseudo-primeira ordem e t é o tempo. Esta equação pode ser reajustada utilizando a absorbância medida no UV-Vis como expressão de concentração:

$$(2) A = A_0 e^{-k_{obs} t} \tag{Eq. 3}$$

A equação 3 pode então ser utilizada diretamente para ajustes matemáticos da variação da absorbância com o tempo utilizando o software Origin®.

A partir da equação 3, foi possível obter o tempo de meia vida da reação ($t_{1/2}$), considerando o tempo necessário para A_0 cair à metade:

$$(3) \frac{A_0}{2} = A_0 e^{-k_{obs} t_{\frac{1}{2}}}$$

Reajustando a expressão, A_0 é eliminada obtendo-se a Equação 4, a qual permite obter o tempo de meia vida a partir do k_{obs} :

$$(4) \frac{1}{2} = e^{-k_{obs} t_{\frac{1}{2}}} \rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_{obs} t_{\frac{1}{2}} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = -\left(\frac{0,69}{k_{obs}}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira amostra avaliada nesse projeto foi a contendo íons níquel II (Ni-PHI), bem como a amostra sem realizar a troca iônica (Na-PHI). A triagem com os demais nitretos foi avaliada posteriormente e será discutida no subitem 4.2.

4.1. AVALIAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO NITRETO

Ni-PHI e sua combinação com TiO_2

4.1.1. Caracterização das amostras

Uma ferramenta valiosa para caracterizar o níquel atômicamente disperso é a Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância difusa (DRIFTS) utilizando molécula de monóxido de carbono (CO) como sonda.¹³⁷ CO adsorve tipicamente em espécies de Ni com dois modos: adsorção linear em um único sítio acima de 2000 cm^{-1} , ou adsorção multicoordenada (em ponte), abaixo de 2000 cm^{-1} .¹³⁸ Na Figura 4.1 é possível observar bandas em 2040 e 2179 cm^{-1} estão relacionados ao CO adsorvido linearmente, indicativo de sítios de níquel atômicamente dispersos incorporados na estrutura do PHI. Um fato que corrobora fortemente essa evidência é a ausência de sinais na região de 1900 a 2000 cm^{-1} , que corresponde à ponte de CO, e é típico de múltiplos átomos de metais, como nanopartículas ou aglomerados.^{89, 139-142}

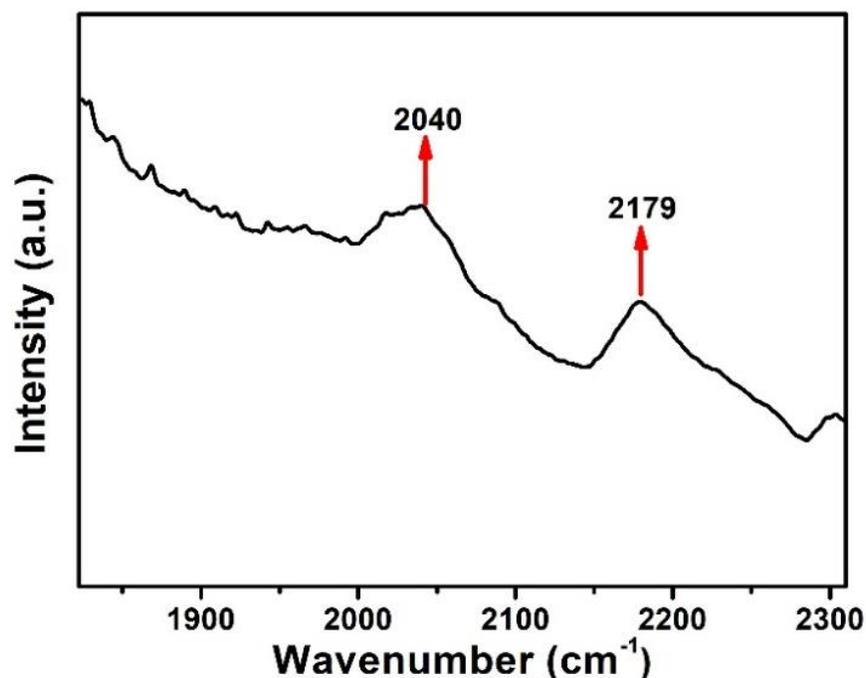


Figura 4.1 - DRIFT de CO da amostra Ni-PHI.

Após o DRIFT de CO indicar que o níquel foi incorporado em sítios isolados na estrutura do PHI, a proporção de níquel (*loading*) foi quantificada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) e análise de CHN, apresentadas na Tabela 4.1. O *loading* obtido para as amostras é notoriamente superior à outras rotas empregadas para a síntese de *single atoms* na literatura,¹⁰¹ sendo uma consequência do método de termopolimerização em cloreto de sódio. Além de um método simples, o tratamento de troca iônica mostrou-se não-destrutivo, pois a relação C/N é quase constante entre Na-PHI e Ni-PHI. O *loading* de níquel, entretanto é menor que o teor inicial de sódio, o que pode ser explicado pelo fato de que parte do sódio presente é proveniente do cloreto de sódio remanescente da síntese e impregnado na estrutura do PHI. Ainda, durante o processo de troca

catiônica, alguns prótons podem trocar de lugar com o sódio, diminuindo a relação C/H, mostrada em Ni-PHI.

Tabela 4.1 - Composição de amostras Na-PHI e Ni-PHI.

Amostra	C (% _{massa})	N (% _{massa})	H (% _{massa})	C/N	C/H	M* (% _{massa})
Na-PHI	25,95	40,09	2,11	0,62	12,31	11,3 (Na)
Ni-PHI	22,54	35,7	2,99	0,63	7,54	7,74 (Ni)

*M representa Na ou Ni.

Os espectros de FTIR de Na-PHI e Ni-PHI (Figura 4.2) exibem bandas de absorção típicas da estrutura PHI, conforme relatado em estudos anteriores.^{78, 81, 143} Vibrações dos anéis de heptazina podem ser encontradas em 800 cm⁻¹ e 1100-1500 cm⁻¹, que apresentaram *blueshift* de Na-PHI para Ni-PHI, sendo uma forte evidência da coordenação do níquel no anel da heptazina. Um aumento nos grupamentos hidroxila de superfície quando os átomos de Ni são coordenados também pode ser observado, como revelado por uma banda larga em 2400-3650 cm⁻¹. A presença de moléculas de água na esfera de coordenação do metal atômica disperso é muito provável. Ainda, aminas primárias e secundárias estão presentes em pequenas quantidades, uma vez que nenhum sinal característico dos modos de estiramento assimétrico e simétrico de NH pode ser encontrado em 3.000-3.500 cm⁻¹. Além disso, bandas menos intensas são observadas em 1650 cm⁻¹ e 1577 cm⁻¹, que estão relacionadas a vibrações de flexão de NH.^{81, 144} Esta é uma forte evidência de um baixo grau de defeitos e estrutura 2D de longo alcance das amostras. A coordenação dos átomos de níquel leva a um aumento das vibrações na região de 1500-1750 cm⁻¹ e à formação de grupamentos

ciano, atribuídos às bandas em 2150 cm^{-1} e 2185 cm^{-1} . A presença de átomos metálicos na estrutura do PHI desloca as bandas de absorção do CN para números de onda mais baixos (*blueshift*), principalmente na região de $1050\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$, o que reforça a evidência de coordenação do metal à estrutura e uma possível influência sobre o balanço de carga do PHI.⁸⁹

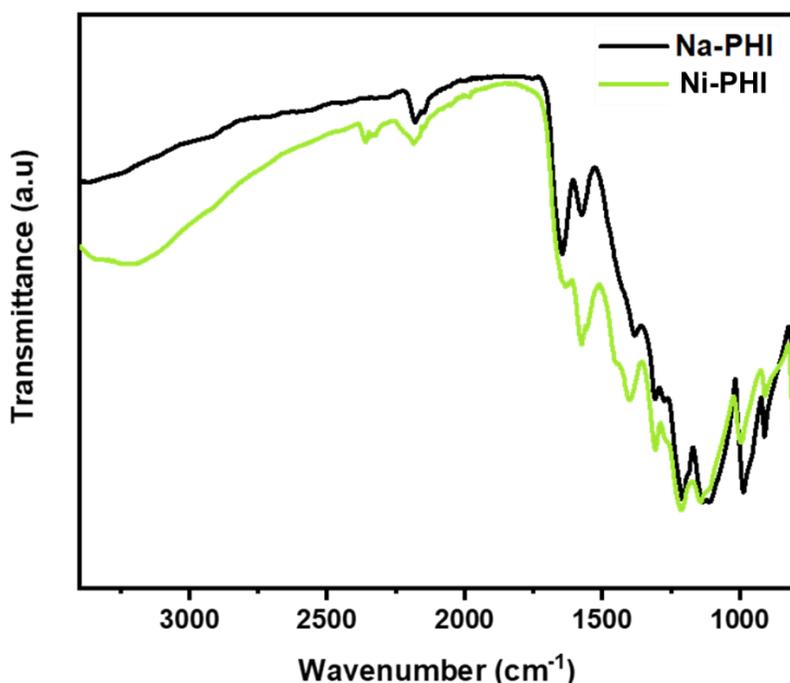


Figura 4.2 - Espectro de FTIR das Amostras Na-PHI (linha preta) e Ni-PHI (Linha verde).

De modo a obter detalhes sobre o ambiente químico dos elementos da amostra Ni-PHI, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS) (Figura 4.3). O espectro de C 1s de alta resolução (Figura 4.3 B) exhibe picos atribuídos a C-C/C=C ($284,8\text{ eV}$), C-O ($285,9\text{ eV}$) e N=C-N ($288,5\text{ eV}$), o pico de C-O pode estar relacionado a moléculas de CO_2 adsorvidas ou intermediários contendo oxigênio formados durante o processo de tratamento térmico.^{145, 146} O pico referente à N=C-N indica a presença de carbono hibridizado

sp² típico nos anéis de heptazina da estrutura do nitreto de carbono.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ O espectro N 1s de alta resolução (Figura 4.3 C) foi deconvoluído em nitrogênio hibridizado sp² C-N=C (398,6 eV), ternário N-(C)₃ (399,9 eV) e nitrogênio pirrólico C-N-H (401,4 eV),^{150, 151} três tipos de ligações químicas que estão envolvidos nos anéis de heptazina. Por fim, o espectro Ni 2p de alta resolução (Figura 4.3 D) apresenta energia de ligação semelhante à ftalocianina com Ni²⁺ (II) (856,1 e 874,2 eV) indicando que a estabilização dos sítios de Ni²⁺ por coordenação na estrutura de PHI.^{152, 153}

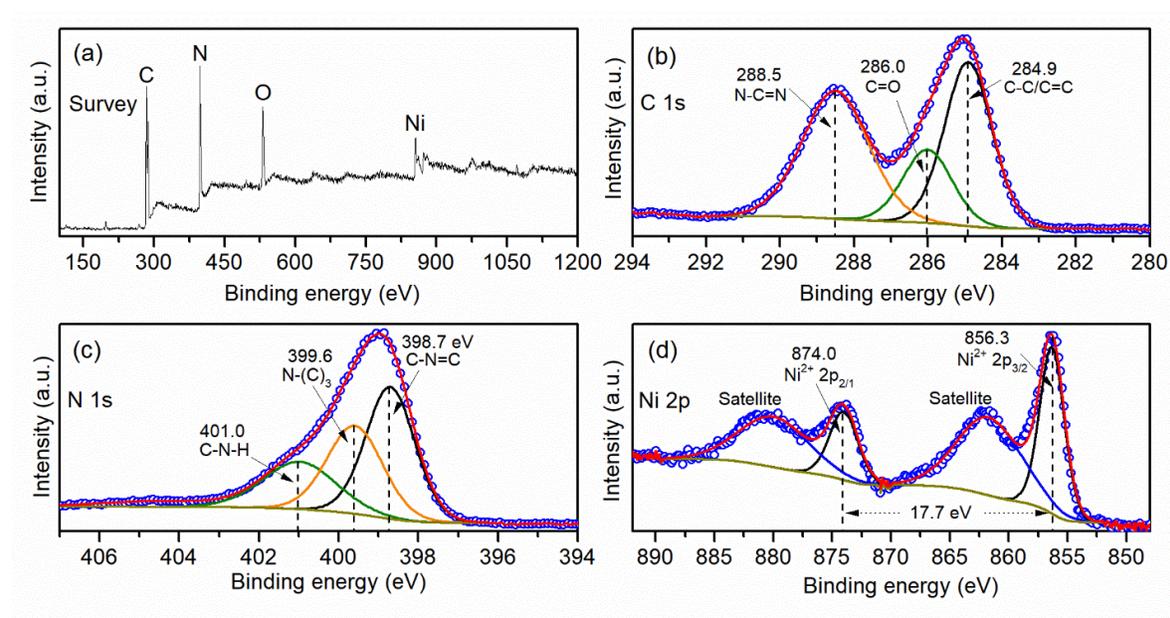


Figura 4.3 – **A)** Espectro de XPS completo e alta resolução de **B)** C 1s, **C)** N 1s e **D)** Ni 2p da amostra Ni-PHI.

A mesma análise foi empregada para investigar a combinação de Ni-PHI com TiO₂, (TiO₂-Ni-PHI). O espectro completo do XPS (Figura 4.4 A) exibe picos bastante evidentes de Ti, e O, bem como picos menos pronunciados de C, Ni e N, isso se deve à baixa quantidade de Ni-PHI na pasta de deposição (2,5% em massa). A presença de estanho no espectro está relacionada ao substrato do FTO. O

espectro de Ti 2p de alta resolução (Figura 4.4 B) exibe dois picos bem definidos em 458,7 e 464,5 eV que podem ser atribuídos a $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ e $Ti^{4+} 2p_{1/2}$, respectivamente.¹⁵¹ Da mesma forma que para a amostra pura, o espectro de C 1s (Figura 4.4 C) mostrou sinais referentes à C-C/C=C, C-O e N=C-N C-C/C=C, C-O, e N=C-N, bem como o espectro de N 1s (Figura 4.4 D) apesar da baixa intensidade apresenta os mesmos sinais referentes à N hibridizado sp^2 (C-N=C, N-(C)₃ e C-N-H), indicando que a estrutura do PHI foi preservada mesmo após o tratamento térmico na presença de TiO_2 . No espectro de alta resolução de Ni 2p (Figura 4.4 E) é possível observar dois picos principais em 855,8 e 873,1 eV atribuídos a $Ni^{2+} 2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, respectivamente. As energias de ligação e a forma do espectro de Ni 2p são notavelmente semelhantes às observadas para $Ni(OH)_2$ indicando que as espécies de Ni^{2+} podem estar coordenadas a grupamentos hidroxila.¹⁵⁴

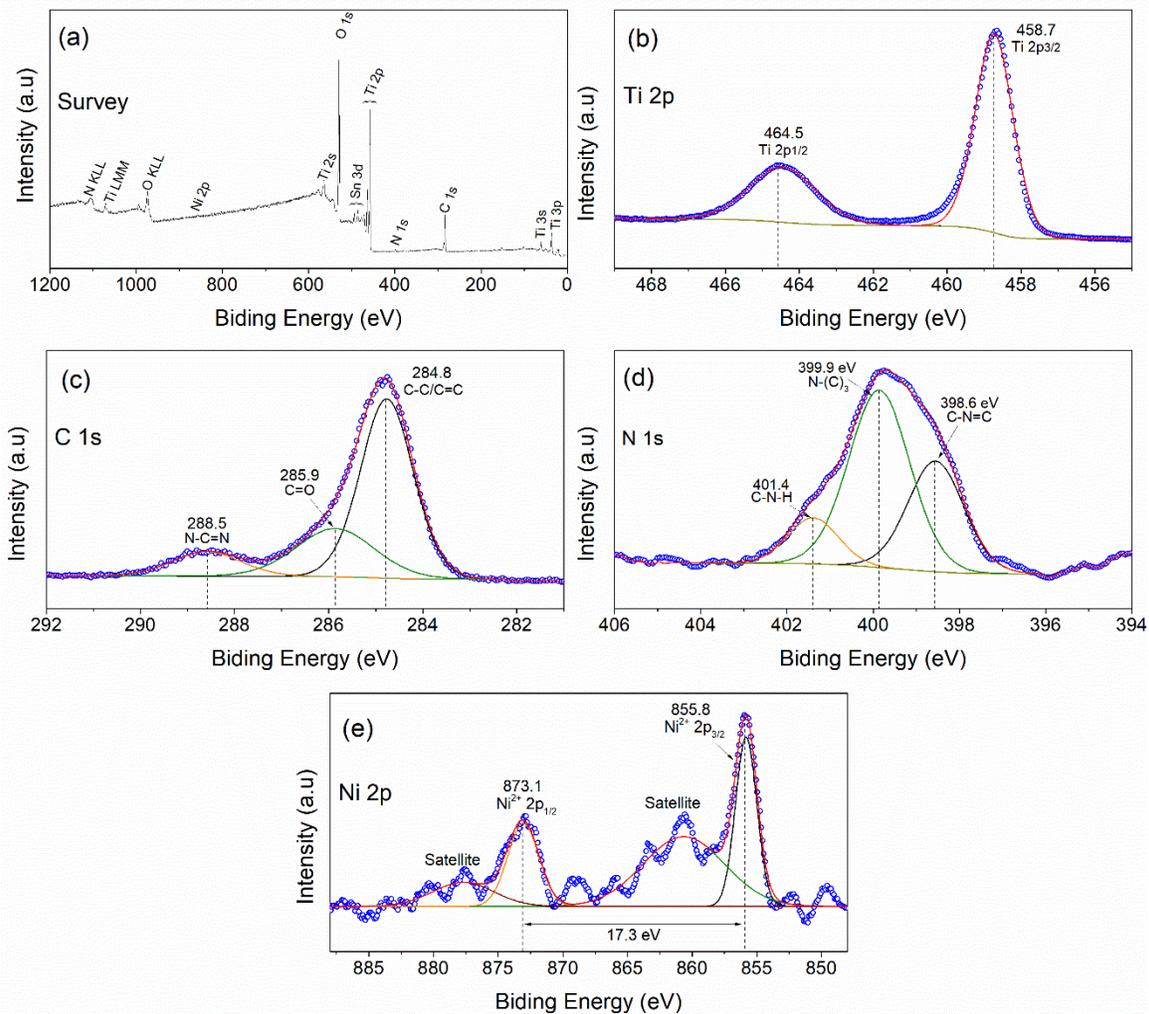


Figura 4.4 - A) Espectro de XPS completo e alta resolução de **B)** Ti 2p, **C)** C 1s, **D)** N 1s e **E)** Ni 2p da amostra TiO₂-Ni-PHI.

Os espectros de UV-Vis obtidos após o tratamento térmico (Figura 4.5 A) apresentam transições características para as amostras base (TiO₂, PHI e, Ni-PHI). TiO₂ puro apresenta uma absorção a partir de 380 nm que se assemelha a uma transição típica de banda de semiconductor. De acordo com a extrapolação linear das curvas do plot de Tauc (Figura 4.5 B), o filme de TiO₂ não modificado mostra um E_g de 3,25 eV. Para as amostras Na-PHI e Ni-PHI, surge uma absorção em ~430 nm, que é atribuída a transições n-π* envolvendo pares de elétrons isolados nos átomos de N da borda dos anéis de heptazina, correspondendo a um

bandgap de 2,75 eV para ambos Na-PHI e Ni-PHI.^{89, 155} Para as amostras modificadas, as amostras de TiO₂-Na-PHI e TiO₂-Ni-PHI mostraram um pequeno *redshift* nas transições de *bandgap* (para 3,22 e 3,20 eV, respectivamente) quando comparadas ao TiO₂ não modificado, indicando uma forte interação entre as interfaces ligadas das estruturas de TiO₂ e PHI.¹⁵⁶

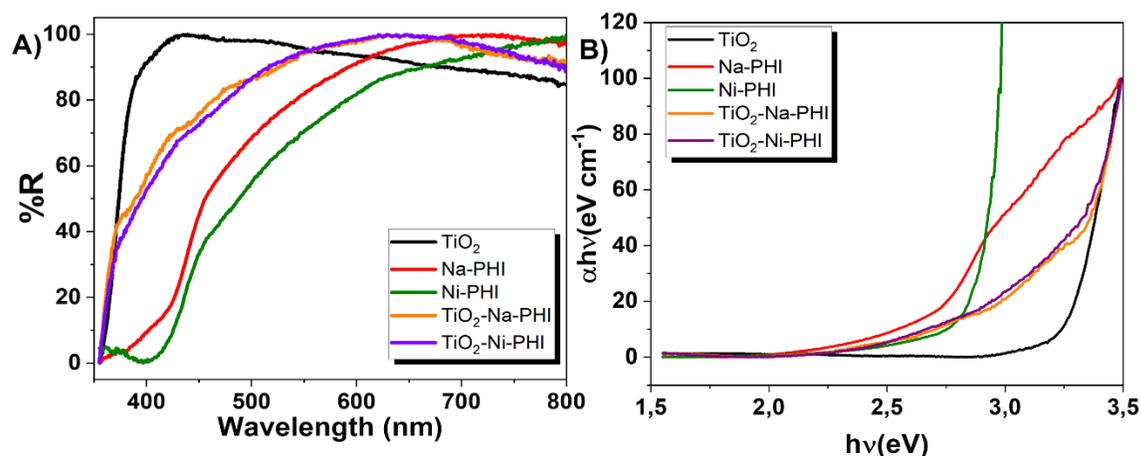


Figura 4.5 - A) Espectro de UV-Vis e **B)** Plot de Tauc das amostras TiO₂, Na-PHI, Ni-PHI, TiO₂-Na-PHI e TiO₂-Ni-PHI.

Um ponto que merece ser destacado sobre os filmes obtidos nessa etapa do trabalho, é que foi possível modular a opacidade dos mesmos devido ao uso da técnica de *spin coating* para a deposição, variando-se o número de camadas depositadas. A Figura 4.6 apresenta uma fotografia dos filmes obtidos e é possível observar que das letras *a* a *e* os filmes são bastante translúcidos, com o aumento do número de camadas depositadas (letras *f* a *h*), a opacidade dos materiais aumenta de maneira significativa, como pode ser confirmado pela medida de transmitância (Figura 4.6 i). A mudança na opacidade de um material pode influenciar no seu aproveitamento da radiação incidente e, por consequência em suas propriedades fotoeletroquímicas conforme será discutido na sessão 4.1.2.

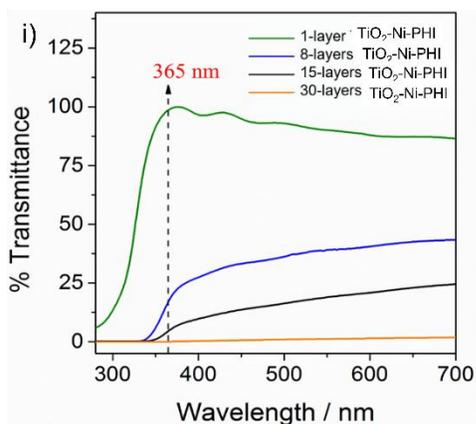
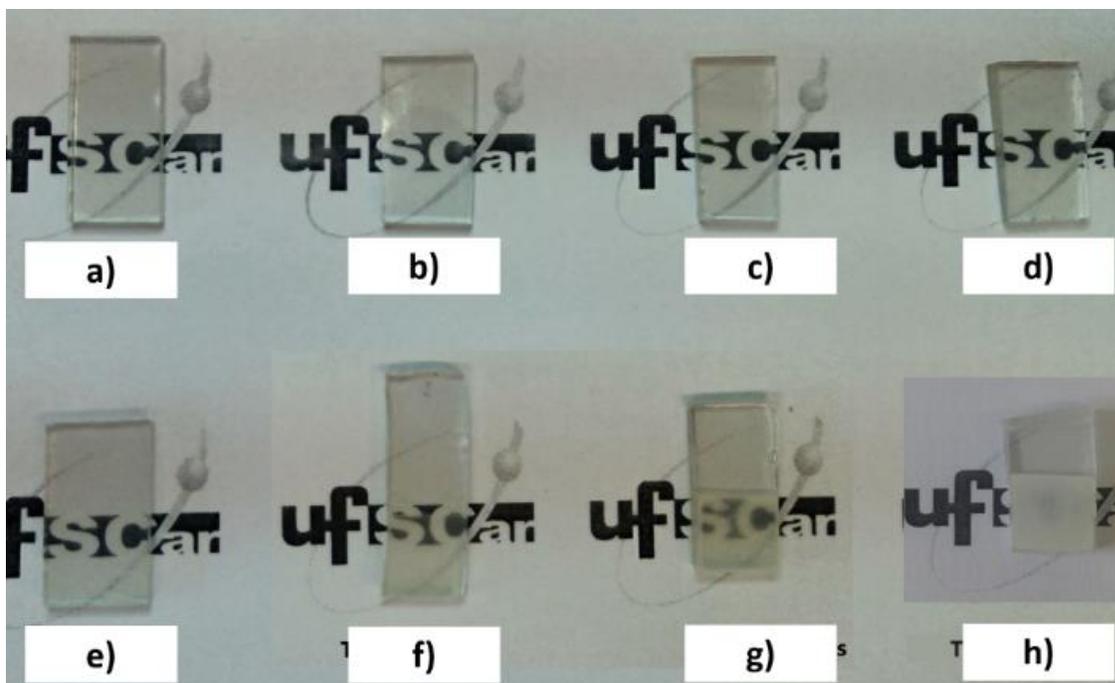


Figura 4.6 - Fotografias dos filmes obtidos: **A)** TiO_2 , **B)** Na-PHI, **C)** Ni-PHI, **D)** TiO_2 -Na-PHI. Filmes de TiO_2 -Ni-PHI com diferentes números de camadas depositadas: **E)** 1 camada, **F)** 8 camadas, **G)** 15 camadas e **H)** 30 camadas. **I)** Espectro de transmitância de UV-Vis de diferentes camadas de TiO_2 -Ni-PHI

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada na Figura 4.7 permitiu observar que a superfície da amostra TiO_2 -Ni-PHI (Figura 4.7 A) foi formada por um depósito de nanopartículas granulares distribuídas homogeneamente sobre a superfície do FTO, de forma semelhante a filmes de nanopartículas de TiO_2 reportados na literatura.¹³³ As Figura 4.7 B) e C) mostram a

seção transversal da amostra com 1 e 30 camadas depositadas, respectivamente. A espessura de 1 camada foi difícil de determinar com precisão, levando a um valor aproximado de 95 nm, enquanto para o filme de 30 camadas a espessura foi de 4350 nm ($\pm 5\%$), o que corrobora com a mudança observada na opacidade dos filmes discutida no parágrafo anterior (Figura 4.6).

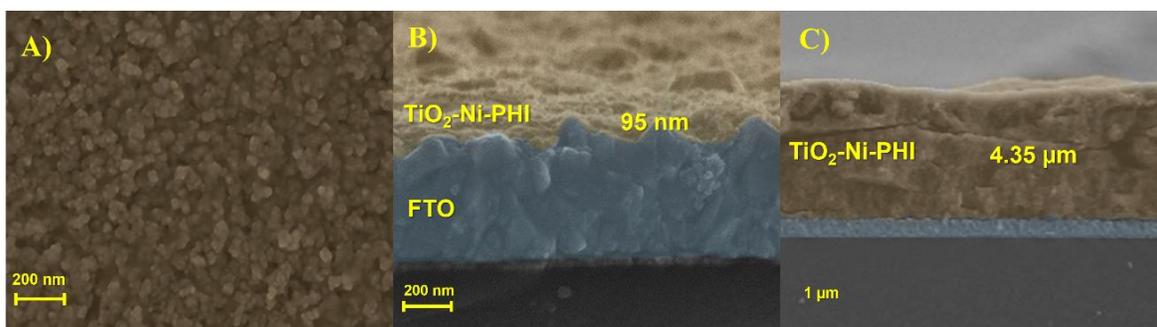


Figura 4.7 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ **A)** Da superfície, e seção transversal de **B)** 1 camada de filme e **C)** 30 camadas. As imagens foram coloridas de modo a destacar a região contendo filme na amostra.

A partir das imagens TEM (Figura 4.8) é possível observar como a inserção do Ni-PHI afetou a cristalinidade do TiO_2 . Enquanto o TiO_2 puro (Figura 4.8 A) apresenta bordas de partículas bem definidas, para a amostra $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ (Figura 4.8 B) as bordas das partículas eram mais amorfas. Além disso, utilizando o software ImageJ®, foi possível o cálculo da distância interplanar (*d spacing*) das amostras, que foi de 0,367 nm para TiO_2 , concordando com os valores da literatura para o plano (101) da fase anatase,^{157, 158} passando a 0,389 nm após a inserção de Ni-PHI.

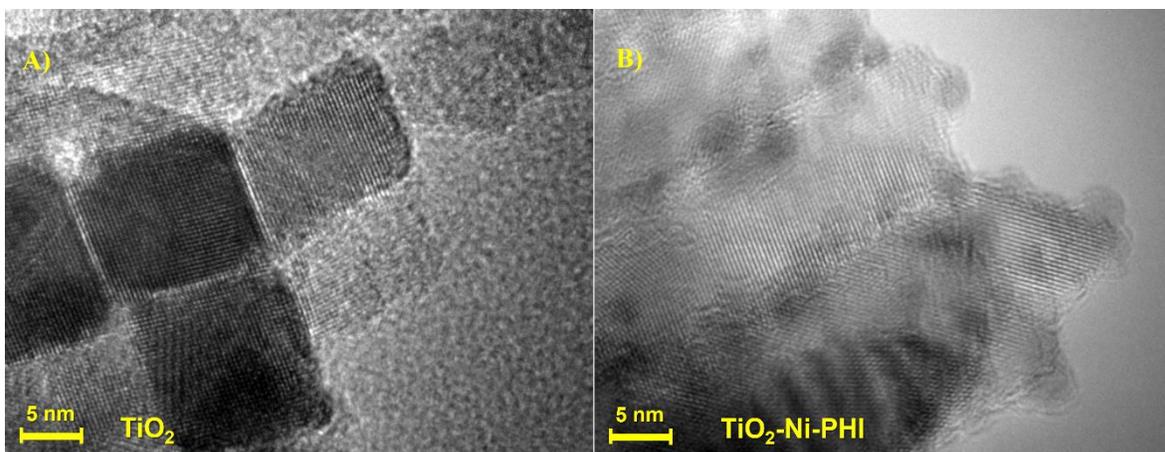


Figura 4.8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de **A)** TiO_2 e **B)** $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$.

Buscando melhor entendimento sobre a estrutura cristalina dos materiais, foi realizada análise difração de Raios-X (DRX) (Figura 4.9 A). O pico a $8,28^\circ$ observado para Na-PHI e Ni-PHI é devido ao plano (100) do arranjo hexagonal da estrutura derivada das unidades de heptazina.⁸¹ Da mesma forma, o pico em torno de $14,3^\circ$ corresponde ao plano de difração (110), que está de acordo com a formação de estruturas de heptazina polimerizada dentro das camadas.^{81, 159, 160} Ambas as amostras mostram um pico largo entre 25 e 28° correspondendo ao plano (002) do empilhamento das camadas de PHI; este pico pode ser deconvoluído em quatro picos diferentes para Na-PHI, correspondendo a espaços intercamadas com espaçamento $d = 3,48 \text{ \AA}$, $3,39 \text{ \AA}$, $3,32 \text{ \AA}$ e $3,23 \text{ \AA}$.⁸¹ Em Ni-PHI há uma mudança significativa no perfil desse difratograma, com um pico mais intenso em torno de 28° . Esta mudança pode ser atribuída a uma variação no espaçamento de rede entre as camadas de PHI e seu balanço de carga após a troca de cátions Na^+ por Ni^{2+} .⁸⁹

Os dados de DRX para $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ e TiO_2 (Figura 4.9 B) mostraram alta cristalinidade e picos bem definidos, que podem ser indexados à fase tetragonal

anatase de TiO_2 de acordo com a carta JCPDS 21-1272. A pequena quantidade de Ni-PHI produz um pequeno deslocamento de $\sim 0,2^\circ$ que pode estar relacionado à incorporação do nitreto de carbono na matriz de TiO_2 levando à um aumento do espaço referente ao plano 101 conforme observado nas medidas de TEM.

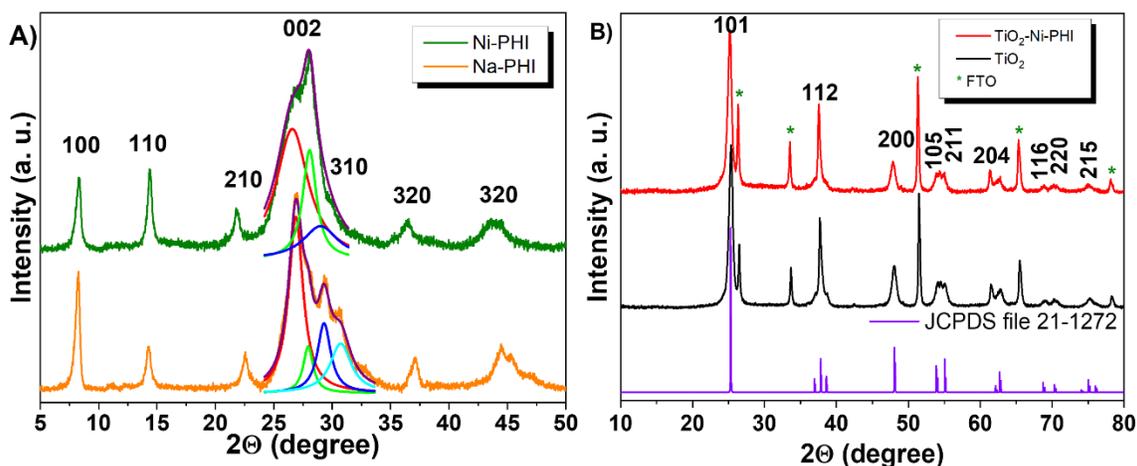


Figura 4.9 - A) Espectros de DRX de Na-PHI e Ni-PHI, mostrando a deconvolução do pico (002); **B)** Espectros de DRX de TiO_2 , TiO_2 -Ni-PHI, e os dados JCPDS para anatase TiO_2 .

Outra técnica capaz de ajudar a elucidar a microestrutura dos materiais e que foi empregada é a espectroscopia Raman, mostrada na Figura 4.10. Na-PHI e Ni-PHI (Figura 4.10 A) mostraram bandas na região de $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas ao estiramento de ligações C-N e se assemelham às bandas "G e D" observadas em muitos materiais gráfiticos.¹⁵⁵ Assim como observado na medida de FTIR (Figura 4.2), a coordenação dos íons Ni^{+2} anel de heptazina levou à um *blueshift* do sinal.¹⁶¹ Conforme observado na DRX, a estrutura do TiO_2 empregada no presente estudo é a anatase, mesmo para os compósitos, fato que é corroborado pelo Raman (Figura 4.10 B), onde se observam os seguintes modos vibracionais: dois modos E_g (~ 147 e $\sim 644\text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$) e A_{1g}/B_{1g}

($\sim 518 \text{ cm}^{-1}$). Os mesmos modos foram observados para as amostras TiO_2 -Na-PHI e TiO_2 -Ni-PHI, mas com um *blueshift* nos modos E_g devido à interação entre o TiO_2 e o PHI.¹⁶²

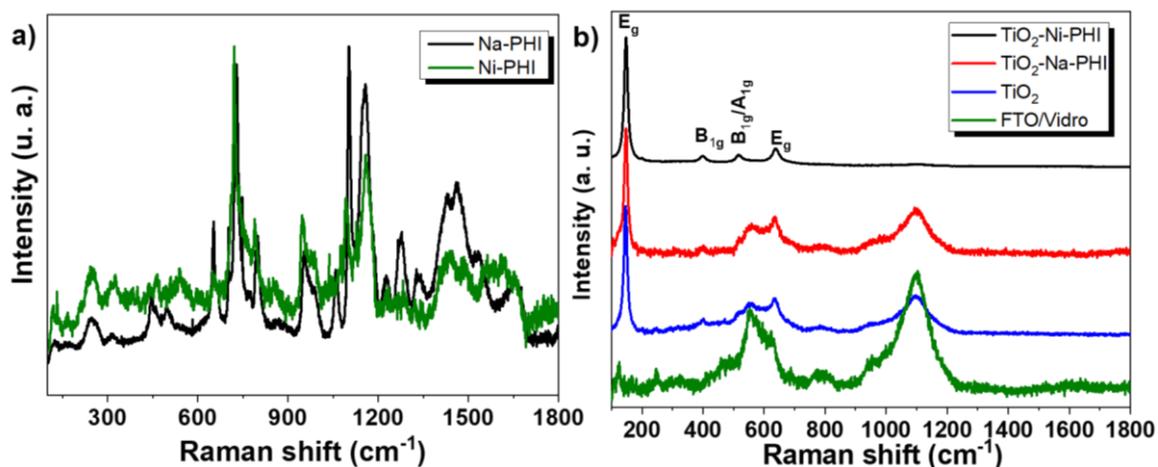


Figura 4.10 - Espectro Raman das amostras **A)** Na-PHI e Ni-PHI e **B)** TiO_2 , TiO_2 -Na-PHI e TiO_2 -Ni-PHI.

4.1.2. Avaliação fotoeletroquímica de Ni-PHI e sua combinação com TiO_2

Inicialmente, a atividade dos fotoanodos obtidos até o momento foi avaliada para RDO, a partir de medidas de voltametria de varredura linear (LSV) (Figura 4.11). As curvas em laranja, roxo e vinho são referentes as amostras de filmes de TiO_2 , Ni-PHI e Na-PHI respectivamente, as quais apresentaram baixa atividade, ou seja, uma diferença entre a densidade de corrente sob iluminação e no escuro com valores pouco significativos (inferiores a $5 \mu\text{A cm}^{-2}$), mesmo em potenciais próximos a $1,23 \text{ V vs RHE}$, valor termodinâmico para o desprendimento de oxigênio. A baixa atividade de TiO_2 e dos nitretos está de acordo com relatos da literatura para esses materiais.^{163, 164}

Por outro lado, embora o filme de TiO₂-Na-PHI (curva em azul) tenha mostrado baixa fotocorrente (8,8 μA cm⁻² a 1,23 V vs. RHE), o valor foi muito superior ao obtido no filme de Na-PHI no mesmo potencial (0,3 μA cm⁻²), indicando uma interação sinérgica entre TiO₂ e a estrutura do nitreto de carbono. Como o TiO₂ e o Na-PHI têm energias de BC de aproximadamente -0,06 e -0,24 V vs RHE, e de BV de 3,19 e 2,51 V vs RHE, respectivamente, eles favorecem uma heterojunção tipo II.^{83, 165, 166} A heterojunção formada garante uma melhor separação de cargas, reduzindo a recombinação do par elétron-lacuna, proporcionando assim um aumento significativo na atividade fotoeletroquímica. Outro ponto que pode explicar a melhor fotoresposta das amostras modificadas em relação ao TiO₂ puro é a interferência na cristalinidade, causada pela presença de estrutura PHI, como discutido sobre as imagens TEM. Porções menos organizadas e amorfas nas estruturas de TiO₂ podem conter defeitos eletrônicos, favorecer a condução de h⁺ e melhorar o desempenho do fotoanodo.^{167, 168}

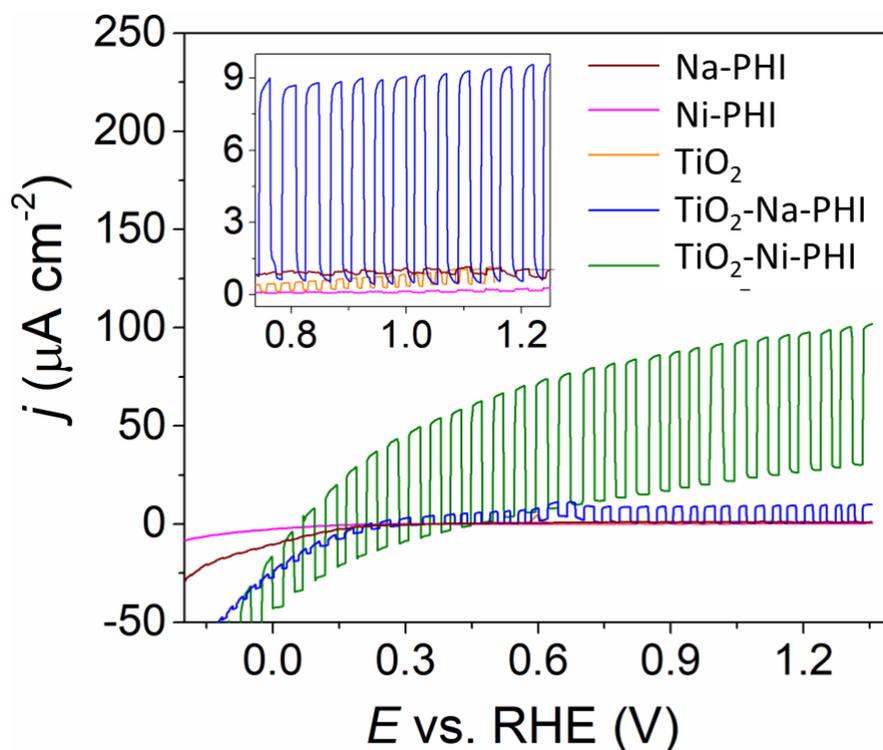


Figura 4.11 - LSVs curvas sob luz pulsada em atmosfera saturada de N_2 de filmes de 1 camada de Na-PHI, Ni-PHI, TiO_2 , TiO_2 -Na-PHI e TiO_2 -Ni-PHI em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} eletrólito (pH 6) e sob iluminação de radiação UV (365 nm, 90 $mW\ cm^{-2}$). No *inset* é possível visualizar com maior clareza a corrente obtida pelas amostras de Na-PHI, Ni-PHI, TiO_2 , e TiO_2 -Na-PHI.

Além disso, a melhor atividade fotoeletroquímica foi alcançada para o filme TiO_2 -Ni-PHI, que apresentou uma fotocorrente de 70,3 $\mu A\ cm^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE. Assim, a fotocorrente é oito vezes maior para TiO_2 -Ni-PHI em comparação com TiO_2 -Na-PHI, o que pode ser atribuído à presença de espécies de níquel (como $NiOOH$ e $Ni(OH)_2$) que atuam como cocatalisadores para essa reação,^{169, 170} além de uma mudança na posição de bandas do Ni-PHI (BC sendo de -0,94 V e BV de 1,81 V vs RHE), que favoreceu ainda mais a separação de cargas na junção. A notável mudança na posição das bandas se deve ao efeito da coordenação dos íons Ni^{2+} que leva à uma deslocalização maior dos orbitais HOMO-LUMO dos anéis heptazínicos.¹⁷¹

Para se avaliar a oxidação de metanol (MOR) a voltametria linear para o filme de TiO₂-Ni-PHI com 1 camada foi adicionado ao eletrólito de suporte uma solução contendo 10% de metanol (Figura 4.12). Nesta figura pode-se observar um aumento significativo da fotocorrente na presença de metanol (curva em vermelho) quando comparada com sua ausência (curva em preto). A alta fotocorrente obtida ao usar metanol (417 $\mu\text{A cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE) se deve ao metanol atuar como um sequestrante de carga (*scavenger*) capturando rapidamente as h^+ foto gerados, e acelerando drasticamente a transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito e, conseqüentemente, reduzindo a recombinação do par elétron-buraco.¹⁵⁰

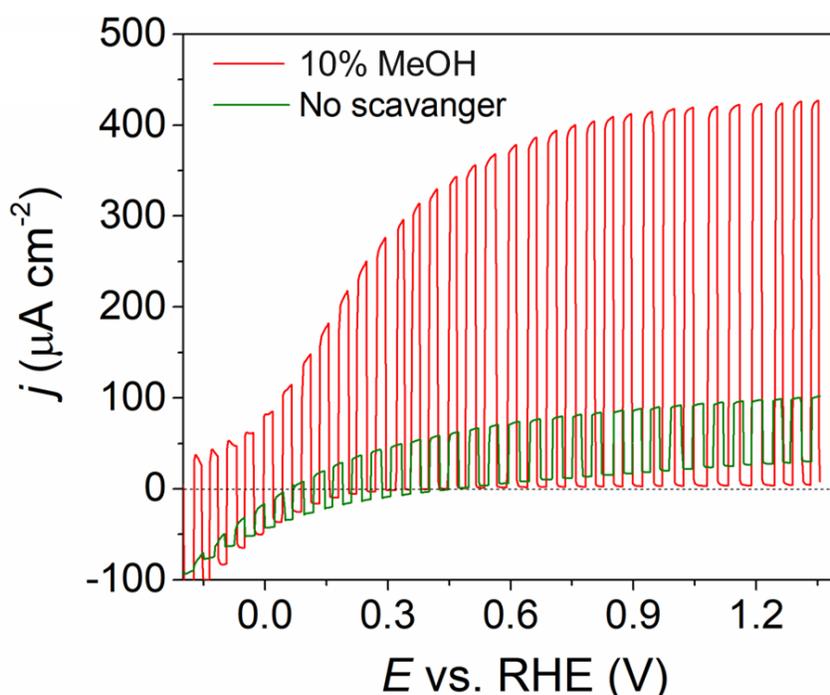


Figura 4.12 - LSVs curvas sob luz pulsada em atmosfera saturada de N₂ de filmes de uma camada de TiO₂-Ni-PHI em 10% (V/V) de metanol em solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e sob iluminação de radiação UV (365 nm, 90 mW cm⁻²).

A partir desses resultados iniciais, avaliamos as propriedades dos fotoanodos em diferentes condições experimentais para MOR, utilizando diferentes

fontes de luz (simulador solar e led UV) e diferentes concentrações de metanol (10 e 57% V/V). A Figura 4.13 A) apresenta os resultados obtidos em simulador solar, em que o incremento da fotocorrente, apresentado na Figura 4.13 B), seguiu a mesma ordem observada para as amostras em RDO: $\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2\text{-Na-PHI} < \text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$, com valores de 99,4, 138,4 e 178,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ a 0,2 V vs RHE respectivamente. Devido aos fatores mencionados anteriormente de heterojunção, defeitos eletrônicos e cocatálise por parte de níquel.

Devido aos melhores resultados de fotocorrente obtidos com a amostra $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$, foi avaliado seu desempenho em função da espessura do filme, controlada através do número de camadas depositadas. Na Figura 4.13 B), as barras apresentam o aumento da fotocorrente com 8 e 15 camadas (1,24 e 2,35 mA cm^{-2} em 0,2 V vs RHE). Para o filme de 30 camadas, apesar do aumento observado na fotocorrente no mesmo potencial (3,16 mA cm^{-2}), esse valor deixou de ser proporcional à espessura, indicando que avaliar um maior número de camadas não seria viável.

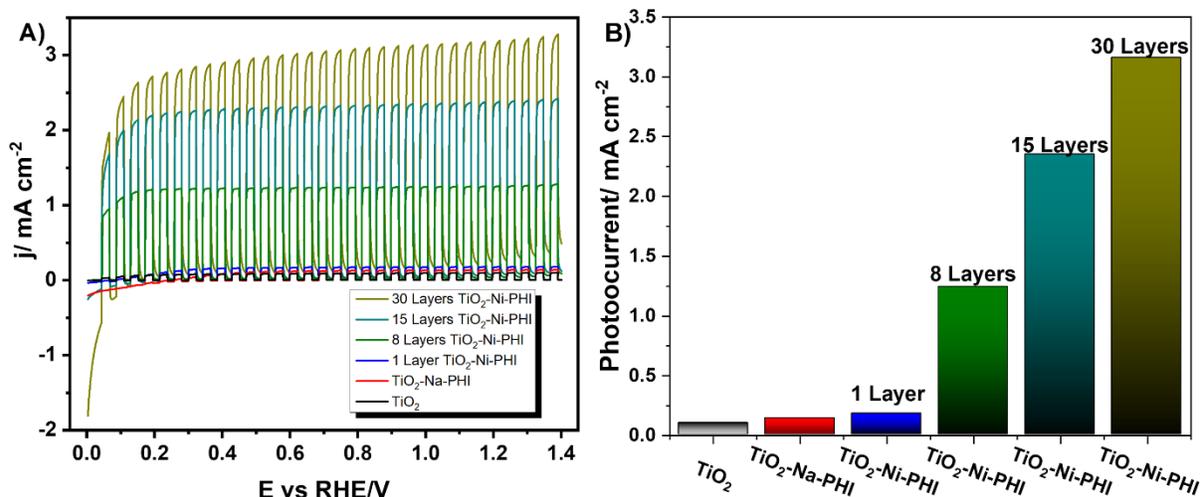


Figura 4.13 – A) Voltametria de varredura linear (LSV) sob luz pulsada de filmes de Na-PHI, Ni-PHI, TiO₂, TiO₂-Na-PHI e TiO₂-Ni-PHI (múltiplas camadas); **B)** Fotocorrente obtida para as diferentes amostras em 0,2 V vs RHE. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de N₂, metanol 10% (V/V) em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm⁻²).

A melhor atividade fotoeletroquímica de MOR observada para filmes com maior número de camadas pode também estar relacionada à absorção de radiação do material. O filme de 1 camada de TiO₂-Ni-PHI era quase translúcido e, portanto, uma grande parte da luz incidente foi transmitida. Em contraste, o filme de 30 camadas de TiO₂-Ni-PHI tinha uma alta opacidade (Figura 4.6) indicando que uma porção maior da luz incidente foi absorvida, porém em filmes muito espessos há a recombinação dos portadores de carga foto gerados antes que estes cheguem à superfície do eletrodo e sejam transferidos.

A estabilidade do filme de TiO₂-Ni-PHI foi avaliada através de medida de cronoamperometria. A Figura 4.14 mostra o transiente de fotocorrente registrado a 0,2 V vs RHE sob iluminação pulsada para um filme de 30 camadas. Não foram observados picos de corrente (*spikes*) ao incidir a radiação; o que foi verificado nos transientes claro-escuro. Em geral, esse comportamento indica uma baixa taxa de

recombinação de portadores de carga, sugerindo que grande parte dos buracos fotogerados no filme TiO₂-Ni-PHI são utilizados no MOR. Outro ponto a destacar é a excelente estabilidade deste filme, com apenas 5% de decaimento da fotocorrente após 100 minutos de medida.

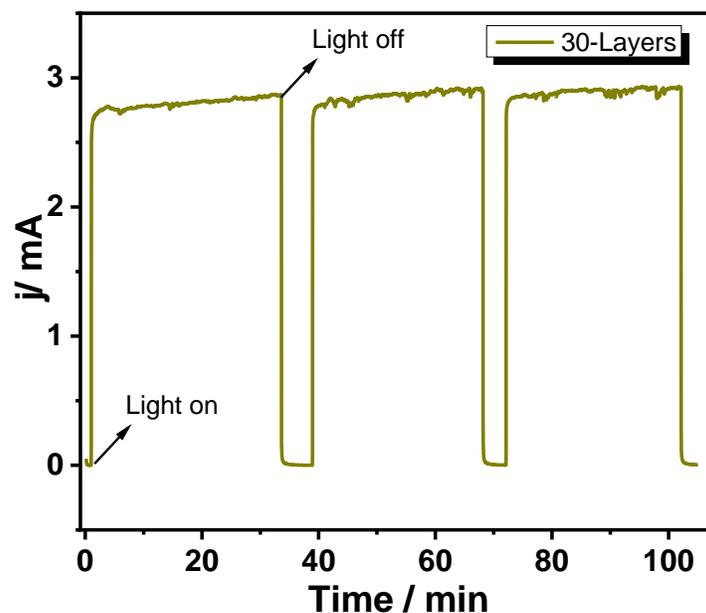


Figura 4.14 - Transiente de fotocorrente para o filme de TiO₂-Ni-PHI de 30 camadas a 0,2 V vs RHE em atmosfera de N₂, metanol 10% (V/V) em eletrólito H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm⁻²).

O objetivo do simulador empregado nas medidas fotoeletroquímicas foi de emular a radiação natural do sol que atinge a superfície terrestre, desta forma, a radiação UV também representa uma parcela inferior à 5 % da radiação incidente conforme enunciado na introdução. Devido ao amplo *bandgap* do TiO₂, as mesmas condições (metanol 10% V/V) foram estudadas usando um LED UV (365 nm) como fonte de luz. A fotocorrente observada para o filme de 30 camadas de TiO₂-Ni-PHI (Figura 4.15) aumentou para 5,5 mA cm⁻² a 0,2V, um incremento de quase 75% em comparação com os resultados do simulador solar.

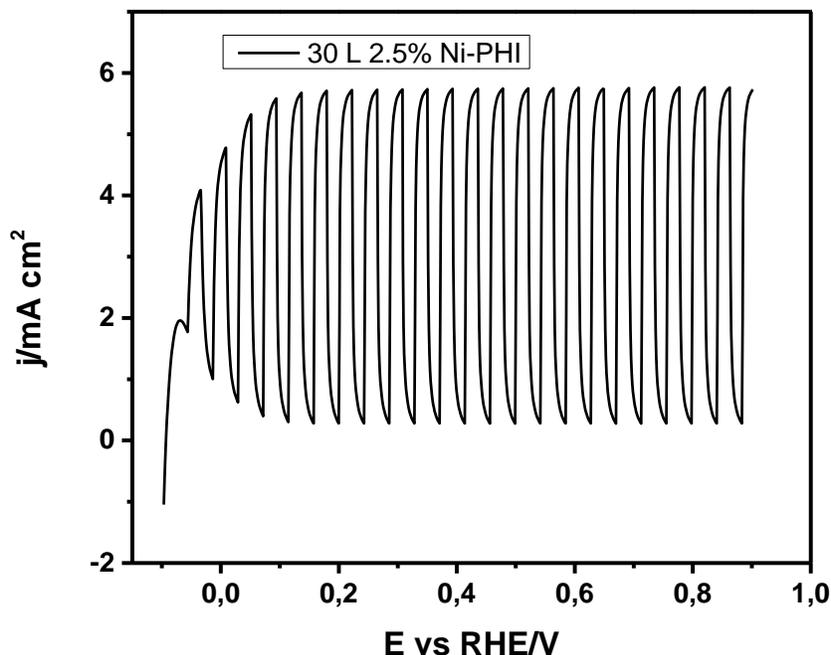


Figura 4.15 - Voltametria de varredura linear (LSV) sob luz pulsada de filme de 30 camadas de TiO₂-Ni-PHI. A medição foi realizada em metanol 10% (V/V), em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sob iluminação LED de 365 nm (irradiância de 90 mW cm⁻²).

Visando um desempenho ainda melhor dos fotoanodos, realizamos novas medições de fotocorrente com irradiação UV, mas com concentrações crescentes de metanol até atingir uma densidade de fotocorrente estacionária. Como pode ser observado na Figura 4.16 A, os filmes de 1 camada de Na-PHI e Ni-PHI apresentaram respostas de fotocorrente desprezíveis. Por outro lado, o filme de TiO₂ atingiu fotocorrente de 109 $\mu\text{A cm}^{-2}$ a 0,2 V vs. RHE, enquanto TiO₂-Na-PHI e TiO₂-Ni-PHI atingiram 185 e 441 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente, no mesmo potencial.

Da mesma forma que os estudos realizados em simulador solar, avaliou-se a influência da espessura do filme na atividade para MOR (Figura 4.16 B e C). Um aumento linear na fotocorrente com o número de camadas de TiO₂-Ni-PHI foi observado até 15 camadas. Para o filme de 30 camadas, apesar da atividade melhorada, a linearidade não foi garantida, entretanto, a fotocorrente observada foi

de 11 mA cm^{-2} (a $0,2 \text{ V vs RHE}$), que está entre as maiores fotocorrentes obtidas para o MOR usando outros fotoeletrocatalisadores relatados em a literatura.^{26, 172-175} Um ponto a destacar é o comportamento do $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ em comparação com eletrocatalisadores de referência, como platina suportada por carbono, ou sistemas bimetalícos de platina e rutênio. Além de os catalisadores à base de Pt apresentarem uma atividade muito baixa para oxidação de álcoois em $0,2 \text{ V vs RHE}$,¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ o filme de 30 camadas de $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ foi capaz de atingir a mesma magnitude de corrente (mA cm^{-2}) que esses eletrocatalisadores em potenciais mais altos, mas sem o uso de metais nobres.

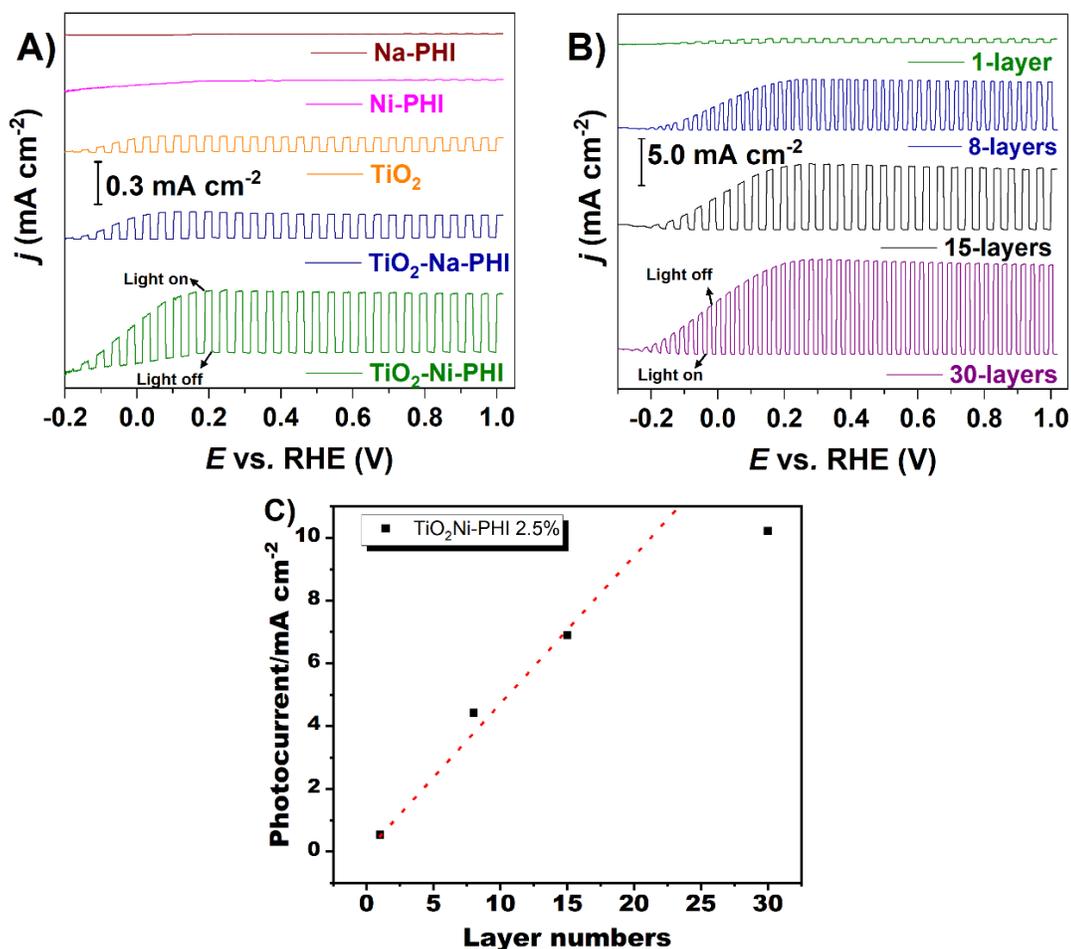


Figura 4.16 - LSV sob iluminação pulsada de filmes de **A)** 1 camada de Na-PHI, Ni-PHI, TiO₂, TiO₂-Na-PHI, e TiO₂-Ni-PHI e **B)** filmes de diferentes camadas de TiO₂-Ni-PHI; **C)** Fotocorrente obtida em 0,2 V vs RHE em função do número de camadas de TiO₂-Ni-PHI, onde a linha tracejada serve como guia para um aumento linear. Todas as medidas foram realizadas em metanol 57% (V/V) em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sob iluminação LED de 365 nm (irradiância de 90 mW cm⁻²).

Visando um melhor entendimento do comportamento fotoeletroquímico do TiO₂-Ni-PHI para o MOR, a voltametria cíclica (CV) foi medida para a amostra de 15 camadas tanto sob luz quanto no escuro (Figura 4.17 A). Ambos os CVs apresentaram picos de oxidação e redução entre -0,2 e -0,4 V. Tais processos podem estar associados à oxidação/redução do par redox Ni(OH)₂/NiOOH.¹⁷⁹ No CV obtido sob iluminação, não foi observada histerese de fotocorrente, indicando que não houve desativação do fotoeletrocatalisador, e.g. a

adsorção química de intermediários MOR, como CO, que é comum em materiais à base de Pt.^{169, 180, 181} A ausência de histerese no CV indica um mecanismo de reação livre de envenenamento do catalisador por CO, o que será aprofundado com base nas medidas de FTIR *in situ*. Além disso, a corrente faradaica no CV obtido no escuro é desprezível, indicando que o MOR ocorre principalmente sob luz para TiO₂-Ni-PHI.

Por fim, o transiente da fotocorrente foi registrado em 0,2 V vs RHE sob iluminação pulsada para o filme de TiO₂-Ni-PHI de 30 camadas (Figura 4.17 B) e seguiu o mesmo comportamento observado na Figura 4.14. Sem picos de corrente ao ligar a luz (baixa taxa de recombinação de carga) e pequeno decaimento após 100 minutos de medida (cerca de 5%).

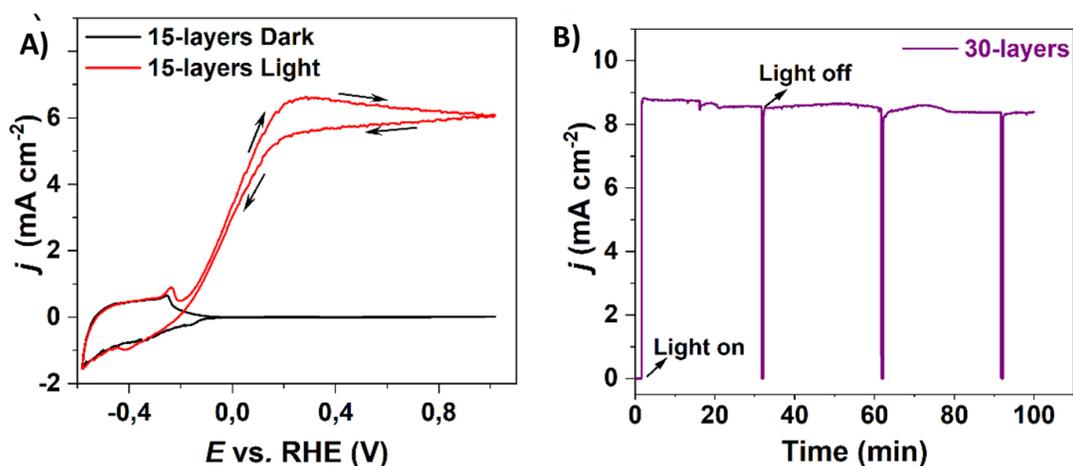


Figura 4.17 –A) CV para um filme de 15 camadas de TiO₂-Ni-PHI iluminado e no escuro, **B)** - Transiente de fotocorrente para o filme de TiO₂-Ni-PHI de 30 camadas a 0,2 V vs RHE em metanol 57% (V/V) em eletrólito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sob iluminação LED de 365 nm (irradiância de 90 mW cm⁻²).

Buscando compreender como se deu a MOR em termos de intermediários, produtos e o efeito da iluminação, foram realizadas medidas de FTIR *in situ*. Inicialmente foi avaliada a amostra TiO₂-Ni-PHI (Figura 4.18) sob diferentes

condições: Utilizando D₂O ou H₂O como solvente, sob iluminação e sem. Na medida sem iluminação e em D₂O (Figura 4.18 A), sinais condizentes surgiram a partir de -0,2 V vs RHE, sendo: i) A banda centrada em 1200 cm⁻¹ atribuída à presença de SO₄²⁻, que surge durante todas as varreduras de potencial devido ao aumento da carga positiva do eletrodo de trabalho, forçando a migração dos ânions sulfato em direção à superfície do eletrodo; ii) A banda centrada em 1460 cm⁻¹ é atribuída à formação de formaldeído, o que significa que o metanol está sendo parcialmente oxidado, mesmo na ausência de luz, uma vez que o CO₂ não é observado.

Ainda mantendo D₂O como solvente, mas irradiando o eletrodo (Figura 4.18 B), foi possível observar as bandas correspondentes a sulfato e formaldeído, mas além destas o aparecimento de uma banda em 1710 cm⁻¹ a partir de 0,1 V vs RHE, correspondendo à formação de ácido fórmico. Além disso, a partir de 0,3 V vs RHE, observa-se uma banda em 2342 cm⁻¹, relacionada à oxidação de metanol e intermediários à CO₂.²⁷ Na Figura 4.18 C, os espectros foram obtidos para TiO₂-Ni-PHI usando H₂O como solvente. Este procedimento fornece dados complementares, uma vez que o D₂O afeta negativamente a sensibilidade do método na região de 2100-2750 cm⁻¹, não permitindo a observação da produção de CO₂, enquanto a água influencia severamente a região entre 1400 e 1800 cm⁻¹, afetando o rastreamento da produção de formaldeído e ácido fórmico.¹⁸²

Na presença de radiação UV e H₂O, a formação de dióxido de carbono é mais evidente a partir de 0,2 V vs RHE. Concomitantemente à formação de CO₂, observa-se uma banda de consumo em 2050 cm⁻¹ devido à diminuição da quantidade de CO ligado linearmente (CO_L),^{27, 183} indicando que não há

envenenamento superficial e o CO_L pode ser facilmente convertido em CO_2 . Sob iluminação, são observados produtos mais oxidados como ácido fórmico (com a transferência de 4 e^-) e CO_2 (com a transferência de 6 e^-), enquanto no escuro apenas formaldeído (com a transferência de 2 e^-) é observado. Essas diferentes vias estão intrinsecamente relacionadas à formação de h^+/e^- nos semicondutores, e as densidades de corrente observadas para a foto-eletrooxidação, corroboradas pelos dados apresentados.

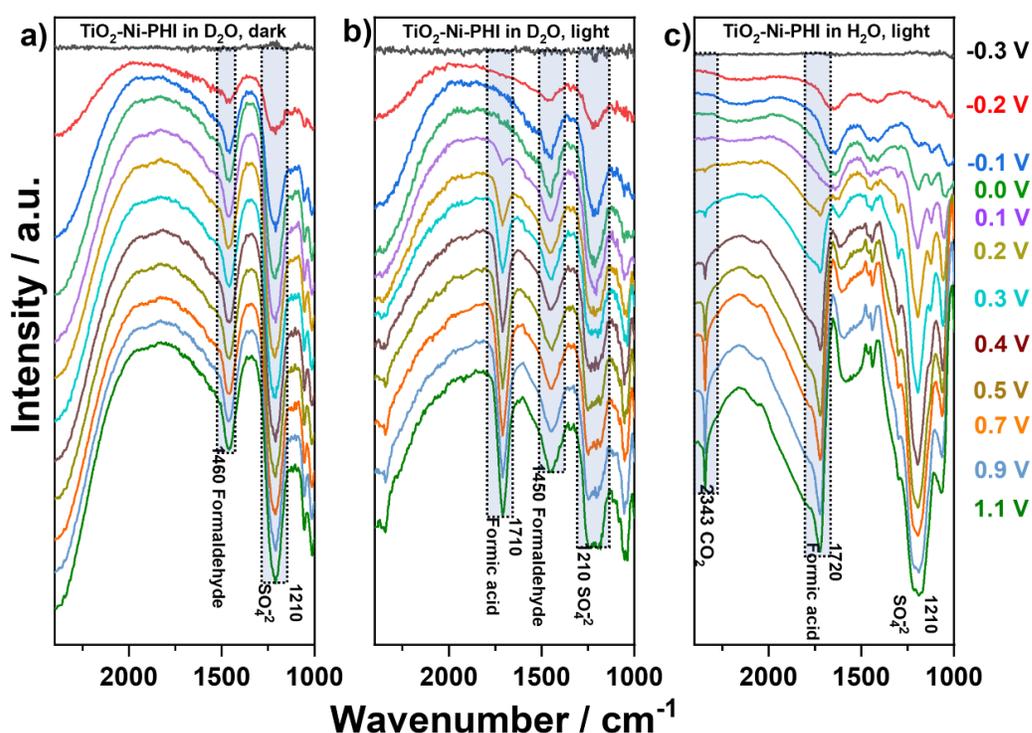


Figura 4.18 - Espectros de FTIR obtidos em diferentes potenciais para $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ em D_2O **A)** no escuro, **B)** sob iluminação e **C)** em H_2O sob iluminação, em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , 57% V/V de metanol, LED 365 nm 90 mW cm^{-2} .

As medidas *in situ* também foram realizadas para as amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Na-PHI}$ (Figura 4.19), a partir das quais é possível observar os mesmos sinais do $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$. Isso indica que a MOR segue a mesma via nas três amostras,

e que ambas as amostras TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Na-PHI}$ utilizam diretamente as h^+ foto gerados levando aos mesmos produtos, porém com menor eficiência que a amostra contendo níquel.

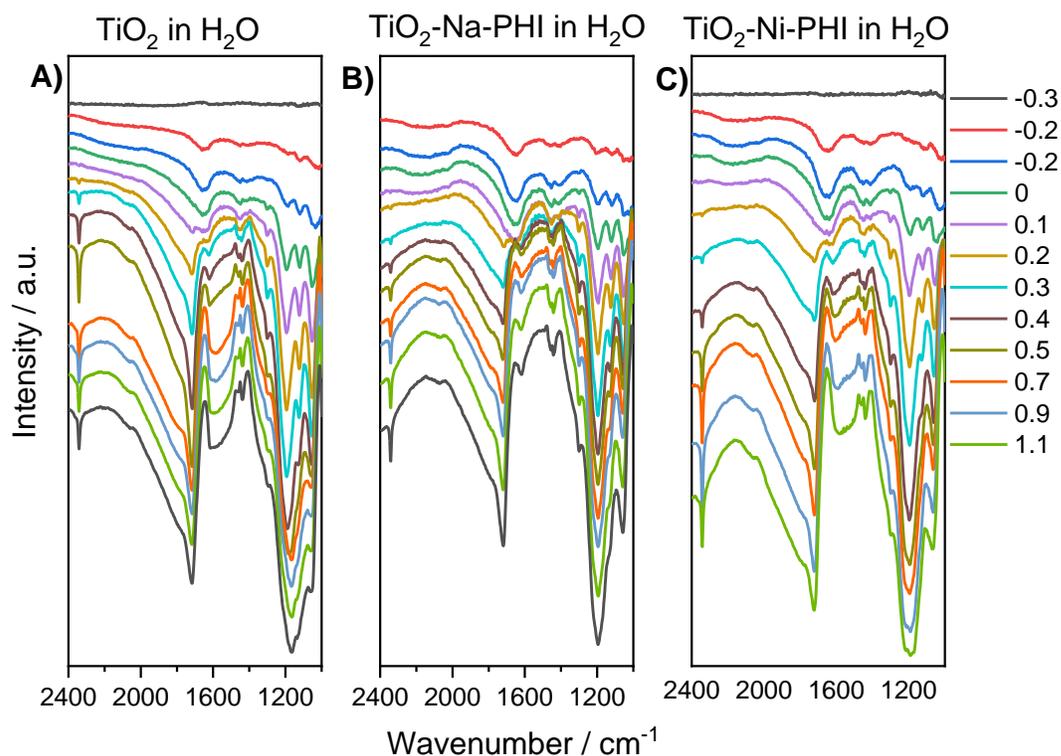


Figura 4.19 - Espectros de FTIR *in situ* obtidos durante a fotoeletrooxidação de metanol em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em LED 365 nm (90 mW cm^{-2}) para **A)** TiO_2 , **B)** $\text{TiO}_2\text{-Na-PHI}$ e **C)** $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$.

Para a amostra $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$ a reação ocorre através da oxidação dos sítios Ni(OH)_2 a NiOOH , que atua como cocatalisador. Combinando os resultados obtidos em água e D_2O no FTIR *in situ* foi possível propor uma rota pela qual ocorre a reação. Na ausência de luz, a polarização do eletrodo a partir de $-0,2 \text{ V}$ vs RHE pode converter apenas metanol em formaldeído. No entanto, com a incidência da luz, obtêm-se moléculas de graus de oxidação mais elevados, e o formaldeído é

oxidado por vias paralelas ou consecutivas para ácido fórmico a 0,1 V vs RHE e até CO₂ a 0,2 V vs RHE ou potencial superior, conforme ilustra a Figura 4.20.

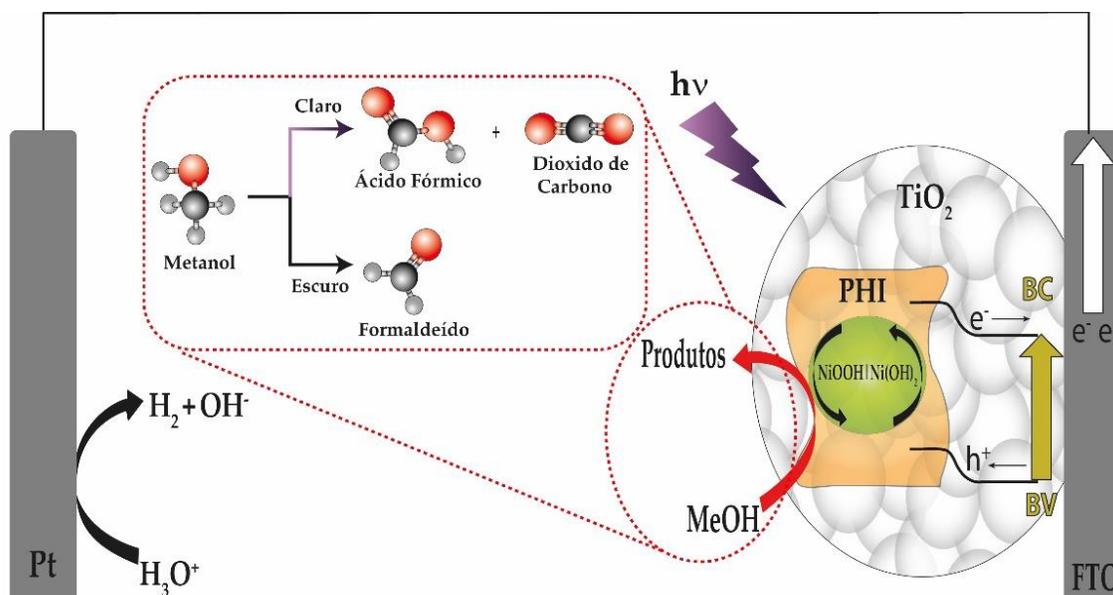


Figura 4.20 - Ilustração esquemática do MOR fotoeletroquímico usando o catalisador TiO₂-Ni-PHI e as rotas reacionais propostas por análises FTIR *in situ*.

A amostra de TiO₂-Ni-PHI apresentou a melhor densidade de fotocorrente entre os materiais estudados, aliados à um baixo sobrepotencial (0,2 V vs RHE), o que é um fato muito importante quando se pensa na aplicação prática do fotoanodo, pois em suma, sobrepotenciais baixos significam menores custos para a construção de dispositivos eficientes. Observado entre os produtos formados, o ácido fórmico tem alto valor agregado para a indústria,¹⁸⁴ nesse sentido, o fotoanodo obtido possui um enorme potencial para aplicação em um fotoeletrolisador. Isto é apontado, pois visando produzir concomitantemente duas matérias primas de valor agregado, como hidrogênio de alta pureza e ácido fórmico, pode compensar o custo financeiro da inserção de metanol no sistema.

Vários efeitos podem explicar os resultados dessa etapa do trabalho:

i) Efeitos estruturais de o PHI gerar porções amorfas no TiO_2 que atuam como armadilhas; ii) o TiO_2 atuando como um absorvedor de luz, com os buracos fotogerados migrando continuamente na estrutura de PHI, oxidando Ni(OH)_2 à NiOOH . Como o NiOOH é uma espécie instável, ele oxida facilmente o metanol e, posteriormente, os intermediários da reação, regenerando o Ni(OH)_2 .^{185, 186} Nesse contexto, a alta atividade do TiO_2 -Ni-PHI, comparada aos filmes TiO_2 -Na-PHI e TiO_2 não modificado, foi causada por uma combinação de efeitos estruturais, uma heterojunção tipo II (TiO_2 /PHI), e a cocatálise do MOR pela espécie NiOOH , o que facilita a transferência de carga.

4.1.3. Avaliação fotoeletroquímica de Ni-PHI revestido por PIM-1 para oxidação de álcoois e fotocélulas à combustível

Durante o período de estágio sanduíche, na universidade de Bath – UK, foi avaliado o efeito de recobrimento do Ni-PHI com o polímero de microporosidade intrínseca PIM-1. Conforme descrito na metodologia, 10 μg de Ni-PHI foram depositados sobre um eletrodo de Pt e recobertos com 10 μg de PIM-1, e avaliados para oxidação de metanol e de etanol, bem como no intuito de visualizar o efeito do SAC de níquel, foi avaliada também a amostra Na-PHI. A Figura 4.21 apresenta os resultados de MOR, em que a linha preta é referente aos materiais sem recobrimento.

É possível observar um aumento da corrente em ambas as amostras após o recobrimento com PIM-1 (linhas azuis), devido também à uma estabilização mecânica do filme, uma vez que era observada lixiviação severa do depósito de

nitreto ao entrar em contato com a solução. Ainda, como observado na sessão anterior, a presença de sítios isolados de Ni^{2+} favoreceu os processos de transferência de carga na oxidação do metanol, permitindo observar um significativo aumento na fotocorrente, tanto para 10 quanto para 50 mmol L^{-1} de metanol. Além da estabilidade mecânica, a principal hipótese para o aumento da resposta em fotocorrente é a do filme de PIM-1 mitigar a nucleação de bolhas nos sítios ativos, fazendo com que o hidrogênio fotogerado fosse oxidado no suporte de Pt, o qual é um excelente catalisador para tanto.⁵³

Essa hipótese é suportada, ao investigar o sistema PIM-1/Ni-PHI depositado sobre carbono vítreo (GC) (Figura 4.21 C), em que foi verificada uma redução drástica da fotocorrente ao mudar o substrato de Pt para GC. Para uma concentração de 50 mmol L^{-1} de metanol a fotocorrente medida sobre GC foi de $\sim 2 \mu\text{A}$ em 0 V vs SCE, enquanto no mesmo potencial, sobre Pt, esse valor foi de $\sim 30 \mu\text{A}$.

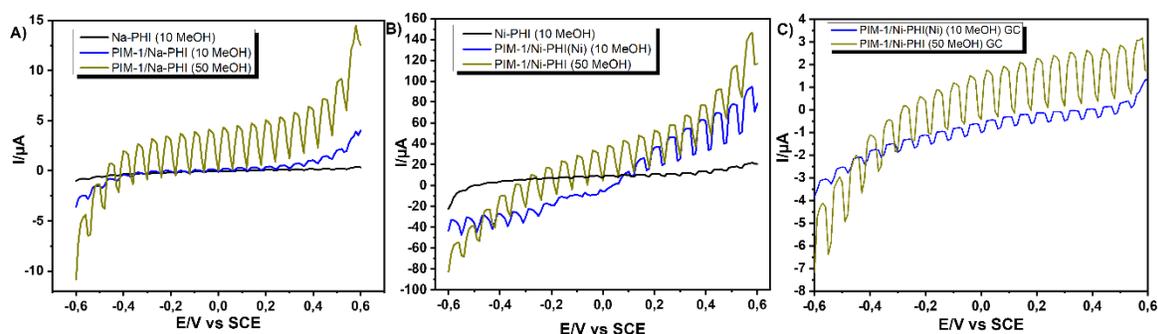


Figura 4.21 - LSV sob iluminação pulsada usando um LED de 385 nm, com 10 (linhas pretas e azuis) e 50 (linhas douradas) mmol L^{-1} de metanol em KCl, 0,1 mol L^{-1} , pH 7, com e sem 10 μg de PIM-1 sobre **A)** 10 μg de Na-PHI, **B)** 10 μg de Ni-PHI e **C)** 10 μg de Ni-PHI sobre eletrodo de carbono vítreo.

Para a oxidação de etanol (Figura 4.22), foi observado o mesmo comportamento, com a amostra contendo níquel apresentando um desempenho

melhor do que o de Na-PHI. Entretanto, os valores obtidos em EOR foram inferiores que em MOR, que se deve à cadeia carbônica maior do etanol fazer desse composto um sequestrante de carga menos efetivo que o metanol. O aumento da fotocorrente em ambas as amostras após o recobrimento com PIM-1 (linhas azuis nos gráficos) sugere que além da estabilização mecânica do filme de nitreto, o consumo do etanol é seguido da geração de hidrogênio e posterior re-oxidação deste no eletrodo de trabalho como observado para metanol e outros trabalhos contendo PIM-1.^{53, 54}

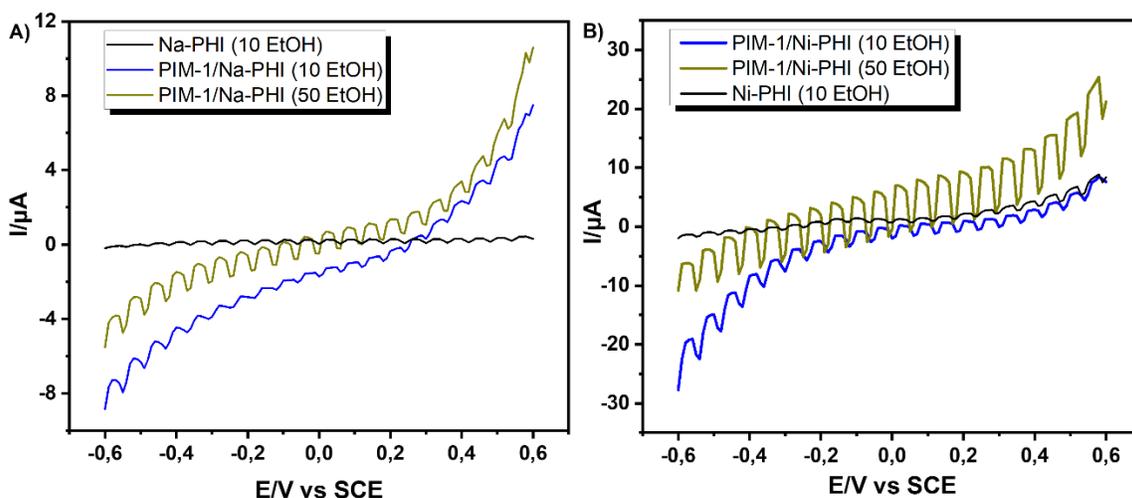


Figura 4.22 - LSV sob iluminação pulsada usando um LED de 385 nm, com 10 (linhas pretas e azuis) e 50 (linhas douradas) mmol L⁻¹ de metanol em KCl, 0,1 mol L⁻¹, pH 7, sem e com μg de PIM-1 sobre **A)** 10 μg de Na-PHI e **B)** 10 μg de Ni-PHI.

Com base nos resultados obtidos, a rota proposta para a oxidação de álcoois (ROH) no sistema Pt|Ni-PHI|PIM-1 está apresentado na sequência de etapas a seguir:



A rota pode ser expressa como uma sequência de excitação da estrutura do PHI (1), separação de carga reduzindo o estado de oxidação dos íons níquel (2), extinção de buracos com a oxidação do ROH (3), evolução (4) e consumo (5) de hidrogênio no eletrodo de platina. O mecanismo proposto para MOR e EOR, bem como a arquitetura do eletrodo de trabalho Pt|Ni-PHI|PIM-1 estão ilustrados na Figura 4.23.

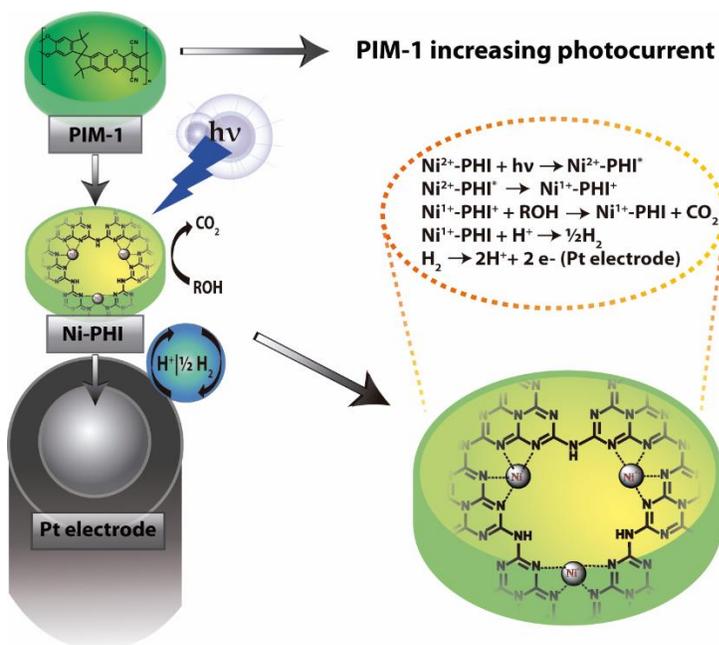


Figura 4.23 - Representação esquemática da fotoeletrooxidação de álcoois por Ni-PHI recoberto por PIM-1.

Notando um grande potencial fotoeletrocatalítico para essa arquitetura, optou-se por investigar o seu desempenho como eletrodo de trabalho

em uma fotocélula à combustível, utilizando uma folha de platina como contra eletrodo. A Figura 4.24 traz o potencial de circuito aberto (OCP) do sistema, e para 10 mmol L⁻¹ de metanol (Figura 4.24 A), o valor do OCP medido sob iluminação foi de aproximadamente 0,58 V, chegando à 0,65 V na concentração de 50 mmol L⁻¹. Na presença de etanol (Figura 4.24 B), os valores do OCP foram ligeiramente menores, o que vai de encontro com a menor eficiência dessa molécula como sequestrante de cargas em comparação ao metanol.

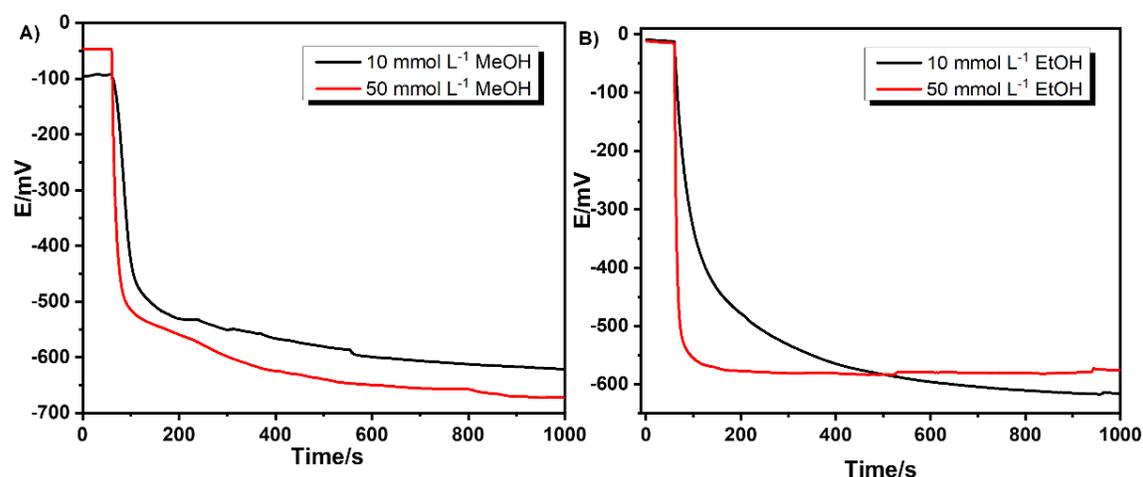


Figura 4.24 - Cronopotenciometria em OCP para uma fotocélula de dois eletrodos com **A)** Metanol, **B)** Etanol.

A partir da varredura no potencial, foi possível a construção do gráfico de potência da célula ($P=E \times i$). Nas medidas com metanol (Figura 4.25 A), foram observadas potências máximas de 1,3 e 2,1 μW em -0,4 V para 10 e 50 mmol L⁻¹ respectivamente, essa potência é comparável à outras células sem membrana encontradas na literatura.¹⁸⁷ A região do gráfico onde a potência é positiva indica geração de energia, que para o metanol, foi de -0,5 até aproximadamente 0 V, uma faixa bastante ampla.

Para etanol (Figura 4.25 B), as potências foram menores: 0,4 e 0,9 μW em -0,3 V para 10 e 50 mmol L⁻¹ respectivamente, similares à resultados de uma

fotocélula de PIM/Pd que utilizou ácido fórmico como combustível.¹⁸⁸ Ainda, no ciclo reverso da varredura, foram atingidos valores significativamente menores de potência, tanto para metanol quanto para etanol, o que indicou uma diminuição da eficiência catalítica.

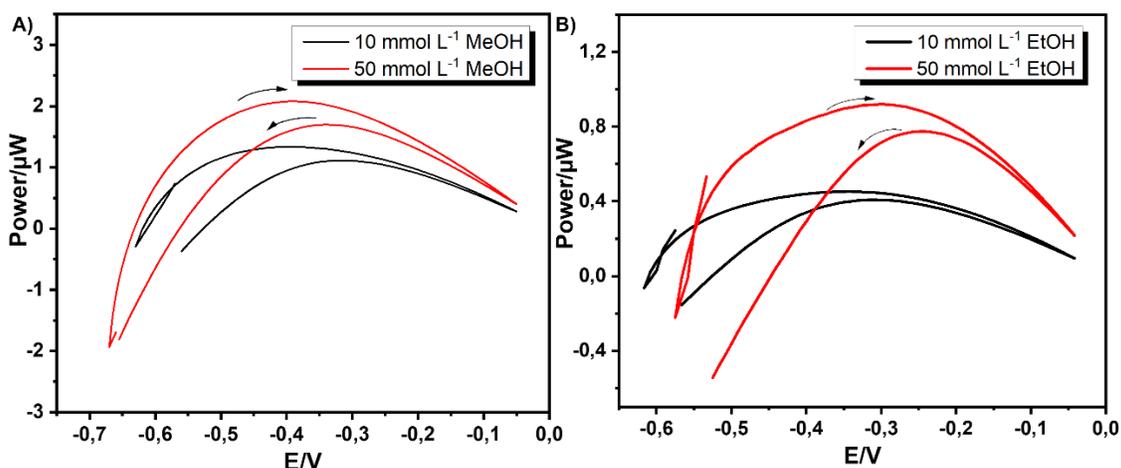


Figura 4.25 - Potência (corrente x voltagem) em função da voltagem da fotocélula à combustível do sistema PIM-1/Ni-PHI obtida para **A)** Metanol e **B)** Etanol.

Essa etapa do presente estudo mostrou que o uso de filmes fotocatalisadores em PIMs podem ampliar o leque de aplicações destes materiais em fotoeletroanálise e em fotocatalise. Os PIMs fornecem um ambiente microporoso único para que os fotocatalisadores sejam imobilizados e cercados pela fase aquosa do eletrólito nos microporos, permitindo controlar a difusão de reagentes, melhorando a estabilidade mecânica dos catalisadores e até mesmo potencializando os processos investigados.

4.2. TRIAGEM FOTOELETROQUÍMICA DE PHI CONTENDO DIFERENTES *SINGLE ATOMS*

Após obter um bom desempenho de PHI contendo SAC de níquel, decidiu-se por avaliar outros metais, sendo eles potássio (K-PHI), cobalto (Co-PHI)

e mistura de cobalto e níquel (Co-Ni-PHI). A Figura 4.26 apresenta algumas caracterizações feitas, onde no UV-Vis (Figura 4.26 A), todas as amostras apresentaram absorção a partir de 430 nm referente à transição $n-\pi^*$ dos pares de elétrons isolados nos átomos de N da borda dos anéis de heptazina como observado para Na-PHI e Ni-PHI (Figura 4.5). Ainda, nas amostras contendo cobalto, foi possível observar uma absorção em aproximadamente 610 nm, referente à transições d-d também observadas em complexos de cobalto na literatura.¹⁸⁹ Fazendo a extrapolação linear das curvas do plot de Tauc (Figura 4.26 B), os valores encontrados para E_g foram 2,73, 2,81 e 2,83 eV para K-PHI, Co-PHI e Co-Ni-PHI respectivamente. Foi observado que as amostras contendo metais de transição apresentam um maior descolamento em relação ao Na-PHI (2,75).

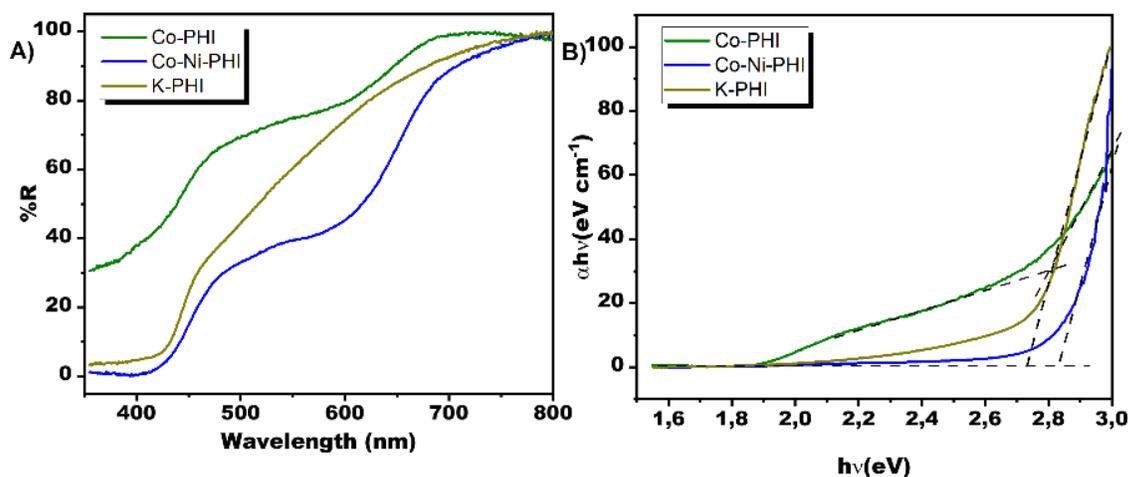


Figura 4.26 - A) Espectro de UV-Vis e **B)** Plot de Tauc das amostras Co-PHI, Co-Ni-PHI e K-PHI.

Da mesma maneira que observado na Figura 4.2, os espectros de FTIR para as amostras avaliadas nesta sessão (Figura 4.27) exibem bandas que são “impressões digitais” da estrutura PHI,^{78, 81, 143} com modos vibracionais referentes aos anéis de heptazina em 800 cm⁻¹ e 1100-1500 cm⁻¹, bandas pouco

intensas referentes à flexão de grupos NH,^{81, 144} e *blueshift* nas bandas referentes à CN em relação ao sinal observado para Na-PHI devido à troca do metal coordenado nestes grupos e do balanço de carga do nitreto.⁸⁹

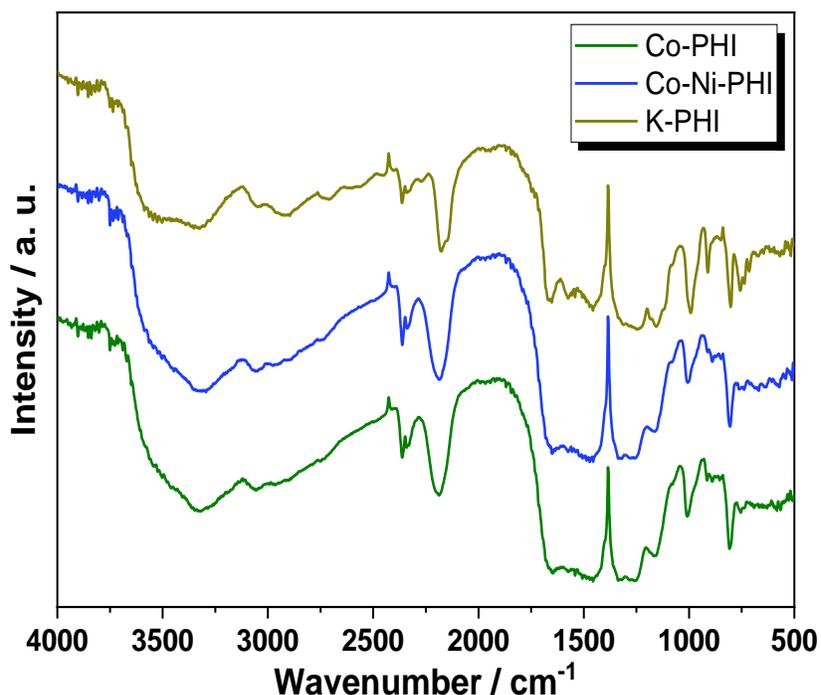


Figura 4.27 - Espectro de FTIR das amostras Co-PHI, Co-Ni-PHI e K-PHI.

As amostras foram então avaliadas para MOR em diferentes valores de pH, e as LSV estão apresentados na Figura 4.28. Em pH 1,0 (Figura 4.28 A), a melhor resposta de fotocorrente foi do K-PHI ($89,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,2 V vs RHE), seguido de Co-Ni-PHI ($69,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,2 V vs RHE), e Co-PHI ($17,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,2 V vs RHE). O desempenho superior de K-PHI pode ser explicado por um melhor aproveitamento da radiação visível devido à um E_g menor que das demais amostras.

Apesar de apresentarem uma fotorresposta inferior ao K-PHI em sobrepotenciais elevados, ambas as amostras Co-PHI e Co-Ni-PHI apresentaram tanto fotocorrentes catódica e anódica, com uma inversão da fotocorrente sendo

observada em aproximadamente 0,6 V vs RHE. Este fato se deve provavelmente à capacidade dos metais empregados poderem adotar facilmente outros estados de oxidação (+1, +2 ou +3). Ainda, a fotocorrente anódica alcançada pela amostra Co-Ni-PHI ($69,8 \mu\text{A cm}^{-2}$) foi maior do que as amostras contendo somente níquel ($40,5 \mu\text{A cm}^{-2}$) ou cobalto ($17,2 \mu\text{A cm}^{-2}$) somadas, o que indica um efeito sinérgico da combinação destes metais, algo bastante reportado na literatura,¹⁹⁰⁻¹⁹² indicando que o Co-Ni-PHI possui potencial para ser empregado tanto em processos de redução como de oxidação.

A mesma ordem de desempenho (K-PHI > Co-PHI > Co-Ni-PHI) manteve-se nos pH's 6,5 (Figura 4.28 B), e 13,0 (Figura 4.28 C), bem como a inversão de fotocorrente nas amostras contendo metais de transição. Nas condições mais próximas da neutralidade de pH, as três amostras apresentaram a menor resposta de fotocorrente ($28,5$, $3,5$ e $3,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ para K-PHI, Co-PHI, e Co-Ni-PHI respectivamente), o que indica que o mecanismo de oxidação do metanol sobre os nitretos avaliados deve seguir uma etapa de protonação/desprotonação de intermediários, visto que em pH 13,0 os resultados foram um pouco inferiores ($48,3$, $5,7$ e $38,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ para K-PHI, Co-PHI, e Co-Ni-PHI respectivamente) dos valores observados em pH 1,0.

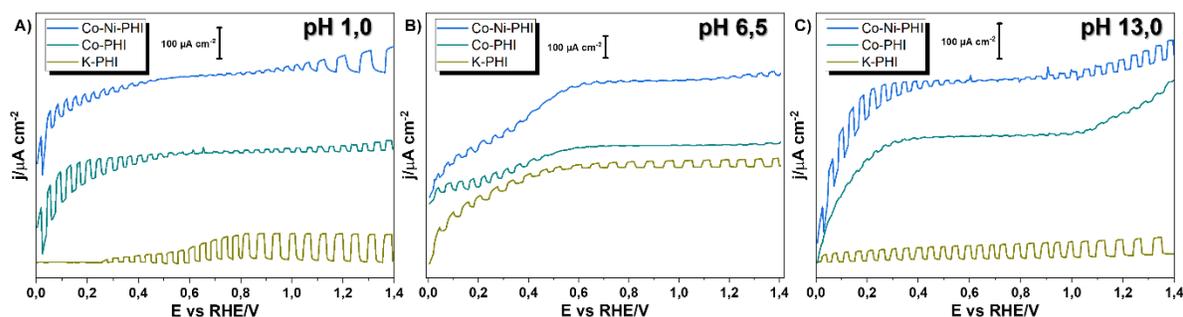


Figura 4.28 - LSV sob iluminação pulsada com simulador solar (100 mW cm^{-2}), em atmosfera de N_2 , das amostras K-PHI, Co-PHI e Co-Ni-PHI para MOR (10% V/V MeOH) em pH **A)** 1,0 (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), **B)** 6,5 (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e **C)** 13,0 (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

4.3. AVALIAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO NITRETO K-PHI e sua combinação com TiO_2

4.3.1. Caracterização das amostras

Após verificar o melhor desempenho fotoeletroquímico da amostra K-PHI, decidiu-se por dar prosseguimento aos estudos envolvendo esta amostra, com caracterizações mais aprofundadas. O XPS de K-PHI apresentado na Figura 4.29, traz informações a respeito do ambiente químico da amostra, como a superfície é bastante hidrofílica, é possível observar o sinal de oxigênio nas amostras. O espectro de alta resolução de C 1s (Figura 4.29 B) exibe picos em 283,4 eV, atribuídos a carbono negativamente carregado na superfície (C^-), em 284,4 eV referentes à carbono superficial, e sinal indicativo de $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ dos anéis heptazínicos apresentando um deslocamento para 287,9 eV.^{145-149, 193, 194} Concomitante ao espectro de C 1s está apresentado a alta resolução de K 2p, onde o pico em 291,9 é referente aos íons K^+ balanceando a carga dos nitrogênios piridínicos dos anéis, além do pico em 294,5 também atribuído à potássio em sua forma iônica, mas balanceando a carga de nitrogênios terminais de grupos ciano.^{193, 195}

Os sinais no espectro de alta resolução de N 1s (Figura 4.29 C) foram deconvoluídos em quatro picos distintos: i) nitrogênio terciário (N-C₃) em 399,8 eV; ii) nitrogênio hibridizado sp² (C-N=C) em 398,7 eV; e iii) 397,5 e 396,9 eV referentes aos nitrogênios negativamente carregados do anel e das terminações ciano estabilizadas pelos íons potássio.^{81, 150, 151}

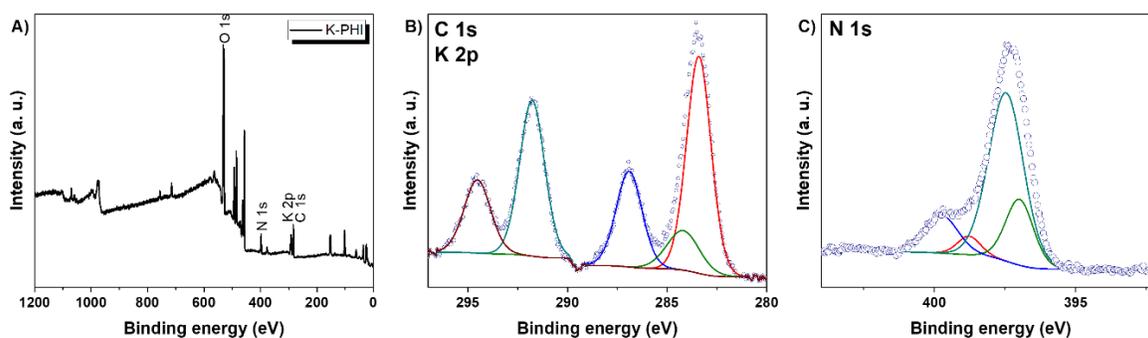


Figura 4.29 - A) Espectro de XPS completo e alta resolução de **B)** C 1s e K 2p e **C)** N 1s da amostra K-PHI.

A amostra K-PHI posteriormente foi combinada com TiO₂, de maneira análoga ao Ni-PHI, porém com diferentes proporções do nitreto conforme será discutido na sessão 4.4.2. Na Figura 4.30 está o espectro de XPS para uma amostra contendo 5% em massa de K-PHI, em que os picos referentes à titânio e oxigênio no espectro completo (Figura 4.30 A) são significativamente maiores do que os demais elementos, conforme esperado pela maior concentração do TiO₂ em relação ao K-PHI. Da mesma forma que para o K-PHI puro, o espectro de C 1s (Figura 4.30 B) mostrou os mesmos picos referentes à C⁻, carbono superficial e N=C-N, bem como os sinais de K 2p, mantiveram-se em ~291 e 294 eV. No espectro de N 1s (Figura 4.30 C) devido à baixa intensidade dos sinais, não foi possível observar os dois picos referentes ao N negativamente carregado, como na amostra pura, somente um em 397,2 eV, os picos referentes à N-C₃ e C-N=C foram mantidos. O

espectro de Ti 2p de alta resolução (Figura 4.30 D) exibe os picos referentes à $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ e $Ti^{4+} 2p_{1/2}$ em 458,3 e 463,5 eV respectivamente,¹⁵¹ como visto na amostra TiO_2 -Ni-PHI.

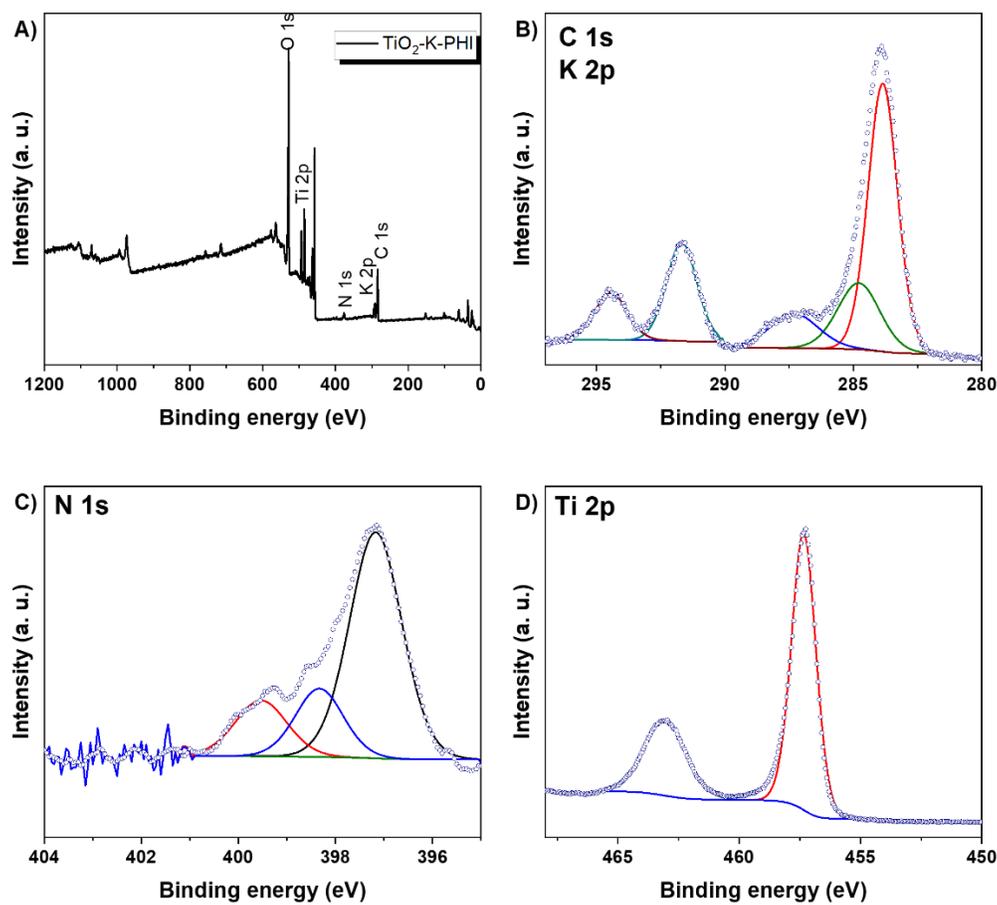


Figura 4.30 - A) Espectro de XPS completo e alta resolução de **B)** C 1s e K 2p, **C)** N 1s e **D)** Ti 2p da amostra TiO_2 -K-PHI 5%.

Os espectros de UV-Vis das amostras K-PHI e TiO_2 foram discutidos nas sessões anteriores (Figura 4.5 e Figura 4.26), e ambas as amostras estão apresentadas na Figura 4.31 para comparação com as diferentes porcentagens de TiO_2 -K-PHI. É possível visualizar transições referentes tanto à estrutura da anatase quanto do nitreto em todas as amostras de TiO_2 -K-PHI em ~ 380 e ~ 430 nm respectivamente (Figura 4.31 A). Entretanto, é impreciso a determinação do E_g

através do Plot de Tauc (Figura 4.31 B) para uma mistura de semicondutores com *Bandgaps* próximos. Pois devido a camada de carga espacial e o arqueamento das bandas dos semicondutores na interface entre estes,¹⁵ a inclinação do Plot de Tauc é muito sutil, dificultando a extrapolação linear.

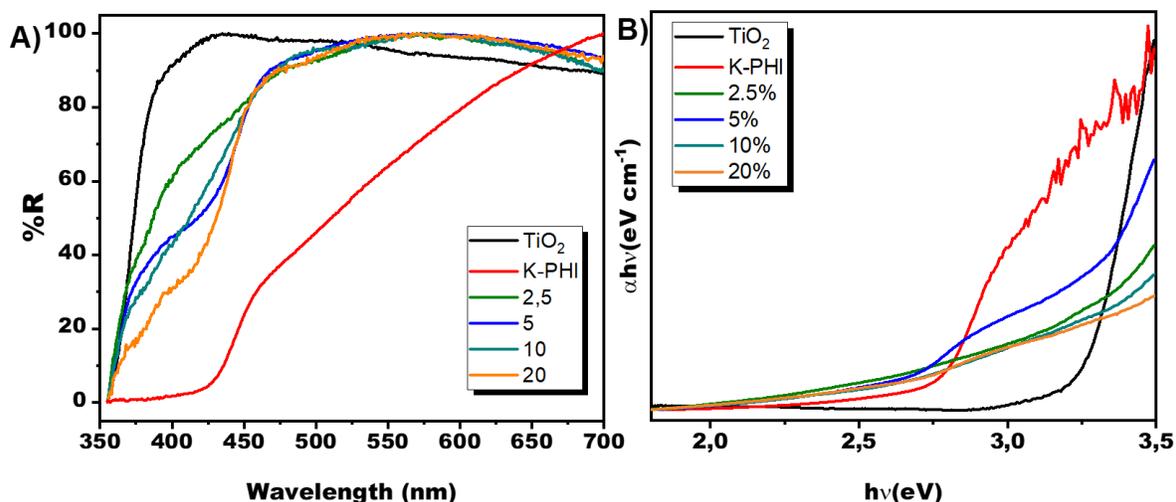


Figura 4.31 - A) Espectro de UV-Vis e **B)** Plot de Tauc das amostras TiO₂, K-PHI, e TiO₂-K-PHI 2,5, 5, 10 e 20%.

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.32) as imagens de A) à D) apresentam em ordem crescente de adição (2,5, 5, 10 e 20%) de K-PHI a superfície dos filmes obtidos, todas com a mesma magnificação. Nestas imagens não é possível observar alteração significativa na morfologia do material, apresentando aspecto de partículas granulares. Esse mesmo tipo de morfologia foi observado por outros autores,¹³³ entretanto, é possível inferir que os filmes se tornam mais compactos com o aumento de K-PHI, indicando uma influência do nitreto na aglomeração das partículas de TiO₂. Na Figura 4.32 E) é apresentada a seção transversal da amostra com 15 camadas depositadas, onde é possível observar uma espessura de 2,95 μm , além do filme não apresentar

descontinuidades (perda de contato entre as camadas) que poderiam influenciar negativamente no transporte de cargas e conseqüentemente nas propriedades fotoeletroquímicas do material.

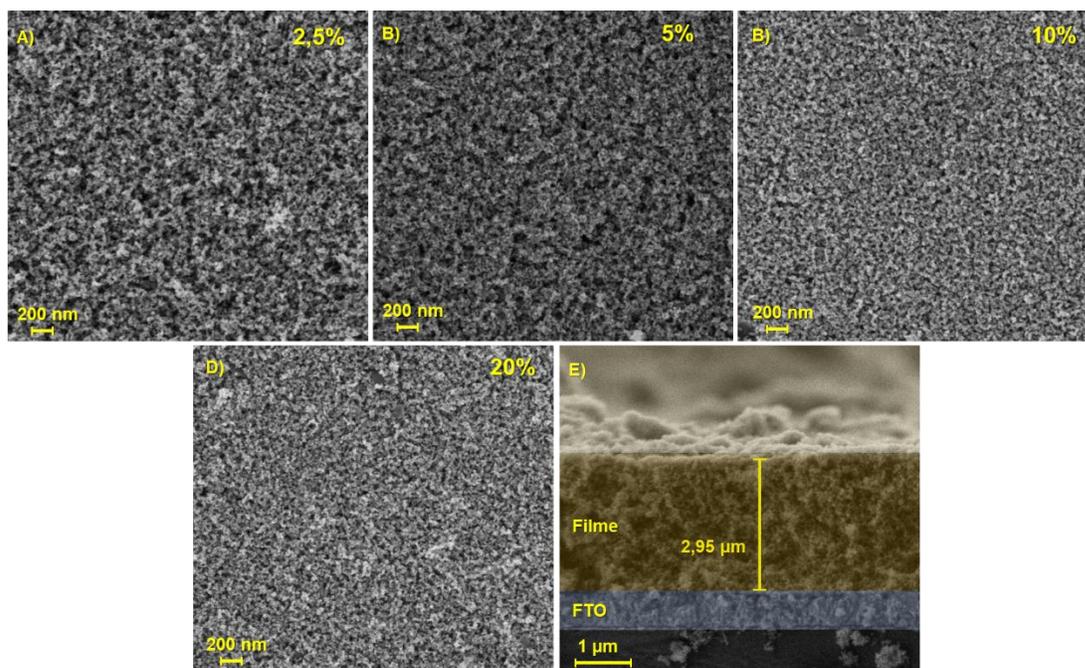


Figura 4.32 - Imagens de MEV de TiO_2 contendo **A)** 2,5 %, **B)** 5%, **C)** 10% e **D)** 20% em massa de K-PHI. **E)** Seção transversal de um filme de 15 camadas de TiO_2 -KPHI 5%, colorida de modo a facilitar a observação das diferentes regiões do eletrodo.

A imagem de TEM de K-PHI puro (Figura 4.33 A) mostra que este é um material bastante organizado, composto por agregados de folhas conforme descrito na literatura.^{81, 89} Para a adição de 5% de K-PHI em TiO_2 (Figura 4.33 B), é possível observar bordas menos organizadas nas partículas de maneira similar ao observado em TiO_2 -Ni-PHI (Figura 4.8), mas com cristalinidade também definida devido à observação dos planos de difração. A partir da seleção de uma região, contornada em amarelo na Figura 4.33 B e apresentada com detalhes na Figura 4.33 C, foi possível calcular o *d spacing* referente ao plano (101) da anatase, que

apresentou um aumento de 0,367 nm em TiO₂ puro para 0,395 nm na amostra TiO₂-K-PHI 5%.

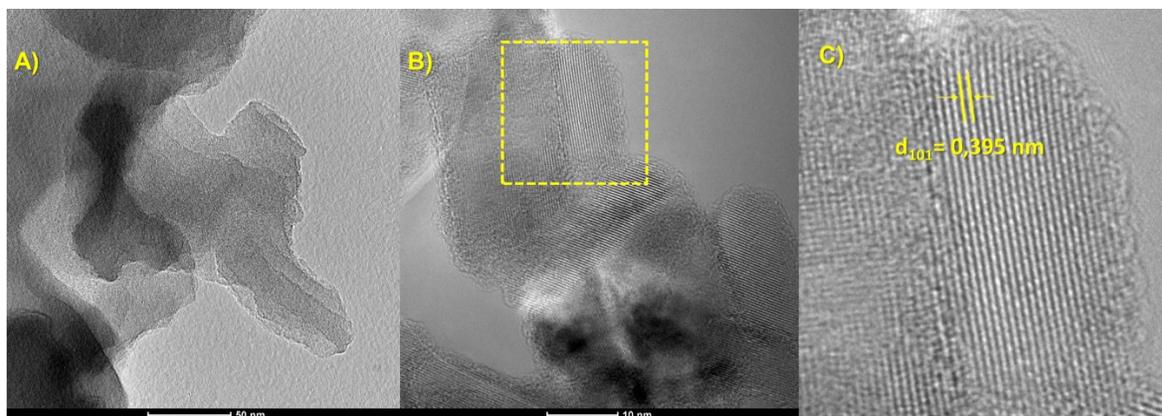


Figura 4.33 - Imagens de TEM das amostras **A)** K-PHI e **B)** TiO₂-K-PHI 5% onde a região tracejada que foi utilizada para a determinação do *d spacing* está apresentada em **C)**.

Os espectros de Raman das amostras (Figura 4.34), apresentaram para a amostra K-PHI, bandas características de estruturas heptazínicas, como bandas referente aos modos vibracionais dos anéis heptazínicos entre 620 e 820 cm⁻¹, e a banda em ~980 cm⁻¹ corrobora com a hipótese de uma estrutura heptazínica, uma vez que essa é atribuída ao estiramento simétrico de nitrogênio presente neste tipo de estrutura.^{196, 197} Ainda, as bandas equivalentes à D e G de materiais de carbono, atribuídas o estiramento de ligações C-N podem ser observadas entre 1100 e 1200 cm⁻¹. Estas mesmas bandas observadas em K-PHI podem também serem observadas quando combinadas à TiO₂, mas em proporções maiores, como no caso da amostra contendo 20% de adição.

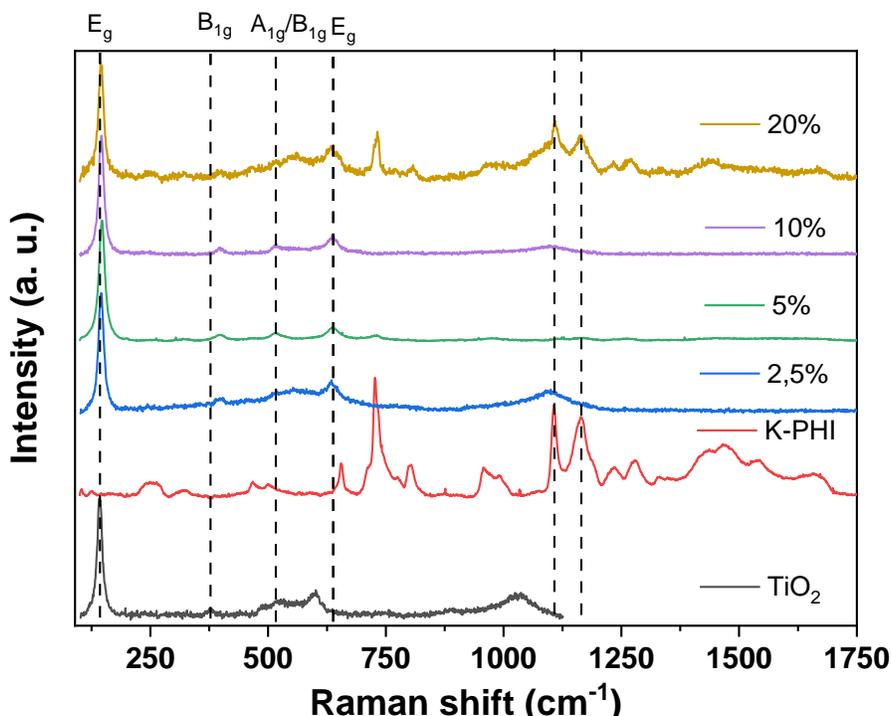


Figura 4.34 - Espectro de Raman das amostras TiO₂, K-PHI, e TiO₂-K-PHI 2,5, 5, 10 e 20%.

Da mesma forma que observado no espectro de Raman da amostra combinada com Ni-PHI, não houve mudança no perfil do espectro do TiO₂ após a combinação com K-PHI, mantendo-se então na fase anatase. Na Figura 4.34 todas as amostras com diferentes porcentagens de K-PHI apresentaram modos vibracionais típicos de TiO₂ anatase, como os modos E_g em ~147 e ~635 cm⁻¹, B_{1g} em ~400 cm⁻¹ e A_{1g}/B_{1g} em ~518 cm⁻¹. De acordo com Hardcastle *et al.*,^{198, 199} os dois modos E_g são referentes à interações entre átomos de titânio no retículo (Ti-Ti) e à interação titânio oxigênio (Ti-O) sendo possível estimar a distância entre estes átomos através da frequência do respectivo modo de vibração de acordo com a equação 5:

$$v = 722e^{-1,54946(R-1,809)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde ν é a frequência observada no Raman e R é a distância entre os átomos envolvidos no modo vibracional.

A Tabela 4.2 apresenta a frequência dos modos E_g das amostras, onde é possível observar um gradativo *redshift* do primeiro modo (em $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$) com o aumento da porcentagem de K-PHI ao mesmo tempo que há um *blueshift* do segundo modo (em $\sim 635 \text{ cm}^{-1}$). O cálculo das distâncias Ti-Ti e Ti-O a partir da equação 5, indicou que houve uma distorção progressiva do retículo cristalino do TiO_2 com a inserção de K-PHI. Essa distorção, especialmente o aumento da distância de ligação Ti-O vai de encontro com o aumento do *d-spacing* observado nas imagens de TEM.

Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos para distância interatômica a partir da espectroscopia Raman para as diferentes porcentagens de K-PHI adicionadas a TiO_2 .

Amostra	$E_g (\text{cm}^{-1})$	Ti-Ti (Å)	$E_g (\text{cm}^{-1})$	Ti-O (Å)
TiO_2	145,14	2,844	637,48	1,8894
2,50%	145,36	2,843	635,88	1,8910
5%	145,51	2,843	632,91	1,8940
10%	145,75	2,842	632,72	1,8942
20%	146,95	2,836	632,68	1,8942

4.3.2. Avaliação fotoeletroquímica de K-PHI e sua combinação com TiO_2

Assim como foi realizado para as amostras isoladas (K-PHI, Co-PHI e Co-Ni-PHI), buscou-se por avaliar também o comportamento do fotoanodo obtido para MOR sob diferentes condições de pH, apresentado na Figura 4.35. Foi avaliada uma adição de 2,5% de K-PHI em massa no TiO_2 , e em meio ácido (Figura 4.35 A). Nesta figura foi possível observar um aumento da resposta de fotocorrente

de quase 3 vezes quando comparada ao TiO_2 puro (de 99 para $280 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 1,2 V vs RHE). Em pH 6,5 (Figura 4.35 B). proporcionalmente a corrente aumentou muito mais vezes que em pH 1,0, porém os valores foram menos significativos (6 e $172 \mu\text{A cm}^{-2}$ para TiO_2 puro e TiO_2 -K-PHI 2,5% respectivamente). Por fim, em pH 13,0 (Figura 4.35 C) foram observados menores sobrepotenciais para a obtenção de fotocorrente em comparação ao pH 1,0, porém, esses valores não mudaram significativamente com o aumento da polarização aplicada, pois tanto a amostra pura quanto modificada com K-PHI mostraram valores de fotocorrente inferiores aos apresentados em meio ácido (51 e $228 \mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente) em 1,2 V vs RHE. Observou-se então a mesma tendência que na triagem dos nitretos, uma menor resposta em meio próximo da neutralidade e uma melhora em meio alcalino, porém com o pH 1,0 sendo a melhor condição encontrada.

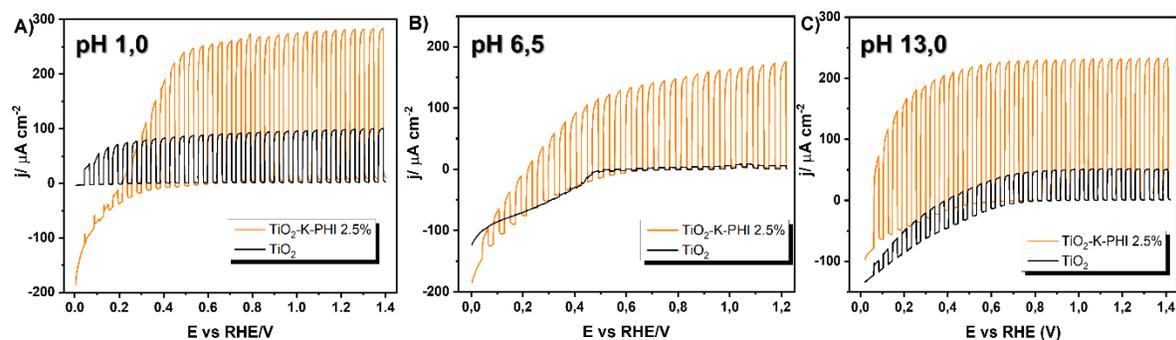


Figura 4.35 - LSV sob iluminação pulsada com simulador solar (100 mW cm^{-2}), em atmosfera de N_2 , das amostras TiO_2 e TiO_2 -K-PHI 2,5% para MOR (10% V/V MeOH) em meio **A)** 1 (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), **B)** 6,5 (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e **C)** 13,0 (KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

A melhora significativa na resposta com a adição de K-PHI instigou a avaliação de diferentes porcentagens desse material, para tanto, optou-se por adicionar à pasta comercial de TiO_2 as quantidades de 2,5, 5, 10 e 20% em massa do nitreto. Os materiais obtidos foram avaliados para MOR em meio ácido (Figura 4.36), e a resposta de fotocorrente serviu como parâmetro para uma avaliação inicial

do desempenho dos fotoanodos. Foi possível então, observar um aumento na fotocorrente para as amostras de TiO₂-K-PHI, quando comparados ao TiO₂ puro na seguinte ordem: TiO₂ < 20% < 2,5% < 10% < 5%. O maior valor de fotocorrente observado (500 μA cm⁻² em 0,6 V vs RHE), da amostra TiO₂-K-PHI 5% foi aproximadamente 5 vezes o da amostra não modificada. Além da heterojunção TiO₂/PHI ter melhorado a separação de cargas fotogeradas do material, fatores estruturais podem explicar a diferença na resposta de fotocorrente com a mudança de porcentagem de K-PHI.

Em células solares de CIGS (Cu(In,Ga)Se₂), a inserção de pequenas porcentagens de metais alcalinos como potássio, mesmo em síntese com temperaturas abaixo de 500 °C, é capaz gerar defeitos profundos no material, que por sua vez podem atuar como armadilhas para h⁺.²⁰⁰ Ainda, há a possibilidade da migração de íons potássio do PHI para o TiO₂, gerando uma dopagem no material, além de maior número de vacâncias de oxigênio, de maneira similar ao que já foi reportado para ZnO por Lu *et al.*²⁰¹ Entretanto essa é uma hipótese pouco provável, uma vez que nesse trabalho os autores empregaram maior tempo de tratamento térmico e pressão elevada, mas observaram uma variação significativa no ambiente químico do potássio, devido à mudanças no espectro de XPS de K 2p, o que não ocorreu nesta amostra. Assim, a inserção de defeitos profundos na estrutura do TiO₂ com o aumento de K-PHI pode ser benéfica ao desempenho fotoeletrocatalítico até certo ponto, mas acima de uma certa proporção, esses defeitos podem ser sítios de recombinação para os portadores de carga fotogerados, justificando a diminuição de desempenho com 10 e 20% de adição.

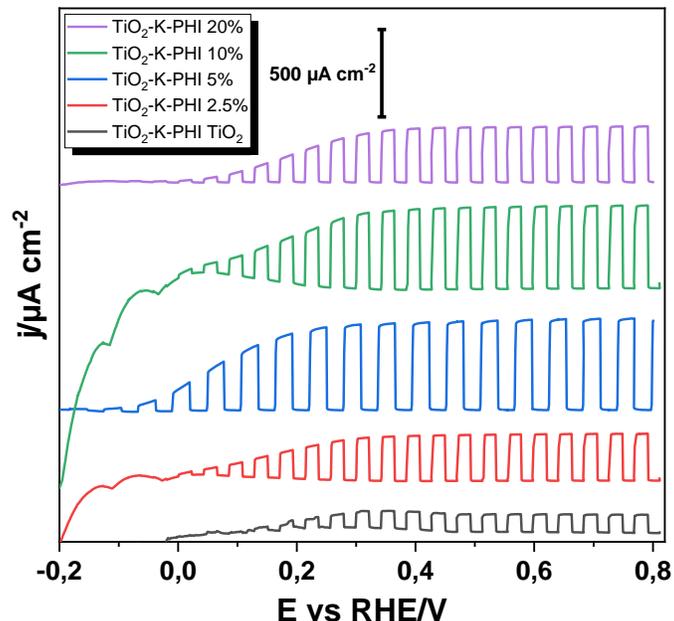


Figura 4.36 - LSV sob iluminação pulsada com simulador solar (100 mW cm^{-2}), em atmosfera de N_2 , H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 10% V/V MeOH, das diferentes porcentagens de K-PHI adicionadas a TiO_2 .

Visando obter maiores informações a respeito dos processos de transferência de carga dos materiais, foi realizada espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), apresentada na Figura 4.37. Foi escolhido o potencial de $0,6 \text{ V}$ vs RHE para a polarização dos materiais, pois a partir desse potencial era observada uma saturação da fotocorrente. Circuitos elétricos equivalentes são empregados em sistemas fotoeletroquímicos para melhor compreensão dos fenômenos de transporte e transferência de carga que ocorrem, a partir de termos de resistência e capacitância.²⁰² Em sistemas baseados em TiO_2 , o modelo de circuito equivalente de Randles (ilustrado na Figura 4.37 A), é um dos mais empregados nos ajustes, e é um circuito que consiste em uma resistência em série com outra resistência em paralelo com um capacitor. A primeira resistência (R_s), é um somatório da resistência do substrato empregado, das conexões do sistema e da resistência do eletrólito. As outras contribuições do circuito, como a segunda

resistência (R_{ct}) e o capacitor são relacionados respectivamente à resistência de transferência de carga e a capacitância da camada de carga espacial do material, porém, como a camada de carga espacial não se comporta como um capacitor de placas paralelas, um artifício empregado para melhorar os ajustes é a substituição desse termo por um elemento de fase constante (CPE). Ainda, dependendo das condições do sistema, pode ser inserida uma impedância de Warburg relacionada a processos de transferência de massa (difusão).

Todas as amostras foram ajustadas seguindo um circuito equivalente de Randles sem impedância de Warburg, e, em todas as amostras contendo TiO_2 foi observada uma diminuição significativa da R_{ct} após a iluminação. Isso é devido a fotogeração de portadores de carga,^{203, 204} a exceção foi o K-PHI que se mostrou um material bastante condutor mesmo na medida realizada no escuro. A Tabela 4.3 apresenta os valores de R_{ct} , onde é possível observar uma progressiva diminuição deste valor, com o aumento de porcentagem de K-PHI, incluindo as medidas sem iluminação. Isto é um indicativo da inserção de um material mais condutor no meio, mas também da formação de uma heterojunção efetiva na separação de cargas do material.²⁰⁴ Porém, é necessário pontuar que a diminuição de R_{ct} no escuro atinge um patamar mínimo a partir de 10 % de adição, bem como nas medidas sob iluminação o valor de R_{ct} diminui proporcionalmente menos para as amostras contendo 10 e 20% de K-PHI do que para a amostra contendo 5%. Este fato está condizente com o desempenho fotoeletroquímico apresentado por estas amostras.

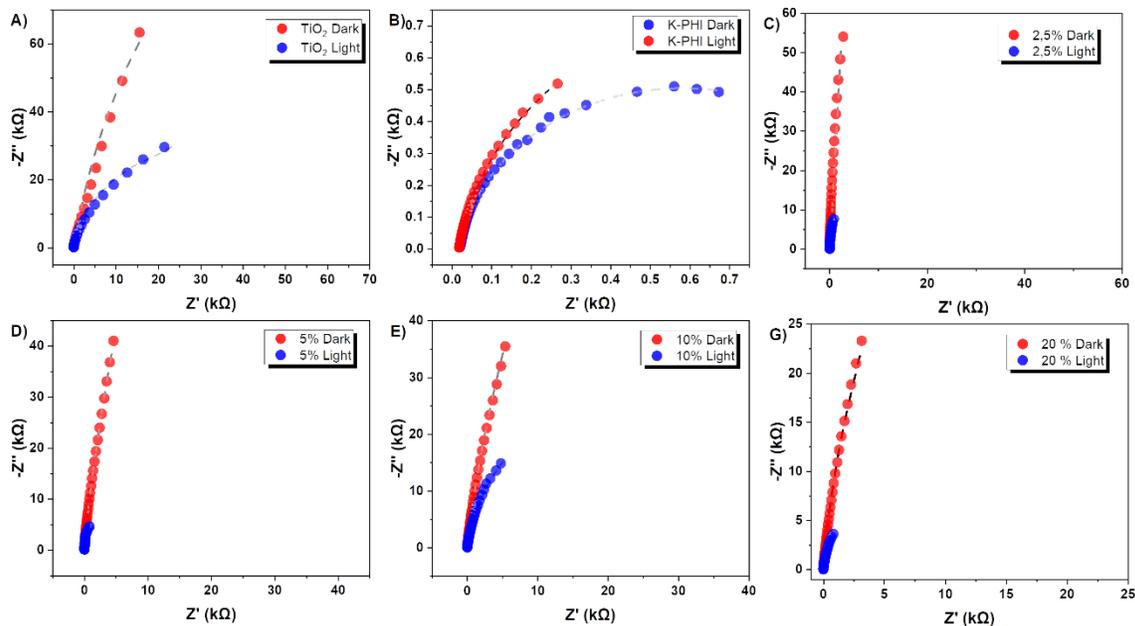


Figura 4.37 - Espectros de EIS das amostras: **A)** TiO_2 contendo ilustração do circuito de Randles, **B)** K-PHI; e das adições de K-PHI em TiO_2 : **C)** 2,5 %, **D)** 5%, **E)** 10 % e **F)** 20 %. Todas as medidas foram realizadas em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , 10 % (V/V) MeOH, polarizando à 0,6V vs RHE. As linhas tracejadas correspondem ao ajuste enquanto os círculos vermelhos às medidas no escuro e os azuis sob iluminação.

Tabela 4.3 - Resistência de transferência de carga obtidas para as amostras a partir de medidas de EIS no escuro e sob iluminação.

Amostra	R_{ct} Escuro (kΩ)	R_{ct} Iluminação (kΩ)
TiO_2	89,4	34,4
K-PHI	1,5	1,1
TiO_2 -K-PHI 2.5%	72,2	22,7
TiO_2 -K-PHI 5%	43,3	14,3
TiO_2 -K-PHI 10%	21,2	14,8
TiO_2 -K-PHI 20%	21,5	14,9

Buscando otimizar a espessura do filme utilizado, decidiu-se por avaliar diferentes números de camadas depositadas de TiO_2 -K-PHI 5% (Figura 4.38 A). De forma similar ao observado em TiO_2 -Ni-PHI, houve um aumento linear na fotocorrente até 15 camadas. O filme de 30 camadas, entretanto, mostrou uma

fotocorrente de 5 mA cm^{-2} em $0,6 \text{ V vs RHE}$, valor que foi de aproximadamente 10 vezes a fotocorrente obtida para um filme de uma camada.

Vale destacar que a fotocorrente obtida na combinação de TiO_2 com K-PHI, foi superior do que na combinação com Ni-PHI ($3,16 \text{ mA cm}^{-2}$) porém em maiores sobrepotenciais ($0,2$ e $0,6 \text{ V vs RHE}$ com Ni-PHI e K-PHI, respectivamente). Isso que indica que o processo de cocatalise sugerido para o níquel favorece menores sobrepotenciais, ou seja, a fotocorrente apresentou valores máximos em potencial de $0,2 \text{ V vs RHE}$, apesar de defeitos profundos na amostra com adição de K-PHI permitirem maiores fotocorrentes. Ainda, o pico anódico observado em $\sim -0,1 \text{ V vs RHE}$ com o aumento do número de camadas é um indicativo de afinidade do material para processos de adsorção de hidrogênio.²⁰⁵

Por fim, considerando a linearidade da resposta fotoeletroquímica em função da espessura (Figura 4.38 B), o filme de 15 camadas (que apresentou uma fotocorrente de $2,98 \text{ mA cm}^{-2}$ em $0,6 \text{ V vs RHE}$) foi escolhido como a melhor condição para outros estudos, como será visto no item 4.4.3, além do menor tempo necessário para a preparação do material, quando comparado ao filme de 30 camadas.

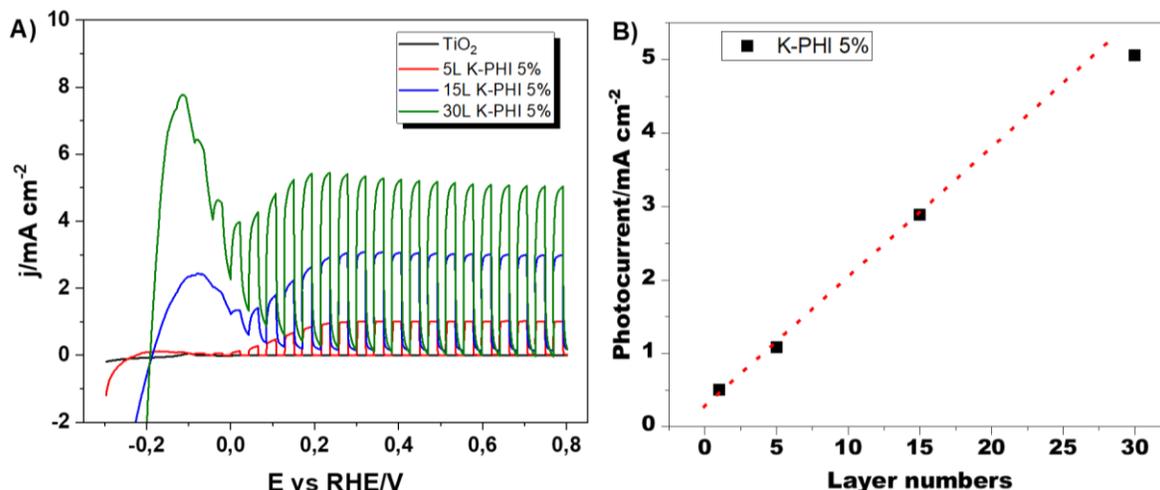


Figura 4.38 – A) LSV sob luz pulsada de filmes de TiO₂-K-PHI 5% (múltiplas camadas) e **B)** Fotocorrente observada em 0,6 V vs RHE em função do número de camadas depositadas. Todas as realizadas em atmosfera de N₂, metanol 10% (V/V) em eletrólito H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm⁻²).

A estabilidade do filme de 30 camadas de TiO₂-K-PHI 5%, foi avaliada pelo transiente de fotocorrente, polarizando o eletrodo em 0,6 V vs RHE. A Figura 4.39 apresenta a medida de estabilidade, na qual a cada 30 minutos a iluminação era desligada por um minuto, onde a corrente caía próximo à zero, e quando o sistema era iluminado novamente, a corrente retornava a valores próximos de antes da iluminação ser interrompida, e sem apresentar *spikes* de corrente, o que indica rápida transferência das cargas fotogeradas, além de boa estabilidade, resultado que é reforçado pelo fato de após duas horas de medida, a fotocorrente observada decaiu menos de 5% em relação à medida inicial.

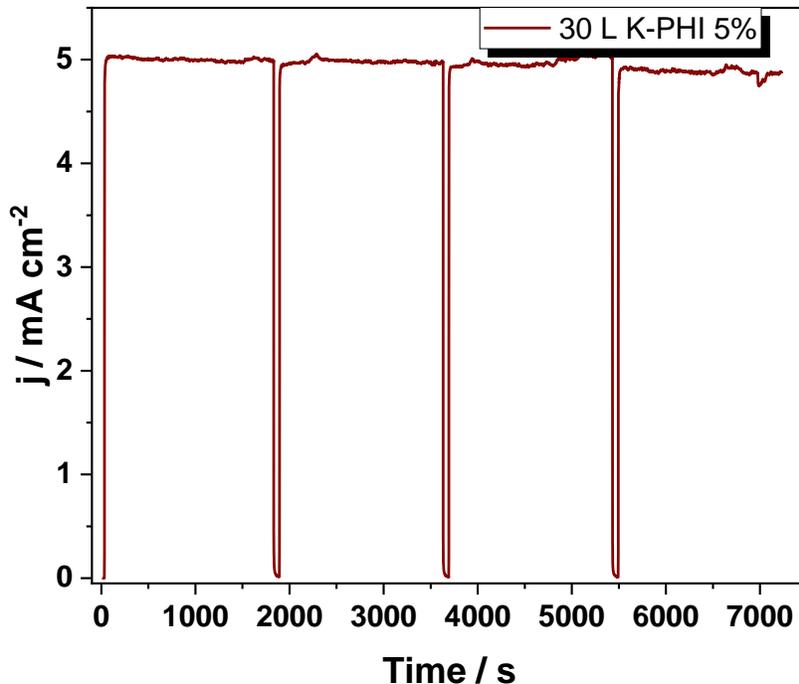


Figura 4.39 – Transiente de fotocorrente para um filme de 30 camadas de TiO_2 -K-PHI 5%, em atmosfera de N_2 , metanol 10% (V/V) em eletrólito H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob simulador solar (irradiância de 100 mW cm^{-2}).

Nesta etapa do trabalho, foi possível verificar que a inserção de K-PHI é benéfica em termos de desempenho fotoeletrocatalítico somente até certo ponto. Pois mesmo com a junção PHI/ TiO_2 favorecendo processos de separação de carga, os íons potássio atuam como defeitos profundos na estrutura, e acima de 10% em massa de adição do nitreto, estes defeitos atuam como sítios de recombinação de carga. O K-PHI é um material bastante condutor mesmo sem iluminação, o que pôde ser verificado pela EIS do material, e diminui a R_{ct} do TiO_2 até atingir um patamar que coincide com os resultados fotoeletroquímicos, onde a diminuição de R_{ct} não avança devido a maior recombinação dos portadores de carga do material. Ainda, é possível observar que filmes muito espessos (acima de 15 camadas) são bastante estáveis, mantendo em torno de 95% da fotocorrente após duas horas, mas apresentam uma queda na linearidade da atividade (fotocorrente). Por fim, em

comparação à amostra contendo níquel (TiO₂-Ni-PHI), a amostra TiO₂-K-PHI apresentou maiores valores de fotocorrente, mas em potenciais mais altos, enquanto em potenciais mais baixos a TiO₂-Ni-PHI mostrou melhor atividade.

4.3.3. Degradação fotoeletroquímica de compostos orgânicos

Tendo observado bom desempenho fotoeletroquímico da amostra TiO₂-K-PHI frente a MOR, decidiu-se por avaliar o material nas condições otimizadas (filme de 15 camadas contendo 5% de K-PHI) para a degradação de duas moléculas consideradas passivos ambientais: 4-nitrofenol (p-NP) e metil paraoxon (POX). Estas duas moléculas além de configurarem potenciais danos ambientais e à saúde humana por si só, estão intrinsecamente conectadas conforme descrito no item 1.1.

Para a degradação do p-NP, inicialmente foi realizada voltametria cíclica na presença e na ausência desta molécula, bem como sob iluminação e no escuro, de modo a escolher o melhor potencial para a degradação. Como mostra a Figura 4.40, o maior aumento de fotocorrente observado foi em 0,8 V vs RHE, de 65 para 170 $\mu\text{A cm}^{-2}$ após a adição de p-NP ao meio, o que indicava maior interação desta molécula com o fotoanodo neste potencial. Desta forma, optou-se por polarizar o filme de TiO₂-K-PHI 5% neste potencial para o processo de degradação. Foram avaliadas três condições distintas de pH: 6,5, 8 e 10, devido ao pK_a do p-NP ser de 7,12,²⁰⁶ o fato de esta molécula estar na forma protonada (fenol) ou desprotonada (fenolato) pode interferir em sua interação com o fotoanodo, e, conseqüentemente no processo de degradação.

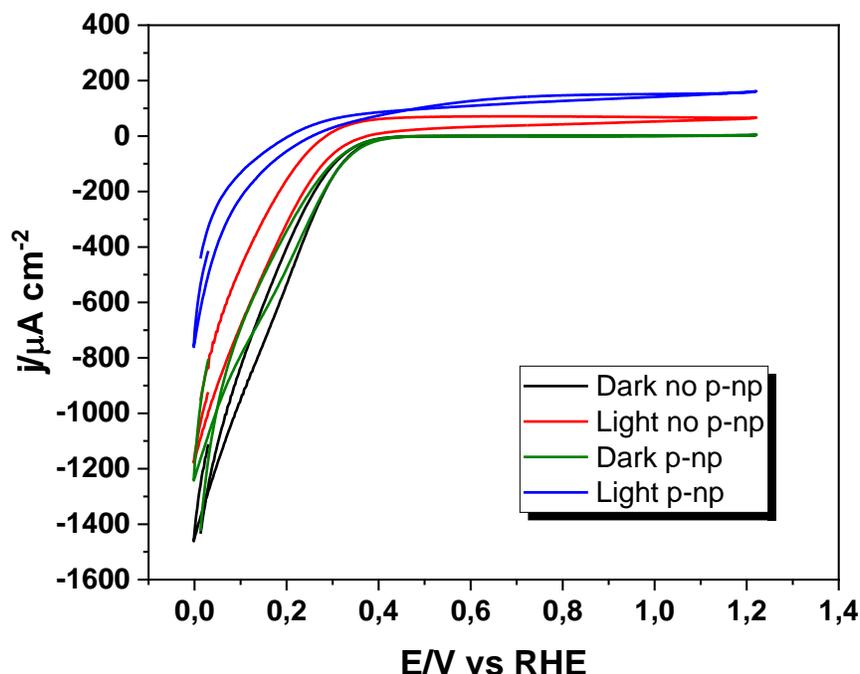


Figura 4.40 - Voltametria cíclica na ausência e presença de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de p-NP sob iluminação solar simulada (100 mW cm^{-2}) e no escuro em pH 8, com Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$;

Na Figura 4.41 A estão apresentados espectros de UV-Vis de alíquotas de p-NP ao longo do estudo de degradação em pH 8, onde é possível observar um decaimento da banda centrada em 400 nm, o que indica uma possível degradação da molécula. As alíquotas eram ajustadas para pH 10, pois as formas fenol e fenolato possuem um máximo de absorção respectivamente em 300 e 400 nm²⁰⁷ e, dessa forma, eliminou-se a possibilidade de observar uma variação dessa banda por uma possível mudança de pH no meio reacional.

Assim, considerando o valor da absorbância em 400 nm como uma expressão da concentração do p-NP, a sua variação em função do tempo seguiu um perfil cinético de pseudo-primeira ordem, que pôde ser descrito pela equação 3. É possível observar que o perfil apresentado na Figura 4.41 B, atinge um patamar não progredindo até o total consumo de p-NP, que indicaria uma porcentagem de

remoção de 100 %, sendo o mesmo fenômeno observado para os outros pH's avaliados, mas com diferentes taxas de remoção (

), e, a constante de velocidade (k_{obs}) obtida a partir do ajuste cinético reflete a taxa da reação até atingir este dado patamar.

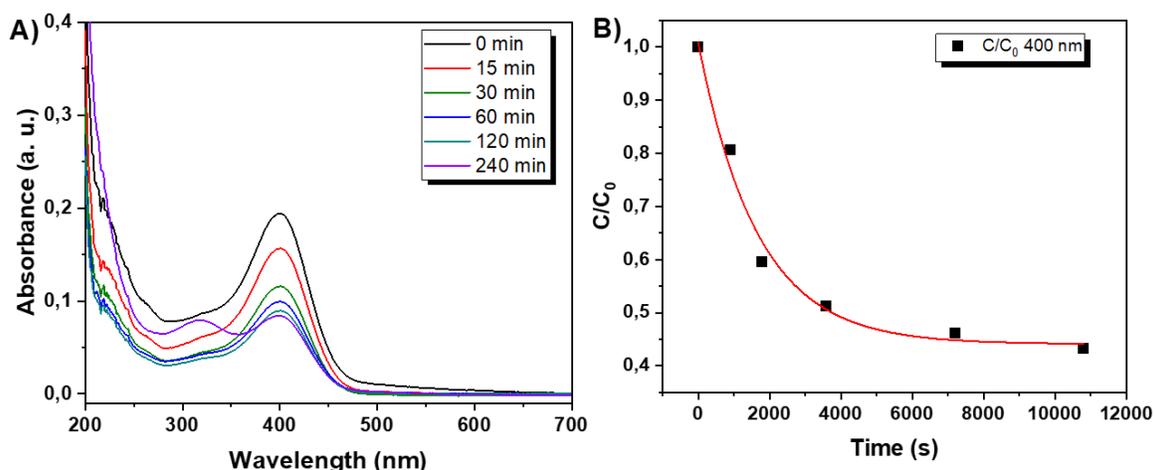


Figura 4.41 - A) Espectros de UV-Vis de alíquotas de p-NP ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8; **B)** Perfil cinético relativo à banda em 400 nm.

Outro parâmetro importante que pode ser obtido a partir do ajuste cinético é o tempo de meia vida da reação ($t_{1/2}$), o qual em reações de primeira ordem depende apenas do valor de k_{obs} , e estes parâmetros são inversamente proporcionais conforme observado na equação 4. Em termos práticos, menores $t_{1/2}$, aliados a elevadas porcentagens de remoção são indicativos de alta eficiência do sistema para a reação de interesse. A partir dos dados apresentados na

, é possível inferir uma maior eficiência do processo fotoeletroquímico em pH 8, a qual se deve a variação de carga superficial das espécies ativas, e consequente mudança na interação entre o fotoanodo e a molécula de p-NP.

Tabela 4.4 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação de p-NP.

pH	k_{obs} (s ⁻¹)	Método*	$t_{1/2}$ (s)	% remoção
6,5	4,36 E-4	PEC	1589,79	26,6
8	6,02 E-4	PEC	1151,41	49,8
10	4,08 E-4	PEC	1698,89	13,7
8	1,25 E-5	PC	55451,77	5,4
8	2,29 E-4	EC	3026,84	19,8
8	4,86 E-6	Fotólise	142622,88	1,4

*PEC= Fotoeletrocatalise; PC= Fotocatalise; EC= Eletrocatalise

Em solução aquosa, a superfície do eletrodo de TiO₂ pode formar espécies como TiOH₂⁺, TiOH e TiO⁻,²⁰⁸ sendo esta última predominante em valores de pH acima de 6,6.²⁰⁹ Ainda, devido ao pK_a de 7,2 do p-NP, em pH 8,0 há uma elevada proporção de moléculas em sua forma protonada, que tem adsorção favorecida nas espécies TiO⁻ por ligação de hidrogênio, consequentemente favorecendo mecanismos de degradação direta. Em pH 6,5 as espécies TiOH e TiOH₂⁺ são dominantes na superfície do fotoanodo, diminuindo a interação com p-NP em relação ao pH 8,0, enquanto em pH 10,0 a forma fenolato de p-NP é predominante, levando à uma repulsão eletrostática com as espécies TiO⁻, favorecendo mecanismos de degradação indireta.

O melhor desempenho do método PEC em relação ao fotocatalítico é devido à polarização do eletrodo favorecendo a separação dos portadores de carga. A oxidação eletroquímica por sua vez, envolve majoritariamente a degradação indireta pela formação de ROS na superfície do eletrodo, a partir de grupamentos

hidroxila adsorvidos. Devido à elevada resistividade do filme na ausência de iluminação, reações como a formação de ROS pelo eletrodo são dificultadas, resultando em perda de eficiência no processo.

Após verificar uma atividade promissora frente à p-NP, decidiu-se por investigar o fotoanodo na degradação de POX. Foi possível visualizar um aumento expressivo de fotocorrente de aproximadamente $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ após a adição de POX (Figura 4.42), com um pico anódico em $0,3 \text{ V}$ vs RHE, indicando ser a condição de potencial mais adequada para a tentativa de degradação potenciométrica.

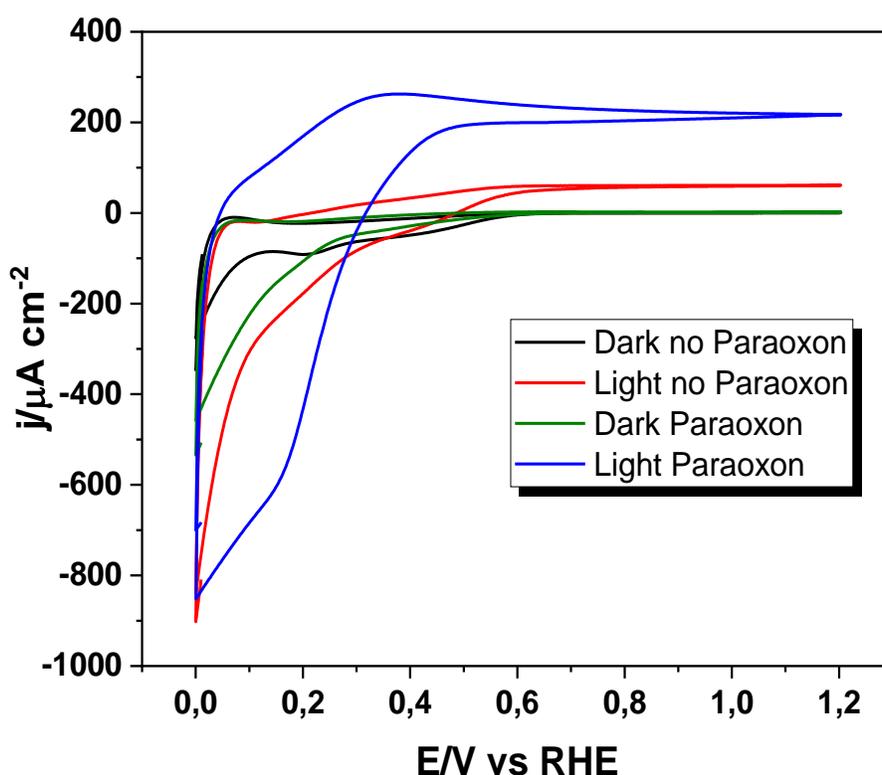


Figura 4.42 - Voltametria cíclica na ausência e presença de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de POX sob iluminação solar simulada (100 mW cm^{-2}) e no escuro em pH 8, com Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 4.43 A estão apresentados os espectros de POX em função do tempo, onde é possível visualizar bandas em 275 e 400 nm, atribuídas ao grupamento éster de fosfato²¹⁰ e p-NP respectivamente, indicando a presença da

molécula de nitro fenol como subproduto no meio. Assim como no estudo de p-NP, a variação das bandas permitiu a construção de um perfil cinético (Figura 4.43 B), do qual se obteve um k_{obs} de $1,51 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. O POX é uma molécula bastante estável, onde o $t_{1/2}$ para sua degradação espontânea via hidrólise é estimado em mais de 20 anos.²¹¹ Fazendo a razão entre a constante de velocidade para a reação catalisada com a reação espontânea (k_{cat}/k_{non}), foi possível obter um incremento catalítico bastante expressivo, de $1,166 \times 10^7$ vezes desta reação na presença da amostra $\text{TiO}_2\text{-K-PHI 5\%}$. Ainda, vale destacar o fato de uma remoção de aproximadamente 25% para POX, juntamente com uma remoção de aproximadamente 20% para o p-NP, o que é bastante desejável do ponto de vista ambiental, uma vez que este é um dos principais produtos de decomposição do POX.

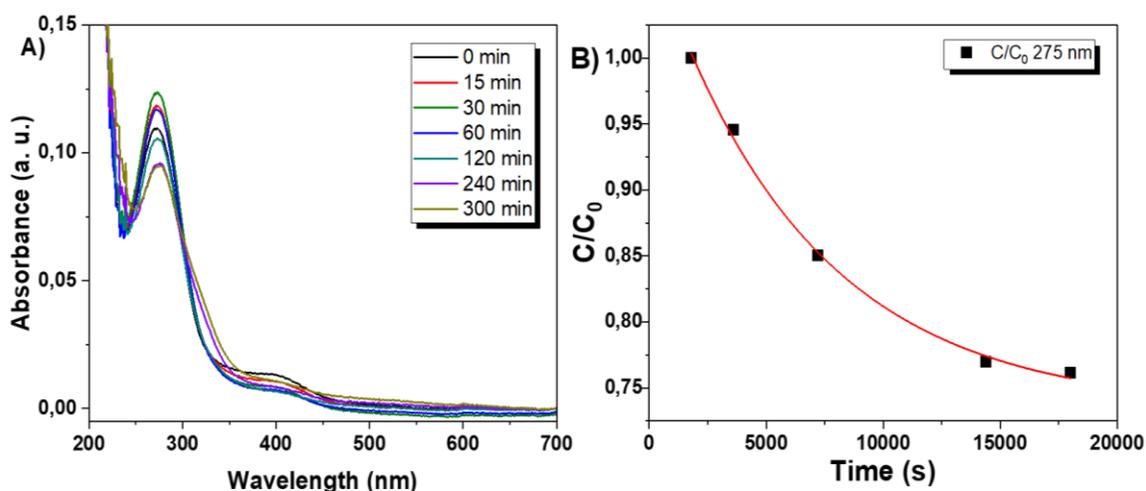


Figura 4.43 - A) Espectros de UV-Vis de alíquotas de POX ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8; **B)** Perfil cinético para o decaimento da banda em 275 nm do POX.

Após avaliação inicial, optou-se pela adição de H_2O_2 no sistema visando otimizar o processo de degradação devido a maior geração de ROS²¹²,

como radical hidroxila na reação anódica e radical superóxido na reação catódica, inclusive esta reação compete com a RDH, diminuindo ainda mais a eficiência de formação deste composto. Entretanto, a formação de ROS como as supracitadas é bastante desejável, pois o seu potencial oxidativo permite a degradação de moléculas altamente estáveis como estruturas fenólicas.²¹³

Como o pH 8,0 foi a condição que apresentou melhor desempenho para remoção de p-NP nos primeiros estudos, avaliou-se este mesmo pH na presença de peróxido. A Figura 4.44 A apresenta o espectro de p-NP ao longo do processo de fotoeletrodegradação em pH 8, onde visivelmente o decaimento da banda em 400 nm foi superior ao observado no processo sem adição de H₂O₂ (Figura 4.44 B), o que se deve ao elevado potencial oxidativo das ROS geradas, além de as espécies radicais possuírem um tamanho muito menor do que o composto fenólico e difundirem mais facilmente pela solução facilitam a degradação indireta frente à degradação direta do p-NP na superfície do fotoanodo.

O k_{obs} e o $t_{1/2}$ obtidos a partir do ajuste do perfil cinético (Figura 4.44 B) entretanto não foram melhores que os mesmos parâmetros obtidos na ausência de peróxido, porém, ao analisar a porcentagem de remoção de mais de 80% e em somente uma hora mostra o quão mais eficiente foi esse processo, indicando maior geração de ROS.

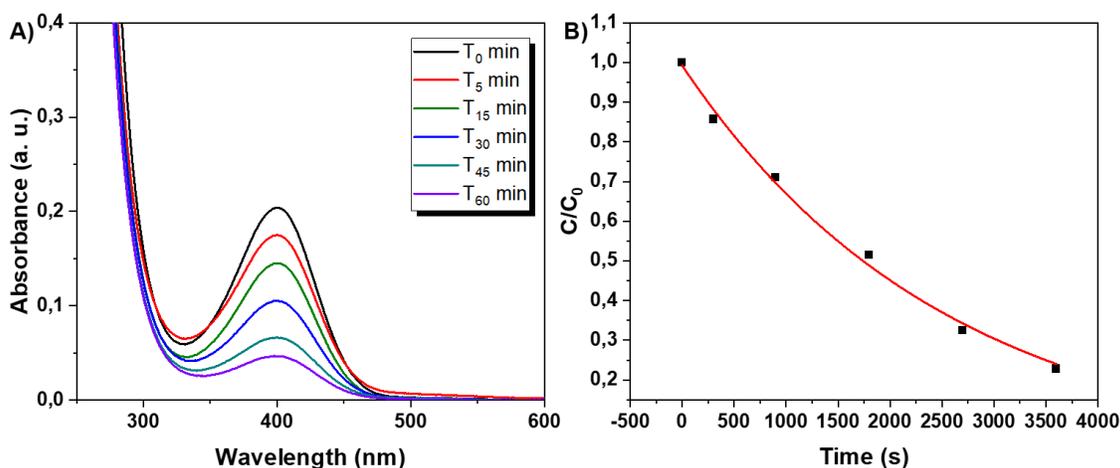


Figura 4.44 – A) Espectros de UV-Vis de alíquotas de p-NP ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8 com H_2O_2 . **B)** Ajuste cinético relativo à banda em 400 nm.

Os parâmetros cinéticos obtidos comparando o estudo na ausência de potencial (PC), ausência de luz (EC) ou iluminando na ausência de TiO_2 -K-PHI 5% (fotólise) estão mostrados na Tabela 4.5. A eficiência em termos de remoção apresentou um expressivo aumento em todas as condições o que se deve à geração de espécies radicais como $O_2^{\bullet-}$ e OH^{\bullet} a partir da clivagem do H_2O_2 , mesmo no teste de fotólise, uma vez que a luz por si só é capaz de realizar a clivagem homolítica de H_2O_2 gerando OH^{\bullet} .²¹⁴ Quando há a iluminação do sistema na presença do filme semicondutor, as h^+ fotogeradas reagem na superfície do material com o H_2O_2 favorecendo a geração de radicais OH^{\bullet} , enquanto os e^- que migram para o contra eletrodo são responsáveis pela geração de radicais $O_2^{\bullet-}$.

A natureza do radical gerado explica a inversão no desempenho dos métodos fotocatalíticos e eletrocatalíticos quando comparados ao sistema sem adição de peróxido. A geração de OH^{\bullet} pelo eletrodo é favorecida de maneira significativa quando há a geração do par e^-/h^+ por iluminação com o efeito da

aplicação de potencial tendo pouca eficiência neste processo, como pode ser visto na porcentagem de remoção do método PC bastante próxima ao PEC (Tabela 4.5). Em processos fotocatalíticos envolvendo semicondutores tipo-n como foi o caso aqui, é possível observar a formação tanto de radical hidroxila pelos portadores minoritários de carga quanto de radicais superóxido pelos portadores majoritários.¹³⁶

O método EC deve favorecer majoritariamente a geração de radicais $O_2^{\bullet-}$ no contra eletrodo, mas devido à carga negativa desta espécie, ocorre repulsão eletrostática com a forma desprotonada do p-NP diminuindo a eficiência da reação, o que leva à reação à um patamar em torno de 47% de remoção. Ainda, quando se compara o potencial de redução de redução desta espécie radical (0,94 V vs ENH²¹⁵) com radicais hidroxila (1,8 – 2,7 V vs ENH²¹⁶) se justifica o melhor desempenho do método PC frente à EC.

Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação de p-NP com adição de H_2O_2 .

Método	k_{obs} (s^{-1})	$t_{1/2}$ (s)	% remoção
PEC	3,93 E-4	1763,73	81,3
PC	2,47 E-4	2806,26	77,2
EC	3,04 E-4	2280,09	47,5
Fotólise	7,63 E-5	9084,50	24,5

A Figura 4.45 apresenta a oxidação fotoeletroquímica do POX em pH 8 mediada pela adição de H_2O_2 , em que o decaimento da banda referente a este triéster de fosfato (275 nm) indicou uma taxa de remoção de 84,3 %. Bem como, o p-NP no meio (banda em 400 nm), era gerado como subproduto e logo em seguida

consumido, em uma taxa de remoção próxima à 80%, o que sugere uma detoxificação completa do POX no presente estudo.

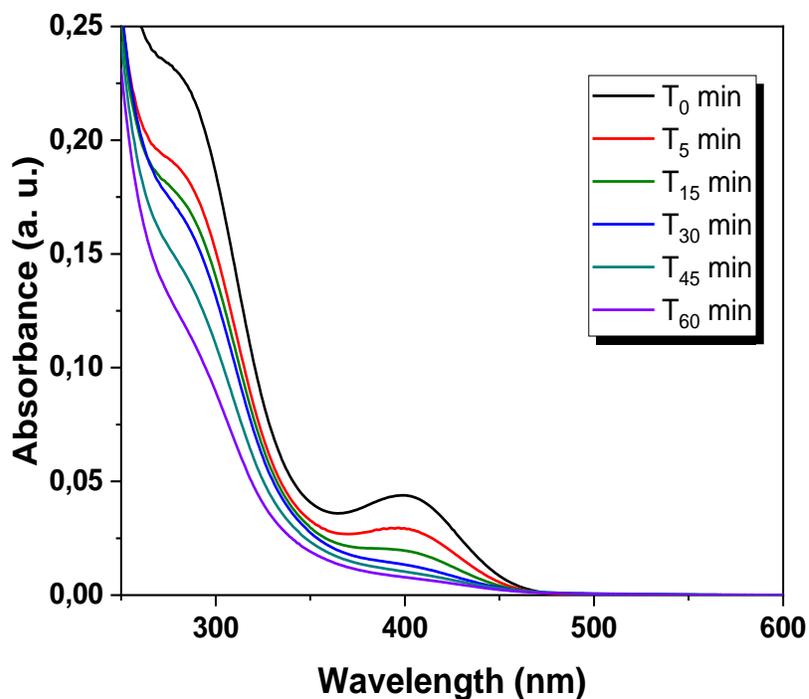


Figura 4.45 - Espectros de UV-Vis de alíquotas de POX ao longo da degradação fotoeletroquímica em pH 8 com H_2O_2 .

Ainda, o k_{obs} advindo do ajuste cinético de pseudo-primeira ordem (Tabela 4.6) foi de $4,8 \times 10^{-4} s^{-1}$, o que em comparação à reação espontânea, permitiu um k_{cat}/k_{non} de $3,706 \times 10^7$ vezes. Não foram encontrados estudos de tratamento fotoeletroquímico para a degradação de POX na literatura, mas o incremento catalítico obtido é comparável aos melhores resultados encontrados na literatura, para resultados de fotocatalise de materiais contendo metais nobres como prata²¹⁷ e paládio.²¹⁸

Tabela 4.6 - Parâmetros cinéticos obtidos para os testes de degradação de POX com adição de H₂O₂.

Método	k_{obs} 400 nm (s⁻¹)	k_{obs} 275 nm (s⁻¹)	t_{1/2} (s)	% remoção
PEC	1,31 E-3	4,80 E-4	1443,75	84,3
PC	1,08 E-4	3,07 E-4	2257,81	68,1
EC	4,08 E-4	1,03 E-4	6728,15	49,7
Fotólise	2,29 E-4	7,09 E-5	9774,33	24,8

Como é possível observar na Tabela 4.6, a taxa de remoção do POX seguiu a mesma ordem que para p-NP, sendo PEC > PC > EC > fotólise, que sugere que ambas as moléculas seguem uma mesma rota de degradação indireta. Combinando com os resultados obtidos no estudo sem peróxido, propõe-se um mecanismo de degradação para p-NP e POX, ilustrado na Figura 4.46, onde ocorrem os processos de oxidação direta e indireta simultaneamente, mas com a rota indireta sendo predominante na remoção destes poluentes orgânicos, representada pelas setas maiores.

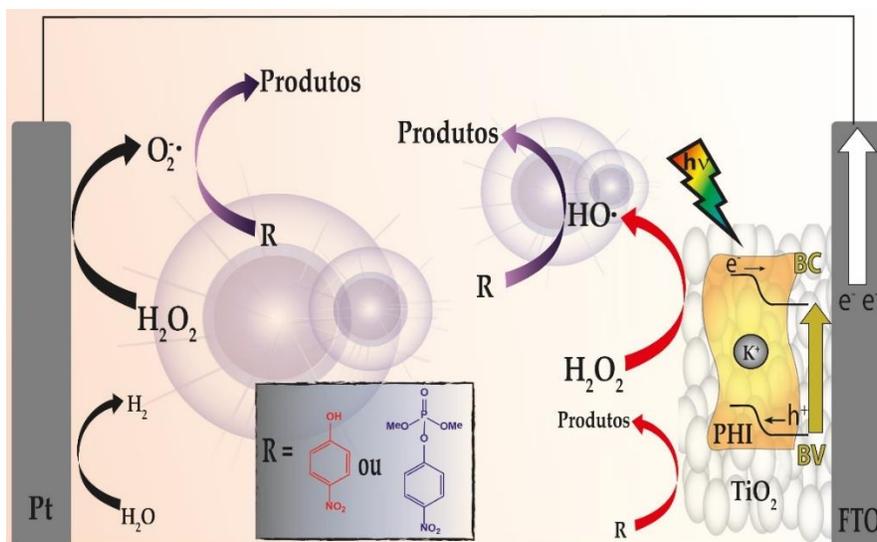


Figura 4.46 - Esquema de mecanismo proposto para a degradação fotoeletroquímica de p-NP e POX por TiO₂-K-PHI na presença de H₂O₂.

Verificou-se que o filme de TiO₂-K-PHI 5% apesar de ter apresentado elevada fotocorrente para MOR, na ordem de miliamperes, o mesmo não ocorreu na oxidação de POX e seu derivado p-NP, onde a corrente obtida encontrava-se na faixa de microamperes, o que se deve à presença dos grupamentos fenólico e fosfoéster que garantem elevada estabilidade à estas moléculas. A porcentagem de remoção destes poluentes aumentou de modo considerável com a adição de peróxido de hidrogênio ao meio, e conseqüente geração de ROS. Além do elevado potencial oxidativo dos radicais derivados de H₂O₂, estes difundem mais facilmente que p-NP e POX por serem moléculas bastante pequenas, e conseqüentemente favorecem preferencialmente processos de degradação indireta. Este trabalho é um dos primeiros que avalia degradação fotoeletroquímica de POX, e merece destaque o fato de ter sido possível observar não somente uma remoção do POX como também do produto p-NP, o que indica um grande potencial deste sistema para reações de detoxificação química.

5. CONCLUSÕES

A avaliação dos nitretos de carbono poliméricos contendo diferentes *single atoms* empregados neste projeto permitiu a obtenção de fotoanodos com atividade bastante aprimorada.

Ao se avaliar o comportamento de nitretos contendo *single atom* de cobalto, potássio e mistura de níquel e cobalto para MOR, foi possível observar que as amostras contendo metais de transição apresentavam tanto fotocorrente catódica quanto anódica, nas diferentes condições de pH avaliadas (1,0, 6,5 e 13,0). Apesar disso, a maior fotocorrente obtida foi com K-PHI e em meio ácido, muito devido à maior organização cristalina e condutividade desse nitreto.

Nos estudos de recobrimento do Ni-PHI por PIM-1, foi possível observar uma intensificação da fotocorrente tanto para MOR, quanto para EOR devido à uma estabilização mecânica do filme de Ni-PHI pelo recobrimento, mas principalmente pela afinidade do polímero microporoso em mitigar a nucleação de bolhas de H₂, que posteriormente era reoxidado no eletrodo de Pt. Ainda, o bom desempenho desse sistema permitiu a construção de uma fotocélula à combustível, na qual a maior potência obtida foi com metanol.

A modificação de um semicondutor bastante explorado como TiO₂, com os nitretos levou a respostas interessantes para MOR e degradação de poluentes orgânicos. Na amostra TiO₂-Ni-PHI, sob radiação UV e alta concentração de metanol (57% V/V), foi obtida uma notável fotocorrente de 11 mA cm⁻² para filmes com 30 camadas depositadas. Essa resposta pode ser explicada por fatores estruturais como formação de porções amorfas; a formação de uma heterojunção entre TiO₂ e PHI, levando a uma melhor separação de cargas e; um processo de

cocatálise dos sítios $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sendo convertidos em NiOOH . Estudos de FTIR *in situ* permitiram inferir que o metanol era convertido para formaldeído no escuro e para ácido fórmico e CO_2 sob iluminação. Na amostra $\text{TiO}_2\text{-K-PHI}$, sob radiação solar simulada, foi possível chegar à 5 mA cm^{-2} de fotocorrente devido aos íons potássio atuarem como defeitos profundos que mitigassem a recombinação das cargas fotogeradas. Apesar dos valores maiores em comparação à $\text{TiO}_2\text{-Ni-PHI}$, a amostra contendo níquel apresentou menores sobrepotenciais e ambas as amostras mostraram excelente estabilidade, com menos de 5% de redução da fotocorrente após 100 minutos de medida de cronoamperometria.

Apesar da excelente atividade em MOR, o filme de $\text{TiO}_2\text{-K-PHI}$ 5% não teve o mesmo desempenho na oxidação de POX e seu derivado p-NP, onde a corrente obtida encontrava-se na faixa de microamperes, devido a presença dos grupamentos fenólico e fosfoéster que garantem elevada estabilidade à estas moléculas. A porcentagem de remoção destes poluentes aumentou de maneira bastante significativa com a adição de H_2O_2 , e consequente geração de ROS atingindo mais de 80% de remoção de POX em uma hora, bem como do seu derivado, o que indica um grande potencial deste sistema para reações de detoxificação química.

Todos esses resultados indicam que os fotoanodos obtidos na presente tese se mostram como alternativas baratas, eficientes e ambientalmente amigáveis para substituir eletrodos à base de platina em dispositivos de geração de energia, para a síntese de hidrogênio concomitante a outros produtos de valor agregado, bem como para detoxificação química.

6. REFERÊNCIAS

- [1] SMALLEY, R. E.; "Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge", *MRS Bull.*, **2011**, 30: 412, doi: 10.1557/mrs2005.124.
- [2] BAHNEMANN, D.; "Photocatalytic water treatment: solar energy applications", *Solar Ener.*, **2004**, 77: 445, doi: 10.1016/j.solener.2004.03.031.
- [3] Breeze, P.; *Power generation technologies*; eds. Elsevier: Oxford, UK, 2019. p. 21
- [4] SINGLA, M. K.; NIJHAWAN, P.; OBEROI, A. S.; "Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, 28: 15607, doi: 10.1007/s11356-020-12231-8.
- [5] UYAR, T. S.; BEŞIKCI, D.; "Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42: 2453, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.086.
- [6] SINGH, A. K.; SINGH, S.; KUMAR, A.; "Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system", *Catal. Sci. Tech.*, **2016**, 6: 12, doi: 10.1039/c5cy01276g.
- [7] Ji, M.; WANG, J.; "Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, 46: 38612, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.142.
- [8] NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A.; "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2017**, 67: 597, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [9] CAO, L.; YU, I. K. M.; XIONG, X.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, S.; CLARK, J. H.; HU, C.; NG, Y. H.; SHANG, J.; OK, Y. S.; "Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects", *Environ Res*, **2020**, 186: 109547, doi: 10.1016/j.envres.2020.109547.
- [10] RODRÍGUEZ, C. R.; RISO, M.; JIMÉNEZ YOB, G.; OTTOGALLI, R.; SANTA CRUZ, R.; AISA, S.; JEANDREVIN, G.; LEIVA, E. P. M.; "Analysis of the potential for hydrogen production in the province of Córdoba, Argentina, from wind resources", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2010**, 35: 5952, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.101.
- [11] DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M.; "Hydrogen production for energy: An overview", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45: 3847, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [12] GANGADHARAN, P.; KANCHI, K. C.; LOU, H. H.; "Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane", *Chem. Eng. Res. Des.*, **2012**, 90: 1956, doi: 10.1016/j.cherd.2012.04.008.

- [13] EL-EMAM, R. S.; ÖZCAN, H.; "Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production", *J. Clean. Prod.*, **2019**, 220: 593, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.309.
- [14] Kittel, C.; *Introdução à Física do Estado Sólido*; eds. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 1978. p. 573
- [15] BUENO, R.; LOPES, O.; CARVALHO, K.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H.; "Semicondutores Heteroestruturados: Uma Abordagem Sobre Os Principais Desafios Para a Obtenção e Aplicação Em Processos Fotoquímicos Ambientais E Energéticos", *Quim. Nova*, **2019**, 42: 661, doi: 10.21577/0100-4042.20170372.
- [16] Dimitrijević, S.; *Principles of semiconductor devices*; eds. Oxford University Press: Oxford, USA, 2006. p. 125
- [17] GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A.; "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, 130: doi:
- [18] COLMENARES, J. C.; LUQUE, R.; "Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds", *Chemical Society Reviews*, **2014**, 43: doi:
- [19] BACCARO, A.; GUTZ, I.; "Fotoeletrocatálise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala", *Quim. Nova*, **2017**, 41: 326, doi: 10.21577/0100-4042.20170174.
- [20] Finklea, H.; *Semiconductor Electrodes* eds. Elsevier: Amsterdam, Holanda, 1988. p. 65
- [21] LI, G.; GUO, C.; YAN, M.; LIU, S.; "Cs x WO₃ nanorods: Realization of full-spectrum-responsive photocatalytic activities from UV, visible to near-infrared region", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 183: 142, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.039.
- [22] AURET, F. D.; DEENAPANRAY, P. N.; "Deep level transient spectroscopy of defects in high-energy light-particle irradiated Si", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2004**, 29: 1, doi:
- [23] Van de Krol, R.; Grätzel, M.; *Photoelectrochemical hydrogen production*; eds. Springer: New York, 2012. p. 324
- [24] LI, R.; ZHANG, F.; WANG, D.; YANG, J.; LI, M.; ZHU, J.; ZHOU, X.; HAN, H.; LI, C.; "Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄", *Nat. Commun.*, **2013**, 4: 1432, doi: 10.1038/ncomms2401.
- [25] KHO, Y. K.; IWASE, A.; TEOH, W. Y.; MÄDLER, L.; KUDO, A.; AMAL, R.; "Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile", *J. Phys. Chem C*, **2010**, 114: 2821, doi: 10.1021/jp910810r.

- [26] MESA, C. A.; KAFIZAS, A.; FRANCAS, L.; PENDLEBURY, S. R.; PASTOR, E.; MA, Y.; LE FORMAL, F.; MAYER, M. T.; GRATZEL, M.; DURRANT, J. R.; "Kinetics of Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Hematite Photoanodes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139: 11537, doi: 10.1021/jacs.7b05184.
- [27] IWASITA, T.; "Electrocatalysis of methanol oxidation", *Electrochim. Acta*, **2002**, 47: 3663, doi: 10.1016/s0013-4686(02)00336-5.
- [28] FENG, M.; YOU, S.; CHENG, N.; DU, J.; "High quality perovskite film solar cell using methanol as additive with 19.5% power conversion efficiency", *Electrochim. Acta*, **2019**, 293: 356, doi: 10.1016/j.electacta.2018.09.195.
- [29] LI, W.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; YAO, J.; ZHAN, C.; "High-Performance Solution-Processed Single-Junction Polymer Solar Cell Achievable by Post-Treatment of PEDOT:PSS Layer with Water-Containing Methanol", *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2017**, 9: 1446, doi: 10.1021/acsami.6b12389.
- [30] BALTRUSAITIS, J.; HU, Y. S.; MCFARLAND, E. W.; HELLMAN, A.; "Photoelectrochemical hydrogen production on alpha-Fe₂O₃ (0001): insights from theory and experiments", *ChemSusChem*, **2014**, 7: 162, doi: 10.1002/cssc.201300715.
- [31] GHARIBI, H.; SADEGHI, S.; GOLMOHAMMADI, F.; "Electrooxidation of Ethanol on highly active and stable carbon supported PtSnO₂ and its application in passive direct ethanol fuel cell: Effect of tin oxide synthesis method", *Electrochim. Acta*, **2016**, 190: 1100, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.208.
- [32] RAJPUT, H.; KWON, E. E.; YOUNIS, S. A.; WEON, S.; JEON, T. H.; CHOI, W.; KIM, K.-H.; "Photoelectrocatalysis as a high-efficiency platform for pulping wastewater treatment and energy production", *Chem. Eng. J.*, **2021**, 412: 128612, doi: 10.1016/j.cej.2021.128612.
- [33] BAE, S.; GIM, S.; KIM, H.; HANNA, K.; "Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 182: 541, doi:
- [34] LI, C.; TANEDA, S.; SUZUKI, A. K.; FURUTA, C.; WATANABE, G.; TAYA, K.; "Estrogenic and anti-androgenic activities of 4-nitrophenol in diesel exhaust particles", *Toxicology and applied pharmacology*, **2006**, 217: doi:
- [35] GARCIA, S. J.; ABU-QARE, A. W.; MEEKER-O'CONNELL, W. A.; BORTON, A. J.; ABOUDONIA, M. B.; "Methyl parathion: a review of health effects", *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.*, **2003**, 6: 185, doi: 10.1080/10937400306471.
- [36] SPENCER, W. F.; SHOUP, T. D.; SPEAR, R. C.; "Conversion of parathion to paraoxon on soil dusts as related to atmospheric oxidants at three California locations", *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 28: 1295, doi: 10.1021/jf60232a026.
- [37] MOTA, L. C.; HERNANDEZ, J. P.; BALDWIN, W. S.; "Constitutive androstane receptor -null mice are sensitive to the toxic effects of parathion: association with

reduced cytochrome p450-mediated parathion metabolism [corrected]", *Drug. Metab. Dispos.*, **2010**, 38: 1582, doi: 10.1124/dmd.110.032961.

[38] RAJPUT, H.; SANGAL, V. K.; DHIR, A.; "Synthesis of highly stable and efficient Ag loaded GO/TiO₂ nanotube electrodes for the photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol", *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 814: 118, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.02.053.

[39] SONG, T.; LI, R.; LI, N.; GAO, Y.; "Research Progress on the Application of Nanometer TiO₂ Photoelectrocatalysis Technology in Wastewater Treatment", *Sci. Adv. Mater.*, **2019**, 11: 158, doi: 10.1166/sam.2019.3411.

[40] KIM, J.; MONLLOR-SATOCA, D.; CHOI, W.; "Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components", *Ener. Environ. Sci.*, **2012**, 5: 7647, doi: 10.1039/c2ee21310a.

[41] LU, L.; LI, Z.; CHEN, X.; WANG, H.; DAI, S.; PAN, X.; REN, Z. J.; GU, J.; "Spontaneous Solar Syngas Production from CO₂ Driven by Energetically Favorable Wastewater Microbial Anodes", *Joule*, **2020**, 4: 2149, doi: 10.1016/j.joule.2020.08.014.

[42] CHOI, Y.; KOO, M. S.; BOKARE, A. D.; KIM, D. H.; BAHNEMANN, D. W.; CHOI, W.; "Sequential Process Combination of Photocatalytic Oxidation and Dark Reduction for the Removal of Organic Pollutants and Cr(VI) using Ag/TiO₂", *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51: 3973, doi: 10.1021/acs.est.6b06303.

[43] MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes", *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35: 1324, doi: 10.1039/b517632h.

[44] MCKEOWN, N. B.; "The synthesis of polymers of intrinsic microporosity (PIMs)", *Science China Chemistry*, **2017**, 60: 1023, doi: 10.1007/s11426-017-9058-x.

[45] MCKEOWN, N. B.; BUDD, P. M.; "Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials", *Macromolecules*, **2010**, 43: 5163, doi: 10.1021/ma1006396.

[46] XU, C.; HEDIN, N.; "Microporous adsorbents for CO₂ capture – a case for microporous polymers?", *Materials Today*, **2014**, 17: 397, doi: 10.1016/j.mattod.2014.05.007.

[47] AHN, S. D.; KOLODZIEJ, A.; MALPASS-EVANS, R.; CARTA, M.; MCKEOWN, N. B.; BULL, S. D.; BUCHARD, A.; MARKEN, F.; "Polymer of Intrinsic Microporosity Induces Host-Guest Substrate Selectivity in Heterogeneous 4-Benzoyloxy-TEMPO-Catalysed Alcohol Oxidations", *Electrocatalysis*, **2015**, 7: 70, doi: 10.1007/s12678-015-0284-8.

[48] WANG, L.; ZHAO, Y.; FAN, B.; CARTA, M.; MALPASS-EVANS, R.; MCKEOWN, N. B.; MARKEN, F.; "Polymer of intrinsic microporosity (PIM) films and membranes in electrochemical energy storage and conversion: A mini-review", *Electrochemistry Communications*, **2020**, 118: 106798, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106798.

- [49] GHANEM, B. S.; MCKEOWN, N. B.; BUDD, P. M.; FRITSCH, D.; "Polymers of Intrinsic Microporosity Derived from Bis(phenazyl) Monomers", *Macromolecules*, **2008**, 41: 1640, doi: 10.1021/ma071846r.
- [50] MAHAJAN, A.; BHATTACHARYA, S. K.; ROCHAT, S.; BURROWS, A. D.; FLETCHER, P. J.; RONG, Y.; DALTON, A. B.; MCKEOWN, N. B.; MARKEN, F.; "Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-7) Coating Affects Triphasic Palladium Electrocatalysis", *ChemElectroChem*, **2018**, 6: 4307, doi: 10.1002/celc.201801359.
- [51] HEUCHEL, M.; FRITSCH, D.; BUDD, P. M.; MCKEOWN, N. B.; HOFMANN, D.; "Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1)", *Journal of Membrane Science*, **2008**, 318: 84, doi: 10.1016/j.memsci.2008.02.038.
- [52] MADRID, E.; LOWE, J. P.; MSAYIB, K. J.; MCKEOWN, N. B.; SONG, Q.; ATTARD, G. A.; DÜREN, T.; MARKEN, F.; "Triphasic Nature of Polymers of Intrinsic Microporosity Induces Storage and Catalysis Effects in Hydrogen and Oxygen Reactivity at Electrode Surfaces", *ChemElectroChem*, **2019**, 6: 252, doi: 10.1002/celc.201800177.
- [53] ZHAO, Y.; AL ABASS, N. A.; MALPASS-EVANS, R.; CARTA, M.; MCKEOWN, N. B.; MADRID, E.; FLETCHER, P. J.; MARKEN, F.; "Photoelectrochemistry of immobilised Pt@g-C₃N₄ mediated by hydrogen and enhanced by a polymer of intrinsic microporosity PIM-1", *Electrochemistry Communications*, **2019**, 103: 1, doi: 10.1016/j.elecom.2019.04.006.
- [54] ZHAO, Y.; DOBSON, J.; HARABAJIU, C.; MADRID, E.; KANYANEE, T.; LYALL, C.; REEKSTING, S.; CARTA, M.; MCKEOWN, N. B.; TORRENTE-MURCIANO, L.; BLACK, K.; MARKEN, F.; "Indirect photo-electrochemical detection of carbohydrates with Pt@g-C₃N₄ immobilised into a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) and attached to a palladium hydrogen capture membrane", *Bioelectrochemistry*, **2020**, 134: doi: 10.1016/j.bioelechem.2020.107499.
- [55] ANTOLINI, E.; "Photo-assisted methanol oxidation on Pt-TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: A short review", *Appl. Cat. B*, **2018**, 237: 491, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.06.029.
- [56] HE, H.; XIAO, P.; ZHOU, M.; LIU, F.; YU, S.; QIAO, L.; ZHANG, Y.; "PtNi alloy nanoparticles supported on carbon-doped TiO₂ nanotube arrays for photo-assisted methanol oxidation", *Electrochim. Acta*, **2013**, 88: 782, doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.136.
- [57] LINDAN, P. J. D.; HARRISON, N. M.; GILLAN, M. J.; WHITE, J. A.; "First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed TiO₂(110) surface", *Phys. Rev. B*, **1997**, 55: 15919, doi: 10.1103/PhysRevB.55.15919.
- [58] CHRÉTIEN, S.; METIU, H.; "Electronic Structure of Partially Reduced Rutile TiO₂(110) Surface: Where Are the Unpaired Electrons Located?", *J. Phys. Chem C*, **2011**, 115: 4696, doi: 10.1021/jp111209a.

- [59] WANG, Z.; YANG, C.; LIN, T.; YIN, H.; CHEN, P.; WAN, D.; XU, F.; HUANG, F.; LIN, J.; XIE, X.; JIANG, M.; "Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania", *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6: 3007, doi: 10.1039/c3ee41817k.
- [60] SUN, C.; JIA, Y.; YANG, X.-H.; YANG, H.-G.; YAO, X.; LU, G. Q.; SELLONI, A.; SMITH, S. C.; "Hydrogen Incorporation and Storage in Well-Defined Nanocrystals of Anatase Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem C*, **2011**, 115: 25590, doi: 10.1021/jp210472p.
- [61] LU, H.; ZHAO, B.; PAN, R.; YAO, J.; QIU, J.; LUO, L.; LIU, Y.; "Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity", *RSC Adv.*, **2014**, 4: 1128, doi: 10.1039/c3ra44493g.
- [62] GRABSTANOWICZ, L. R.; GAO, S.; LI, T.; RICKARD, R. M.; RAJH, T.; LIU, D. J.; XU, T.; "Facile oxidative conversion of TiH₂ to high-concentration Ti(3+)-self-doped rutile TiO₂ with visible-light photoactivity", *Inorg. Chem.*, **2013**, 52: 3884, doi: 10.1021/ic3026182.
- [63] CHEN, X.; LIU, L.; YU, P. Y.; MAO, S. S.; "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals", *Science*, **2011**, 331: doi: 10.1126/science.1200448.
- [64] DIEBOLD, U.; "The surface science of titanium dioxide", *Surf. Sci. Rep.*, **2003**, 48: 53, doi: 10.1016/s0167-5729(02)00100-0.
- [65] LI, H.; CHEN, Z.; TSANG, C. K.; LI, Z.; RAN, X.; LEE, C.; NIE, B.; ZHENG, L.; HUNG, T.; LU, J.; PAN, B.; LI, Y. Y.; "Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts", *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2: 229, doi: 10.1039/c3ta13963h.
- [66] ZHU, Y.; LIU, D.; MENG, M.; "H₂ spillover enhanced hydrogenation capability of TiO₂ used for photocatalytic splitting of water: a traditional phenomenon for new applications", *Chem. Commun.*, **2014**, 50: 6049, doi: 10.1039/c4cc01667j.
- [67] CHEN, J.; GUAN, M.; ZHANG, X.; GONG, X.; "Insights into a rutile/brookite homojunction of titanium dioxide: separated reactive sites and boosted photocatalytic activity", *RSC Adv.*, **2019**, 9: 36615, doi: 10.1039/c9ra07483j.
- [68] MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z.-X.; TANG, J.; "Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review", *Ener. Env. Sci.*, **2015**, 8: 731, doi: 10.1039/c4ee03271c.
- [69] MARSCHALL, R.; "Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity", *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24: 2421, doi: 10.1002/adfm.201303214.
- [70] NOZIK, A. J.; MEMMING, R.; "Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces", *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100: 13061, doi: 10.1021/jp953720e.
- [71] BOLTS, J. M.; WRIGHTON, M. S.; "Correlation of photocurrent-voltage curves with flat-band potential for stable photoelectrodes for the photoelectrolysis of water", *J. Phys. Chem.*, **2002**, 80: 2641, doi: 10.1021/j100565a004.

- [72] CHOI, W.; "Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications", *Catal. Surv. Asia*, **2006**, 10: 16, doi: 10.1007/s10563-006-9000-2.
- [73] PADMANABHAN, N. T.; THOMAS, N.; LOUIS, J.; MATHEW, D. T.; GANGULY, P.; JOHN, H.; PILLAI, S. C.; "Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review", *Chemosphere*, **2021**, 271: doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129506.
- [74] YE, L.; LI, Z.; ZHANG, L.; LEI, F.; LIN, S.; "A green one-pot synthesis of Pt/TiO₂/Graphene composites and its electro-photo-synergistic catalytic properties for methanol oxidation", *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, 433: 156, doi: 10.1016/j.jcis.2014.06.012.
- [75] DECHAKIATKRAI, C.; CHEN, J.; LYNAM, C.; PHANICHPHANT, S.; WALLACE, G. G.; "Photocatalytic Oxidation of Methanol Using Titanium Dioxide/Single-Walled Carbon Nanotube Composite", *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154: 407, doi: 10.1149/1.2709498.
- [76] SU, D. S.; ZHANG, J.; FRANK, B.; THOMAS, A.; WANG, X.; PARAKNOWITSCH, J.; SCHLOGL, R.; "Metal-free heterogeneous catalysis for sustainable chemistry", *ChemSusChem*, **2010**, 3: doi: 10.1002/cssc.200900180.
- [77] WANG, X.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TAKANABE, K.; XIN, G.; CARLSSON, J. M.; DOMEN, K.; ANTONIETTI, M.; "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light", *Nat. Mater.*, **2009**, 8: 76, doi: 10.1038/nmat2317.
- [78] SCHWARZER, A.; SAPLINOVA, T.; KROKE, E.; "Tri-s-triazines (s-heptazines)—From a "mystery molecule" to industrially relevant carbon nitride materials", *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257: 2032, doi: 10.1016/j.ccr.2012.12.006.
- [79] WANG, C.-Y.; MAEDA, K.; CHANG, L.-L.; TUNG, K.-L.; HU, C.; "Synthesis and applications of carbon nitride (CN) family with different carbon to nitrogen ratio", *Carbon*, **2022**, 188: 482, doi: 10.1016/j.carbon.2021.12.027.
- [80] TEIXEIRA, I. F.; BARBOSA, E. C. M.; TSANG, S. C. E.; CAMARGO, P. H. C.; "Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis", *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47: 7783, doi: 10.1039/c8cs00479j.
- [81] CHEN, Z.; SAVATEEV, A.; PRONKIN, S.; PAPAETHIMIOU, V.; WOLFF, C.; WILLINGER, M. G.; WILLINGER, E.; NEHER, D.; ANTONIETTI, M.; DONTSOVA, D.; "The Easier the Better" Preparation of Efficient Photocatalysts-Metastable Poly(heptazine imide) Salts", *Adv. Mater.*, **2017**, 29: 1700555, doi: 10.1002/adma.201700555.
- [82] PENG, G.; VOLOKH, M.; TZADIKOV, J.; SUN, J.; SHALOM, M.; "Carbon Nitride/Reduced Graphene Oxide Film with Enhanced Electron Diffusion Length: An Efficient Photo-Electrochemical Cell for Hydrogen Generation", *Adv. Ener. Mater.*, **2018**, 8: 1800566, doi: 10.1002/aenm.201800566.

- [83] CAO, S.; LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; "Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride", *Adv. Mater.*, **2015**, 27: 2150, doi: 10.1002/adma.201500033.
- [84] NIU, P.; YIN, L. C.; YANG, Y. Q.; LIU, G.; CHENG, H. M.; "Increasing the visible light absorption of graphitic carbon nitride (melon) photocatalysts by homogeneous self-modification with nitrogen vacancies", *Adv. Mater.*, **2014**, 26: 8046, doi: 10.1002/adma.201404057.
- [85] RAHMAN, M. Z.; DAVEY, K.; MULLINS, C. B.; "Tuning the Intrinsic Properties of Carbon Nitride for High Quantum Yield Photocatalytic Hydrogen Production", *Adv. Sci.*, **2018**, 5: 1800820, doi: 10.1002/advs.201800820.
- [86] SHIRAIISHI, Y.; KOFUJI, Y.; KANAZAWA, S.; SAKAMOTO, H.; ICHIKAWA, S.; TANAKA, S.; HIRAI, T.; "Platinum nanoparticles strongly associated with graphitic carbon nitride as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution under visible light", *Chem. Commun.*, **2014**, 50: 15255, doi: 10.1039/c4cc06960a.
- [87] ZHANG, Y.; ANTONIETTI, M.; "Photocurrent generation by polymeric carbon nitride solids: an initial step towards a novel photovoltaic system", *Chem. Asian J.*, **2010**, 5: 1307, doi: 10.1002/asia.200900685.
- [88] VOLOKH, M.; PENG, G.; BARRIO, J.; SHALOM, M.; "Carbon Nitride Materials for Water Splitting Photoelectrochemical Cells", *Angew. Chem.*, **2019**, 58: 6138, doi: 10.1002/anie.201806514.
- [89] COLOMBARI, F. M.; DA SILVA, M. A. R.; HOMSI, M. S.; DE SOUZA, B. R. L.; ARAUJO, M.; FRANCISCO, J. L.; DA SILVA, G.; SILVA, I. F.; DE MOURA, A. F.; TEIXEIRA, I. F.; "Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis", *Faraday Discuss.*, **2021**, 227: 306, doi: 10.1039/c9fd00112c.
- [90] HULVA, J.; MEIER, M.; BLIEM, R.; JAKUB, Z.; KRAUSHOFER, F.; SCHMID, M.; DIEBOLD, U.; FRANCHINI, C.; PARKINSON, G. S.; "Unraveling CO adsorption on model single-atom catalysts", *Science*, **2021**, 371: doi: 10.1126/science.abe5757.
- [91] QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X.; ALLARD, L. F.; JIANG, Z.; CUI, Y.; LIU, J.; LI, J.; ZHANG, T.; "Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeOx", *Nat. Chem.*, **2011**, 3: 634, doi: 10.1038/nchem.1095.
- [92] LIU, J.; "Catalysis by Supported Single Metal Atoms", *ACS Catal.*, **2016**, 7: 34, doi: 10.1021/acscatal.6b01534.
- [93] ZHANG, B.; ASAKURA, H.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; DE, S.; YAN, N.; "Stabilizing a Platinum1 Single-Atom Catalyst on Supported Phosphomolybdic Acid without Compromising Hydrogenation Activity", *Angew. Chemie*, **2016**, 128: 8459, doi: 10.1002/ange.201602801.
- [94] VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W.; "Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties", *Science*, **1998**, 281: 1647, doi: 10.1126/science.281.5383.1647.

- [95] SONG, W.; JANSEN, A. P.; HENSEN, E. J.; "A computational study of the influence of the ceria surface termination on the mechanism of CO oxidation of isolated Rh atoms", *Faraday Discuss.*, **2013**, 162: 281, doi: 10.1039/c3fd20129e.
- [96] WANG, C.-M.; FAN, K.-N.; LIU, Z.-P.; "Oxide-supported single gold catalyst for selective hydrogenation of acrolein predicted from first principles", *J. Catal.*, **2009**, 266: 343, doi: 10.1016/j.jcat.2009.06.023.
- [97] TANG, W.; HU, Z.; WANG, M.; STUCKY, G. D.; METIU, H.; MCFARLAND, E. W.; "Methane complete and partial oxidation catalyzed by Pt-doped CeO₂", *J. Catal.*, **2010**, 273: 125, doi: 10.1016/j.jcat.2010.05.005.
- [98] ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B. Q.; "Catalysis by gold: isolated surface Au³⁺ ions are active sites for selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Au/ZrO₂ catalysts", *Angew. Chem.*, **2005**, 44: 7294, doi: 10.1002/anie.200502101.
- [99] BAPTISTA, A.; SILVA, F.; PORTEIRO, J.; MÍGUEZ, J.; PINTO, G.; "Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands", *Coatings*, **2018**, 8: 402, doi: 10.3390/coatings8110402.
- [100] WANG, H.; LUO, Q.; LIU, W.; LIN, Y.; GUAN, Q.; ZHENG, X.; PAN, H.; ZHU, J.; SUN, Z.; WEI, S.; YANG, J.; LU, J.; "Quasi Pd₁Ni single-atom surface alloy catalyst enables hydrogenation of nitriles to secondary amines", *Nat. Commun.*, **2019**, 10: 4998, doi: 10.1038/s41467-019-12993-x.
- [101] SCARPA, D.; SARNO, M.; "Single-Atom Catalysts for the Electro-Reduction of CO₂ to Syngas with a Tunable CO/H₂ Ratio: A Review", *Catalysts*, **2022**, 12: 275, doi: 10.3390/catal12030275.
- [102] ZHAO, C.; DAI, X.; YAO, T.; CHEN, W.; WANG, X.; WANG, J.; YANG, J.; WEI, S.; WU, Y.; LI, Y.; "Ionic Exchange of Metal-Organic Frameworks to Access Single Nickel Sites for Efficient Electroreduction of CO₂", *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139: 8078, doi: 10.1021/jacs.7b02736.
- [103] XIA, J.; WANG, B.; DI, J.; LI, Y.; YANG, S.-Z.; LI, H.; GUO, S.; "Construction of single-atom catalysts for electro-, photo- and photoelectro-catalytic applications: State-of-the-art, opportunities, and challenges", *Mat.Today*, **2022**, 217, doi: 10.1016/j.mattod.2021.11.022.
- [104] ZHANG, C.; SHA, J.; FEI, H.; LIU, M.; YAZDI, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Q.; ZOU, X.; ZHAO, N.; YU, H.; JIANG, Z.; RINGE, E.; YAKOBSON, B. I.; DONG, J.; CHEN, D.; TOUR, J. M.; "Single-Atomic Ruthenium Catalytic Sites on Nitrogen-Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium", *ACS Nano*, **2017**, 11: doi: 10.1021/acsnano.7b02148.
- [105] ZHOU, X.; HWANG, I.; TOMANEC, O.; FEHN, D.; MAZARE, A.; ZBORIL, R.; MEYER, K.; SCHMUKI, P.; "Advanced Photocatalysts: Pinning Single Atom Co-Catalysts on Titania Nanotubes", *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31: 2102843, doi: 10.1002/adfm.202102843.

- [106] BOCCUZZI, F.; CHIORINO, A.; MANZOLI, M.; "FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania", *Surf. Sci.*, **2000**, 454-456: 942, doi: 10.1016/s0039-6028(00)00160-6.
- [107] LI, X.; YANG, X.; ZHANG, J.; HUANG, Y.; LIU, B.; "In Situ/Operando Techniques for Characterization of Single-Atom Catalysts", *ACS Catal.*, **2019**, 9: 2521, doi: 10.1021/acscatal.8b04937.
- [108] XU, Z.; AO, Z.; YANG, M.; WANG, S.; "Recent progress in single-atom alloys: Synthesis, properties, and applications in environmental catalysis", *J. Hazard. Mat.*, **2022**, 424: 127427, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127427.
- [109] LI, M.; DUANMU, K.; WAN, C.; CHENG, T.; ZHANG, L.; DAI, S.; CHEN, W.; ZHAO, Z.; LI, P.; FEI, H.; ZHU, Y.; YU, R.; LUO, J.; ZANG, K.; LIN, Z.; DING, M.; HUANG, J.; SUN, H.; GUO, J.; PAN, X.; GODDARD, W. A.; SAUTET, P.; HUANG, Y.; DUAN, X.; "Single-atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis", *Nat. Catal.*, **2019**, 2: 495, doi: 10.1038/s41929-019-0279-6.
- [110] ZHANG, S.; RONG, H.; YANG, T.; BAI, B.; ZHANG, J.; "Ultrafine PtRu Dilute Alloy Nanodendrites for Enhanced Electrocatalytic Methanol Oxidation", *Chemistry*, **2020**, 26: 4025, doi: 10.1002/chem.201904229.
- [111] LUO, S.; ZHANG, L.; LIAO, Y.; LI, L.; YANG, Q.; WU, X.; WU, X.; HE, D.; HE, C.; CHEN, W.; WU, Q.; LI, M.; HENSEN, E. J. M.; QUAN, Z.; "A Tensile-Strained Pt-Rh Single-Atom Alloy Remarkably Boosts Ethanol Oxidation", *Adv. Mater.*, **2021**, 33: 2008508, doi: 10.1002/adma.202008508.
- [112] WANG, H.; JIAO, L.; ZHENG, L.; FANG, Q.; QIN, Y.; LUO, X.; WEI, X.; HU, L.; GU, W.; WEN, J.; ZHU, C.; "PdBi Single-Atom Alloy Aerogels for Efficient Ethanol Oxidation", *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31: 2103465, doi: 10.1002/adfm.202103465.
- [113] DUCHESNE, P. N.; LI, Z. Y.; DEMING, C. P.; FUNG, V.; ZHAO, X.; YUAN, J.; REGIER, T.; ALDALBAHI, A.; ALMARHOON, Z.; CHEN, S.; JIANG, D. E.; ZHENG, N.; ZHANG, P.; "Golden single-atomic-site platinum electrocatalysts", *Nat. Mater.*, **2018**, 17: 1033, doi: 10.1038/s41563-018-0167-5.
- [114] XI, Z.; LV, H.; ERDOSY, D. P.; SU, D.; LI, Q.; YU, C.; LI, J.; SUN, S.; "Atomic scale deposition of Pt around Au nanoparticles to achieve much enhanced electrocatalysis of Pt", *Nanoscale*, **2017**, 9: doi: 10.1039/c7nr02711g.
- [115] KIM, J.; ROH, C.-W.; SAHOO, S. K.; YANG, S.; BAE, J.; HAN, J. W.; LEE, H.; "Highly Durable Platinum Single-Atom Alloy Catalyst for Electrochemical Reactions", *Adv. Ener. Mater.*, **2018**, 8: 1701476, doi: 10.1002/aenm.201701476.
- [116] CUI, C.; HEGGEN, M.; ZABKA, W. D.; CUI, W.; OSTERWALDER, J.; PROBST, B.; ALBERTO, R.; "Atomically dispersed hybrid nickel-iridium sites for photoelectrocatalysis", *Nat. Commun.*, **2017**, 8: 1341, doi: 10.1038/s41467-017-01545-w.

- [117] MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A.; "Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges", *Ener. Environ. Sci.*, **2012**, 5: 7393, doi: 10.1039/c2ee21231e.
- [118] LU, X.; XIE, S.; YANG, H.; TONG, Y.; JI, H.; "Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water", *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43: 7581, doi: 10.1039/c3cs60392j.
- [119] KAWAI, T.; SAKATA, T.; "Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process", *Nature*, **1980**, 286: 474, doi: 10.1038/286474a0.
- [120] SEGER, B.; LU, G. Q.; WANG, L.; "Electrical power and hydrogen production from a photo-fuel cell using formic acid and other single-carbon organics", *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22: 10709, doi: 10.1039/c2jm16635f.
- [121] ZHANG, Z.; YUAN, Y.; FANG, Y.; LIANG, L.; DING, H.; SHI, G.; JIN, L.; "Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 610: 179, doi: 10.1016/j.jelechem.2007.07.028.
- [122] CRISTINO, V.; CARAMORI, S.; ARGAZZI, R.; MEDA, L.; MARRA, G. L.; BIGNOZZI, C. A.; "Efficient photoelectrochemical water splitting by anodically grown WO₃ electrodes", *Langmuir*, **2011**, 27: doi: 10.1021/la200595x.
- [123] ANTONIADOU, M.; BOURAS, P.; STRATAKI, N.; LIANOS, P.; "Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2008**, 33: 5045, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.005.
- [124] SEMENIKHIN, O. A.; KAZARINOV, V. E.; JIANG, L.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; "Suppression of Surface Recombination on TiO₂ Anatase Photocatalysts in Aqueous Solutions Containing Alcohol", *Langmuir*, **1999**, 15: 3731, doi: 10.1021/la981437b.
- [125] ST. JOHN, M. R.; FURGALA, A. J.; SAMMELLS, A. F.; "Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized n-titania powder", *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87: 801, doi: 10.1021/j100228a021.
- [126] FU, X.; LONG, J.; WANG, X.; LEUNG, D.; DING, Z.; WU, L.; ZHANG, Z.; LI, Z.; FU, X.; "Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2008**, 33: 6484, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.068.
- [127] KRAEUTLER, B.; BARD, A. J.; "Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid - new Kolbe reaction pathway", *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100: 2239, doi: 10.1021/ja00475a049.
- [128] LI, K.; ZHANG, H.; TANG, T.; XU, Y.; YING, D.; WANG, Y.; JIA, J.; "Optimization and application of TiO₂/Ti-Pt photo fuel cell (PFC) to effectively generate electricity and degrade organic pollutants simultaneously", *Water Res.*, **2014**, 62: 1, doi: 10.1016/j.watres.2014.05.044.

- [129] NIE, Y.-C.; YU, F.; WANG, L.-C.; XING, Q.-J.; LIU, X.; PEI, Y.; ZOU, J.-P.; DAI, W.-L.; LI, Y.; SUIB, S. L.; "Photocatalytic degradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic H₂ evolution over graphene quantum dots/Mn-N-TiO₂/g-C₃N₄ composite catalysts: Performance and mechanism", *Appl. Cat. B*, **2018**, 227: 312, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.033.
- [130] GUO, L.; ZHONG, C.; CAO, J.; HAO, Y.; LEI, M.; BI, K.; SUN, Q.; WANG, Z. L.; "Enhanced photocatalytic H₂ evolution by plasmonic and piezotronic effects based on periodic Al/BaTiO₃ heterostructures", *Nano Energy*, **2019**, 62: 513, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.05.067.
- [131] NTSENDWANA, B.; SAMPATH, S.; MAMBA, B. B.; AROTIBA, O. A.; "Photoelectrochemical oxidation of p-nitrophenol on an expanded graphite-TiO₂ electrode", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2013**, 12: 1091, doi: 10.1039/c3pp25398h.
- [132] BUDD, P. M.; ELABAS, E. S.; GHANEM, B. S.; MAKHSEED, S.; MCKEOWN, N. B.; MSAYIB, K. J.; TATTERSHALL, C. E.; WANG, D.; "Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity", *Advanced Materials*, **2004**, 16: 456, doi: 10.1002/adma.200306053.
- [133] BANG, H.-G.; CHUNG, J.-K.; JUNG, R.-Y.; PARK, S.-Y.; "Effect of acetic acid in TiO₂ paste on the performance of dye-sensitized solar cells", *Ceram. Int.*, **2012**, 38: 511, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.065.
- [134] NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, P.; RENOARD, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; LISKA, P.; CEVEY, L.; COSTA, E.; SHKLOVER, V.; SPICCIA, L.; DEACON, G. B.; BIGNOZZI, C. A.; GRATZEL, M.; "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123: 1613, doi: 10.1021/ja003299u.
- [135] TRZCIŃSKI, K.; BOROWSKA-CENTKOWSKA, A.; SAWCZAK, M.; LISOWSKA-OLEKSIK, A.; "Photoelectrochemical properties of BIMEVOX (ME=Cu, Zn, Mn) electrodes in contact with aqueous electrolyte", *Solid State Ion.*, **2015**, 271: 63, doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.008.
- [136] PARIS, E. C.; MALAFATTI, J. O. D.; MOREIRA, A. J.; SANTOS, L. C.; SCIENA, C. R.; ZENATTI, A.; ESCOTE, M. T.; MASTELARO, V. R.; JOYA, M. R.; "CuO nanoparticles decorated on hydroxyapatite/ferrite magnetic support: photocatalysis, cytotoxicity, and antimicrobial response", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2022**, 1, doi: 10.1007/s11356-021-18263-y.
- [137] LENTZ, C.; JAND, S. P.; MELKE, J.; ROTH, C.; KAGHAZCHI, P.; "DRIFTS study of CO adsorption on Pt nanoparticles supported by DFT calculations", *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2017**, 426: 1, doi: 10.1016/j.molcata.2016.10.002.
- [138] LAYMAN, K. A.; BUSSELL, M. E.; "Infrared Spectroscopic Investigation of CO Adsorption on Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108: 10930, doi: 10.1021/jp037101e.
- [139] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K.; "VMD: visual molecular dynamics", *J. Mol. Graph.*, **1996**, 14: 33, doi: 10.1016/0263-7855(96)00018-5.

- [140] ALLOUCHE, A. R.; "Gabedit--a graphical user interface for computational chemistry softwares", *J. Comput. Chem.*, **2011**, 32: 174, doi: 10.1002/jcc.21600.
- [141] SUN, M.; XU, L.; QU, A.; ZHAO, P.; HAO, T.; MA, W.; HAO, C.; WEN, X.; COLOMBARI, F. M.; DE MOURA, A. F.; KOTOV, N. A.; XU, C.; KUANG, H.; "Site-selective photoinduced cleavage and profiling of DNA by chiral semiconductor nanoparticles", *Nat. Chem.*, **2018**, 10: 821, doi: 10.1038/s41557-018-0083-y.
- [142] GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P.; "A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1-86$)", *J. Chem. Theory Comput.*, **2017**, 13: 1989, doi: 10.1021/acs.jctc.7b00118.
- [143] SAVATEEV, A.; PRONKIN, S.; WILLINGER, M. G.; ANTONIETTI, M.; DONTSOVA, D.; "Towards Organic Zeolites and Inclusion Catalysts: Heptazine Imide Salts Can Exchange Metal Cations in the Solid State", *Chem. Asian J.*, **2017**, 12: 1517, doi: 10.1002/asia.201700209.
- [144] SAVATEEV, A.; PRONKIN, S.; EPPING, J. D.; WILLINGER, M. G.; WOLFF, C.; NEHER, D.; ANTONIETTI, M.; DONTSOVA, D.; "Potassium Poly(heptazine imides) from Aminotetrazoles: Shifting Band Gaps of Carbon Nitride-like Materials for More Efficient Solar Hydrogen and Oxygen Evolution", *ChemCatChem*, **2017**, 9: 167, doi: 10.1002/cctc.201601165.
- [145] LIU, C.; WANG, F.; ZHANG, J.; WANG, K.; QIU, Y.; LIANG, Q.; CHEN, Z.; "Efficient Photoelectrochemical Water Splitting by g-C₃N₄/TiO₂ Nanotube Array Heterostructures", *Nanomicro Lett.*, **2018**, 10: 37, doi: 10.1007/s40820-018-0192-6.
- [146] ZHU, B.; XIA, P.; LI, Y.; HO, W.; YU, J.; "Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst", *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 391: 175, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.104.
- [147] ZHU, B.; XIA, P.; HO, W.; YU, J.; "Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄", *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 344: 188, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.086.
- [148] MADDI, C.; BOURQUARD, F.; BARNIER, V.; AVILA, J.; ASENSIO, M. C.; TITE, T.; DONNET, C.; GARRELIE, F.; "Nano-Architecture of nitrogen-doped graphene films synthesized from a solid CN source", *Sci. Rep.*, **2018**, 8: 3247, doi: 10.1038/s41598-018-21639-9.
- [149] LIM, Y.; HEO, J. I.; MADOU, M.; SHIN, H.; "Monolithic carbon structures including suspended single nanowires and nanomeshes as a sensor platform", *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**, 8: 492, doi: 10.1186/1556-276X-8-492.
- [150] JING, L.; ONG, W.-J.; ZHANG, R.; PICKWELL-MACPHERSON, E.; YU, J. C.; "Graphitic carbon nitride nanosheet wrapped mesoporous titanium dioxide for enhanced photoelectrocatalytic water splitting", *Catal. Today*, **2018**, 315: 103, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.007.

- [151] ZHOU, S.; LIU, Y.; LI, J.; WANG, Y.; JIANG, G.; ZHAO, Z.; WANG, D.; DUAN, A.; LIU, J.; WEI, Y.; "Facile in situ synthesis of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-N-TiO₂ heterojunction as an efficient photocatalyst for the selective photoreduction of CO₂ to CO", *Appl. Cat. B*, **2014**, 158-159: 20, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.037.
- [152] SONKAR, P. K.; GANESAN, V.; GUPTA, R.; YADAV, D. K.; YADAV, M.; "Nickel phthalocyanine integrated graphene architecture as bifunctional electrocatalyst for CO₂ and O₂ reductions", *J. Electroanal. Chem*, **2018**, 826: 1, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.08.020.
- [153] YANG, H. B.; HUNG, S.-F.; LIU, S.; YUAN, K.; MIAO, S.; ZHANG, L.; HUANG, X.; WANG, H.-Y.; CAI, W.; CHEN, R.; GAO, J.; YANG, X.; CHEN, W.; HUANG, Y.; CHEN, H. M.; LI, C. M.; ZHANG, T.; LIU, B.; "Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO₂ reduction", *Nat. Ener.*, **2018**, 3: 140, doi: 10.1038/s41560-017-0078-8.
- [154] GROSVENOR, A. P.; BIESINGER, M. C.; SMART, R. S. C.; MCINTYRE, N. S.; "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides", *Surf. Sci.*, **2006**, 600: 1771, doi: 10.1016/j.susc.2006.01.041.
- [155] JORGE, A. B.; MARTIN, D. J.; DHANOA, M. T. S.; RAHMAN, A. S.; MAKWANA, N.; TANG, J.; SELLA, A.; CORÀ, F.; FIRTH, S.; DARR, J. A.; McMILLAN, P. F.; "H₂ and O₂ Evolution from Water Half-Splitting Reactions by Graphitic Carbon Nitride Materials", *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117: 7178, doi: 10.1021/jp4009338.
- [156] LI, J.; LIU, Y.; LI, H.; CHEN, C.; "Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance", *J. Photochem. Photobiol. A*, **2016**, 317: 151, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.11.008.
- [157] PADIYAN, D. P.; RAJA, D. H.; "Synthesis of Various Generations Titania Nanotube Arrays by Electrochemical Anodization for H₂ Production", *Ener. Proc.*, **2012**, 22: 88, doi: 10.1016/j.egypro.2012.05.215.
- [158] LI, L.; ZHANG, Y.; SCHULTZ, A. M.; LIU, X.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S.; "Visible light photochemical activity of heterostructured PbTiO₃-TiO₂ core-shell particles", *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2: 1945, doi: 10.1039/c2cy20202f.
- [159] SCHLOMBERG, H.; KROGER, J.; SAVASCI, G.; TERBAN, M. W.; BETTE, S.; MOUDRAKOVSKI, I.; DUPPEL, V.; PODJASKI, F.; SIEGEL, R.; SENKER, J.; DINNEBIER, R. E.; OCHSENFELD, C.; LOTSCH, B. V.; "Structural Insights into Poly(Heptazine Imides): A Light-Storing Carbon Nitride Material for Dark Photocatalysis", *Chem. Mater.*, **2019**, 31: 7478, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02199.
- [160] FU, J.; YU, J.; JIANG, C.; CHENG, B.; "g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts", *Adv. Ener. Mater.*, **2018**, 8: 1701503, doi: 10.1002/aenm.201701503.
- [161] ONG, W. J.; TAN, L. L.; CHAI, S. P.; YONG, S. T.; "Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) via Pt loading with improved daylight-induced

photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane", *Dalton Trans.*, **2015**, 44: 1249, doi: 10.1039/c4dt02940b.

[162] ZHANG, L.-W.; FU, H.-B.; ZHU, Y.-F.; "Efficient TiO₂ Photocatalysts from Surface Hybridization of TiO₂ Particles with Graphite-like Carbon", *Adv. Func. Mater.*, **2008**, 18: 2180, doi: 10.1002/adfm.200701478.

[163] YE, L.; WANG, D.; CHEN, S.; "Fabrication and Enhanced Photoelectrochemical Performance of MoS₂/S-Doped g-C₃N₄ Heterojunction Film", *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2016**, 8: 5280, doi: 10.1021/acsami.5b11326.

[164] SAFAEI, J.; ULLAH, H.; MOHAMED, N. A.; MOHAMAD NOH, M. F.; SOH, M. F.; TAHIR, A. A.; AHMAD LUDIN, N.; IBRAHIM, M. A.; WAN ISAHAK, W. N. R.; MAT TERIDI, M. A.; "Enhanced photoelectrochemical performance of Z-scheme g-C₃N₄/BiVO₄ photocatalyst", *Appl. Cat. B*, **2018**, 234: 296, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.056.

[165] KONG, L.; ZHANG, X.; WANG, C.; XU, J.; DU, X.; LI, L.; "Ti³⁺ defect mediated g-C₃N₄/TiO₂ Z-scheme system for enhanced photocatalytic redox performance", *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 448: 288, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.011.

[166] LI, Y.-N.; CHEN, Z.-Y.; WANG, M.-Q.; ZHANG, L.-z.; BAO, S.-J.; "Interface engineered construction of porous g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure for enhanced photocatalysis of organic pollutants", *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 440: 229, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.106.

[167] HU, S.; SHANER, M. R.; BEARDSLEE, J. A.; LICHTERMAN, M.; BRUNDSCHWIG, B. S.; LEWIS, N. S.; "Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation", *Science*, **2014**, 344: 1005, doi: 10.1126/science.1251428.

[168] EISENBERG, D.; AHN, H. S.; BARD, A. J.; "Enhanced photoelectrochemical water oxidation on bismuth vanadate by electrodeposition of amorphous titanium dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136: 14011, doi: 10.1021/ja5082475.

[169] HUANG, W.; WANG, H.; ZHOU, J.; WANG, J.; DUCHESNE, P. N.; MUIR, D.; ZHANG, P.; HAN, N.; ZHAO, F.; ZENG, M.; ZHONG, J.; JIN, C.; LI, Y.; LEE, S. T.; DAI, H.; "Highly active and durable methanol oxidation electrocatalyst based on the synergy of platinum-nickel hydroxide-graphene", *Nat. Commun.*, **2015**, 6: 10035, doi: 10.1038/ncomms10035.

[170] LU, F.; ZHOU, M.; ZHOU, Y.; ZENG, X.; "First-Row Transition Metal Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction under Alkaline Conditions: Basic Principles and Recent Advances", *Small*, **2017**, 13: doi: 10.1002/smll.201701931.

[171] CHEN, Q.; DOU, H.; ZHENG, S.; RAO, X.; ZHANG, Y.; "Photocatalytic H₂ evolution and MB degradation over nickel-doped graphitic carbon nitride microwires under visible light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2019**, 382: doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.111931.

[172] WANG, X.; SUN, M.; GUO, Y.; HU, J.; ZHU, M.; "Three dimensional Pt island-on-Au architectures coupled with graphite carbon nitride nanosheets for effective photo-

accelerated methanol electro-oxidation", *J Colloid Interface Sci*, **2020**, 558: 38, doi: 10.1016/j.jcis.2019.09.085.

[173] ZHENG, B. F.; OUYANG, T.; WANG, Z.; LONG, J.; CHEN, Y.; LIU, Z. Q.; "Enhanced plasmon-driven photoelectrocatalytic methanol oxidation on Au decorated alpha-Fe₂O₃ nanotube arrays", *Chem. Commun.*, **2018**, 54: doi: 10.1039/c8cc04199g.

[174] XIONG, Y.; ZOU, L.; PAN, Q.; ZHOU, Y.; ZOU, Z.; YANG, H.; "Photo-electro synergistic catalysis: Can Pd be active for methanol electrooxidation in acidic medium?", *Electrochim. Acta*, **2018**, 278: 210, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.052.

[175] ZHENG, H.; NIU, P.; ZHAO, Z.; "Carbon quantum dot sensitized Pt@Bi₂WO₆/FTO electrodes for enhanced photoelectro-catalytic activity of methanol oxidation", *RSC Adv.*, **2017**, 7: 26943, doi: 10.1039/c7ra01867c.

[176] WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W.-B.; "Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt-and Pd-based catalysts: from reaction mechanisms to catalytic materials", *Catalysts*, **2015**, 5: doi:

[177] HE, C.; KUNZ, H.; FENTON, J.; "Evaluation of Platinum-Based Catalysts for Methanol Electro-oxidation in Phosphoric Acid Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144: 970, doi:

[178] MIYAZAKI, K.; MATSUMIYA, T.; ABE, T.; KURATA, H.; FUKUTSUKA, T.; KOJIMA, K.; OGUMI, Z.; "Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt-based catalysts in alkaline solutions and quantitative analysis of intermediate products", *Electrochim. Acta*, **2011**, 56: 7610, doi:

[179] ALSABET, M.; GRDEŃ, M.; JERKIEWICZ, G.; "Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 3: Formation of β -NiOOH in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature", *Electrocatal.*, **2015**, 6: 60, doi:

[180] OUYANG, Y.; CAO, H.; WU, H.; WU, D.; WANG, F.; FAN, X.; YUAN, W.; HE, M.; ZHANG, L. Y.; LI, C. M.; "Tuning Pt-skinned PtAg nanotubes in nanoscales to efficiently modify electronic structure for boosting performance of methanol electrooxidation", *Appl. Catal. B*, **2020**, 265: 118606, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118606.

[181] ZHUANG, W.; HE, L.; ZHU, J.; AN, R.; WU, X.; MU, L.; LU, X.; LU, L.; LIU, X.; YING, H.; "TiO₂ nanofibers heterogeneously wrapped with reduced graphene oxide as efficient Pt electrocatalyst supports for methanol oxidation", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2015**, 40: 3679, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.042.

[182] CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; "An in situ FTIR study of undoped PolyBenzimidazole as a function of relative humidity", *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 105: 211, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.020.

[183] SILVA, C. D.; CORRADINI, P. G.; MASCARO, L. H.; LEMOS, S.; PEREIRA, E. C.; "Using a multiway chemometric tool in the evaluation of methanol electro-oxidation mechanism", *J. Electroanal. Chem*, **2019**, 855: 113598, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113598.

- [184] HAN, N.; DING, P.; HE, L.; LI, Y.; LI, Y.; "Promises of main group metal-based nanostructured materials for electrochemical CO₂ reduction to formate", *Adv. Ener. Mater.*, **2020**, 10: 1902338, doi:
- [185] HE, H.; XIAO, P.; ZHOU, M.; ZHANG, Y.; LOU, Q.; DONG, X.; "Boosting catalytic activity with a p–n junction: Ni/TiO₂ nanotube arrays composite catalyst for methanol oxidation", *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37: 4967, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.107.
- [186] MANCHARAN, R.; GOODENOUGH, J. B.; "Methanol oxidation in acid on ordered NiTi", *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2: 875, doi: 10.1039/jm9920200875.
- [187] NASHARUDIN, M. N.; KAMARUDIN, S. K.; HASRAN, U. A.; MASDAR, M. S.; "Mass transfer and performance of membrane-less micro fuel cell: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39: 1039, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.135.
- [188] LEONG, S. X.; CARTA, M.; MALPASS-EVANS, R.; MCKEOWN, N. B.; MADRID, E.; MARKEN, F.; "One-step preparation of microporous Pd@cPIM composite catalyst film for triphasic electrocatalysis", *Electrochemistry Communications*, **2018**, 86: 17, doi: 10.1016/j.elecom.2017.11.007.
- [189] AMPHLETT, J. T. M.; OGDEN, M. D.; YANG, W.; CHOI, S.; "Probing Ni²⁺ and Co²⁺ speciation in carboxylic acid based deep eutectic solvents using UV/Vis and FT-IR spectroscopy", *J. Mol. Liq.*, **2020**, 318: 114217, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114217.
- [190] LIU, X.; DENG, S.; XIAO, D.; GONG, M.; LIANG, J.; ZHAO, T.; SHEN, T.; WANG, D.; "Hierarchical Bimetallic Ni-Co-P Microflowers with Ultrathin Nanosheet Arrays for Efficient Hydrogen Evolution Reaction over All pH Values", *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2019**, 11: 42233, doi: 10.1021/acsami.9b15194.
- [191] BAI, Y.; ZHANG, G.; ZHENG, S.; LI, Q.; PANG, H.; XU, Q.; "Pyridine-modulated Ni/Co bimetallic metal-organic framework nanoplates for electrocatalytic oxygen evolution", *Sci. China Mat.*, **2020**, 64: 137, doi: 10.1007/s40843-020-1342-2.
- [192] PATIL, S. A.; CHO, S.; JO, Y.; SHRESTHA, N. K.; KIM, H.; IM, H.; "Bimetallic Ni-Co@hexacyano nano-frameworks anchored on carbon nanotubes for highly efficient overall water splitting and urea decontamination", *Chem. Eng. J.*, **2021**, 426: 130773, doi: 10.1016/j.cej.2021.130773.
- [193] DONTSOVA, D.; PRONKIN, S.; WEHLE, M.; CHEN, Z.; FETTKENHAUER, C.; CLAVEL, G.; ANTONIETTI, M.; "Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives", *Chem. Mater.*, **2015**, 27: 5170, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00812.
- [194] BARR, T. L.; SEAL, S.; "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **1995**, 13: 1239, doi: 10.1116/1.579868.
- [195] FUKUDA, Y.; SANADA, N.; NAGOSHI, M.; TAKAHASHI, T.; KATAYAMA-YOSHIDA, H.; KIKUCHI, K.; SUZUKI, S.; IKEMOTO, I.; ACHIBA, Y.; SYONO, Y.; TACHIKI, M.; "Electronic

states of core levels and valence bands for KxC60 studied by X-ray photoelectron spectroscopy", *Phys. C*, **1991**, 181: 320, doi: 10.1016/0921-4534(91)90117-h.

[196] LONG, B.; LIN, J.; WANG, X.; "Thermally-induced desulfurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis", *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2: 2942, doi: 10.1039/c3ta14339b.

[197] TONDA, S.; KUMAR, S.; KANDULA, S.; SHANKER, V.; "Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight", *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2: 6772, doi: 10.1039/c3ta15358d.

[198] HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E.; "Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95: 5031, doi: 10.1021/j100166a025.

[199] HARDCASTLE, F. D.; ISHIHARA, H.; SHARMA, R.; BIRIS, A. S.; "Photoelectroactivity and Raman spectroscopy of anodized titania (TiO₂) photoactive water-splitting catalysts as a function of oxygen-annealing temperature", *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21: 6337, doi: 10.1039/c0jm03106b.

[200] PIANEZZI, F.; REINHARD, P.; CHIRILĂ, A.; NISHIWAKI, S.; BISSIG, B.; BUECHELER, S.; TIWARI, A. N.; "Defect formation in Cu(In,Ga)Se₂ thin films due to the presence of potassium during growth by low temperature co-evaporation process", *J. Appl. Phys.*, **2013**, 114: 194508, doi: 10.1063/1.4832781.

[201] GUAN, S.; ZHAN, T.; HAO, L.; KUROSU, S.; UKAI, T.; ZHAO, X.; ITOI, T.; LU, Y.; "Understanding the role of potassium incorporation in realizing transparent p-type ZnO thin films", *J. Alloys Compd*, **2022**, 904: 164070, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164070.

[202] RAJESHWAR, K.; "Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry", *Encyclopedia electrochem.*, **2007**, 6: 1, doi:

[203] YE, M.; GONG, J.; LAI, Y.; LIN, C.; LIN, Z.; "High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays", *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134: 15720, doi: 10.1021/ja307449z.

[204] HAO, C.; WANG, W.; ZHANG, R.; ZOU, B.; SHI, H.; "Enhanced photoelectrochemical water splitting with TiO₂@Ag₂O nanowire arrays via p-n heterojunction formation", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**, 174: 132, doi: 10.1016/j.solmat.2017.08.033.

[205] ABIDA, B.; CHIRCHI, L.; BARANTON, S.; NAPPORN, T. W.; KOCHKAR, H.; LÉGER, J.-M.; GHORBEL, A.; "Preparation and characterization of Pt/TiO₂ nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, 106: 609, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.06.022.

[206] TEWARI, B. B.; "Removal of p-aminophenol and p-nitrophenol from aqueous solution through adsorption on bismuth, lead, and manganese ferrocyanides and their relevance to environmental issues", *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2014**, 88: 1564, doi: 10.1134/s0036024414090076.

- [207] SALVATI, B.; BLASKIEVICZ, S.; CORRADINI, P.; MASCARO, L.; "Sistema De Baixo Custo Para ExecuÇÃO E Monitoramento on-Line De ReaÇÕES Fotocatalíticas: AplicaÇÃO Em ReduÇÃO De Nitro-Fenol", *Química Nova*, **2021**, doi: 10.21577/0100-4042.20170794.
- [208] WANG, K.; HSIEH, Y.; CHEN, L.; "The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols", *J. Hazard. Mater.*, **1998**, 59: 251, doi: 10.1016/s0304-3894(97)00151-9.
- [209] CHIOU, C.-H.; WU, C.-Y.; JUANG, R.-S.; "Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions", *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 62: 559, doi: 10.1016/j.seppur.2008.03.009.
- [210] GUO, Y.; GUO, T.; "A dual-template imprinted capsule with remarkably enhanced catalytic activity for pesticide degradation and elimination simultaneously", *Chem. Commun.*, **2013**, 49: 1073, doi: 10.1039/c2cc38022f.
- [211] SILVA, V. B.; CAMPOS, R. B.; PAVEZ, P.; MEDEIROS, M.; ORTH, E. S.; "Nucleophilic Neutralization of Organophosphates: Lack of Selectivity or Plenty of Versatility?", *Chem. Rec.*, **2021**, 21: 2638, doi: 10.1002/tcr.202100123.
- [212] MIGUEL, N.; ORMAD, M. P.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J. L.; "Photocatalytic Degradation of Pesticides in Natural Water: Effect of Hydrogen Peroxide", *Int. J. Photoenergy*, **2012**, 2012: 1, doi: 10.1155/2012/371714.
- [213] AKBAL, F.; NUR ONAR, A.; "Photocatalytic degradation of phenol", *Environ. Monit. Assess*, **2003**, 83: 295, doi: 10.1023/a:1022666322436.
- [214] SU, R.; SUN, J.; SUN, Y.; DENG, K.; CHA, D.; WANG, D.; "Oxidative degradation of dye pollutants over a broad pH range using hydrogen peroxide catalyzed by FePz(dtnCl₂)₄", *Chemosphere*, **2009**, 77: doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.08.005.
- [215] Krumova, K.; Cosa, G.; *Overview of reactive oxygen species*; eds. Royal Society of Chemistry: London, 2016. p. 1
- [216] HANGASKY, J.; DETOMASI, T.; LEMON, C.; MARLETTA, M.; "Glycosidic Bond Oxidation: The Structure, Function, and Mechanism of Polysaccharide Monooxygenases", *Comprehensive Natural Products III (Third Edition)*, **2020**, 5: doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14859-0.
- [217] KEIHAN, A. H.; HOSSEINZADEH, R.; FARHADIAN, M.; KOOSHKI, H.; HOSSEINZADEH, G.; "Solvothermal preparation of Ag nanoparticle and graphene co-loaded TiO₂ for the photocatalytic degradation of paraoxon pesticide under visible light irradiation", *Rsc Adv.*, **2016**, 6: 83673, doi: 10.1039/C6RA19478H.
- [218] KEIHAN, A. H.; RASOULNEZHAD, H.; MOHAMMADGHOLI, A.; SAJJADI, S.; HOSSEINZADEH, R.; FARHADIAN, M.; HOSSEINZADEH, G.; "Pd nanoparticle loaded TiO₂ semiconductor for photocatalytic degradation of Paraoxon pesticide under visible-light irradiation", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2017**, 28: 16718, doi: 10.1007/s10854-017-7585-z.

APÊNDICE I – SÚMULA CURRICULAR

PESSOAL

- Nome: Sirlon Francisco Blaskievicz.

- Nascimento: 12 de janeiro de 1991 em Antonio Olinto – PR.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2018 – 2022: Doutorado em Ciências (Físico-química). Bolsista CNPq e Shell.

Programa de Pós-Graduação em Química –
Universidade Federal de São Carlos.

Título da tese “Obtenção e aplicação de fotoanodos baseados em TiO₂ com adição de nitretos de carbono polimérico do tipo poli(heptazina imida)”.

Orientadora: Prof.^a Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

Março a setembro de 2020: Doutorado Sanduíche. Bolsista programa CAPES-PRInt.

Universidade de Bath, Reino Unido.

Supervisor: Prof. Dr. Frank Marken.

2015 – 2017: Mestrado em Química (Físico-química). Bolsista CAPES.

Programa de Pós-Graduação em Química –
Universidade Federal do Paraná.

Título da dissertação “Desenvolvimento de nanocatalisadores derivados de grafeno e nanotubos de carbono: reação com organofosforados”.

Orientadora: Prof.^a Dra. Elisa S. Orth

Co-Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

2010 – 2015: Licenciatura e Bacharelado em Química

Universidade Federal do Paraná.

2008 – 2009: Técnico em Química Industrial

Colégio Estadual São Mateus.

DISTINÇÕES E PRÊMIOS ACADÊMICOS

- 2020** Menção honrosa de trabalho apresentado no Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci), Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais - CDMF
- 2016** Melhor trabalho na área de físico química na XXIII SBQ Sul, Sociedade Brasileira de Química
- 2014** Melhor trabalho na área de físico-química - Semana Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão, UFPR
- 2014** 2o Lugar na área de Ciências Exatas e Engenharia no 3o Congresso Sul Brasileiro de Iniciação Científica e Pós Graduação, PUC-PR

PUBLICAÇÕES ACADÊMICAS EM PERIÓDICOS REVISADOS POR

PARES

1. BLASKIEVICZ, SIRLON F.; SANTOS, HUGO L.S.; TEIXEIRA, IVO F.; BOTTNETO, JOSÉ L.; FERNÁNDEZ, PABLO SEBASTIÁN; MASCARO, LUCIA H.

Nickel-Modified Polymeric Carbon Nitride for improving TiO₂-Based Photoanode: Photoelectrocatalytical Evaluation and Mechanistical Insights. *Materials Today Nano*. V. 18, p. 100192, 2022.

2. BLASKIEVICZ, SIRLON F.; MASCARO, LUCIA HELENA; ZHAO, YUANZHU;

MARKEN, FRANK. Semiconductor Photoelectroanalysis and Photobioelectroanalysis: A Perspective. Trends in Analytical Chemistry. v.135, p.116154, 2021.

3. BLASKIEVICZ, S. F.; SOARES, L. L.; MASCARO, LUCIA HELENA. Um Spin Coater Artesanal Baseado Em Lixo Eletrônico: Uma Alternativa Versátil E De Baixo Custo. Química Nova. v.44, p.1180, 2021.

4. SALVATI, BYANCA; BLASKIEVICZ, SIRLON; CORRADINI, PATRICIA; MASCARO, LUCIA. Sistema De Baixo Custo Para Execução E Monitoramento On-Line De Reações Fotocatalíticas: Aplicação Em Redução de Nitro-Fenol. Química Nova. V. 45, p.1364, 2021.

5. DE OLIVEIRA, GEOVANE A.; GEVAERD, AVA; **BLASKIEVICZ, SIRLON F.;** ZARBIN, ALDO J.G.; ORTH, ELISA S.; BERGAMINI, MÁRCIO F.; MARCOLINO-JUNIOR, LUIZ H. A simple enzymeless approach for Paraoxon determination using imidazole-functionalized carbon nanotubes. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications. v.116, p.111140, 2020.

6. BLASKIEVICZ, SIRLON F.; ENDO, WILLIAM G.; ZARBIN, ALDO J.G.; ORTH, ELISA S. Magnetic nanocatalysts derived from carbon nanotubes functionalized with imidazole: towards pesticide degradation. Applied Catalysis B-Environmental, v.264, p.118496, 2019.

7. GEVAERD, AVA; BLASKIEVICZ, SIRLON F.; ZARBIN, ALDO J.G.; ORTH, ELISA S.; BERGAMINI, MÁRCIO F.; MARCOLINO-JUNIOR, LUIZ H. Nonenzymatic electrochemical sensor based on imidazole-functionalized graphene oxide for progesterone detection. Biosensors & Bioelectronics, v.112, p.108, 2018.

8. HOSTERT, LEANDRO; CAMPOS, RENAN B.; FONSACA, JÉSSICA E. S.; SILVA, VALMIR B.; **BLASKIEVICZ, SIRLON F.;** FERREIRA, JOSÉ G. L.; TAKARADA, WILLIAN; NAIDEK, NAIANE; SANTOS, YANE H.; NASCIMENTO, LEONARDO L. Q.; ZARBIN, ALDO J. G.; ORTH, ELISA S. Targeted catalytic degradation of organophosphates: pursuing sensors. Pure And Applied Chemistry,

v.1, p.1, 2018.

9. HOSTERT, LEANDRO; **BLASKIEVICZ, SIRLON F.**; FONSACA, JÉSSICA E.S.; DOMINGUES, SERGIO H.; ZARBIN, ALDO J.G.; ORTH, ELISA S. Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. *Journal of Catalysis*, v.356, p.75, 2017.

10. ORTH, ELISA S.; FERREIRA, JOSÉ G.L.; FONSACA, JÉSSICA E.S.; **BLASKIEVICZ, SIRLON F.**; DOMINGUES, SERGIO H.; DASGUPTA, ARCHI; TERRONES, MAURICIO; ZARBIN, ALDO J.G. pKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.467, p.239, 2016.

ENTREVISTAS, MESAS REDONDAS, PROGRAMAS E COMENTÁRIOS NA MÍDIA

1. **BLASKIEVICZ, SIRLON F.**; SOARES, L. L.; MASCARO, LUCIA. **Pesquisadores da UFSCar desenvolvem equipamento de baixo custo para reaproveitar lixo eletrônico**, 2021. Disponível em: <https://www.cbnsaocarlos.com.br/noticias/som,0,1,79136,pesquisadores-da-ufscar-desenvolvem-equipamento-de-baixo-custo-para-reaproveitar-lixo-eletronico.aspx>

2. **BLASKIEVICZ, S. F.**; SOARES, L. L.; SALES, L. H. M. **Pesquisadores do CDMF constroem 'spin coating' artesanal utilizando lixo eletrônico**, 2021. Disponível em: <https://www.idnews.com.br/pesquisadores-do-cdmf-constroem-spin-coating-artesanal-utilizando-lixo-eletronico/>

3. SALVATI, BYANCA; **BLASKIEVICZ, SIRLON F.**; CORRADINI, PATRICIA; SALES, L. H. M. **Sistema de baixo custo transforma resíduo industrial cancerígeno em produto de valor comercial**, 2021. Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/sistema-de-baixo-custo-transforma-residuo-industrial-cancerigeno-em-produto-de-valor-comercial/37138/>

4. **BLASKIEVICZ, SIRLON F.**; SALES, L. H. M. **UFSCar desenvolve equipamento usado na geração de energia com lixo eletrônico**, 2021. Disponível em: <https://globoplay.globo.com/v/9657361/>

5. **BLASKIEVICZ, S. F.**; SOARES, L. L.; SALES, L. H. M. **Versão artesanal de equipamento usado na produção de filmes finos é construída com lixo**

eletrônico, 2021. Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/versao-artesanal-de-equipamento-usado-na-producao-de-filmes-finos-e-construida-com-lixo-eletronico/35842/>

6. ORTH, E. S.; **BLASKIEVICZ, SIRLON F.**; CAMPOS, RENAN B.; FERREIRA, JOSÉ G. L.; FONSACA, JÉSSICA E. S.; NAIDEK, N.; ALMEIDA, T. G.; Silva, V. B. **Scientia - Catalisadores de substâncias tóxicas**, 2016. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=cg9nnts8bXw&ab_channel=UFPRTV

7. **BLASKIEVICZ, SIRLON F. Vocação | Química**, 2015. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=x19AOWSLDV4&t=59s&ab_channel=UFPRTV

CAPACIDADE INOVATIVA DO CANDIDATO

Paralelamente ao desenvolvimento da presente tese, o candidato aprimorou a capacidade de manutenção e construção de equipamentos laboratoriais, utilizando materiais de baixo custo, como lixo eletrônico. Entre exemplos que podem ser citados estão a construção de agitadores magnéticos integralmente a partir de peç as reaproveitadas de lixo eletrônico, como carregadores de celular e imãs de HD, além do desenvolvimento de equipamentos que já renderam artigos científicos como o *spin coater* e o reator/sensor. Há ainda, o intuito de futuramente submeter patentes relacionadas à criação e desenvolvimento de equipamentos laboratoriais, bem como dar início   criação de uma *startup* voltada   este ramo tecnológico.