



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA**

ISRAEL PEREIRA COSTA

**NANOCUBOS DE ÓXIDO DE COBRE: INFLUÊNCIA DO
TAMANHO NA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A
OXIDAÇÃO DE METANOL**

**SÃO LUÍS
2022**

ISAEL PEREIRA COSTA

**NANOCUBOS DE ÓXIDO DE COBRE: INFLUÊNCIA DO
TAMANHO NA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A
OXIDAÇÃO DE METANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka.

**SÃO LUÍS
2022**

Pereira Costa, Isael.

Nanocubos de Óxidos de Cobre: Influência do Tamanho na Atividade Eletrocatalítica para a Oxidação de Metanol / Isael Pereira Costa. - 2022. 58 p.

Orientador(a): Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1.Eletro-oxidação. 2.Metanol. 3.Nanocubos. 4.Óxido de cobre.
5.Vacância de oxigênio.

I. Atsushi Tanaka, Prof. Dr. Auro. II. Título.

ISABEL PEREIRA COSTA

**NANOCUBOS DE ÓXIDO DE COBRE: INFLUÊNCIA DO TAMANHO NA
ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A OXIDAÇÃO DE METANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do título
de Mestre em Química.

Aprovada em: 30/09/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador-UFMA)

Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. Anderson Gabriel Marques da Silva (PUC-Rio)

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-RJ

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (UFMA)

Universidade Federal do Maranhão-UFMA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por me orientar, me guiar e me dar forças para seguir em frente durante toda a minha vida.

Aos meus pais Maria José e José Isaias pela educação, dedicação e amor que moldaram quem eu sou hoje e pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas acadêmicas e pessoais que permitiram eu chegar até essa fase e continuar avançando, vocês são a minha maior motivação e razão para eu sonhar tão alto.

Às minhas filhas Beatriz e Gabryella, por entenderem minha ausência.

À minha esposa Beatriz Cristina, por todas as noites e finais de semana que foram necessárias para a conclusão do mestrado.

Ao meu orientador professor Dr. Auro Atsushi Tanaka, pelo inestimável apoio e orientação na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Marco Aurelio Suller Garcia, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho. Agradeço, pela sua paciência e dedicação durante todo o período do mestrado. Agradeço, pela compreensão e por dividir um pouco de sua experiência e seu conhecimento científico contribuindo para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores e colegas das disciplinas do Programa de Pós-Graduação em Química, que muito contribuíram para o meu desenvolvimento e na conclusão dessa etapa na minha formação.

—

“Importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

Filósofo alemão do Séc. XIX

RESUMO

A área superficial e a forma de nanocristais impactam significativamente o desempenho de células a combustível. Entretanto, outros parâmetros podem afetar suas atividades e devem ser considerados. Assim, demonstrou-se que a presença de defeitos cristalinos (como vacâncias de oxigênio) e a concentração relativa de Cu(I)/Cu(II) também podem variar com a diminuição do tamanho dos nanocubos de Cu_xO (NCs- Cu_xO). Porém, tais diferenças não seguiram o tamanho como esperado, mostrando que este parâmetro não desempenha um papel crítico na determinação das propriedades dos materiais. Para estudar tais fenômenos, NCs- Cu_xO com tamanhos controlados (50, 65 e 85 nm) foram sintetizados por um protocolo simples e similar, levando a nanocristais com superfícies do tipo {100}. Quando a atividade catalítica dos NCs- Cu_xO de diferentes tamanhos foi avaliada na eletro-oxidação do metanol em meio alcalino, houve uma diminuição do desempenho observado para os NCs- Cu_xO : 50 nm > 85 nm > 65 nm, nos quais os NCs- Cu_xO de 50 nm levaram aos melhores resultados eletrocatalíticos. É interessante notar que nossos resultados mostraram que as diferenças nas atividades catalíticas de NCs- Cu_xO com tamanhos diferentes não puderam ser atribuídos apenas a um ganho de área de superfície com uma diminuição no tamanho das partículas. Mais especificamente, os resultados do XPS indicaram que a redução do tamanho das partículas levou a um aumento nas proporções de oxigênio superficial/oxigênio estrutural e Cu(I)/Cu(II), demonstrando o enriquecimento de vacâncias de oxigênio na superfície dos NCs- Cu_xO , o que também contribuiu para as atividades catalíticas observadas. As constatações acima fornecem uma compreensão mais profunda do tamanho das partículas sobre o desempenho dos nanomateriais e oferecem novas ideias para projetar eletrocatalisadores eficientes para células a combustível.

Palavras-chaves: óxido de cobre, nanocubos, vacância de oxigênio, eletro-oxidação, metanol.

ABSTRACT

The surface area and shape of nanocrystals significantly impact fuel cell performance. However, other parameters can affect their activities and must be considered. Thus, it was demonstrated that the presence of crystalline defects (such as oxygen vacancies) and the relative concentration of Cu(I)/Cu(II) could also vary with decreasing size of Cu_xO nanocubes (NCs– Cu_xO). However, such differences did not follow the size as expected, showing that this parameter does not play a critical role in determining material properties. NCs– Cu_xO with controlled sizes (50, 65 and 85 nm) were synthesized by a simple and similar protocol, leading to nanocrystals with {100} surfaces to study such phenomena. When the catalytic activity of NCs– Cu_xO of different sizes was evaluated in the electrooxidation of methanol in an alkaline medium, there was a decrease in the performance observed for NCs– Cu_xO : 50 nm > 85 nm > 65 nm, in which NCs– Cu_xO of 50 nm led to the best electrocatalytic results. Interestingly, our results showed that the differences in the catalytic activities of NCs– Cu_xO with different sizes could not be attributed only to a gain in surface area with a decrease in particle size. More specifically, the XPS results indicated that particle size reduction led to an increase in surface oxygen/structural oxygen and Cu(I)/Cu(II) ratios, demonstrating the enrichment of oxygen vacancies on the surface of NCs– Cu_xO , which also contributed to the observed catalytic activities. The above findings provide a deeper understanding of particle size on the performance of nanomaterials and offer new ideas for designing efficient electrocatalysts for fuel cells.

Keywords: copper oxide, nanocubes, oxygen vacancy, electrooxidation, methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula a combustível	14
Figura 2 – Caminhos paralelos da oxidação do metanol	16
Figura 3 – Esquema de síntese das nanopartículas de Cu_2O	23
Figura 4 – (a) esquema de deposição mediante casting e posterior secagem das diferentes estruturas de NPs- Cu_2O . (b) eletrodo de carbono vítreo com as diferentes NPs- Cu_2O	25
Figura 5 – Representação da célula eletroquímica	26
Figura 6 – Sistema eletroquímico com célula de três eletrodos	27
Figura 7 – Nanocubos de Cu_2O gerados através do cif. O nanocubo a) tem uma aresta de 0.427 nm, o nanocubo b) de 0.675 nm e o nanocubo c) de 0.853 nm. Os átomos marrons correspondem ao Cu e em vermelho aos átomos de O	28
Figura 8 – Imagens SEM (A-C), imagens TEM (D-F) de campo claro e histograma de distribuição (H-I) de NPs para os nanocubos de óxido de cobre (NCs- Cu_xO) exibindo tamanhos controlados: NCs- Cu_xO de 50 nm (A, D e G), NCs- Cu_xO de 65 nm (B, E e H) e NCs- Cu_xO de 85 nm (C, F e I)	31
Figura 9 – Imagens TEM e HRTEM (A-D) típicas de nanocubos de Cu_xO 50 nm cercados por facetas {100}	32
Figura 10 – Padrões de XRD de nanocubos de Cu_xO exibindo diferentes tamanhos de partículas	33
Figura 11 – Perfis TPR para nanocubos Cu_xO exibindo diferentes tamanhos de NCs- Cu_xO (50 nm, 65 nm e 85 nm)	35
Figura 12 – Perfis voltamétricos das diferentes NPs- Cu_2O , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, solução de KOH 0.1 mol L^{-1} como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N_2 durante o experimento para evitar o efeito do O_2	36
Figura 13 – Perfis voltamétricos para ROM catalisado por NPs- Cu_2O , CH_3OH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N_2 durante o experimento para evitar o efeito do O_2	38

Figura 14 – Espectros XPS de baixa resolução para NCs–Cu _x O com tamanhos diferentes. As linhas pretas, vermelhas e azuis representam os NCs–Cu _x O de 50 nm, 60 nm e 85 nm, respectivamente	40
Figura 15 – XPS dos picos ajustados dos espectros Cu 2p para NCs–Cu _x O exibindo diferentes tamanhos	40
Figura 16 – Espectros Cu LMM Auger para os NCs-Cu _x O com tamanhos diferentes. As linhas pretas, vermelhas e azuis representam os nanocubos de 50 nm, 60 nm e 85 nm, respectivamente	41
Figura 17 – Espectros O 1s para nanocubos Cu _x O exibindo diferentes tamanhos	43
Figura 18 – Perfis Raman para nanocubos Cu _x O exibindo diferentes tamanhos	44
Figura 19 – Perfis Raman deconvoluídos de 200 a 400 cm ⁻¹ para nanocubos Cu _x O de diferentes tamanhos	45
Figura 20 – Perfis Raman deconvoluídos de 500 a 700 cm ⁻¹ para nanocubos de Cu _x O de diferentes tamanhos	46
Figura 21 – Superfície de energia potencial da interação dos diferentes nanocubos de Cu ₂ O com metanol. 1 corresponde ao mínimo da curva azul, 2 o mínimo da curva preta e 3 o mínimo da curva vermelha	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados do refinamento de Rietveld. Os erros estimados pelo programa de refinamento estão entre parênteses	34
Tabela 2 – Composição da superfície de cobre e oxigênio para exibição dos diferentes tamanhos de partículas determinadas pela análise XPS	42
Tabela 3 – Energia de adsorção e gap HOMO-LUMO na função de tamanhos de nanocubos CuxO	46

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS

DFTB	Density Functional Tight-Binding method
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> - Célula de combustível de metanol direto
DRX	Difração de Raio X
HRTEM	<i>High-resolution Transmission Electron Microscopy</i> - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
NCs–Cu_xO	Nanocubos de óxidos de cobre
NPs	Nanopartículas
ROM	Reação de oxidação de metanol
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> - Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> - Microscopia Eletrônica de Transmissão
TPR	Temperatura Programada por Redução
VC	Voltametria Cíclica
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> - Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Energia e Meio Ambiente	13
1.2 Células combustível de metanol direto	14
1.3 Reação de Oxidação do Metanol	15
1.4 Nanopartículas de óxido de cobre	17
2. OBJETIVOS	21
2.1 Geral	21
2.2 Específicos	21
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Reagentes e soluções	22
3.2 Obtenção das nanopartículas	22
3.2.1 Síntese das nanopartículas de Cu_xO	22
3.3 Preparação dos eletrodos	24
3.3.1 Limpeza dos eletrodos de carbono vítreo	24
3.3.2 Deposição das nanopartículas nos eletrodos	24
3.4 Caracterização eletroquímica das NPs-Cu₂O (Voltametria Cíclica / Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE))	25
3.5 Caracterizações físico-químicas	27
3.4 Cálculos do DFT	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Procedimento de obtenção das NPs	30
4.2 Determinação da forma das nanopartículas	30
4.3 Determinação da composição das NPs	32
4.4 Análise da Temperatura Programada de Redução - TPR	34
4.5 Eletro-oxidação do metanol	36
4.6 Análise por XPS	39
4.7 Análise por Espectroscopia Raman	44
4.8 Cálculos Teóricos Computacionais (DFTB)	46
5. CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 Energia e Meio Ambiente

A crise do petróleo e os problemas ambientais relacionados à poluição atmosférica (efeito estufa e aquecimento global) são questões que vêm mobilizando a sociedade mundial [1]. Trata-se de um assunto extremamente estratégico no contexto global, pois o desenvolvimento de todas as nações depende de uma infraestrutura energética que possa suprir tanto as demandas de sua população quanto de suas atividades econômicas [2].

A produção de energia se constitui também como uma questão ambiental, pois depende das formas de utilização dos diferentes recursos energéticos, onde graves impactos sobre a natureza são constantemente ocasionados [3,4]. Dessa forma, com o crescimento socioeconômico, diversos governos, instituições de pesquisa, e empresas privadas, mundialmente, vêm buscando desenvolvimento e viabilidade, tanto técnica quanto comercial, da geração de energia através de fontes alternativas. O intuito é garantir sua oferta com sustentabilidade nas próximas décadas, permitindo reduzir a dependência dos derivados de petróleo e a emissão de poluentes para a atmosfera [5].

Diante desse cenário, a busca por fontes alternativas renováveis e com menor potencial de poluição se tornou de extrema importância, motivando cada vez mais uma busca por novos estudos e rotas de pesquisa para obtenção de energia elétrica [6], sendo o uso de células a combustível uma alternativa promissora no setor energético [7].

Uma célula a combustível (figura 1) é um dispositivo onde a energia de combustíveis como hidrogênio, álcool ou hidrocarbonetos é convertida em eletricidade [8]. As células mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo [9].

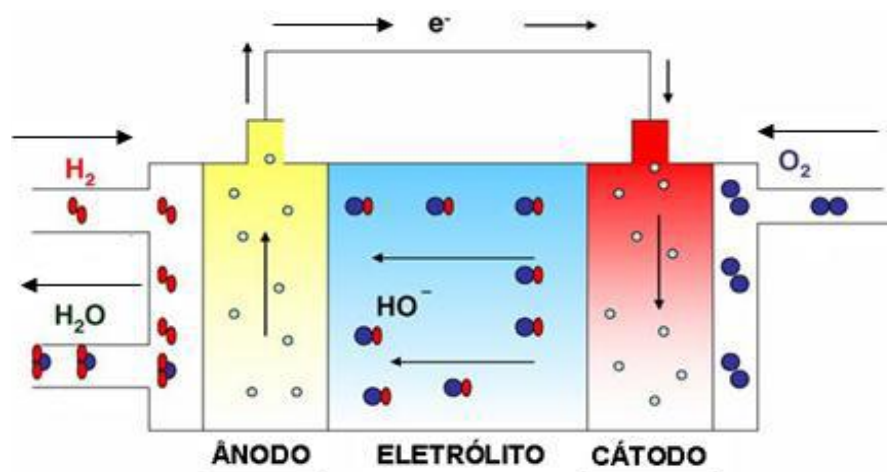


Figura 1 – Representação esquemática de uma célula a combustível, Adaptado [12].

1.2 Células combustível de metanol direto

As principais vantagens da tecnologia de células a combustível são a ausência ou redução de emissão de poluentes, o que minimiza de forma considerável os impactos ambientais, e grande potencial para a conversão de energia no futuro [10]. Além disso, as células a combustível têm tido aplicações consideradas muito satisfatórias na geração de energia estacionária para uso comercial e residencial, assim como na conversão de energia para meios de transporte, em substituição ao motor de combustão interna, e na alimentação de equipamentos eletrônicos, em substituição às baterias nos celulares, computadores e demais equipamentos eletrônicos portáteis [11].

Entre as tecnologias de células de combustível líquido, a célula de combustível de metanol direto, a DMFC (do inglês, *Direct Methanol Fuel Cell*), tem atraído um grande interesse devido às suas vantagens, isto é, transporte e armazenamento simples, reabastecimento imediato e simples operação [12].

A DMFC se apresenta como uma excelente fonte de energia com potencial para aplicações diversas, devido principalmente à sua operação em temperatura ambiente e crescente demanda por fontes de energia para substituir ou dar suporte às baterias em

dispositivos portáteis, como telefones celulares, computadores, e, mais recentemente, veículos elétricos [13-15].

Uma das principais vantagens da tecnologia relacionada a DMFC em relação às outras células a combustível, deve-se, principalmente, o uso de metanol como combustível, que se apresenta melhor que o hidrogênio, pois é líquido à temperatura ambiente, além de apresentar elevada densidade de energia teórica 6kWh/Kg [16-18], podendo ser facilmente transportado e armazenado, além ser um combustível relativamente barato e de fácil manuseio [19].

1.3 Reação de Oxidação do Metanol

A reação de oxidação de metanol (ROM) vem sendo objeto de diversas pesquisas nas últimas décadas devido ao seu complexo mecanismo de reação. O aumento da cinética da eletrocatalise de oxidação do metanol na DMFC é um dos maiores desafios para esse tipo de tecnologia devido ao envenenamento do eletrodo por espécies intermediárias [20-23].

O aumento da eficiência pode ser obtido com a modificação da natureza do eletrodo e uma possível modificação em relação ao mecanismo global da reação [24]. No potencial termodinâmico para oxidação completa do metanol, Eq. (1), o CO₂ está muito próximo do potencial de equilíbrio do Hidrogênio:



No entanto, a reação de oxidação do metanol a CO₂ produz 6 elétrons, e comparada à oxidação do hidrogênio observa-se que é muito mais lenta devido aos intermediários formados (Figura 2), já que os mesmos se adsorvem sobre os eletrodos (ânodo e cátodo) realizando reações paralelas ao processo de oxidação total [25-26].

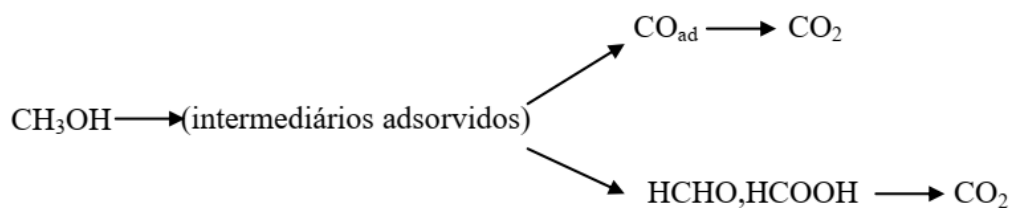


Figura 2 – Caminhos paralelos da oxidação do metanol. Adaptado [27]

A ROM é lenta e requer sítios ativos múltiplos do catalisador para a adsorção de CH_3OH ; tais sítios devem doar espécies oxigenadas para dessorção dos resíduos de metanol adsorvidos [27]. Os dois caminhos paralelos precisam de um catalisador capaz de romper a ligação C-H e facilitar a reação do resíduo resultante com espécies contendo oxigênio (OH, H_2O) para formar o dióxido de carbono ou o ácido fórmico [28].

Porém, como descrito, são poucos os materiais sobre os quais o metanol se adsorve. Por exemplo, em solução ácida só Pt e suas respectivas ligas apresentam sensível atividade e estabilidade à oxidação do metanol em condições operacionais, sendo está uma das principais razões pelas quais estudos em torno de novos materiais vem se desenvolvendo [29].

Entretanto, um problema ainda enfrentado pela DMFC e outras tecnologias de células a combustível é o seu elevado custo para entrada no mercado [30]. A Pt, Pd e Ru são os principais metais utilizados nos eletro-catalisadores das células a combustível de baixa temperatura de operação, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, elevando de forma considerável a cinética das reações eletroquímicas, possibilitando assim o uso tecnológico em células a combustível. Por outro lado, porém, esses metais nobres têm sua utilização limitada devido ao seu alto custo [31].

Um fator essencial, e que deve ser considerado na célula a combustível, sem sombra de dúvida é o econômico, pois se temos a intenção de renovação tecnológica, esta tem em sua prioridade o consumo em escala industrial, e para que esta condição seja realizada é desejável que os materiais que compõem a DMFC sejam viáveis economicamente e que a eficiência da célula seja a melhor possível.

1.4 Nanopartículas de óxido de cobre

Recentemente, os nanomateriais de óxidos de metais, mais especificamente os óxidos de cobre, vêm recebendo uma considerável atenção em diversas áreas, pois apresentam uma ampla gama de aplicações na ciência e na indústria por causa de suas propriedades redox, magnéticas, elétricas, ópticas e catalíticas exclusivas [32]. Esses materiais vêm sendo aplicados das mais diversas formas em dispositivos fotovoltaicos, como catalisadores e fotocatalisadores, baterias, sensores e biossensores supercondutores, dispositivos ópticos, armazenamento magnético, revestimentos, dispositivos eletrocromáticos, entre outros [33-36].

As nanopartículas de óxidos de cobre (NPs-Cu_xO) são particularmente desejáveis devido às propriedades físicas e químicas que apresentam devido ao seu tamanho nanométrico [37] e a sua grande área superficial [38]. Uma maior probabilidade de adsorção de espécies em dispositivos fotovoltaicos pode estar relacionada a uma maior área superficial, que pode resultar em uma maior eficiência e, conseqüentemente, uma melhor resposta [39]; além disso, outras características do material, como os tipos de óxidos metálicos, formatos e distribuição homogênea, podem auxiliar na resposta final do sensor. Ao se comparar NPs-Cu_xO com as nanopartículas (NPs) de metais nobres como platina, ouro e prata, as NPs-Cu_xO são uma alternativa

extremamente econômica, e com baixíssima toxicidade; além de ser um recurso abundante [40].

As NPs-Cu_xO existem em duas fases, óxido cuproso (Cu₂O, Cu¹⁺) e óxido cúprico (CuO, Cu²⁺), além de possuírem estruturas cristalinas monoclinicas e cúbicas, respectivamente, sendo ambos semicondutores do tipo p [41], possuindo *band gap* de 2,0 eV e 1,2 eV, respectivamente [42-45]. O Cu₂O é um dos semicondutores de óxido metálico mais estudados. [46].

Sabe-se da literatura que as propriedades dos nanomateriais são geralmente dependentes do seu tamanho e forma [47]. Diferentes morfologias de NPs-Cu_xO já foram sintetizadas incluindo nanocubos, nanofios, nanoesferas [48-50], dentre outras [51]. Portanto a fabricação dessas partículas com controle do tamanho, da forma externa, da estrutura interna, com distribuição homogênea, e da composição química torna-se uma etapa extremamente importante na síntese desses materiais [52].

Diversos métodos já foram estudados para a preparação de diferentes NPs de cobre, incluindo sol-gel, redução térmica, redução química, eletrólise, decomposição térmica, eletrodeposição [53-57], dentre outras [58]. A redução química se tornou o método mais usado, devido a sua simplicidade, rentabilidade e economia [59]. O método de redução química envolve geralmente a redução de sais metálicos em um solvente específico pela adição de um agente redutor ao sistema [60]. Esse método é comumente utilizado nas sínteses de NPs metálicas, porém as NPs-Cu_xO, quando sintetizadas em sistema aquoso, temperatura e pressão atmosférica ambiente, tendem à oxidação [61,62], e estudos mostram que a geração inevitável de camadas superficiais de óxidos de cobre é termodinamicamente mais estável que o cobre metálico [63]. Nesse caso o método de redução química pode ser utilizado facilmente na formação de

NPs-Cu_xO, sendo um processo rápido e de alto rendimento para sintetizar nanomateriais em larga escala e com alta qualidade.

Porém, apesar de todos esses avanços até aqui alcançados, pouco se conhece sobre a real influência que o tamanho de um nanomaterial óxido tem em aplicações electrocatalíticas. Assim, existem duas razões principais para se esperar uma oxidação electroquímica com dependência do tamanho de NPs: primeiramente, estudos teóricos e experimentais mostraram que o potencial redox padrão de NPs metálicas diminuem com a diminuição do tamanho; em segundo lugar, perfis de difusão iônica dependem do tamanho dos íons metálicos que emanam da matriz oxidante das NPs [64].

Porém, estudos de microscopia mostraram que pequenos aglomerados de Cu em Au [65] e Ag [66] sobre grafite (<1,0 nm) exibem maior estabilidade contra oxidação electroquímica (+200 a +500 mV) em comparação com o metal bulk (massivo), o que levanta questões interessantes sobre a eletrônica, efeitos estruturais e químicos da interação eletrodo-metal no potencial de oxidação de NPs de metal.

Pesquisas recentes nos mostram a relação de nanomateriais e potencial de oxidação; entre eles, Pastríán et al.[67] relatam a atividade electrocatalítica da oxidação da glicose utilizando cristais de Cu₂O, onde o mesmo apresenta comportamento dependente da forma, demonstrando que a glicose poderia interagir seletivamente nas facetas {100} relativas ao ascorbato e aos interferentes do urato em um processo que provavelmente ocorre sem a necessidade de um potencial externo.

Em outro importante estudo, Liu B. et al [68] relataram que a atividade catalítica e a seletividade do álcool catalisado pelo óxido de cobre dependem das facetas cristalinas expostas. Além do trabalho descrito por Peter Ferrin e Manos Mavrikakis[69], que tiveram como resultados que as superfícies {100} dos metais de

transição demonstraram a melhor resposta ao avaliar o menor potencial de início de eletro-oxidação do metanol.

Assim, estudos com óxidos de cobre ainda precisam ser aprimorados, e pesquisas que contam com medições eletroquímicas diretas são escassos. Claramente, há uma necessidade de caracterizar diretamente a eletro-oxidação de óxidos metálicos eletroquimicamente para entender melhor o efeito do tamanho e material de eletrodo. Nanocubos de óxido de cobre tem somente facetas {100} expostas [70], o que permite estudar propriedades que sejam unicamente dependentes do tamanho.

A partir de toda contextualização apresentada até aqui, novos conhecimentos sobre as implicações adicionais do desempenho de nanopartículas de óxido de cobre em função do tamanho na oxidação eletrocatalítica de álcoois para aplicações em células a combustível são necessários.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Preparar NCs–Cu_xO de diferentes tamanhos, avaliando o desempenho desses na oxidação eletroquímica de metanol em meio alcalino, baseados em técnicas experimentais e teóricas.

2.2 Específicos

- Preparar os NCs–Cu_xO com diferentes tamanhos;
- Avaliar a atividade catalítica dos NCs–Cu_xO na eletro-oxidação de metanol;
- Caracterizar morfologicamente as nanoestruturas obtidas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning electron Microscopy* - SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM e *High-resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM), Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS), Espectroscopia Ramam, Difração de Raio X (DRX) e Temperatura Programada por Redução (TPR);
- Caracterizar eletroquimicamente os materiais através de voltametria cíclica na presença de metanol;
- Correlacionar estrutura e atividade através de cálculos teóricos (DFT).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Para esse trabalho, utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH, 97,0%, Merk), etanol (C₂H₆O, 99,5%, Sigma–Aldrich), metanol (CH₃OH, 99,8%, Sigma–Aldrich), hidróxido de potássio (KOH, 85%, Merk), sulfato de cobre (III) pentahidratado (CuSO₄.5H₂O, 98%, Merk), ácido L-ascórbico (C₆H₈O₆, 99%, Sigma–Aldrich), alumina (Al₂O₃, 99% Buehler), citrato trissódico dihidratado (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O, referido aqui simplesmente como citrato de sódio, Sigma–Aldrich).

Para todos os procedimentos de análises, foram utilizados reagentes de grau analítico sem purificação prévia. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (Millipore® Milli-Q Direct 8 com lâmpada ultravioleta ($\lambda=185\text{nm}$)). As pesagens das quantidades de reagentes utilizadas na preparação das soluções foram realizadas numa balança analítica KERN 410 - AY220. Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura ambiente (25°C).

3.2 Obtenção das nanopartículas

3.2.1 Síntese das nanopartículas de Cu_xO

Em nanocubos de Cu_xO, a face cristalográfica predominante é {100} e é de baixa energia de superfície o crescimento desta face, sendo regido pelo crescimento termodinâmico, a temperatura ambiente.

Em um procedimento típico [79], três béqueres de 500 mL foram preenchidos com 400 mL de água desionizada e quantidades variadas de citrato trissódico (26, 52 e 78 mg em cada um dos frascos); eles foram mantidos durante 20 min com agitação vigorosa (Figura 3). Em seguida, adicionou-se 1 mL de solução de CuSO₄ 1,2 M em

cada frasco, permanecendo em agitação por mais 5 min. Após esse período, adicionou-se 1 mL de solução de NaOH 4,8 M em cada um dos frascos, ficando a solução azul clara imediatamente, indicando a precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Depois de 5 min, 1 mL de ácido ascórbico (AA) 1,2 M foi adicionado em cada frasco; a cor da solução mudou rapidamente de azul turvo para marrom amarelado, formando um precipitado.

As soluções foram mantidas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, os precipitados foram recuperados por centrifugação a 5000 rpm por 10 min e lavados três vezes com etanol e três vezes com água por sucessivos ciclos de centrifugação e remoção do sobrenadante. Posteriormente, foram secadas em estufa à 60°C por 5 horas.

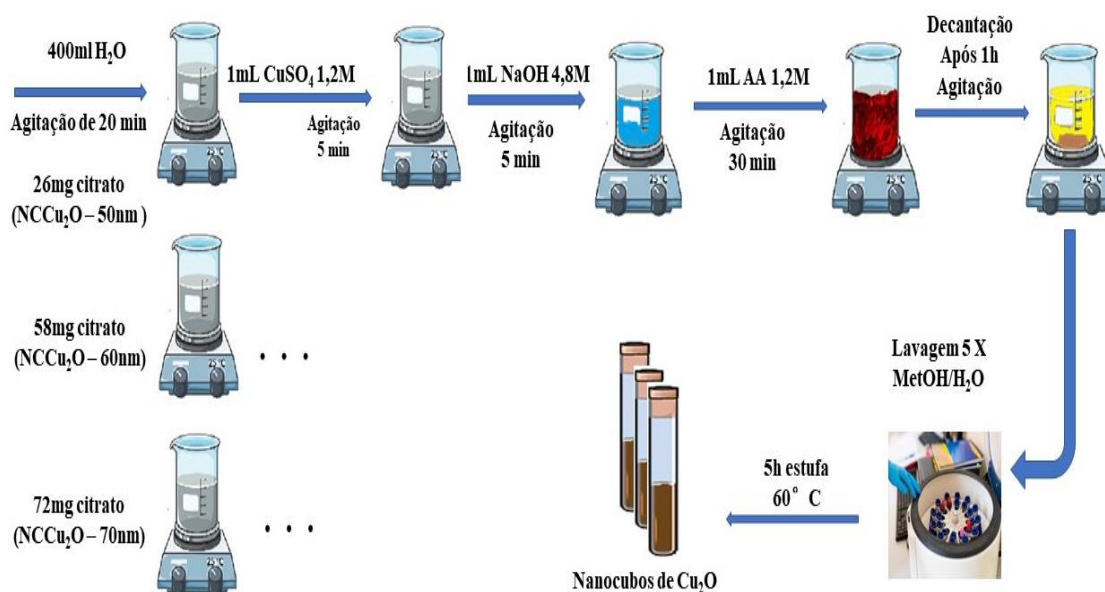


Figura 3 – Esquema da síntese das nanopartículas de Cu_2O .

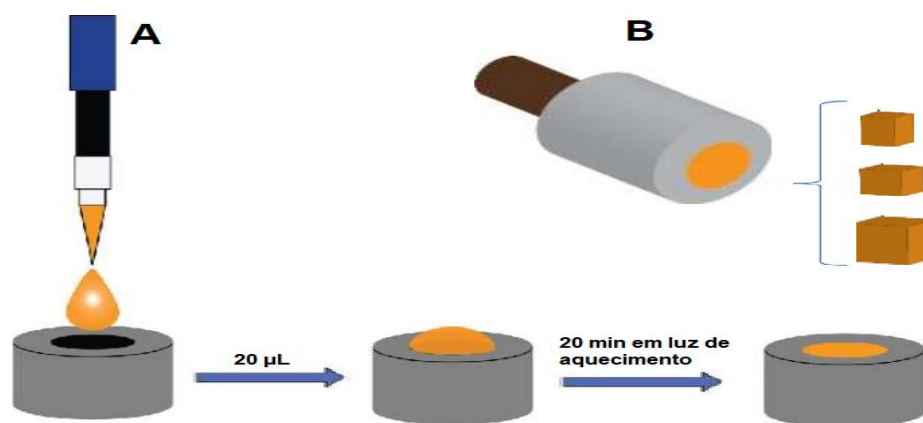
3.3 Preparação dos eletrodos

3.3.1 Limpeza dos eletrodos de carbono vítreo

Os eletrodos de carbono vítreo (CV) apresentavam 3 mm de diâmetro e, antes de serem empregados nos experimentos eletroquímicos, foram polidos manualmente com alumina em uma manta de polimento, até suas faces ficarem com aspectos espelhado. Foram utilizadas suspensões de alumina com partículas de 1,00, 0,30 e 0,05 μm , nesta sequência. Após o polimento, os eletrodos foram colocados em um banho de ultrassom por mais 5 min em água deionizada, para a remoção de possíveis partículas de alumina impregnadas na sua superfície. Após esse procedimento, os eletrodos foram secos a temperatura ambiente.

3.3.2 Deposição das nanopartículas nos eletrodos

As modificações da superfície dos eletrodos de carbono vítreo (ECV) foram realizadas de acordo com o descrito na literatura [80], a partir de uma suspensão contendo 1 mg de NCs-Cu_xO em 1 mL de H₂O ultrapura, que foi sonicada em um banho de ultrassom por cerca de 3 h para uma melhor dispersão. Em seguida, foi realizada uma deposição por *casting* de 20 μL das NPs de Cu_xO dos diferentes tamanhos sintetizados nos ECV. Finalmente os eletrodos foram deixados sob uma lâmpada de aquecimento, durante 20 minutos, até total secagem (Figura 4).



Fonte: (Adaptado de Pastrian et. al, 2018).

Figura 4 – Esquema de deposição mediante *casting* e posterior secagem das diferentes estruturas de NPs-Cu_xO (a). Eletrodo de carbono vítreo com as diferentes NPs-Cu_xO (b).

(Adaptado de Pastrian et. al, 2018).

3.4 Caracterização eletroquímica das NPs-Cu₂O (Voltametria Cíclica / Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE))

Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal do Maranhão (LELQ/UFMA). Durante os experimentos, foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302N com módulo de impedância eletroquímica (Metrohm, Herisau, Suíça) acoplado a um microcomputador com o software NOVA versão 2.1.5 para controle de potencial, aquisição e tratamento inicial dos dados.

Todas as suspensões de NPs-Cu_xO foram preparadas nos mesmos dias em que os experimentos foram realizados, através do preparo de solução, descrito acima, bem como sua deposição no ECV. Utilizamos como eletrólito de suporte uma solução de KOH 0,1M, com adição de Metanol (MetOH) em quantidades variadas durante os testes, todas as soluções foram preparadas nos mesmos dias dos testes. A fim de se evitar a oxidação do MetOH nos experimentos, saturou-se a célula eletrolítica com gás

nitrogênio previamente por 20 minutos, e posteriormente manteve-se o gás inserido na célula, com objetivo de evitar a oxidação entre os intervalos dos testes.

Para obtenção do sinal analítico, utilizou-se as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e impedânciometria. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um sistema convencional de três eletrodos (Figura 5). O eletrodo de trabalho (1) é um ECV coberto com as amostras de NCs-Cu_xO. Um fio de platina (2) e um eletrodo Ag-AgCl (em 3 M KCl, aq) (3) foram usados como contra-eletoeodro e eletrodo de referência respectivamente.

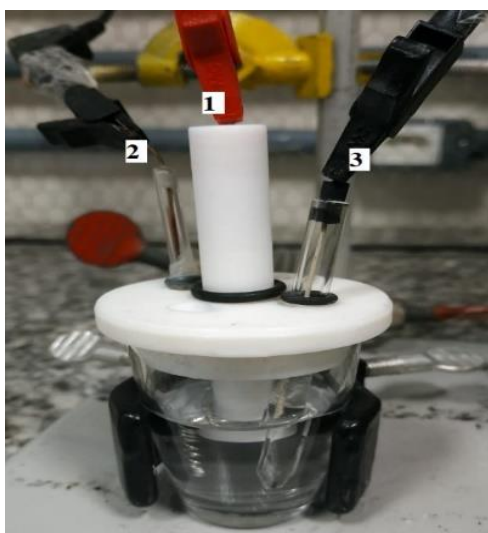


Figura 5 – Representação da célula eletroquímica.

Todas as voltametrias foram trabalhadas a uma velocidade de 20 mV s⁻¹. Durante os experimentos, foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302N com módulo de impedância eletroquímica acoplado a um microcomputador com o software NOVA versão 2.1.5 para controle de potencial, aquisição e tratamento inicial dos dados (Figura 6).

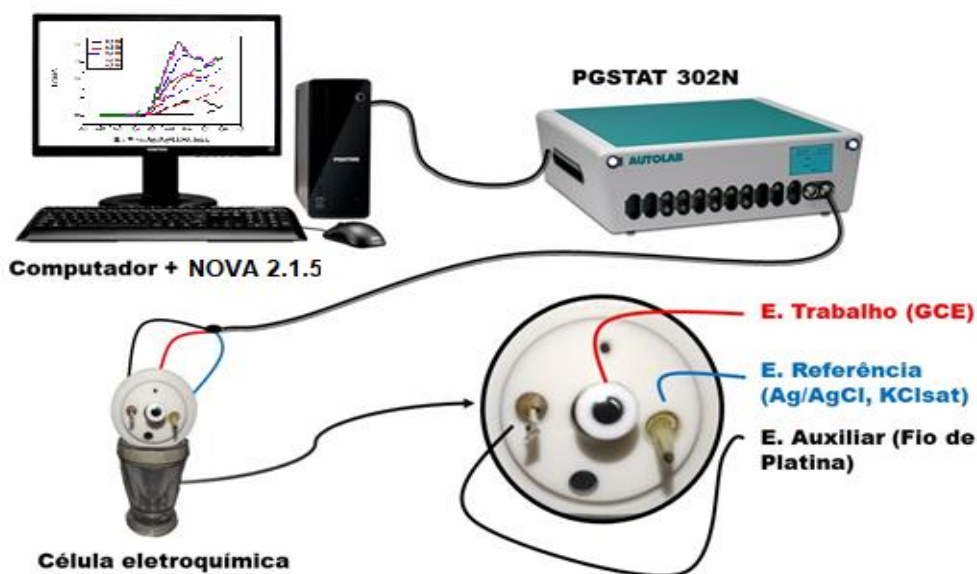


Figura 6 – Sistema eletroquímico com célula de três eletrodos.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizada em 0,1 M de KCl em uma faixa de frequência entre 100 kHz a 100 mHz a uma amplitude de 10 mV em torno do potencial do circuito aberto. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

3.5 Caracterizações físico-químicas

As propriedades estruturais dos nanocubos produzidos foram obtidas no Laboratório de Nanotecnologia na PUC-RIO, utilizando um microscópio SEM JEOL (JSM 6330F operado a 5kV). As amostras foram preparadas pelo método *drop-casting*, no qual a suspensão de NPs diluída em água foi depositada sobre uma pastilha de silício, seguida de secagem em estufa a 30°C. As análises por TEM foram realizadas em um FEI TECNAI G20 operado a 200 kV. As amostras foram preparadas de forma semelhante às amostras SEM, porém a suspensão de nanopartículas foi depositada sobre uma grade de cobre revestida com carbono, seguida de secagem em condições ambientes. O tamanho das NPs foi determinado por meio do programa de

processamento de imagens *Adobe Illustrator*, considerando uma média de 100 partículas; os histogramas da distribuição do tamanho das partículas foram estimados usando uma função log-normal. Os dados de XPS das amostras foram obtidos com um sistema de espectrômetro Scientia Omicron ESCA equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios-X monocromática XM 10 0 0 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia), com Fonte Al K α (E=1486,6 eV). O software de processamento CasaXPS versão 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido) foi utilizado para a análise dos dados.

3.4 Cálculos do DFT

Os cálculos foram realizados utilizando a técnica de refinamento Rietveld, na qual três cubos diferentes foram simulados em função de suas células de unidade expandida na direção {100}, como podemos observar na figura a seguir:

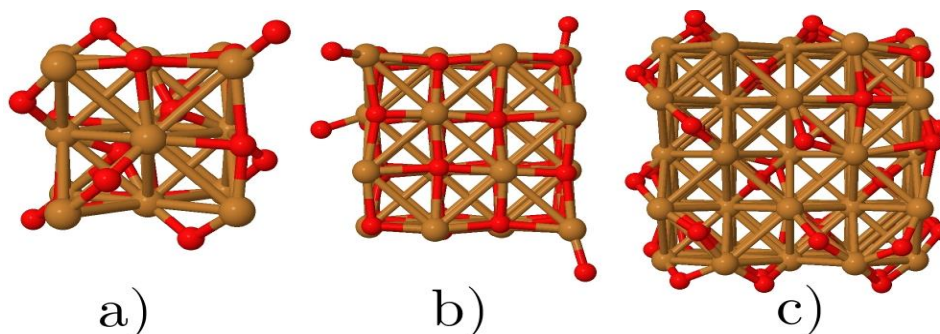


Figura 7 – Nanocubos de Cu₂O gerados através do cif. O nanocubo a) tem uma aresta de 0.427 nm, o nanocubo b) de 0.675 nm e o nanocubo c) de 0.853 nm. Os átomos marrons correspondem ao Cu e os em vermelho aos átomos de O.

A otimização da geometria e a interação entre cada nanocubo com metanol foram realizadas utilizando o método xTB (*extending Tight-Binding*), uma teoria do tipo DFTB (*Density Functional Tight-Binding*). A energia de adsorção do metanol na superfície de cada nanocubo foi determinada como a seguinte equação:

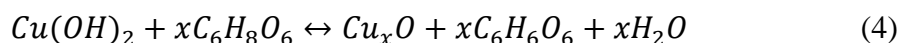
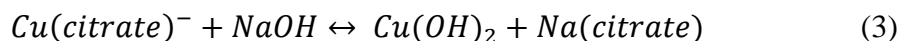
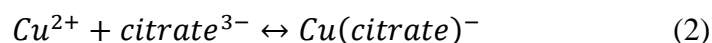
$$E_{Ads} = E_{nanocubo+metanol} - E_{nanocubo} - E_{etanol} \quad (2)$$

Investigamos diferentes distâncias entre os nanocubos e o metanol, correspondendo ao escaneamento de 4,00 Å a 2,00 Å em 20 passos para determinar a estrutura correspondente à energia mais baixa. Em cada ponto, as etapas de relaxação das geometrias dos nanocubos foram realizadas utilizando a DFTB combinando a GFN-1 Xtb Hamiltonian.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Procedimento de obtenção das NPs

Para analisar o efeito dos diferentes tamanhos dos NCs-Cu_xO na eletro-oxidação do metanol, empregamos um procedimento fácil e direto inspirado em um protocolo anterior.[71] A síntese de NCs-Cu_xO é baseada em uma redução/precipitação química na qual os íons Cu²⁺ foram usados como precursores metálicos, hidróxido de sódio como agente precipitante, ácido ascórbico como redutor, e citrato de sódio como estabilizador. Este processo pode ser descrito como nas seguintes equações:



4.2 Determinação da forma das nanopartículas

A Figura 7 (A-F) mostra imagens SEM (Figura 7(A-C)) e TEM (Figura 7(D-F)) de NCs-Cu_xO com tamanhos controláveis. Os NCs-Cu_xO apresentaram formas cúbicas bem definidas e tamanhos uniformes, sendo 50 ± 5 , 65 ± 5 , e 85 ± 7 nm de tamanho médio, como mostrado em seus histogramas de distribuição granulométrica (Figura 7(G-I)).

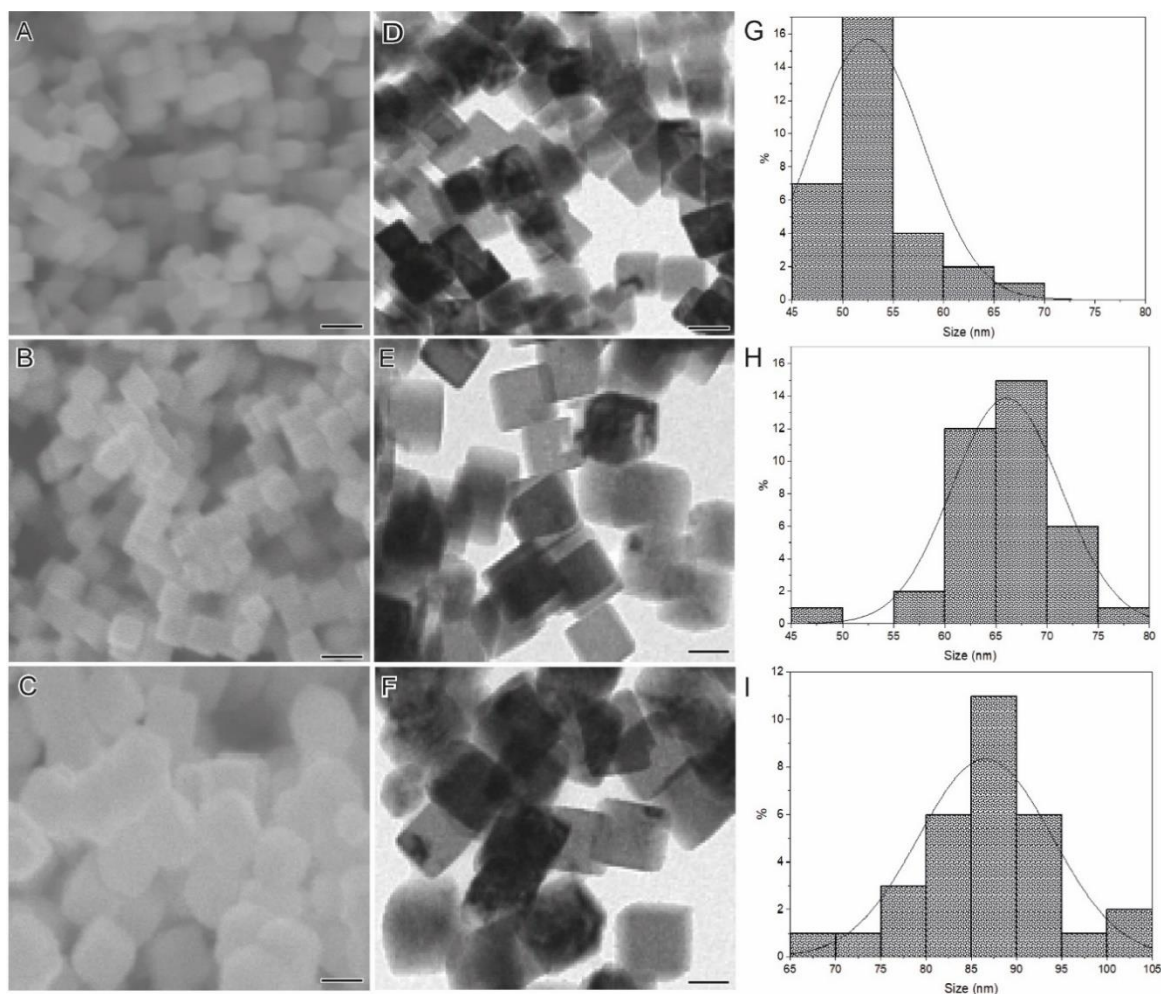


Figura 8 – Imagens SEM (A-C), imagens TEM (D-F) de campo claro e histograma de distribuição (H-I) de NPs para os NCs-Cu_xO exibindo tamanhos controlados: NCs-Cu_xO de 50 nm (A, D e G), NCs-Cu_xO de 65 nm (B, E e H) e NCs-Cu_xO de 85 nm (C, F e I).

Na Figura 9, são apresentadas as imagens HRTEM obtidas das NCs-Cu_xO 50 nm, que confirmaram a estrutura monocristalina típica, expondo preferencialmente facetas {100} cúbicas do óxido cuproso. Estas análises nos ajudam a ter um enfoque mais claro da estrutura de cada nanopartícula obtida. Inicialmente, verificamos nas imagens, que foi possível observar a homogeneidade das NPs sintetizadas, ponto que é de vital importância para as caracterizações posteriores que serão tratadas neste trabalho.

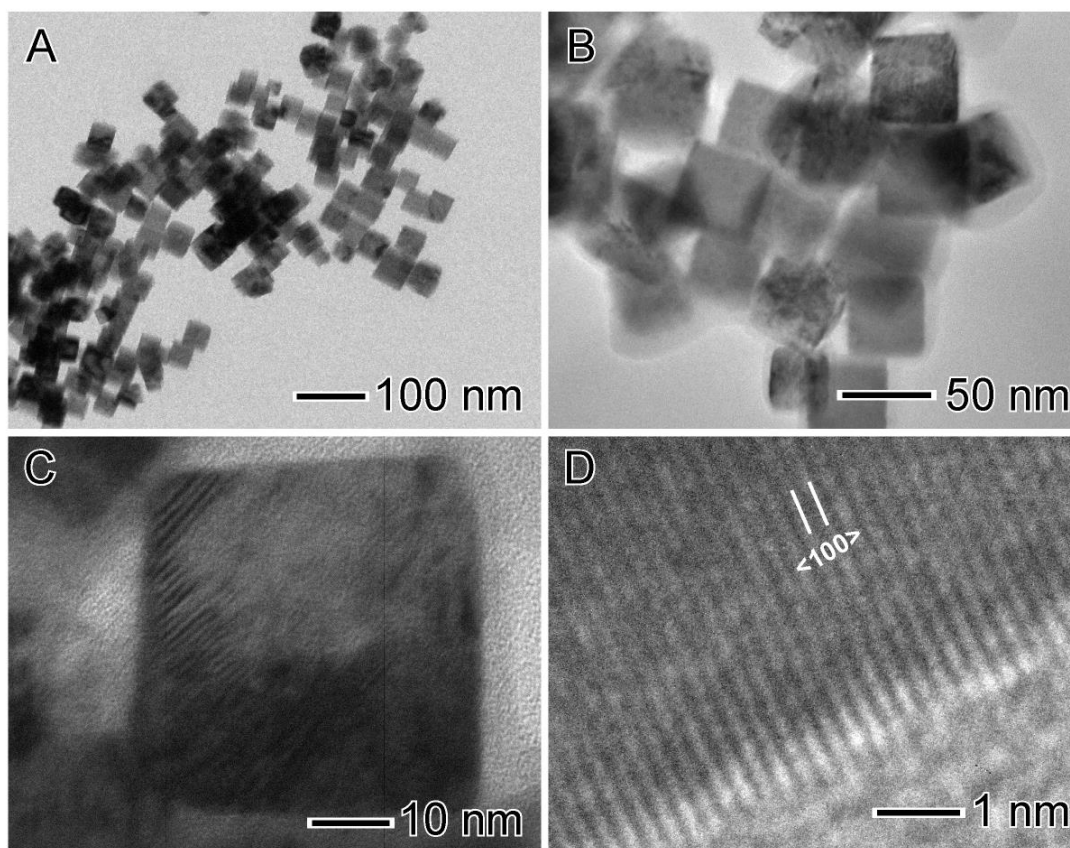


Figura 9 – Imagens TEM e HRTEM (A-D) típicas de CNs-Cu_xO 50 nm com facetas {100}.

A principal fase em todas as amostras foi o óxido cuproso, Cu₂O, grupo espacial Pn-3mS. A fase CuO, grupo espacial C 1 2/c 1, foi confirmada para as três amostras, e o cobre metálico estava definitivamente presente para a amostra de 50 nm, mas dentro do limite de detecção para as outras amostras.

4.3 Determinação da composição das NPs

Na sequência, as amostras foram levadas a uma análise por difração de raios X (DRX), para corroborar a existência de óxido cuproso (Cu₂O), o que foi mostrado com sucesso nos difractogramas apresentados na figura 10.

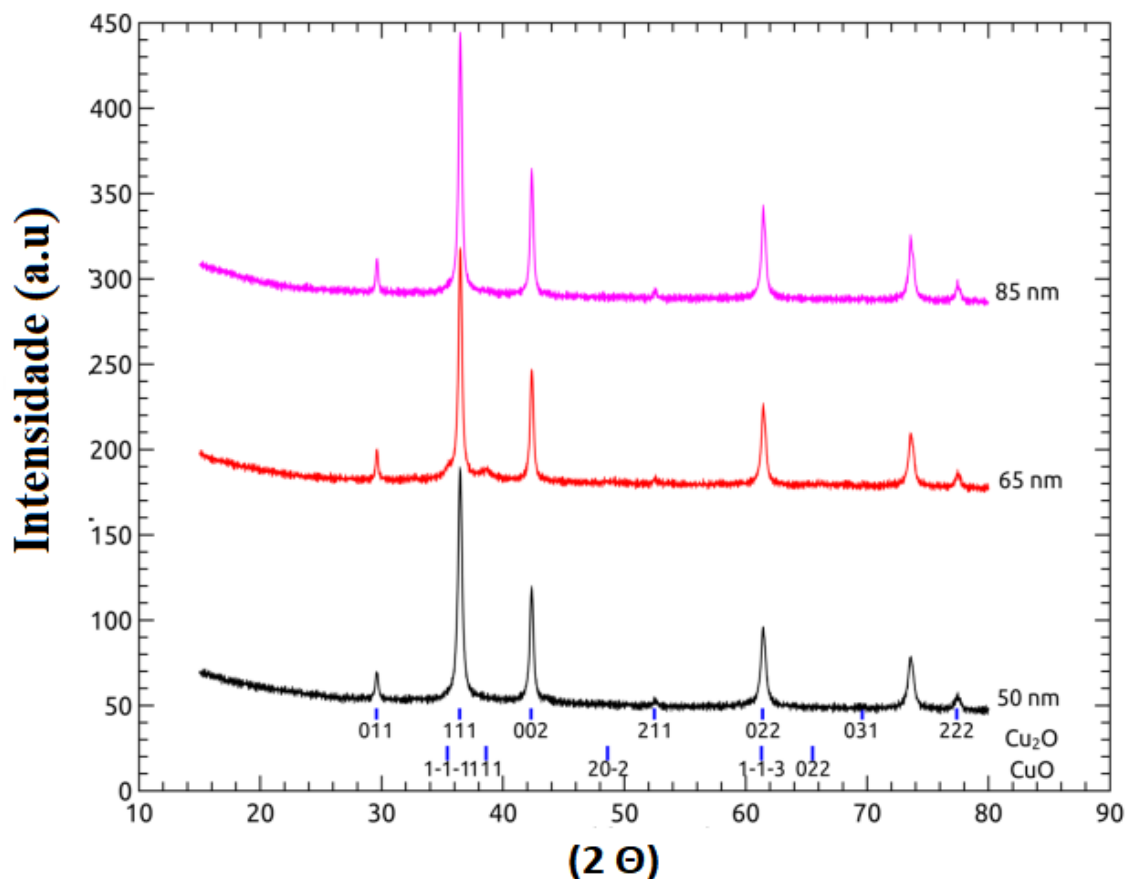


Figura 10 – Padrões de DRX de NCs-Cu_xO exibindo diferentes tamanhos de partículas.

Conforme observamos as análises de DRX, para as três nanoestruturas sintetizadas, picos em 29,9°, 36,2°, 42,1°, 52,2°, 61,8°, 70° e 77,8° são observados. Estes picos foram respectivamente atribuídos às faces (011), (111), (002), (211), (022), (031) e (222), com uma estrutura cúbica de face centrada, própria do Cu₂O. Os resultados foram comparados e atribuídos a partir da carta cristalográfica (JCPDS#73-0687, ICSD52043), comumente empregada para caracterizar a cuprita (mineral que contém Cu₂O) [72]. Quando observamos o formato dos picos dos difratogramas, verificamos que eles possuem uma forma fina e comprida em todas as estruturas; se atribui a essa característica um material com uma grande população de nanopartículas com a face cristalográfica orientada em um face específica. [73-75]

Os resultados ajustados são mostrados na Tabela 1. O tamanho do cristalito de fase Cu₂O é menor do que o tamanho do grão observado pelo TEM, mas aumenta consistentemente com o tamanho do grão.

Tabela 1. Resultados do refinamento de Rietveld. Os erros estimados pelo programa de refinamento estão entre parênteses.

Amostra	Cu ₂ O		Distorção	O ocupação	Mass %	CuO		Cu		Qualidade	
	a(Å)	Tam. Crist. (nm)				Tam. Crist. (nm)	Mass %	Mass %			
50 nm	4,2682	26,0 (2)	0,00045	0,87 (1)	86,7 (5)	2,6 (2)	9,8	3,5	2,47	1,40	
65 nm	4,2674	31,4 (2)	0,00036	0,90 (1)	84,8 (5)	4,3 (1)	15,2	0	2,47	1,37	
85 nm	4,2669	33,9 (2)	0,00026	0,91 (1)	90,1 (5)	2,5 (2)	9,3	0,6	2,71	1,5	

O parâmetro de rede diminui à medida que o cristalito e o tamanho do grão aumentam, sugerindo que a rede se aproxima de um valor de equilíbrio para grãos maiores, o que é consistente com a redução da distorção quadrática média da raiz. Os dados ajustados sugerem que as vacâncias de oxigênio estavam presentes em todas as amostras.

4.4 Análise da Temperatura Programada de Redução - TPR

Em seguida, os NCs–Cu_xO foram submetidos ao TPR com hidrogênio para estudar o efeito do tamanho sobre a redutibilidade (Figura 11). De acordo com a literatura, as temperaturas de redução dos NCs–Cu_xO foram inferiores às do CuO e Cu₂O, sugerindo que os materiais nanoestruturados proporcionavam espécies de superfície mais fáceis de reduzir.[76]

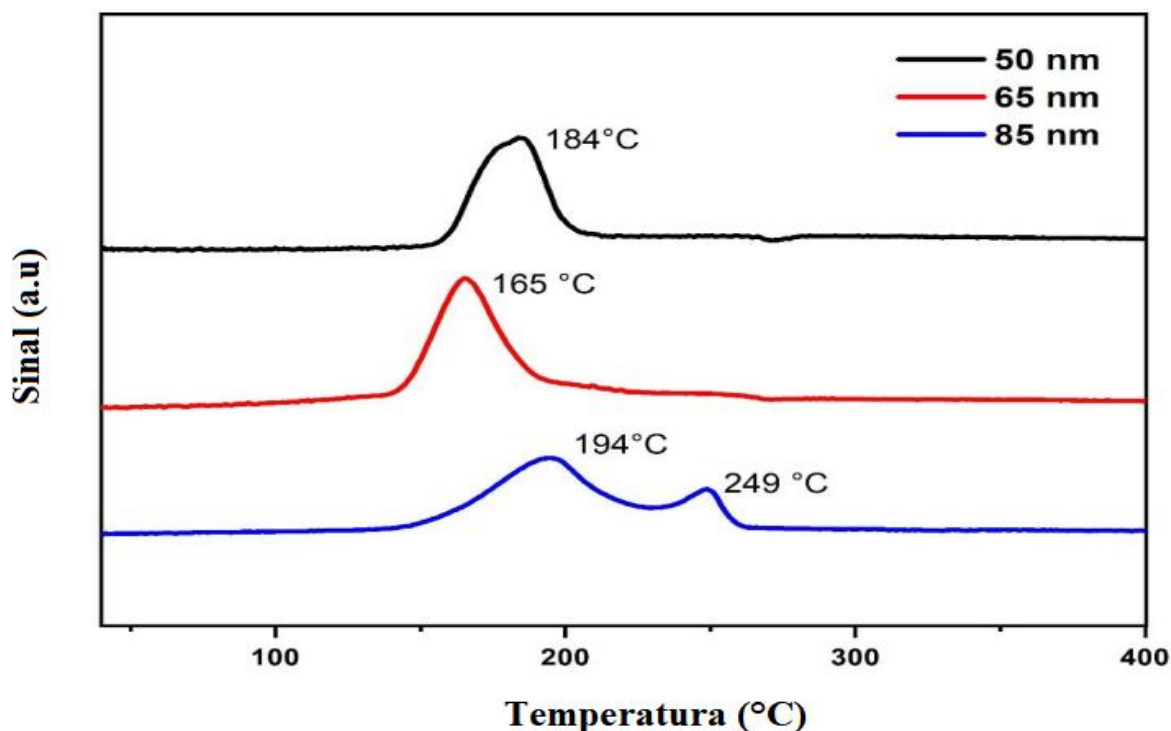


Figura 11 – Perfis TPR para nanocubos Cu_xO exibindo diferentes tamanhos de NCs- Cu_xO (50 nm, 65 nm e 85 nm).

Os nanocubos de 50 e 65 nm apresentam apenas um evento de redução, enquanto os de 85 nm apresentam dois picos principais, sugerindo que tal material tem mais de uma fase redutível ou maior concentração de tais espécies, causando o aparecimento de um pico adicional, que não foi possível detectar pelos resultados do DRX. Entretanto, a amplitude relativa do primeiro pico em relação ao segundo indica uma redução mais rápida da segunda espécie. Uma comparação dos perfis TPR dos nanocubos de diferentes tamanhos mostra uma tendência inesperada: os nanocubos de tamanho intermediário (65 nm) são reduzidos a uma temperatura menor que os nanocubos de 50 nm, e os nanocubos de 85 nm reduzidos em temperaturas mais altas, como esperado para nanoestruturas maiores. Aqui, observamos que esta sequência de redução não está relacionada ao tamanho somente, ou seja, não estamos lidando apenas com uma proporção de espécies expostas à atmosfera de hidrogênio, pois se assim

fosse, esperaríamos que os nanocubos de 50 nm fossem reduzidos a uma temperatura mais baixa. A difusão de hidrogênio e água sobre a superfície dos materiais de 50 nm pode ser mais difícil do que a de 65 nm, sugerindo que o oxigênio de rede afetaria tais resultados. Assim, antecipamos que a sequência catalítica não estaria relacionada apenas com os tamanhos dos nanocubos.

4.5 Eletro-oxidação do metanol

Na etapa seguinte, voltamos nossa atenção para a avaliação de nanocatalisadores Cu_xO de diferentes tamanhos como nanocatalisadores para a eletro-oxidação do metanol. A Figura 12 mostra as curvas de VC para o GCE modificado com os NCs- Cu_xO em solução KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem álcool e saturada com N_2 à taxa de varredura de 20 mV s^{-1} .

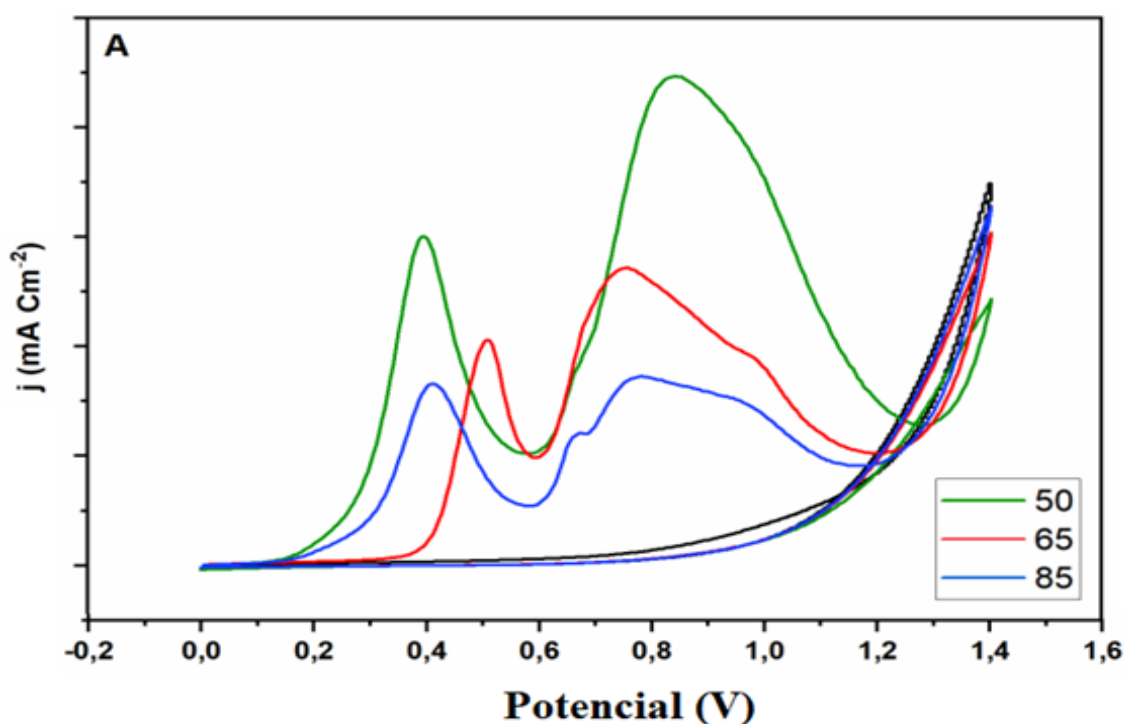


Figura 12 – Perfis voltamétricos das diferentes NCs- Cu_xO , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N_2 durante o experimento para evitar o efeito do O_2 .

Todas as amostras demonstraram perfis eletroquímicos similares com um pico agudo e intenso centrado entre 0,20 e 0,40 $V_{Ag|AgCl}$, e um grande pico entre 0,60 e 1,20 $V_{Ag|AgCl}$, onde a forma mudou com o aumento do tamanho dos nanocubos, apresentando zero, um ou dois ombros. O primeiro pico foi entendido como a dessorção da espécie de agente estabilizador utilizado para proteger a superfície do material, seguido pela oxidação de Cu^+ a Cu^{2+} . [27,77] A sequência de picos observada depende dos tamanhos dos nanocubos, sugerindo que a força de adsorção do estabilizador está intimamente relacionada com as mudanças de dimensão. A posição de pico pode também estar relacionada à faceta do eletrodo exposto [78–80]. Além disso, pode-se observar que o nanomaterial de 50 nm apresentou o pico de dessorção menos positivo, enquanto o de 65 nm apresentou o mais positivo. Esta dependência não linear do tamanho do nanomaterial pode estar relacionada às diferenças nas propriedades dos materiais e ao efeito do tamanho da partícula. O segundo e maior pico está relacionado com a oxidação do Cu^+ para o Cu^{2+} . [27,78] A carga relativa de oxidação destes picos mostra que a tendência à oxidação é inversamente proporcional ao tamanho Cu_xO . A carga mais baixa foi observada para os nanocubos de 85 nm.

No caminho esperado durante a oxidação do metanol, a molécula primeiro adsorve na superfície do eletrodo, que será oxidada aos intermediários e depois transformada em CO_2 . A Figura 13 apresenta os VCs para a ROM catalisada pelos NCs- Cu_xO nanocubos em KOH 0.1 mol L^{-1} a uma taxa de varredura de 20 $mV s^{-1}$.

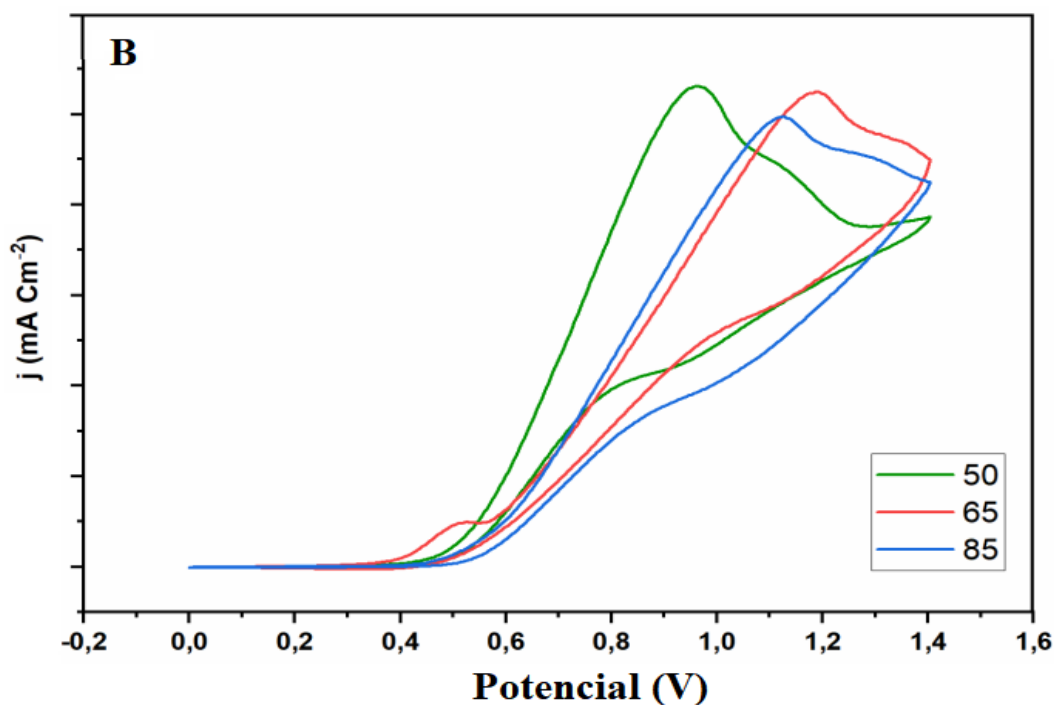


Figura 13 – Perfis voltamétricos para ROM catalisada por NCs-Cu_xO, CH₃OH 0,25 mol L⁻¹, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$, solução de KOH 0,1 mol L⁻¹. Borbulhado por 20 min, e mantido sob atmosfera de N₂ durante o experimento para evitar o efeito do O₂.

As VCs apresentaram perfis similares, com um aumento acentuado da corrente, ou seja, um pico oxidativo, seguido por um ombro. A atividade máxima foi observada em 1,19, 0,96 e 1,12 V_{Ag|AgCl}, para 50, 65, e 85 nm, respectivamente. Mais uma vez, o pico mais positivo foi observado para o material intermediário, mostrando que o tamanho não é a única propriedade importante para a atividade eletroquímica. Curiosamente, a corrente máxima foi considerada como uma dependência inversa do tamanho da partícula, sendo que o material de 50 nm não é apenas o mais ativo (valores j mais altos), mas também o mais favorável (pico centrado no potencial mais negativo). Neste caso, as atividades eletrocatalíticas de ROM para NCs-Cu_xO apresentaram uma tendência semelhante observada na Figura 12, na qual os desempenhos observados diminuíram da seguinte forma: 50 nm > 85 nm > 65 nm. Na Figura 12, os picos foram observados em torno da mesma janela potencial, na qual a ROM está relacionada à

oxidação do Cu^+ . Finalmente, os picos mais positivos observados para os NCs- Cu_xO de 65 e 85 nm podem estar relacionados à interação mais forte destes nanocubos com espécies adsorvidas.

Considerando que a área de superfície específica estimada para NCs- Cu_xO com 50, 65 e 85 nm de tamanho foram de 19, 16 e 12 m^2/g , respectivamente, gostaríamos de indicar que as diferenças nas atividades catalíticas não foram um efeito isolado de ganho de área de superfície, pois o tamanho da partícula diminuiu de 85 para 50 nm. Neste caso, outros parâmetros também podem afetar suas atividades e não podem ser negligenciados. Mais especificamente, a presença de defeitos cristalinos (como vacância de oxigênio) e a concentração relativa de $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ pode variar significativamente com o tamanho da nanoestrutura e as condições de síntese.[81]

4.6 Análise por XPS

Para fornecer mais informações sobre os fatores que levaram às atividades catalíticas dos NCs- Cu_xO , investigamos a composição da superfície e as tendências de estado de oxidação por XPS, como mostrado na Figura 14 e 15.

Os espectros de Cu 2p e O 1s apresentaram componentes de spin-órbita bem separados. As energias de ligação (*binding energy* - BE) da região do Cu 2p indicavam leves deslocamentos em relação ao Cu não nanoparticulado, o que pode ser explicado devido à formação de partículas muito pequenas que geralmente modificam as propriedades da superfície.[82] Os espectros de baixa resolução para todos os materiais mostram apenas espécies C, O, e Cu (Figura 14). A Figura 15 mostra os espectros de alta resolução de Cu 2p para o NCs- Cu_xO para sondar possíveis alterações superficiais em função do tamanho.

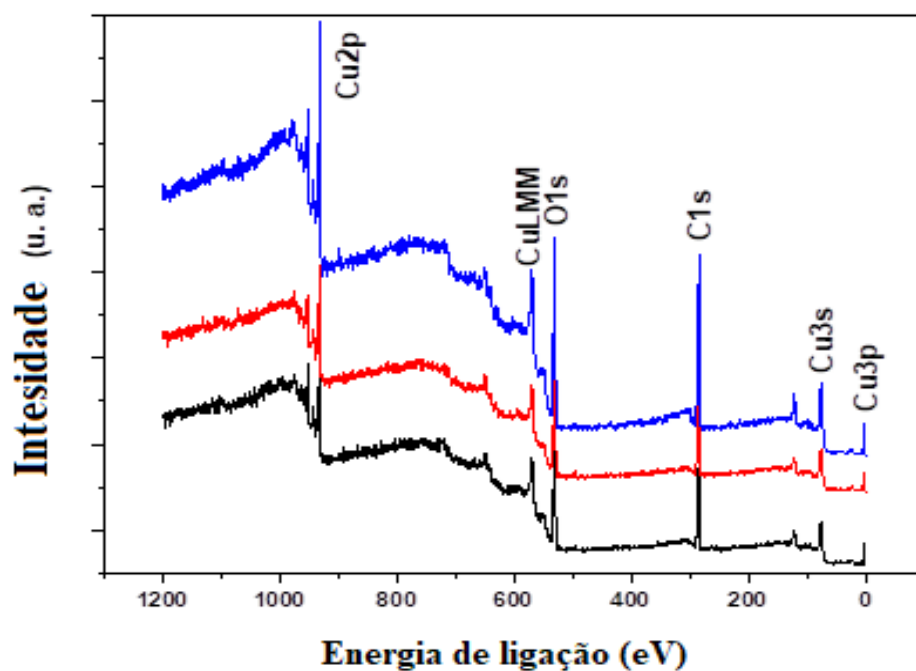


Figura 14 – Espectros XPS de baixa resolução para NCs–Cu_xO com tamanhos diferentes. As linhas pretas, vermelhas e azuis representam os NCs–Cu_xO de 50 nm, 60 nm e 85 nm, respectivamente.

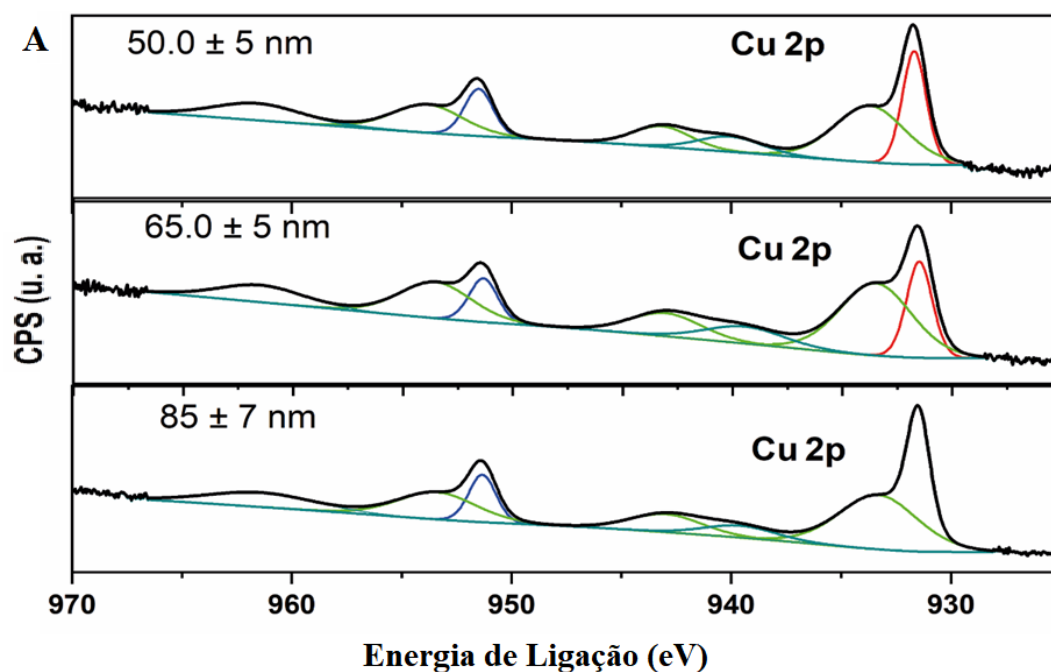


Figura 15 – XPS dos picos ajustados dos espectros de Cu 2p para NCs–Cu_xO exibindo diferentes tamanhos.

Pode-se notar que as três nanoestruturas apresentaram espectros e picos similares. De acordo com a literatura, Cu, Cu₂O e CuO apresentam picos com valores de energia de ligação muito próximos.[83] Para tentar saber quais espécies de fato estão na amostra, é necessário um obter espectro Auger (Figura 16).

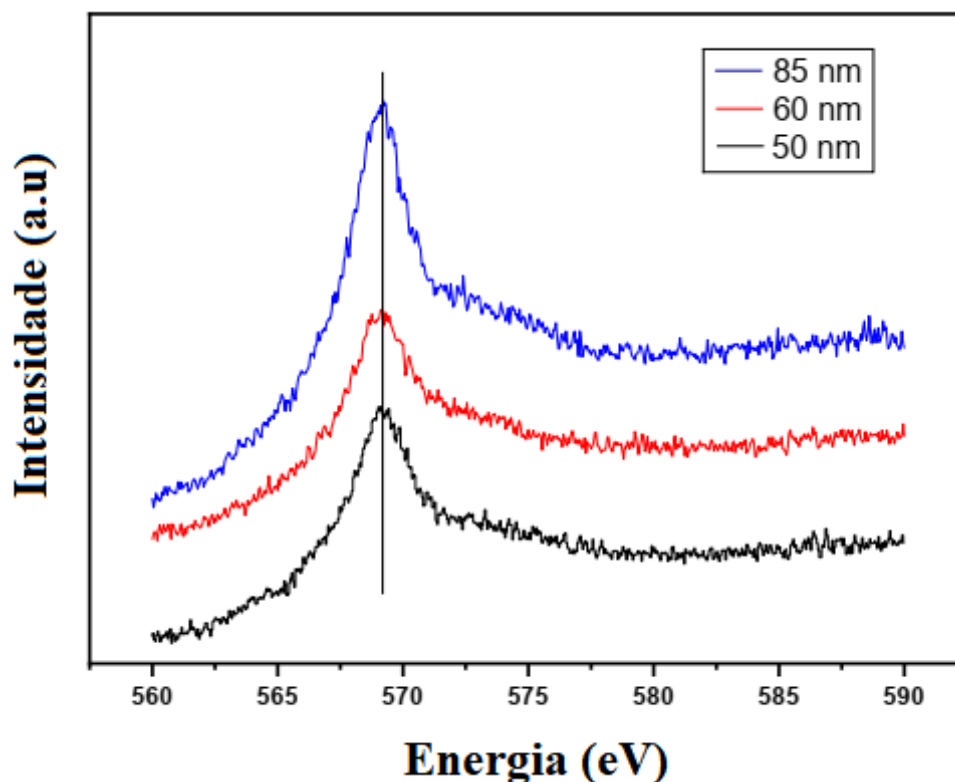


Figura 16 – Espectros Cu LMM Auger para os NCs-Cu_xO com tamanhos diferentes. As linhas pretas, vermelhas e azuis representam os nanocubos de 50 nm, 60 nm e 85 nm, respectivamente.

Como observado, a amostra com um tamanho menor mostra picos em 931,5 e 951,4 eV, que são atribuídos a Cu(I) e Cu₂O, respectivamente. Por outro lado, o espectro de Cu LMM não mostra claramente as espécies Cu(0) para qualquer tamanho nanocubos, apenas componentes Cu(I). Além disso, picos adicionais em 933,8 e 953,9 eV e picos adjacentes em 940,05, 943,2 e 961,7 eV indicam a presença de Cu²⁺ e CuO,[84] o que está de acordo com os resultados do DRX (Figura 10).

A análise dos dados experimentais indicou que a razão Cu(I)/Cu(II) foi significativamente maior para os NCs–Cu_xO 50 nm em comparação com os NCs–Cu_xO 65 e 85 nm (3,3 vs. 2,4 e 2,2, respectivamente, como mostrado na Tabela 2), indicando o enriquecimento dos íons Cu⁺ para tamanhos menores e a possível presença de espécies livres de oxigênio.

Tabela 2 – Composição da superfície de cobre e oxigênio para exibição dos diferentes tamanhos de partículas determinadas pela análise XPS.

Sample	Oads	Olatt	Oads/Olatt	Cu(I)/Cu(II)
52,0 ± 6,20	17,52	82,48	0,33	3,3
66,1 ± 10,3	16,72	83,28	0,20	2,4
87,3 ± 9,80	14,53	85,47	0,17	2,2

Defeitos nas superfícies de óxido de metal de transição, tais como vacâncias de oxigênio, desempenham um papel importante em várias aplicações tecnológicas.[27] As propriedades da maioria dos óxidos metálicos, incluindo a reatividade superficial, estão intimamente relacionadas com a presença de vacâncias de superfície, o que motivou numerosos estudos de superfícies de óxido parcialmente reduzidas.[32,85,86] Por exemplo, Liu et al. relataram que a oxidação fotocatalítica da água com Cu₂O/RGO/In₂O₃ demonstrou uma melhora quando comparado com um Cu₂O e In₂O₃ puros e abordaram este efeito para uma formação abundante de vacâncias de oxigênio que induziu a um estado eletrônico extra difusivo acima da banda de valência.[87] Então, a capacidade de controlar a síntese de nanomateriais nos dá uma nova perspectiva na introdução desses defeitos nos nanomateriais e na manipulação de suas propriedades óticas e eletrônicas.[89]

Para investigar melhor estas informações, foram analisados os espectros O 1s para os nanocubos de 50, 65 e 85 nm, como mostrado na Figura 17.

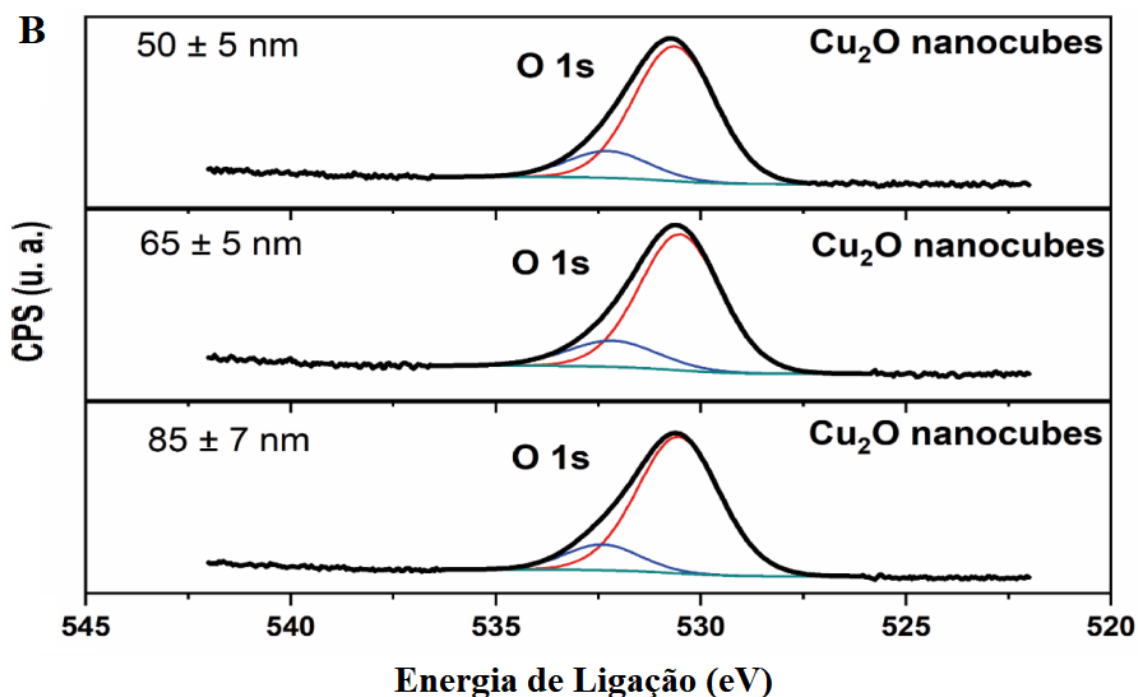


Figura 17 – Espectros de O 1s para os nanocubos exibindo diferentes tamanhos.

Podemos observar duas espécies de oxigênio de superfície nos espectros de XPS para o O 1s. Enquanto a energia de ligação em torno de 530,6 eV é característica do oxigênio de rede (O_L), a energia de ligação de 531,4 eV foi atribuída a vacâncias de oxigênio ou aos íons de oxigênio de superfície (O_s).[86,89,90] Como esperado, as análises dos espectros de O 1s concordam com os resultados do Cu 2p. A diminuição dos tamanhos NPs levou a um aumento na relação O_s/O_L , indicando o enriquecimento das vacâncias de oxigênio na superfície do NCs- Cu_xO 50 nm, provavelmente devido a sua menor resistência, melhor condutividade e propriedades facilitadas de transferência de carga.

4.7 Análise por Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman também estudou os catalisadores para investigar possíveis mudanças na superfície em função do tamanho da partícula. A figura 18 mostra que as três amostras apresentaram uma faixa de aproximadamente 300 cm^{-1} , juntamente com uma faixa ampla e assimétrica entre 510 e 690 cm^{-1} . Curiosamente, alguns deslocamentos foram observados em função do tamanho das NPs de Cu_xO , o que está de acordo com a literatura.[91].

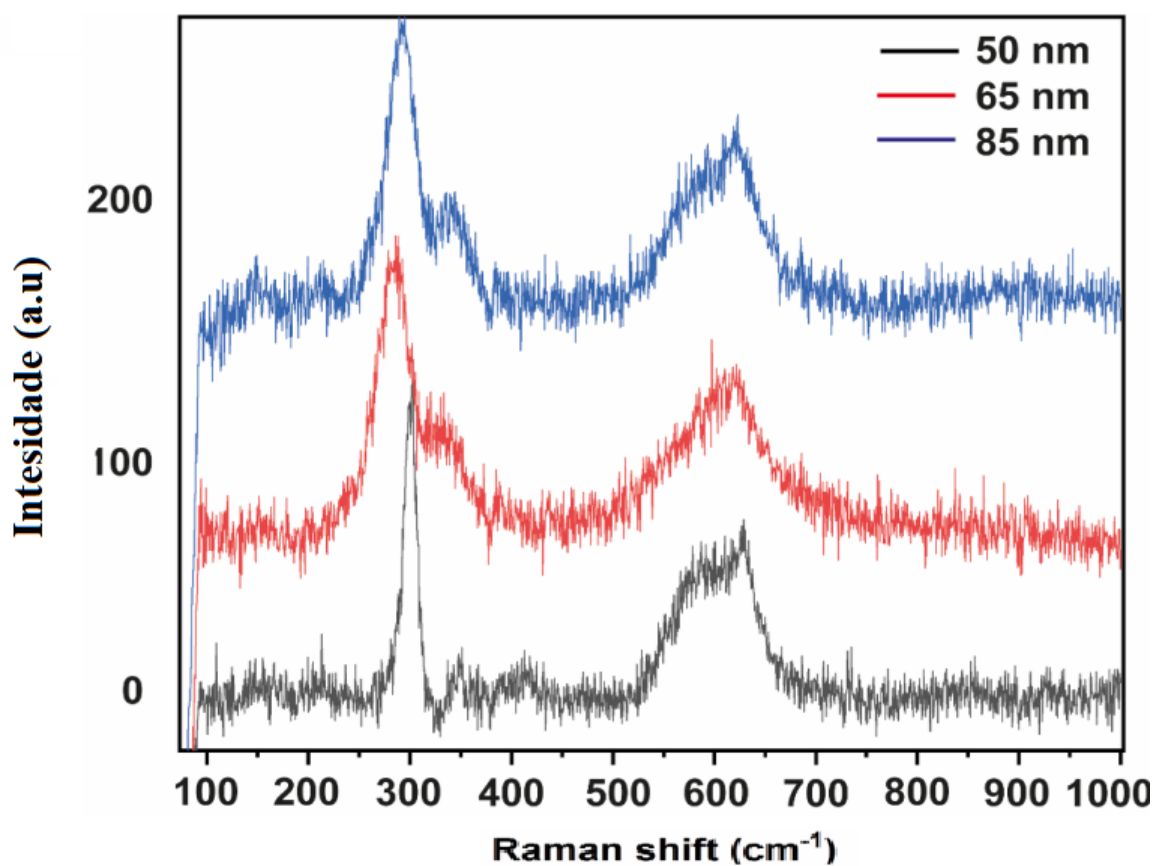


Figura 18 – Perfis Raman para os nanocubos exibindo diferentes tamanhos.

Mais especificamente, pode-se observar que quando o tamanho do NCs- Cu_xO aumentou de 50 para 85 nm, a faixa detectada em torno de 300 cm^{-1} foi ampliada e deslocada para a esquerda com a elevação de um ombro em torno de 325 cm^{-1} . Além disso, foi bem estabelecido que os materiais de Cu_xO devem apresentar bandas

intrínsecas relacionadas com os modos de estiramento Cu=O ou Cu-OH. Para aprofundar esta informação, as faixas acima de 500 e 300 cm^{-1} foram deconvoluídas para os de nanomateriais para melhor compreensão.[91,92] De acordo com a deconvolução da Figura 19, as bandas centradas em torno de 300 cm^{-1} estão relacionadas ao CuO contido nas amostras devido às vibrações A_g (290-300 cm^{-1}) e B_{1g} (330-340 cm^{-1}) [91] no qual o B_{1g} foi menos intenso para os 50 nm e apresentou um aumento à medida que os tamanhos NPs foram aumentando.

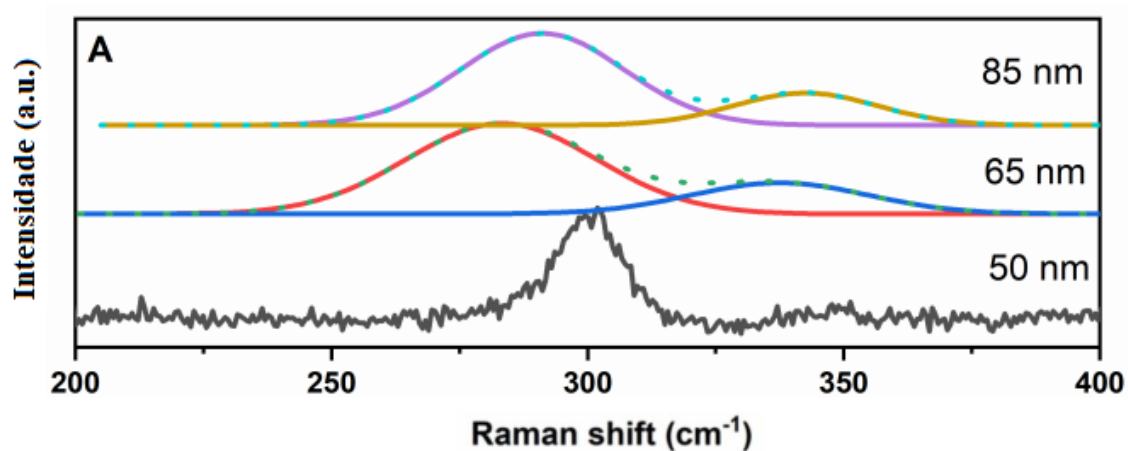


Figura 19 – Perfis Raman deconvoluídos de 200 a 400 cm^{-1} para os nanocubos de diferentes tamanhos.

Além disso, as faixas acima de 500 cm^{-1} podem ser relacionadas às fases Cu_2O , CuO , e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Neste caso, estas bandas foram centralizadas em 579 e 628 cm^{-1} para os NCs- Cu_xO 50 nm, 546 e 611 cm^{-1} para os NCs- Cu_xO 65 nm, e 568 e 619 cm^{-1} para os NCs- Cu_xO 85 nm, como mostra a Figura 20.[93]

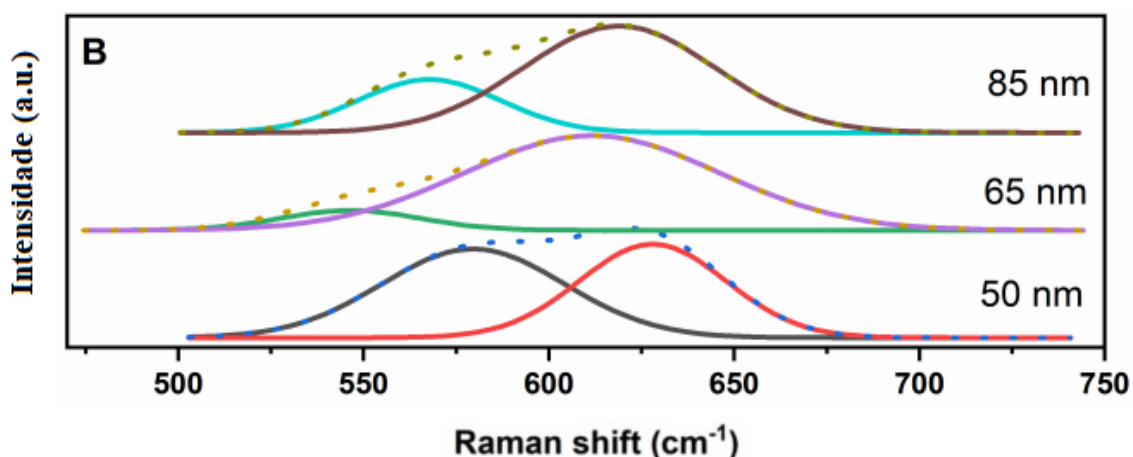


Figura 20 – Perfis Raman deconvoluídos de 500 a 700 cm^{-1} para nanocubos de Cu_xO de diferentes tamanhos.

Como o estado Cu(I) é mais predominante no menor tamanho e o tamanho intermediário tem o menor conteúdo destes estados, seria de se esperar que a faixa de 579, 548 e 569 cm^{-1} estejam relacionados com as fases Cu_2O para os nanocubos de 50 nm, 65 nm e 85 nm, respectivamente. Por outro lado, as bandas a 628, 611 e 619 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo B_{2g} do CuO . [91,93]

4.8 Cálculos Teóricos Computacionais (DFTB)

Para apoiar ainda mais nossos resultados, a DFTB foi realizada com base na energia de adsorção, e foi observado que a energia aumenta com o tamanho (Tabela 3).

Tabela 3 – Energia de adsorção e *gap* HOMO-LUMO em função de tamanhos dos nanocubos.

Nanocubo	Energia de Adsorção (eV)	gap HOMO-LUMO (eV)
0,427 nm	-7,541442	0,001368
0,675 nm	-0,701539	0,028314
0,853 nm	-0,827106	0,020865

De acordo com a teoria das orbitais de fronteira, quanto menor a distância entre o HOMO e LUMO, mais reativa a estrutura é. Esta observação concorda com os *gaps*

HOMO-LUMO obtidos. Os resultados corroboram com a interação dos diferentes nanocubos com metanol, e suas respectivas energia potencial (Figura 21), obtidas através dos cálculos teóricos.

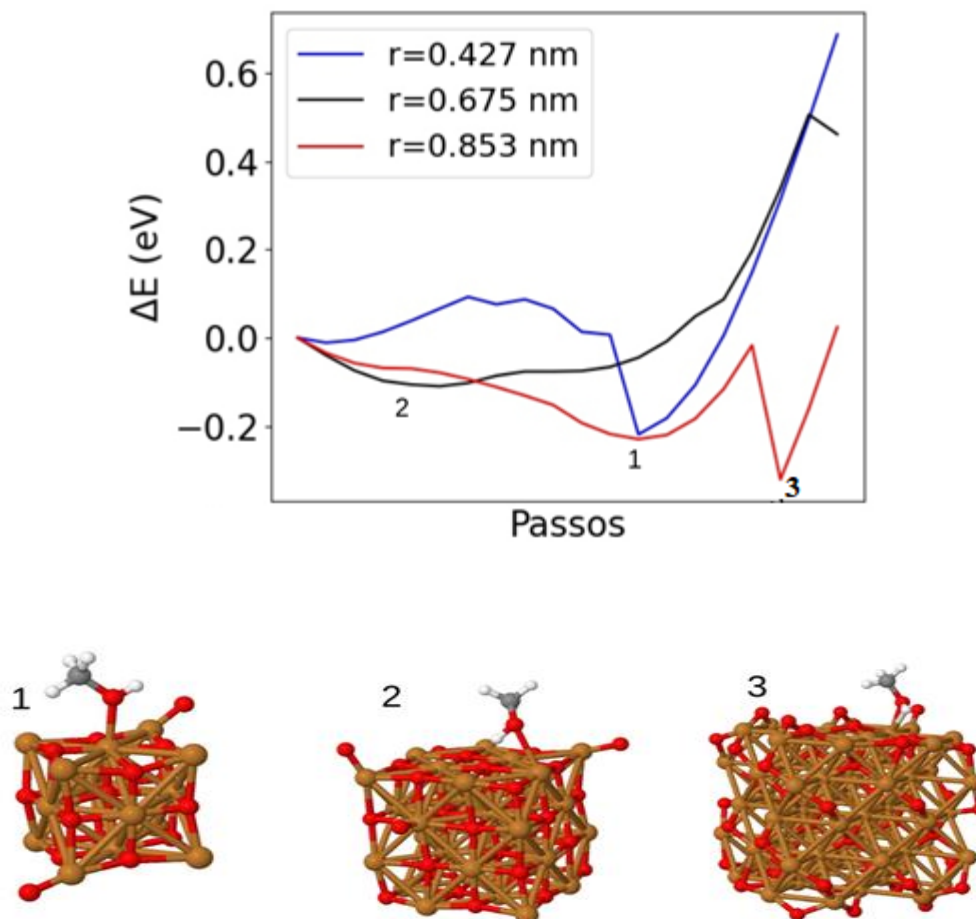


Figura 21 – Superfície de energia potencial da interação dos diferentes nanocubos de Cu_2O com metanol. 1 corresponde ao mínimo da curva azul, 2 o mínimo da curva preta e 3 o mínimo da curva vermelha.

5. CONCLUSÃO

Em resumo, realizamos uma investigação experimental e teórica sobre a atividade de eletro-oxidação de metanol em função do tamanho de nanocubos de Cu_xO . Para este fim, os nanocubos Cu_xO com tamanhos controlados (50, 65 e 85 nm) foram sintetizados por um protocolo similar e direto, levando a nanocristais com superfícies {100}, permitindo uma investigação sistemática.

As análises realizadas pelas técnicas SEM e DRX tiveram como resultados a confirmação da formação de nanocubos de diferentes tamanhos (50 nm, 65 nm e 85 nm), além da presença majoritária do Cu_2O , o que nos mostraram que os objetivos iniciais foram alcançados.

As técnicas de XPS e DFTB, vieram corroborar aos demais resultados que, indicam que os NCs- Cu_xO 50 nm mostraram uma maior atividade na eletro-oxidação de metanol em relação aos NCs- Cu_xO de 65 nm e 85 nm, e estes resultados não foram atribuídos apenas a um ganho natural de área de superfície. Mais especificamente, a presença de defeitos cristalinos (como vacâncias de oxigênio) e a concentração relativa de Cu(I)/Cu(II) também variaram com a diminuição dos tamanhos, contribuindo para as atividades catalíticas observadas.

Acreditamos que os resultados relatados podem ser fundamentalmente relevantes para o desenvolvimento de novos electrocatalisadores com propriedades otimizadas, bem como uma melhor compreensão do tamanho das partículas sobre o desempenho dos nanomateriais, a fim de termos uma maior eficiência para a projeção de novos electrocatalisadores para células a combustível.

REFERÊNCIAS

- [1] DREIDY, M., MOKHLIS, H., and MEKHILEF, S. Inertia response and frequency control techniques for renewable energy sources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, n., p. 144-155, 2019.
- [2] RADENAHMAD, N., AFIF, A., PETRA, P.I., RAHMAN, S.M.H., ERIKSSON, S.-G., and AZAD, A.K. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, n., p. 1347-1358, 2018.
- [3] CUÑA, A., REYES PLASCENCIA, C., DA SILVA, E.L., MARCUZZO, J., KHAN, S., TANCREDI, N., BALDAN, M.R., and DE FRAGA MALFATTI, C. Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electrooxidation in alkaline medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, n., p. 95-103, 2017.
- [4] SHEN, Y., ZHOU, Y., GONG, B., XIAO, K., WANG, L., and XI, J. One-pot synthesis of ultrafine decahedral platinum crystal decorated graphite nanosheets for the electrooxidation of formic acid. **Journal of Catalysis**, v. 345, n., p. 70-77, 2018.
- [5] AN, L. and ZHAO, T.S. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. **Journal of Power Sources**, v. 341, n., p. 199-211, 2021.
- [6] GODOI, D.R.M., VILLULLAS, H.M., ZHU, F.-C., JIANG, Y.-X., SUN, S.-G., GUO, J., SUN, L., and CHEN, R. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, n., p. 81-90, 2016.
- [7] AL-SHARAFI, A., YILBAS, B.S., SAHIN, A.Z., and AYAR, T. Performance assessment of hybrid power generation systems: Economic and environmental impacts. **Energy Conversion and Management**, v. 132, n., p. 418-431, 2020.
- [8] FASHEDEMI, O. O.; MILLER, H. A.; MARCHIONNI, A.; VIZZA, F.; OZOEMENA, K. I. Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@Fe core-shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity, **Mater. Chem. A**, v.3, p.7145-7156, 2015.
- [9] DREIDY, M., MOKHLIS, H., and MEKHILEF, S. Inertia response and frequency control techniques for renewable energy sources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, n., p. 144-155, 2017.

- [10] YOU, P.Y. and KAMARUDIN, S.K. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, n., p. 489-502, 2017.
- [11] LESIAK, B., MAZURKIEWICZ, M., MALOLEPSZY, A., STOBINSKI, L., MIERZWA, B., MIKOLAJCZUK-ZYCHORA, A., JUCHNIEWICZ, K., BORODZINSKI, A., ZEMEK, J., and JIRICEK, P. Effect of the Pd/MWCNTs anode catalysts preparation methods on their morphology and activity in a direct formic acid fuel cell. **Applied Surface Science**, v. 387, n., p. 929-937, 2015.
- [12] FRANCESCHINI, E.A., LACCONI, G.I., and CORTI, H.R. Hydrogen evolution kinetics on Ni cathodes modified by spontaneous deposition of Ag or Cu. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 466-475, 2017.
- [13] KABIR, S., SEROV, A., ARTYUSHKOVA, K., and ATANASSOV, P. Design of Novel Graphene Materials as a Support for Palladium Nanoparticles: Highly Active Catalysts towards Ethanol Electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 203, n., p. 144-153, 2016.
- [14] RIZO, R., SEBASTIÁN, D., LÁZARO, M.J., and PASTOR, E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, n., p. 246-254, 2019.
- [15] WANG, M., MA, Z., LI, R., TANG, B., BAO, X.-Q., ZHANG, Z., and WANG, X. Novel Flower-like PdAu(Cu) Anchoring on a 3D rGO-CNT Sandwich-stacked Framework for Highly Efficient Methanol and Ethanol Electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 227, n., p. 330-344, 2018.
- [16] SAJJAD, S.D., LIU, D., WEI, Z., SAKRI, S., SHEN, Y., HONG, Y., and LIU, F. Guanidinium based blend anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells (DMAFCs). **Journal of Power Sources**, v. 300, n., p. 95-103, 2015.
- [17] GÓMEZ-GIMÉNEZ, C., BALLESTERO, D., FERRER, N., RUBIO, B., and IZQUIERDO, M.T. Influence of crystal/particle size and gold content of a structured Au/C based sorbent on mercury capture. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 110, n., p. 173-179, 2017.
- [18] QUEIROZ, A. C.; SILVA, W. O.; RODRIGUES, I. A.; LIMA, F. H. B.; Identification of bimetallic electrocatalysts for ethanol and acetaldehyde oxidation: Probing C2-pathway and activity for hydrogen oxidation for indirect hydrogen fuel cells; **Applied Catalysis B: Environmental**; v. 160-161; p. 423-435 2014.

- [19] J. Zhang, M. Chaker, and D. Ma, "Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 489, pp. 138–149, 2016.
- [20] CAO, Chundi; HOHN, Keith L. Study of reaction intermediates of methanol decomposition and catalytic partial oxidation on Pt/Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 26–32.
- [21] Elezovic, N.R; et al. Synthesis and characterization of MoO_x-Pt/C and TiO_x-Pt/C nano-catalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2404–240.
- [22] WANG, Xiaogang. et al. PtCeO_x/C as a novel methanol-tolerant electrocatalyst of oxygen reduction for direct methanol fuel cells. *Journal Solid State Electrochem* (2009) 13:1449–1453.
- [23] SIRACUSANO, S. et. al. Investigation of carbon-supported Pt and PtCo catalysts for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4844–4850.
- [24] Wu, Y.; Jiang, Z.; Lu, X.; Liang, Y.; Wang, H. Domino Electroreduction of CO₂ to Methanol on a Molecular Catalyst. *Nature* 2019, 575, 639–642.
- [25] Huang, J.; Hu, Q.; Guo, X.; Zeng, Q.; Wang, L. Rethinking Co(CO)₃0.5(OH)·0.11H₂O: A New Property for Highly Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol in Aqueous Solution. *Green Chem.* 2018, 20, 2967–2972.
- [26] Albo, J.; Beobide, G.; Castano, P.; Irabien, A. Methanol Electrosynthesis from CO₂ at Cu₂O/ZnO Prompted by Pyridine-Based Aqueous Solutions. *J. CO₂ Util.* 2017, 18, 164–172.
- [27] Liu, S.-H.; Lu, J.-S.; Pu, Y.-C.; Fan, H.-C. Enhanced Photoreduction of CO₂ into Methanol by Facet-Dependent Cu₂O/ Reduce Graphene Oxide. *J. CO₂ Util.* 2019, 33, 171–178.
- [28] Wu, Y. A.; McNulty, I.; Liu, C.; Lau, K. C.; Liu, Q.; Paulikas, A. P.; Sun, C.-J.; Cai, Z.; Guest, J. R.; Ren, Y.; Stamenkovic, V.; Curtiss, L. A.; Liu, Y.; Rajh, T. Facet-Dependent Active Sites of a Single Cu₂O Particle Photocatalyst for CO₂ Reduction to Methanol. *Nat. Energy* 2019, 4, 957–968.
- [29] Albo, J.; Irabien, A. Cu₂O-Loaded Gas Diffusion Electrodes for the Continuous Electrochemical Reduction of CO₂ to Methanol. *J. Catal.* 2016, 343, 232–239.

- [30] CORRADINI, P.G., ANTOLINI, E., and PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary non-alloyed Pt–Sn–Pr/C catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 275, n., p. 377-383, 2015.
- [31] LERTTHAHAN, P., YONGPRAPAT, S., THERDTHIANWONG, A., and THERDTHIANWONG, S. Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electrooxidation in an alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 14, p. 9202-9209, 2017.
- [32] H. Liu et al., “Scalable synthesis of hollow Cu₂O nanocubes with unique optical properties via a simple hydrolysis-based approach,” **J. Mater. Chem. A**, vol. 1, no. 2, pp. 302–307, 2013.
- [33] C. S. Tan, S. C. Hsu, W. H. Ke, L. J. Chen, and M. H. Huang, “Facet-dependent electrical conductivity properties of Cu₂O crystals,” **Nano Lett.**, vol. 15, no. 3, pp. 2155–60, 2015.
- [34] Wang, Y. Q.; Nikitin, K.; McComb, D. W. Fabrication of Au- Cu₂O Core-Shell Nanocube Heterostructures. **Chem. Phys. Lett.** 456, 202–205. 2018.
- [35] S.-K. Li et al., “Rapid synthesis of flower-like Cu₂O architectures in ionic liquids by the assistance of microwave irradiation with high photochemical activity,” **Dalt. Trans.**, vol. 40, no. 25, p. 6745, 2011.
- [36] NIU, W A. LU, X.. **Metallic Nanostructures: Fundamentals. Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications.** In: Xiong Y and Lu X (Eds), **Springer International Publishing: Cham**, p. 1-47. 2015.
- [37] Gajengi, A. L.; Fernandes, C. S.; Bhanage, B. M. Synthesis of Cu₂O/Ag Nanocomposite and Their Catalytic Application for the One Pot Synthesis of Substituted Pyrroles. **J. Mol. Catal.** v.451, 13–19. 2018.
- [38] J. Wei, Z. Zang, Y. Zhang, M. Wang, J. Du, X. Tang, Enhanced performance of light-controlled conductive switching in hybrid cuprous oxide/reduced graphene oxide (Cu₂O/rGO) nanocomposites, **Opt. Lett.** v.42, 911–914. 2017.
- [39] Y. Shang and L. Guo, “Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu₂O-Based Crystals for Catalysis and Sensing,” **Adv. Sci.**, vol. 2, no. 10, p. 1500140, Oct. 2015.
- [40] Wei, T.; Zhu, Y.-N.; An, X.; Liu, L.-M.; Cao, X.; Liu, H.; Qu, J. Defect Modulation of Z-Scheme TiO₂/Cu₂O Photocatalysts for Durable Water Splitting. **ACS Catal.**, v.9, 8346–8354. 2019.

- [41] Jiao, A.; Xu, L.; Tian, Y.; Cui, Q.; Liu, X.; Chen, M. Cu₂O Nanocubes–Grafted Highly Dense Au Nanoparticles with Modulated Electronic Structures for Improving Peroxidase Catalytic Performances. **Talanta** v.225, 121990. 2021.
- [42] Wang, J.; Cui, F.; Chu, S.; Jin, X.; Pu, J.; Wang, Z. In Situ Growth of Noble-Metal Nanoparticles on Cu₂O Nanocubes for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection. **Chempluschem**, v.79, 684–689. 2014.
- [43] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, “The fascinating world of nanoparticle research,” **Mater. Today**, vol. 16, no. 7–8, pp. 262–271, 2013.
- [44] D. V. Talapin and E. V. Shevchenko, “Introduction: Nanoparticle chemistry,” **Chem. Rev.**, vol. 116, no. 18, pp. 10343–10345, 2016.
- [45] J. P. Wilcoxon and B. L. Abrams, “Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters,” **Chem. Soc. Rev.**, vol. 35, no. 11, p. 1162, 2006.
- [46] A. FORTUNELLI, S. VAJDA. Editorial: Nanocatalysis. **Catal Sci Technol** 6: 6763-6765. 2016.
- [47] K. Chanda, S. Rej, and M. H. Huang, “Investigation of facet effects on the catalytic activity of Cu₂O nanocrystals for efficient regioselective synthesis of 3,5-disubstituted isoxazoles,” **Nanoscale**, vol. 5, no. 24, p. 12494, 2013.
- [48] CORMA, A.; GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 2096-2126, 2008.
- [49] NIU, W A. LU, X.. Metallic Nanostructures: Fundamentals. Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications. In: Xiong Y and Lu X (Eds), **Springer International Publishing**: Cham, p. 1-47. 2015.
- [50] VAJTAI R. Science and Engineering of Nanomaterials. Springer Handbook of Nanomaterials. In: Vajtai R (Ed), **Springer**: Berlin, Heidelberg, p. 1-36. 2013.
- [51] A. M. El-Toni et al., “Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures,” **Nanoscale**, vol. 8, no. 5, pp. 2510–2531, 2016.
- [52] C. Dhand, N. Dwivedi, X. J. Loh, A. N. Jie Ying, N. K. Verma, R. W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, and S. Ramakrishna, “Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview,” **RSC Adv.**, vol. 5, no. 127, pp. 105003–105037, 2015.

- [53] B. C. Leal, J. D. Scholten, M. C. M. Alves, J. Morais, I. de Pedro, L. Fernandez Barquin, and J. Dupont, "Interacting Superparamagnetic Iron(II) Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization in Ionic Liquids," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 865–870, 2016.
- [54] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, and B. B. Mamba, "Ferrite nanoparticles : Synthesis, characterisation and applications in electronic device," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 215, pp. 37–55, 2017.
- [55] S. Akbari, S. M. Masoudpanah, S. M. Mirkazemi, and N. Aliyan, "PVA assisted coprecipitation synthesis and characterization of MgFe₂O₄ nanoparticles," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6263–6267, 2017.
- [56] FENG, J.-J., HE, L.-L., FANG, R., WANG, Q.-L., YUAN, J., and WANG, A.-J. Bimetallic PtAu superlattice arrays: Highly electroactive and durable catalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, v. 330, n., p. 140-148, 2016.
- [57] C. Fu and N. M. Ravindra, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications," *Bioinspired, Biomim. Nanobiomaterials*, vol. 1, no. 4, pp. 229–244, 2012.
- [58] G. Ferik, J. Stergar, M. Drogenik, D. Makovec, A. Hamler, Z. Ja and I. Ban, "The synthesis and characterization of nickel-copper alloy nanoparticles with a narrow size distribution using sol-gel synthesis," *Mater. Lett.*, vol. 124, pp. 39–42, 2014.
- [59] C. Destrée and J. B. Nagy, "Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, no. SPEC. ISS., pp. 353–367, 2006.
- [60] V. R. Manikam, K. Y. Cheong, and K. A. Razak, "Chemical reduction methods for synthesizing Ag and Al nanoparticles and their respective nanoalloys," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 3, pp. 187–203, 2011.
- [61] R. Bönnemann, Helmut; Richrads, "Nanosopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications," vol. 682, no. Iv, pp. 1989–1990, 2001.
- [62] M. R. Vaezi, M. Barzgar Vishlaghi, M. Farzalipour Tabriz, and O. Mohammad Moradi, "Effect of experimental factors on magnetic properties of nickel nanoparticles produced by chemical reduction method using a statistical design," *J. Alloys Compd.*, vol. 635, pp. 118–123, 2015.

- [63] G. Ferik, J. Stergar, M. Drogenik, D. Makovec, A. Hamler, Z. Ja and I. Ban, "The synthesis and characterization of nickel-copper alloy nanoparticles with a narrow size distribution using sol-gel synthesis," *Mater. Lett.*, vol. 124, pp. 39–42, 2014.
- [64] A. FORTUNELLI, S. VAJDA. Editorial: **Nanocatalysis**. *Catal Sci Technol* 6: 6763-6765. 2016.
- [65] T. J. A. Slater et al., "Correlating Catalytic Activity of Ag–Au Nanoparticles with 3D Compositional Variations," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1921–1926, Apr. 2014.
- [66] A. G. M. da Silva et al., "Controlling Size, Morphology, and Surface Composition of AgAu Nanodendrites in 15 s for Improved Environmental Catalysis under Low Metal Loadings," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 46, pp. 25624–25632, Nov. 2015.
- [67] F. A. C. Pastrian, A. G. M. Silva, A. H. B. Dourado, A. P. L. Batista, A. G. S. de Oliveira-Filho, J. Q. D. C. de Oliveira, P. H. C. Camargo, S. I. C. de Torresi. Why Could the Nature of Surface Facets Lead to Differences in the Activity and Stability of Cu₂O-Based Electrocatalytic Sensors? *ACS Catal.* V.8, 6265–6272. 2018.
- [68] B. Liu, X. Yao, Z. Zhang, C. Li, J. Zhang, P. Wang, J. Zhao, Y. Guo, J. Sun, C. Zhao, Síntese de Nanoestruturas Cu₂O com Facetas de Cristal Sintonizáveis para CO₂Redução Eletroquímica a Álcoois, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 39165-39177.
- [69] P. Ferrin, M. Mavrikakis, Sensibilidade estrutural da eletro-oxidação do metanol em metais de transição, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14381-14389.
- [70] L. Jiang et al., "Surface-enhanced Raman scattering spectra of adsorbates on Cu₂O nanospheres: charge-transfer and electromagnetic enhancement," *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, p. 2784, 2013.
- [71] I.C. Chang, P.C. Chen, M.C. Tsai, T.T. Chen, M.H. Yang, H.T. Chiu, C.Y. Lee, Large-scale synthesis of uniform Cu₂O nanocubes with tunable sizes by in-situ nucleation, *CrystEngComm.* 15 (2013) 2363-2366.
- [72] R. Raghav, P. Aggarwal, and S. Srivastava, "Tailoring oxides of copper-Cu₂O and CuO nanoparticles and evaluation of organic dyes degradation," 2016, p. 020078.
- [73] B. Prélot *et al.*, "Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, no. 2, pp. 244–254, 2003.
- [74] M. D. Susman, Y. Feldman, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, "Chemical deposition of Cu₂O nanocrystals with precise morphology control," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 162–174, 2014.

- [75] C. Vaida, H. Keul, and M. Moeller, "Tailor-made polyesters based on pentadecalactone via enzymatic catalysis," *Green Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 889–899, 2011.
- [76] R. Poreddy, C. Engelbrekt, A. Riisager, Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2467-2477.
- [77] A.H.B. Dourado, A.G.M. da Silva, F.A.C. Pastro, R.L. Munhos, A.P. de Lima Batista, A.G.S. de Oliveira-Filho, J. Quiroz, D.C. de Oliveira, P.H.C. Camargo, S.I. Córdoba de Torresi, In situ FTIR insights sobre o mecanismo de eletrooxidação da glicose em função das facetas de superfície dos sensores eletrocatalíticos baseados em Cu₂O, *J. Catal.* 375 (2019) 95-103.
- [78] C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, Efeitos estruturais em eletrocatalise. Um estudo comparativo da oxidação do CO, HCOOOH e CH₃OH em eletrodos Pt de cristal único, *J. Electroanal. Química.* 150 (1983) 71-77.
- [79] V. Climent, J.M. Feliu, Surface Electrochemistry with Pt Single-Crystal Electrodes, (2017) 1-57.
- [80] N.M. Marković, R.R. Adžić, B.D. Cahan, E.B. Yeager, Efeitos estruturais em eletrocatalise: redução de oxigênio em superfícies de platina de baixo índice de monocristal em soluções de ácido perclórico, *J. Electroanal. Química.* 377 (1994) 249-259.
- [81] A.R. Puigdollers, P. Schlexer, S. Tosoni, G. Pacchioni, Increasing oxide reducibility: O papel das interfaces metal/óxido na formação de vacâncias de oxigênio, *ACS Catal.* 7 (2017) 6493-6513.
- [82] T. Ghodselahe, M.A. Vesaghi, A. Shafiekhani, A. Baghizadeh, M. Lameii, XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2730-2734.
- [83] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, F. Le Cras, Comprehensive X ray photoelectron spectroscopy study of the conversion reaction mechanism of CuO in lithiated thin film electrodes, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 4421-4430.
- [84] Y. Gao, F. Yang, Q. Yu, R. Fan, M. Yang, S. Rao, Q. Lan, Z. Yang, Z. Yang, Three-dimensional Porous Cu@Cu₂O aerogels para sensoriamento voltamétrico direto da glicose, *Microchim. Acta.* 186 (2019).
- [85] W. Wang, Z. Ma, X. Fei, X. Wang, Z. Yang, Y. Wang, J. Zhang, H. Ning, N. Tsubaki, M. Wu, Joint tuning the morphology and oxygen vacancy of Cu₂O by ionic

liquid enables high-efficient CO₂ reduction to C₂ products, *Chem. Eng. J.* 436 (2022) 135029.

[86] L. Wan, Q. Zhou, X. Wang, T.E. Wood, L. Wang, P.N. Duchesne, J. Guo, X. Yan, M. Xia, Y.F. Li, A.A. Jelle, U. Ulmer, J. Jia, T. Li, W. Sun, G.A. Ozin, Cu₂O nanocubos com facetas de estado de oxidação mista para hidrogenação (foto)catalítica de dióxido de carbono, *Nat. Catal.* **2** (2019) 889-898.

[87] J. Liu, J. Ke, D. Li, H. Sun, P. Liang, X. Duan, W. Tian, M.O. Tadé, S. Liu, S. Wang, Oxygen Vacancies in Shape Controlled Cu₂O/Reduced Graphene Oxide/In₂O₃ Hybrid for Promoted Photocatalytic Water Oxidation and Degradation of Environmental Pollutants, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9** (2017) 11678-11688.

[88] G. Wang, Y. Yang, D. Han, Y. Li, Oxygen defective metal oxides for energy conversion and storage, *Nano Today.* **13** (2017) 23-39.

[89] D. A. Svintsitskiy, A.I. Stadnichenko, D. V. Demidov, S. V. Koscheev, A.I. Boronin, Investigação de estados de oxigênio e reatividades em uma superfície de óxido cúprico nanoestruturado, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 8542-8549.

[90] L. Lu, X. Xu, J. Yan, F.N. Shi, Y. Huo, Material composto à base de Cu₂O rico em oxigênio com carbono dopado com nitrogênio como matriz para produção de fotocatalíticos H₂ e remoção de poluentes orgânicos, *Dalt. Trans.* **47** (2018) 2031-2038.

[91] T.H. Tran, V.T. Nguyen, Transição de fase de nanocristais Cu₂O para CuO por aquecimento a laser seletivo, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **46** (2016) 6-9.

[92] M. Moradzaman, G. Mul, In Situ Raman Estudo do Carbonato de Superfície Adsorvida Potencialmente Dependente, CO, OH, e C Espécies em Eletrodos Cu Durante a Redução Eletroquímica de CO₂, *ChemElectroChem.* **8** (2021) 1478-1485.

[93] Y. Deng, A.D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B.S. Yeo, In Situ Raman Espectroscopia das Superfícies de Cobre e Óxido de Cobre durante a Reação de Evolução Eletroquímica do Oxigênio: Identificação de Óxidos Cu^{III} como Espécies Catalisticamente Ativas, *ACS Catal.* **6** (2016) 2473-2481.

[94] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase element parameters, *Electrochim. Acta.* **55** (2010) 6218-6227.

[95] K. F. Young, H.P.R. Frederikse, Compilação da Constante Dielétrica Estática de Sólidos Inorgânicos, *J. Phys. Chem. Ref. Dados.* **2** (1973) 313-410.