

Oxidação Eletroquímica da Ureia em Reator de Eletrólito Polimérico – tipo Célula a Combustível Utilizando Catalisadores a base de Pd e PdFe

Nivaldo G. Pereira Filho¹; Rodrigo F. B. de Souza¹; Almir Oliveira Neto¹.

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo – USP.

* E-mail: nivaldo.filho@usp.br

Palavras-Chave: Oxidação de poluentes, Catalisadores metálicos, Meio básico.

Introdução

A descentralização das fontes energéticas é um ramo cada vez mais presente nas atuais pesquisas, isso principalmente pela grande necessidade de se produzir energia de maneira menos impactante ambientalmente, com diminuição na emissão de gases do efeito estufa (CO₂ e CH₄) (APERGIS E DANULETIU, 2014; KUMAR E MAIYALAGAN, 2023). Dessa maneira a utilização de processos que visem aumentar os métodos de produção de energia e a não utilização de combustíveis fósseis, como a oxidação de moléculas orgânicas em reatores de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível, torna-se cada vez mais factível (PROTSENKO, 2023; KUMAR E MAIYALAGAN, 2023).

Nesse sentido a oxidação da ureia tem sido um tema de interesse na área de tecnologia de células a combustíveis, que converte a energia química deste composto em eletricidade, podendo também gerar produtos de interesse comercial. Sua oxidação é considerada promissora, uma vez que a ureia é uma molécula facilmente acessível e abundante. Além disso, sua oxidação é uma alternativa ecológica em comparação aos combustíveis fósseis (principal fonte de energia atualmente utilizada) (HEFNAWY *et al.*, 2022).

A ureia é encontrada nos efluentes residenciais, em virtude de sua presença na urina humana, podendo estar presente também em efluentes industriais, devido a fabricação de ureia sintética, bem como em fertilizantes e suplementos alimentares para animais (BRIGIDO, 2017). Esses efluentes quando não são tratados de maneira correta podem acarretar danos ambientais, uma vez que a ureia é convertida naturalmente em amônia, podendo ser emitida para atmosfera como gás amoniaco. Este gás é instável gerando produtos como nitritos, nitratos e óxidos de nitrogênio por meio de sua oxidação (BRIGIDO, 2017; SONG *et al.*, 2017).

Os tradicionais processos de degradação da ureia, como nitrificação e desnitrificação, possuem custos elevados além de alto consumo energético. Outros métodos como a decomposição biológica, hidrólises térmicas e oxidação química, foram estudados e utilizados para decomposição da ureia, contudo, exigem equipamentos tecnológicos e de grande porte além da necessidade de altas temperaturas, podendo ainda demandar a presença de enzimas para sua decomposição biocatalítica (KING e BOTTE, 2011; SAYED *et al.*, 2019).

Para a oxidação eletroquímica da ureia materiais a base de metais de transição, como cobalto e níquel, tem sido amplamente estudados, sendo que os catalisadores a base de níquel demonstram melhores resultados até o presente momento. Esses metais são conhecidos por apresentarem alta atividade catalítica na oxidação eletroquímica de várias moléculas orgânicas

e podem ser usados em diferentes morfologias tais como: nanopartículas, nanofios, filmes finos, etc. (BOGGS *et al.* 2009; BANIK *et al.*, 2019).

Em geral, a escolha de um catalisador depende da aplicação, meio reacional e dos produtos de reação desejados. Óxidos metálicos, como óxido de manganês (MnO_2), óxido de cobre (CuO) e óxido de ferro (FeO e Fe_2O_3), são frequentemente usados em estações de tratamento de águas residuais para remover o nitrogênio das águas, por meio da oxidação da ureia produzindo gás nitrogênio e água. Já em células a combustível os complexos metálicos, como complexos de rutênio, de platina, podem catalisar a oxidação da ureia e produzir principalmente dióxido de carbono e gás nitrogênio (N_2) (PUTRI *et al.*, 2021).

Embora até agora poucos estudos tenham explorado o uso do ferro como catalisador para a oxidação da ureia em célula a combustível, acreditamos que esse metal merece uma maior investigação, pois é o metal de transição de maior abundância na terra e o segundo metal mais abundante na crosta terrestre (cerca de 5%) atrás apenas do alumínio (KAUSHIK e MOORES, 2017). Além disso a disposição e preço desse metal é vantajoso quando comparados aos metais normalmente utilizados como catalisadores em célula a combustível, sobretudo metais nobres como platina, ouro e ródio (SU *et al.*, 2015).

Material e Métodos

A síntese dos eletrocatalisadores Pd/C, Fe/C e PdFe/C (20% em massa de metais) foi realizada pelo método da redução via borohidreto de sódio desenvolvido no IPEN-CNEN/SP (NANDENHA *et al.*, 2013). Como suporte utilizou-se (Carbono Vulcan XC72 - Cabot) e como precursores metálicos foram utilizados nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de ferro ($\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

As intensidades dos picos de difração de raio-X (DRX) foram verificadas com um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, dotado de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) no intervalo angular 2θ de 20° a 90° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} , sendo o tamanho médio de cristalito estimado a partir da equação de Scherrer.

Os materiais foram avaliados eletroquimicamente por meio da técnica de voltametria cíclica (VC). Os experimentos foram realizados em uma célula de três eletrodos. Como contra-eletródo e eletródo de referência foram usados um fio de platina e o eletródo de prata/cloreto de prata, respectivamente. O potencial de varredura empregado foi de $-0,85$ a 0 V . Como eletródo de trabalho utilizou-se um eletródo de camada ultrafina porosa de carbono vítreo com 7 mm de diâmetro. A tinta do catalisador foi preparada com 10 mg de catalisador disperso em $1,8 \text{ ml}$ de água, $1,2 \text{ ml}$ de álcool isopropílico e $50 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de Nafion (5%), sendo depositados $30 \text{ }\mu\text{L}$ dessa tinta no eletródo de trabalho. Como eletrólito utilizou-se uma solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os mesmos instrumentos e eletrodos foram usados em conjunto com um espectrômetro modelo Raman, com laser de 785 nm em uma célula eletroquímica adequada para realização dos ensaios eletroquímicos de RAMAN *in-situ*.

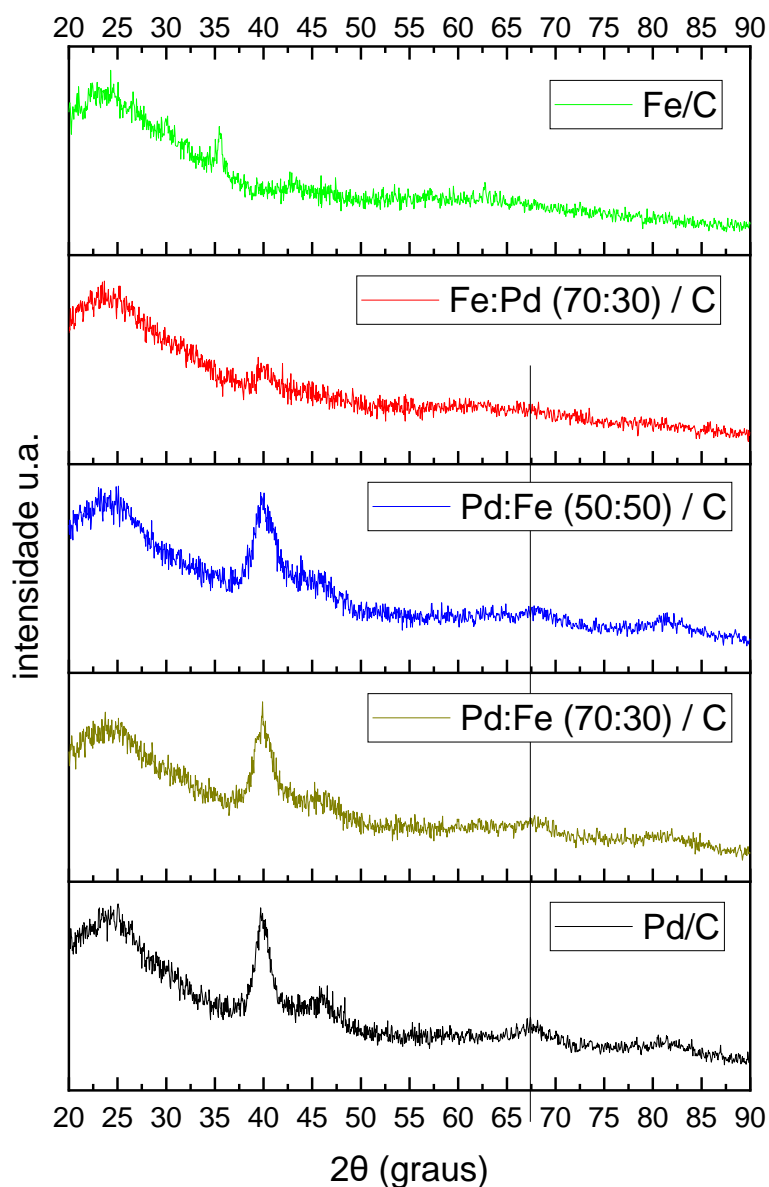
Ensaio em célula a combustível alimentada diretamente com ureia foram realizados em uma célula unitária de 5 cm^2 de área geométrica. A temperatura do umidificador de oxigênio (utilizado no cátodo da célula) foi de $85 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo de combustível aplicado no ânodo foi de

1,0 mL/min e o fluxo de oxigênio de 300 mL/min. As soluções utilizadas como combustível foram preparadas com água ultrapura na concentração de 1,0 mol/L de ureia + 1,0 mol/L de KOH. Para realização das medidas utilizou-se uma estação de teste com potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N Autolab.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores utilizados no trabalho.



Os materiais com alguma proporção de Pd apresentam picos intensos em $2\theta \cong 40^\circ$ referente ao plano (111) da estrutura cúbica de face centrada do Pd. Os catalisadores Pd/C,

$\text{Pd}^{70}\text{Fe}^{30}/\text{C}$ e $\text{Pd}^{50}\text{Fe}^{50}/\text{C}$ apresentaram também picos em $2\theta \cong 47^\circ$, $2\theta \cong 67^\circ$ e $2\theta \cong 87^\circ$, referentes respectivamente aos planos (200), (220) e (311) característicos da estrutura CFC do Pd. Nesses materiais podemos ainda inferir que houve formação de liga entre Pd e Fe, fato este observado pelo deslocamento (para maiores valores de 2θ) do pico (220) em aproximadamente 67° dos materiais bimetálicos. Já o eletrocatalisador $\text{Fe}^{70}\text{Pd}^{30}/\text{C}$ apresentou somente o pico do Pd em $2\theta \cong 40^\circ$ com considerável resolução, dificultando assim uma maior interpretação das possíveis fases de Fe formadas. O material Fe^{100}/C exibiu os picos mais relevantes em $2\theta \cong 30^\circ$, $2\theta \cong 35^\circ$ e $2\theta \cong 43^\circ$ referentes respectivamente aos planos (220), (311) e (400) característicos dos óxidos de ferro II e ferro III presente na magnetita (Fe_3O_4) (RADU *et al.*, 2017). Pode-se ainda entender que houve formação de outras fases de Fe e óxido de ferro nos materiais estudados, principalmente no catalisador Fe/C, onde é possível verificar formação de picos característicos às demais fases de óxido de ferro, observável na região entre $2\theta \cong 20^\circ$ a 35° (MIRANDA *et al.*, 2014).

Com os dados apresentados pelos difratogramas construiu-se a Tabela 1, com as estimativas dos tamanhos de cristalitos obtidos pela Equação de Scherrer.

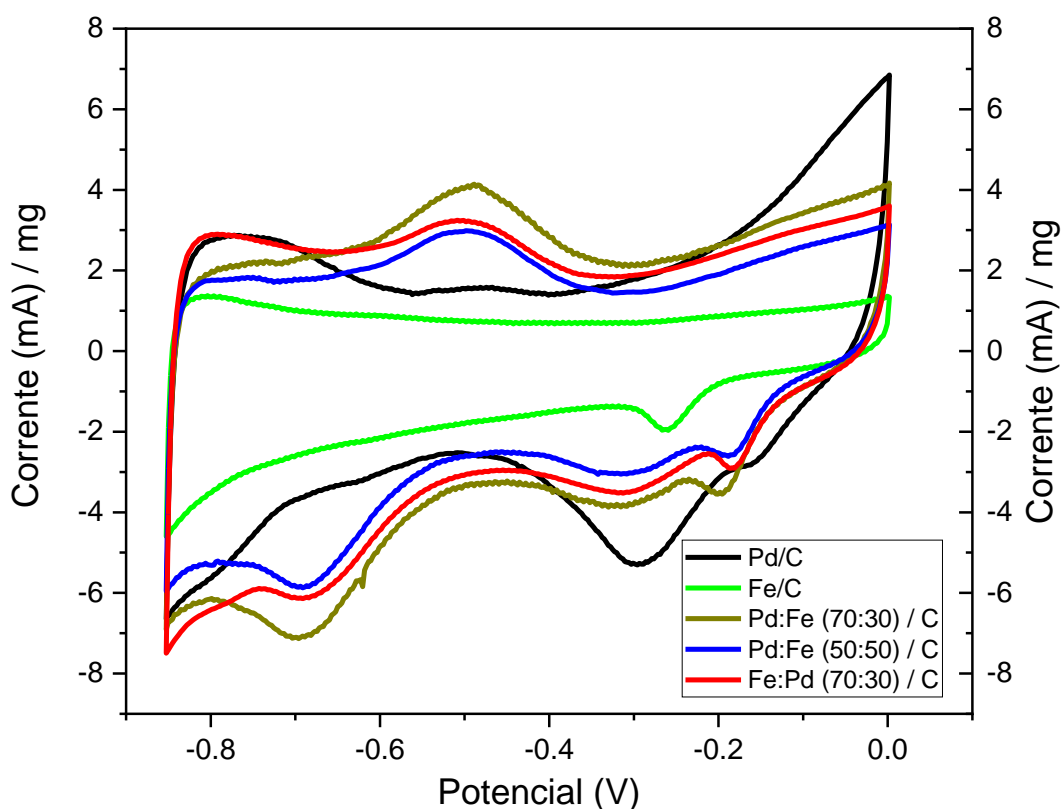
Tabela 1 — Tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores estudados.

Eletrocatalisador	Tamanho médio de cristalito (nm)
Pd/C	2,9
$\text{Pd}^{70}\text{Fe}^{30}/\text{C}$	3,2
$\text{Pd}^{50}\text{Fe}^{50}/\text{C}$	3,7
$\text{Fe}^{70}\text{Pd}^{30}/\text{C}$	7,5
Fe/C	10,5

Como observado pela Tabela 1 o material Pd/C apresentou tamanho médio de cristalito calculado de 2,9 nm, estando em conformidade com o relatado na literatura para o método de síntese utilizado (NANDENHA *et al.*, 2013). Além disso, o tamanho médio de cristalito calculado, por meio dos padrões de DRX, tem um crescimento proporcional ao aumento da quantidade de Fe nos catalisadores, fato que se deve pela formação dos óxidos de ferro (SGARBI *et al.*, 2022). Assim os materiais bimetálicos exibiram tamanhos de cristalitos que vão de 3,2 a 7,5 nm. O catalisador Fe/C foi quem mostrou maior tamanho de cristalito, sendo o valor calculado de 10,5 nm.

Para avaliar o comportamento geral dos materiais, na ausência de combustível, a (VC) em meio básico foi realizada. Os resultados são apresentados na Figura 2.

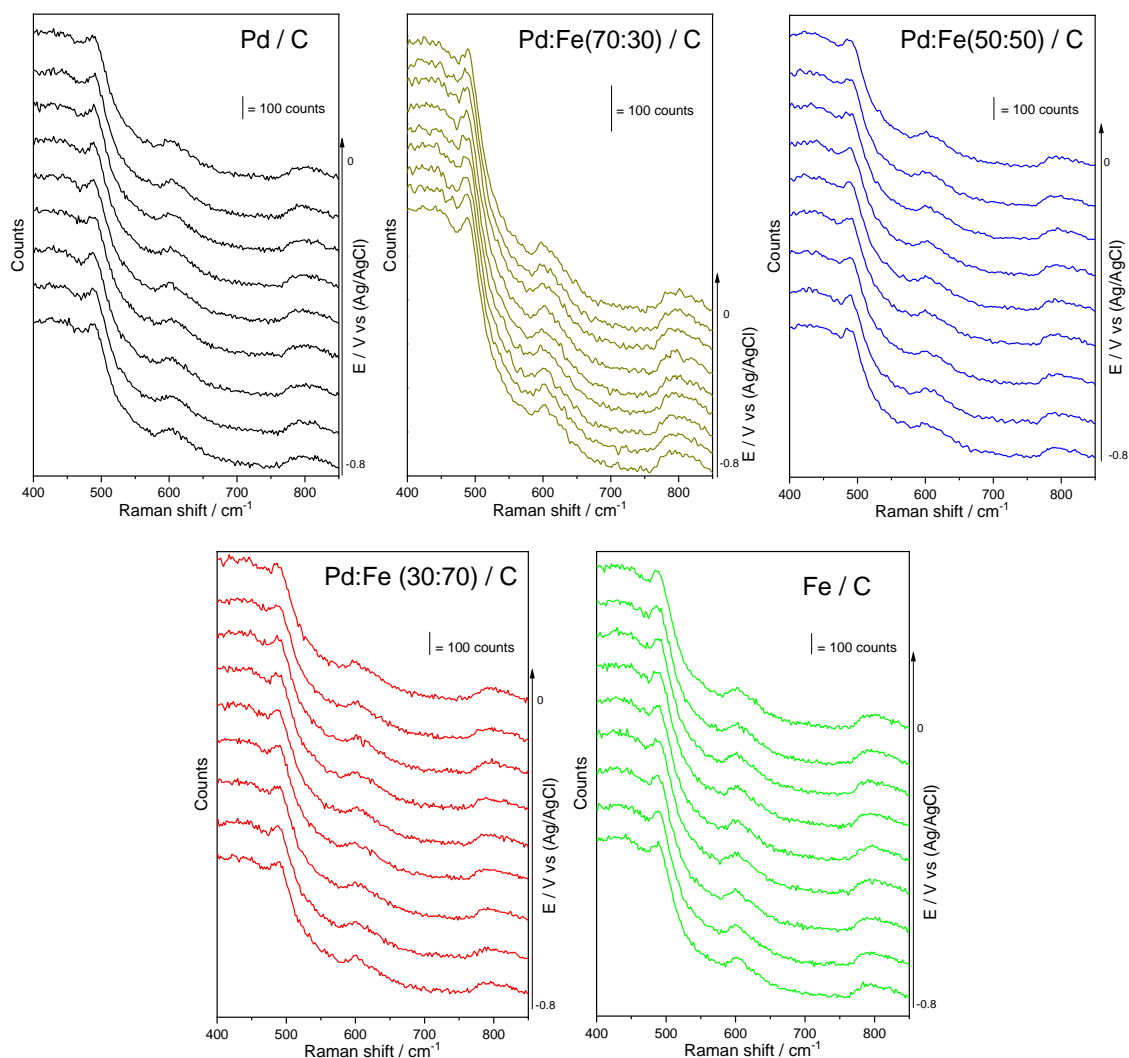
Figura 2 – VC coletadas em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Como se observa na Figura 2 o perfil apresentado pelos eletrocatalisadores testados está de acordo com o previsto para materiais a base de Pd e de PdFe. O catalisador Pd/C foi quem melhor apresentou uma definição na região de dessorção/adsorção de hidrogênio, sendo essa região suprimida com a adição de Fe na composição dos materiais. Além disso, para os materiais bimetálicos foi possível observar uma menor definição para a região de dessorção/adsorção de H, indicando um recobrimento dos sítios de paládio pelo ferro, mas há regiões de formação de óxidos, provavelmente pela transição de Fe^{+2} para Fe^{+3} , nas regiões em aproximadamente $-0,5 \text{ V}$ e a partir de $-0,30 \text{ V}$ (varredura anódica) (MALAIE e GANJALI, 2020). Para esses materiais ainda se observa que a região de redução dos óxidos formados desloca-se para potenciais mais positivos quando comparados ao catalisador Pd/C (redução em aproximadamente $-0,3 \text{ V}$), sendo que o eletrocatalisador $\text{Pd}^{70}:\text{Fe}^{30}/\text{C}$ apresentou pico de redução dos óxidos em aproximadamente $-0,2 \text{ V}$ e os materiais $\text{Pd}^{50}:\text{Fe}^{50}/\text{C}$ e $\text{Pd}^{30}:\text{Fe}^{70}/\text{C}$ em aproximadamente $-0,18 \text{ V}$. Os materiais bimetálicos ainda apresentaram uma segunda região de redução dos óxidos formados, em aproximadamente $-0,7 \text{ V}$ ($\text{Pd}^{70}:\text{Fe}^{30}/\text{C}$) e em $-0,69 \text{ V}$ para os eletrocatalisadores $\text{Pd}^{50}\text{Fe}^{50}/\text{C}$ e $\text{Fe}^{70}\text{Pd}^{30}/\text{C}$. O catalisador Fe/C apresentou uma região para a formação de óxidos pouco intensa, exibindo apenas o pico de redução de óxidos em aproximadamente $-0,25 \text{ V}$ com melhor definição.

Para melhor investigar as propriedades superficiais dos materiais utilizados, o experimento de RAMAN *in-situ* foi realizado seguindo os mesmos procedimentos da VC. Os resultados são apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Espectros de Raman *in-situ* coletadas em diferentes potenciais em solução 1,0 mol L⁻¹ de KOH e 1 mol L⁻¹ de ureia.



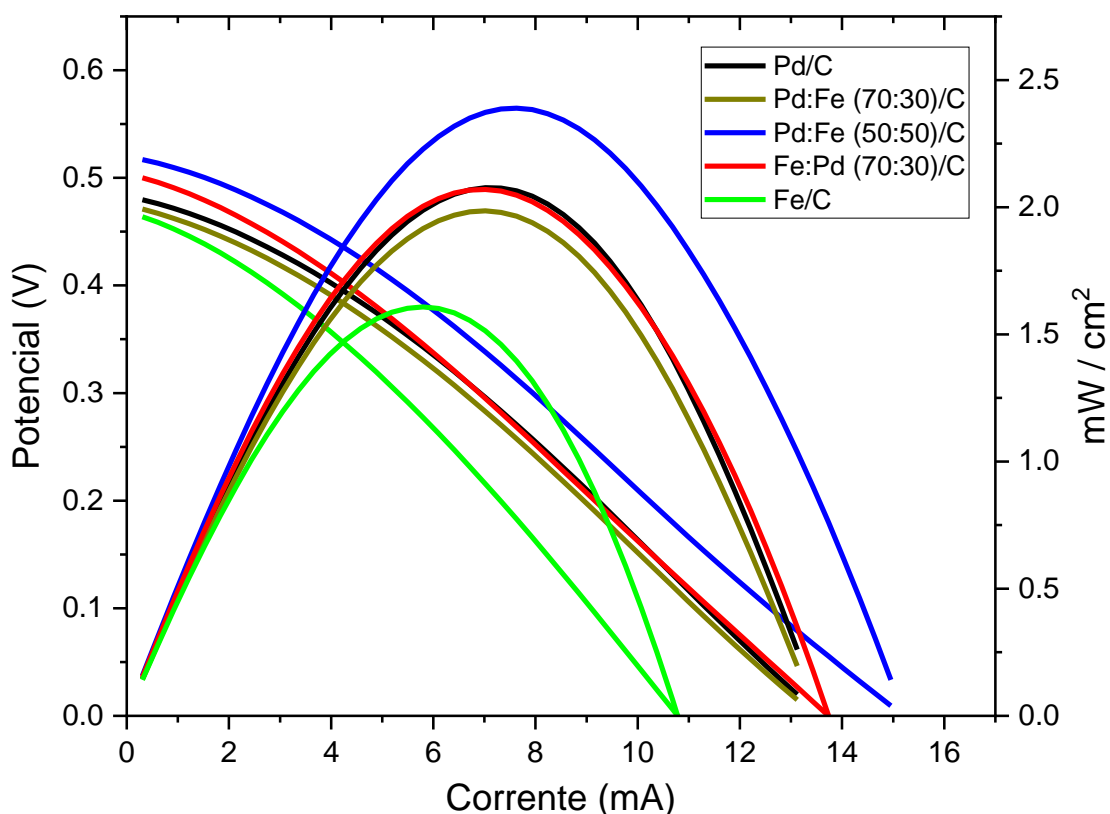
Nota-se, a partir da Figura 3, que os materiais contendo paládio exibem uma banda em 631 cm⁻¹ correspondente a torsão da ligação PdO-H MUNIZ-MIRANDA *et al.*, (2020) sendo que ela é pouco intensa em todos os materiais, provavelmente devido à baixa quantidade que se forma sobre o metal nobre. Os espectros também exibiram picos referentes a 3 fases de óxidos de ferro, a hematita (Fe₂O₃), a magnetita (Fe₃O₄) e a lepidocrocita (γ-FeO) representadas respectivamente pelas bandas centradas em aproximadamente 416 cm⁻¹, 465 cm⁻¹ e 532 cm⁻¹ (TESTA-ANTA *et al.*, 2019).

A fase hematita aparece em potenciais próximos a -0,5 V em todos os materiais e passam a ser mais destacadas com o aumento da quantidade de ferro no catalisador. A fase de magnetita começa a aparecer em aproximadamente -0,7 V e vai diminuindo com o deslocamento para potenciais menos negativos. No entanto o pico referente a fase lepidocrocita, observa-se que a banda aparece em potenciais acima de -0,5 V para a composição Pd:Fe (70:30), enquanto na proporção Pd:Fe (50:50), o sinal é detectado acima de -0,3 V e nas composições com maiores

quantidades de ferro ela não aparece, sugerindo que com o aumento da quantidade de ferro há inibição da formação dessa fase.

Os resultados dos experimentos em célula a combustível alimentada diretamente com ureia são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Curvas de polarização e densidade de potência normalizados por área geométrica do eletrodo.



Com os resultados apresentados na Figura 4 observa-se que o potencial de circuito aberto variou cerca de apenas 0,06 V entre os materiais testados. Como esperado, o catalisador Fe/C foi quem expôs menor potencial de circuito aberto e menor densidade de corrente para a oxidação da ureia, contudo ainda assim se mostrou ativo para a reação proposta. Quem mostrou maior densidade de corrente foi o catalisador Pd⁵⁰Fe⁵⁰/C, com uma densidade de corrente de aproximadamente 2,4 mW/cm². Assim, os resultados de densidade de potência seguiram a seguinte ordem: Pd⁵⁰Fe⁵⁰/C > Pd/C ≈ Fe⁷⁰Pd³⁰/C > Pd⁷⁰Fe³⁰/C > Fe/C indicando em certa extensão o efeito benéfico da adição de ferro ao paládio. A tabela 2 exibe com maior definição os resultados obtidos.

Tabela 2 – Potencial de circuito aberto e densidade máxima de potência obtido em uma célula a combustível alimentada diretamente com ureia.

Eletrocatalisador	Potencial de circuito aberto (em V)	Densidade máxima de potência (mW / cm²)
Pd/C	0,48	2,1
Pd ⁷⁰ Fe ³⁰ /C	0,47	2,0
Pd ⁵⁰ Fe ⁵⁰ /C	0,52	2,4
Fe ⁷⁰ Pd ³⁰ /C	0,50	2,1
Fe/C	0,46	1,6

Como é apresentado na Tabela 2 observamos que todos os materiais se mostraram ativos para a reação proposta. O efeito da adição do Fe nos catalisadores ficou mais evidente na proporção Pd⁵⁰Fe⁵⁰/C, onde provavelmente a adição do ferro ajuda na liberação dos sítios do Pd por meio do mecanismo bifuncional (o Fe fornece espécies oxigenadas para a oxidação das moléculas adsorvidas nos sítios do Pd), conseqüentemente esse material foi quem demonstrou melhores resultados (DU *et al.*, 2022). Além disso, o eletrocatalisador Fe⁷⁰Pd³⁰/C também apresentou considerável atividade para a oxidação da ureia, densidade máxima de potência $\approx 2,1$ mW/cm² e potencial de circuito aberto de 0,5 V aproximadamente. Os menores resultados foram mostrados pelo Fe/C, densidade máxima de potência $\approx 1,6$ mW/cm² e potencial de circuito aberto de 0,46 V aproximadamente. Contudo, vale ressaltar que todos os materiais demonstraram atividade em protótipo de célula a combustível de ureia direta, revelando que o ferro demonstra viabilidade para a reação proposta.

Conclusões

Com os resultados apresentados concluímos que a síntese realizada pelo método da redução via borohidreto de sódio foi efetiva para a obtenção de catalisadores a base de Pd, Fe e Pd:Fe suportados em carbono.

Foi possível constatar pelos resultados dos experimentos em célula unitária alimentada diretamente com ureia que o material bimetálico Pd⁵⁰Fe⁵⁰/C apresentou melhor desempenho eletrocatalítico para a reação de oxidação estudada. Notou-se também que o material com maior proporção de Fe (Fe⁷⁰Pd³⁰/C) exibiu o mesmo valor de densidade máxima de potência (2,1 mW/cm²) que o catalisador Pd¹⁰⁰/C e ainda maior potencial de circuito aberto (0,5 V para o Fe⁷⁰Pd³⁰/C e 0,48 V para Pd¹⁰⁰/C), resultados estes que mostram o efeito favorável da adição de ferro ao paládio.

Observamos também que todos os materiais foram ativos para a oxidação eletroquímica da ureia em reator de eletrólito polimérico – tipo célula a combustível. Foi verificado ainda que

os eletrocatalisadores exibiram diferentes comportamentos, pela investigação realizada por voltametria cíclica e Raman *in-situ* em meio básico.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro recebido.

Referências

- APERGIS, N.; DANULETIU, D. C.; Renewable Energy and Economic Growth: Evidence from the Sign of Panel Long-Run Causality. **International Journal of Energy Economics and Policy**. v. 4, n. 4, p. 578-587, 2014.
- BANIK, S.; MAHAJAN, A.; BHATTACHARYA, S. K.; Size control synthesis of pure Ni nanoparticles and anodic-oxidation of Butan-1-ol in alkali. **Materials Chemistry and Physics**. v. 235, 2019.
- BOGGS, B. K.; KING, R. L.; BOTTE, G. G. Urea electrolysis: Direct hydrogen production from urine. **Chemical Communications**. n. 32, p. 4859–4861, 2009.
- BRIGIDO, C. R. S.; Eletro-Oxidação De Efluente Contendo Nitrogênio Amoniacal Na Presença De Cloreto. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.
- Du, X.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, Z.; Swapping catalytic active sites from cationic Ni to anionic F in Fe–F–Ni₃S₂ enables more efficient alkaline oxygen evolution reaction and urea oxidation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 47, ed. 61, p. 25959-25607, 2022.
- HEFNAWY, M. A.; MEDANY, S. S.; EI-SHERIF, R. M.; FADLALLAH, S. A.; Green synthesis of NiO/Fe₃O₄@chitosan composite catalyst based on graphite for urea electro-oxidation. **Materials Chemistry and Physics**. v. 290, ed. 15, 2022.
- KAUSHIK, M.; MOORES, A.; New trends in sustainable nanocatalysis: Emerging use of earth abundant metals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 7, p. 39-45, 2017.
- KING, R. L.; BOTTE, G. G.; Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte. **Journal of Power Sources**. v. 196, n. 5, p. 2773–2778, 2011.
- KUMAR, K. R.; MAIYALAGAN, T.; Iron nickel sulphide embedded on multi-walled carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline medium. **Ceramics International**. v.49, ed. 1, p. 1195-1202, 2023.
- MALAIE, K.; GANJALI, M. R.; Tuning CoFe and NiFe spinel oxide compositions by a fast glycine-nitrate autocombustion for oxygen evolution electrocatalysts and implications from their cyclic voltammograms on the role of Fe. **Materials Chemistry and Physics**. v. 253, 2020.
- MIRANDA, L. D. L.; Carlos R. BELLATO, C. R.; FONTES, M. P. F.; DE ALMEIDA, M. F.; MILAGRES, J. L.; MINIM, L. A.; Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**. v. 254, ed, 15, p. 88-97, 2014.
- MUNIZ-MIRANDA, M.; ZOPPI, A.; Muniz-Miranda, F.; CALISI, N.; Palladium Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization and Catalytic Activity Evaluation. **Coatings**. v. 10, 2020.
- NANDENHA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; ASSUMPCÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell. **Ionics**. v. 19, p. 1207–1213, (2013).
- PROTSENKO, V. S.; Thermodynamic aspects of urea oxidation reaction in the context of hydrogen production by electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 48, ed. 63, p. 24207-24211, 2023.
- PUTRI, Y. M. T. A.; GUNLAZUARDI, J.; YULIZAR, Y.; WIBOWO, R.; EINAGA, Y.; IVANDINI, T. A. Recent progress in direct urea fuel cell. **Open Chemistry**. v. 19, n. 1, p. 1116-1133, 2021.
- RADU, T.; IACOVITA, C.; BENEÀ, D.; TURCU, R.; X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles. **Applied Surface Science**. v. 405, p. 337-343, 2017.
- SAYED, E. T.; EISA, T.; MOHAMED, H. O.; ABDELKAREEM, M. A.; ALLAGUI, A.; ALAWADHI, H.; CHAE, K. J.; Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. **Journal of Power Sources**. v. 417, n. December 2018, p. 159–175, 2019.



SGARBI, R.; KUMAR, K.; SAVELEVA, V. A.; DUBAU, L.; CHATTOT, R.; MARTIN, V.; MERMOUX, M.; BORDET, P.; GLATZEL, P.; TICIANELLI, E. A.; JAOUEN, F.; MAILLARD, F.; Electrochemical transformation of Fe-N-C catalysts into iron oxides in alkaline medium and its impact on the oxygen reduction reaction activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 311, ed. 15, 2022.

SONG, X.; LI, G.; YAMIN, L.; CHEN, W.; MAO, L.; YANG, J.; Nickel phosphate-based materials with excellent durability for urea electro-oxidation. **Electrochimica Acta**. v. 251, ed. 10, p. 284-292, 2017.

SU, B.; CAO, Z.; SHI, Z.; Exploration of Earth-Abundant Transition Metals (Fe, Co, and Ni) as Catalysts in Unreactive Chemical Bond Activations. **Accounts of Chemical Research**. v. 48 (3), p. 886-896, 2015.

TESTA-ANTA, M.; RAMOS-DOCAMPO, M. A.; COMESAÑA-HERMO, M.; RIVAS-MURIAS, B.; SALGUEIRIÑO, V.; Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. **Nanoscale Advances**. v. 1, p. 2086-2103, 2019.