

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET**

Kaique Soares Souza

**CATALISADORES MISTOS DO TIPO PtSn/C: COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
APLICADOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

Manaus – AM

2023

Kaique Soares Souza

**CATALISADORES MISTOS DO TIPO PtSn/C: COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
APLICADOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas como requisito final para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Coorientador: Prof. Dr. Elson Almeida de Souza

Manaus – AM

2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S729c Souza, Kaique Soares
Catalisadores Mistos do Tipo PtSn/C: Compostos de
Coordenação Aplicados na Eletro-oxidação de Etanol / Kaique
Soares Souza . 2023
56 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia
Coorientador: Elson Almeida de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Base de Schiff. 2. célula a combustível. 3. oxidação
eletrocatalítica de álcoois. 4. Eletrocatalise avançada. I. Maia, Paulo
José de Sousa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Kaique Soares Souza

**CATALISADORES MISTOS DO TIPO PtSn/C: COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
APLICADOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas como requisito final para obtenção do título de mestre.

Aprovado em 06 de março de 2023.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia
SIAPE 1325097

Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia
(Orientador/Presidente da banca)



Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas

Documento assinado digitalmente

gov.br

VERA LUCIA DA SILVA MARINHO

Data: 06/03/2023 16:28:16-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Vera Lucia da Silva Marinho

Manaus – AM

2023

Dedico este trabalho à minha mãe, que foi meu maior apoio nos momentos de angústia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que com sua infinita sabedoria, foi um importante guia na minha trajetória.

Aos meus pais, pelo apoio e compreensão durante essa caminhada, em especial a minha mãe por me ajudar a não desistir mesmo nos momentos difíceis que a família vinha passando.

A minha grande amiga, Elenize Freitas Avelino, pela força e incentivo incondicional.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia e Prof. Dr. Elson Almeida de Souza, que com muita paciência e dedicação, guiaram-me em todo o processo de construção deste trabalho.

A minha companheira de laboratório Maria Aparecida Viana Pinheiro que não me ensinou apenas o conteúdo programado, mas também o sentido da amizade e do respeito.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas e Profa. Dra. Vera Lucia da Silva Marinho, pelas contribuições que certamente enriqueceram esta versão final.

Por fim, ao laboratório de química da UFAM/ICET, pelo espaço cedido para que fossem realizados os testes eletroquímicos. E a todos aqueles que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A limitação dos recursos energéticos e o aumento do consumo de energia favorecem pesquisas em sistemas alternativos de geração de energia. Nesse sentido, as células a combustível (CaC) representam uma abordagem para geração de energia limpa. Ao longo dos anos surgiram as células que utilizam álcoois como combustível denominadas de DAFC's (Direct Alcohol Fuel Cells). Os álcoois que têm sido mais estudados para este fim são o metanol e o etanol. Estas células apresentam inúmeras vantagens, tais como, a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos. Atualmente os estudos têm se direcionado para aplicação de materiais catalíticos com baixo conteúdo de platina no intuito de reduzir o seu custo operacional. Logo, o estudo de compostos de coordenação como catalisadores torna-se interessante para essa finalidade. Este estudo descreve a síntese e caracterização das propriedades eletroquímicas de dois complexos contendo base de Schiff do tipo Salophen, nos qual apresenta diiminas aromáticas substituídas, com rendimentos satisfatórios. Esses compostos sintetizados foram caracterizados por ponto de fusão, solubilidade, medidas de condutividade, espectroscopia vibracional na região do IV, espectroscopia de absorção na região do UV-vis e voltametria cíclica; sendo que os ligantes também foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear. Resultados preliminares indicam que o eletrodo PtSn/C:[Ru(NO₂-Salophen)]K na proporção 4:1 (metal:complexo) melhora a atividade catalítica na eletro-oxidação do etanol em comparação com PtSn/C, [Ru(NO₂-Salophen)]K e [Ru(NO₂-Salophen)] isoladamente, apresentando assim um bom potencial para uso em células a combustível de etanol direto (DEFs).

Palavras-chave: Base de Schiff; célula a combustível; oxidação eletrocatalítica de álcoois.

Abstract

The limitation of energy resources and the increase in energy consumption favor research into alternative energy generation systems. In this sense, fuel cells (CaC) represent an approach to clean energy generation. Over the years, cells that use alcohol as fuel called DAFC's (Direct Alcohol Fuel Cells) have emerged. The alcohols that have been most studied for this purpose are methanol and ethanol. These cells have numerous advantages, such as not needing to store hydrogen or generate it through hydrocarbon reform. Currently, studies have been directed towards the application of catalytic materials with low platinum content in order to reduce their operating costs. Therefore, the study of coordination compounds as catalysts becomes interesting for this purpose. This study describes the synthesis and characterization of the electrochemical properties of two complexes containing Schiff's base of the Salophen type, in which it presents substituted aromatic diimines, with satisfactory yields. These synthesized compounds were characterized by melting point, solubility, conductivity measurements, vibrational spectroscopy in the IR region, absorption spectroscopy in the UV-vis region and cyclic voltammetry; and the ligands were also characterized by Nuclear Magnetic Resonance. Preliminary results indicate that the PtSn/C:[Ru(NO₂-Salophen)]K electrode in the 4:1 ratio (metal:complex) improves the catalytic activity in the electro-oxidation of ethanol compared to PtSn/C, [Ru(NO₂-Salophen)]K and [Rutri(NO₂-Salophen)] alone, thus presenting a good potential for use in direct ethanol fuel cells (DEFCs).

Keywords: Schiff Base; Fuel Cell; Electrocatalytic Oxidation of Alcohols.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio. (Fonte: Villulas; Ticianele; Gonzalez, 2002).....	21
Figura 2 - Representação do complexo ZW022	27
Figura 3 - Esquema reacional da síntese do complexo ZW023	28
Figura 4 - Metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método MAF	29
Figura 5 - Preparação do eletrodo modificado	31
Figura 6 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo ZW022 obtido em pastilhas de Csl	34
Figura 7 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo ZW023 obtido em pastilhas de Csl	35
Figura 8 - Espectros eletrônicos do complexo ZW022 na concentração: $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	36
Figura 9 - Espectros eletrônicos do complexo ZW023 na concentração $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	37
Figura 10 - Voltametria cíclica do complexo ZW022; eletrólito TBA (PF6) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	38
Figura 11 - Voltametria cíclica do complexo [Rutri(NO ₂ -Salophen)]; eletrólito TBA(PF6) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	39
Figura 12 - Voltamograma cíclico do disco de ouro (Au) em H ₂ SO ₄ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na velocidade de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	40
Figura 13 - Voltamograma cíclico de PtSn/C em H ₂ SO ₄ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	42
Figura 14 - Voltamograma cíclico de PtSn/C em H ₂ SO ₄ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na velocidade de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	42
Figura 15 - a) Varredura anódica da oxidação do etanol, na taxa de varredura s^{-1} de 10 mV . b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ $1,0 \text{ M}$ etanol em diferentes razões de massa	43
Figura 16 - a) Varredura anódica da oxidação do etanol, na taxa de varredura s^{-1} de 10 mV . b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ $1,0 \text{ M}$ etanol em diferentes razões de massa	44
Figura 17 - a) Voltamogramas cíclicos registrados após várias concentrações de H ₂ SO ₄ em solução aquosa com etanol $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em taxa de varredura de potencial	

de 50 mV s ⁻¹ e b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de 0,05 V a 0,6 V 1,0 M etanol para PtSn/C:ZW022 razão de massa (4:1)	46
Figura 18 - a) Voltamogramas cíclicos registrados após várias concentrações de H ₂ SO ₄ em solução aquosa com etanol 1,0 mol L ⁻¹ em taxa de varredura de potencial de 50 mV s ⁻¹ e b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de 0,05 V a 0,6 V 1,0 M etanol para PtSn /C:ZW023 razões de massa (4:1).....	47
Figura 19 - a) Voltamogramas Cíclicos na direção anódica para PtSn/C:ZW022 (4:1) em diferentes concentrações de etanol, em 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . b) cronoamperometria em diferentes concentrações de etanol.....	48
Figura 20 - a) Voltamograma Cíclico na direção anódica para PtSn/C:ZW023 (7:1) em diferentes concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, e 1.0 mol•L ⁻¹) em 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . b) Cronoamperometria após aplicação do potencial de 0,6V de 1,0 mol L ⁻¹ etanol para PtSn/C:ZW023 na razão mássica (7:1) nas concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0,8 e 1.0 mol L ⁻¹) com 0.5mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Representação das razões mássicas utilizadas para os testes nos catalisadores PtSn/C:ZW022 e PtSn/C:ZW023.....	43
Tabela 2 - Valores de densidade de corrente para os catalisadores PtSn/C e PtSn/C:ZW023.	45

LISTA DE SIGLAS

CaC	Célula a Combustível
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell
PtNP	Platinum Nanoparticle
GEEs	Gases de Efeito Estufa
PEMFC	Próton Exchange Membrane Fuel Cell)
SOFC	Células de óxidos sólidos
MAF	Método Ácido Fórmico
VC	Voltametria Cíclica
CA	Cronoamperometria
TGA	Thermogravimetric Analysis
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDX	X-rays by energy dispersive
TBAPF ₆	tetrabutylammonium hexafluorophosphate
EOR	Ethanol oxidation reaction

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Célula a Combustível.....	19
2.2 Eletrocatalisadores.....	21
2.2.1 Compostos de coordenação como eletrocatalisadores.....	22
3 OBJETIVO GERAL.....	25
3.1 Objetivos específicos.....	25
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 Síntese do complexo [Ru(NO ₂ -Salophen)]K (ZW022).....	27
4.2 Preparação do complexo [Ru(NO ₂ -salophen)(Cl)(H ₂ O)]·3H ₂ O (ZW023).....	28
4.3 Análises eletroquímicas.....	29
4.4 Síntese do catalisador metálico PtSn/C.....	31
4.5 Preparação e caracterização física dos catalisadores.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Caracterização dos complexos ZW022 e ZW023.....	34
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	34
5.1.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis.....	35
5.1.3 Voltametria cíclica.....	37
5.2 Caracterização eletroquímica.....	39
5.2.1 Perfil eletroquímico do Au.....	39
5.2.2 Perfil eletroquímico da PtSn/C na ausência de etanol.....	41
5.2.3 Perfil eletroquímico da PtSn/C na presença de etanol.....	42
5.3 Análise do catalisador misto mais promissor.....	43
5.4.1 Efeito do pH na ROE.....	46

5.4.2 Efeito da concentração de etanol.....	47
6 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	52

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Fornecer energia adequada, limpa e sustentável, desde a fonte de exploração até o descarte final, é um dos grandes desafios do século XXI. Nesse contexto, os sistemas de armazenamento e conversão de energia eletroquímica oferecem algumas das possibilidades mais atraentes para o fornecimento de uma energia que tenha um impacto menor ao meio ambiente (Maia, 2019).

Dentre os sistemas de energia eletroquímica, as células a combustível (CaC) têm mostrado ser uma das alternativas mais promissoras para aplicação como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, portáteis e móveis (veículos). Estes dispositivos são capazes de converter energia química de um combustível em energia elétrica e calor a partir da reação de oxidação de um combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo (Silva, 2019).

Dionízio (2021) leva-nos a compreender que dentre os tipos de CaCs, a célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs) é um dos substitutos mais promissores para baterias em dispositivos portáteis e para motores de combustão interna em veículos, pois fornecem densidade de alta potência e oferecem as vantagens de baixo peso e volume e vida útil mais longa da célula em comparação com outras CaCs. Cook (2020) complementa afirmando que, dentre os tipos de PEMFC, a célula a combustível de álcool direto (DAFC) utiliza alguns tipos de álcool como combustível.

Zhao (2020) nos ajuda a entender que mesmo diante do significativo progresso dessas CaCs ainda há uma série de problemas fundamentais a serem resolvidos, tanto no projeto da CaC, como na escolha de materiais de eletrodo. Por exemplo, na DEFC o desempenho geral é limitado devido à falta de catalisadores eficientes para a clivagem das ligações C-C e oxidação completa de álcoois em CO_2 , gerando subprodutos de reação que causam o envenenamento do catalisador, acarretando numa cinética lenta da reação de conversão de etanol em CO_2 .

Plapp (2017) diz que, nesse sentido, nanopartículas obtidas de metais de transição, como Pt, Ru, Pd, Rh e Ni apresentam bons resultados em atividade catalítica voltada para esse fim. As nanopartículas de platina (PtNPs) têm alta área superficial, alto ponto de fusão (1769°C) e boa resistência à corrosão e ataques químicos. Essas nanopartículas são eficientes numa série de reações eletroquímicas,

sendo um dos melhores catalisadores na quebra das ligações C—H e O—H nos potenciais de interesse de operação das células a combustível.

Vale ressaltar que os avanços feitos na compreensão básica das CaCs, bem como melhorias nas suas tecnologias, tornaram esses dispositivos como fontes de energia confiáveis em variadas aplicações. Além disso, a necessidade de redução de custos do catalisador e melhoria do desempenho desses catalisadores convencionais a base de platina (Pt), que ainda é um dos mais utilizados, requer o desenvolvimento de sistemas multicomponentes (Ekrami-Kakhki 2016, 2017).

Dessa forma, o grande desafio é desenvolver catalisadores estáveis e de baixo custo dispersos em materiais que facilitem a condução elétrica nas reações oxidação de álcoois. O desenvolvimento de tecnologias de energia ambientalmente corretas é uma estratégia eficaz para mitigar os problemas ambientais causados pelo consumo de combustíveis fósseis (Zheng, 2020).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente uma das alternativas mais promissoras para aplicação como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, portáteis e móveis (veículos) são as CaCs. Estes dispositivos são capazes de converter energia química de um combustível em energia elétrica e calor a partir da reação de oxidação de um combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo, e é considerada uma possibilidade para substituir baterias (Maia, 2019).

Segundo dados oferecidos pela concessionária de energia do Amazonas, o Estado possui um sistema de geração de energia elétrica baseado quase que exclusivamente na utilização de petróleo, óleo diesel e óleo combustível, representando cerca de 70% da geração. Com isso, o desenvolvimento de tecnologias de energia ambientalmente corretas é uma estratégia eficaz para mitigar os problemas ambientais causados pelo consumo de combustíveis fósseis.

Em questão de operacionalização, as CaCs operaram com eficiências mais altas do que os motores de combustão (apresentam eficiência abaixo de 60%), além de apresentar emissões mais baixas do que os motores de combustão. Por exemplo, as células a combustível de hidrogênio geram apenas água, portanto, não há emissões de dióxido de carbono e poluentes atmosféricos que criam poluição e podem causar problemas de saúde na população (Zhu, 2015).

Portanto, abordar efetivamente questões relacionadas ao meio ambiente e o desenvolvimento de tecnologias de energia ambientalmente corretas é uma estratégia eficaz para mitigar os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis para obter energia (Ward, 2012). Para isso faz-se necessário mudanças, por exemplo, no motor automotivo com tecnologias de combustível em direções que oferecem o potencial para alcançar emissões próximas de zero de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa (GEEs) gerando uma queda na dependência exclusiva do uso de petróleo (Cook, 2020).

2.1 Célula a Combustível

As células a combustível são importantes tecnologias que podem aperfeiçoar os tipos de energia no mundo, com o potencial de revolucionar a maneira que países são abastecidos, fornecendo alternativas mais limpas e eficientes para a utilização da gasolina e de combustíveis fósseis. Esses sistemas têm o potencial de substituir os

motores de combustão internos em veículos e geradoras de energia estacionária e portátil porque são energeticamente eficientes, limpas e flexíveis em termos de combustível. (Cook, 2020).

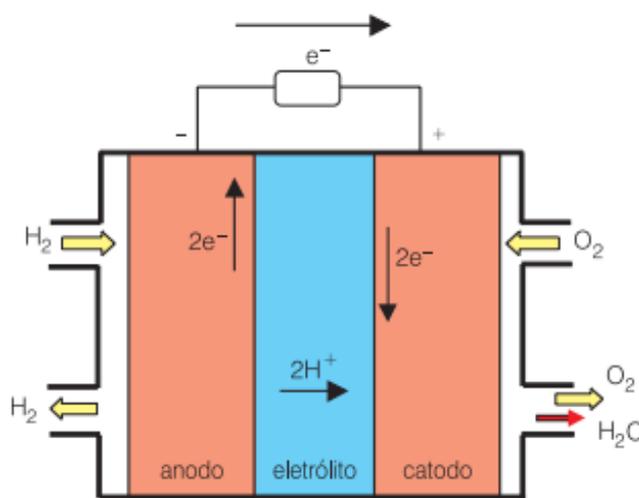
Atualmente, as CaCs estão sendo desenvolvidas para alimentar carros, prédios comerciais, residências e até mesmo pequenos eletrodomésticos. Quando a produção de calor é combinada com a geração de energia alguns sistemas podem atingir eficiências gerais de 80% ou mais (Silva, 2020). Essa tecnologia, combinada com a produção e armazenamento de hidrogênio, podem fornecer combustível para veículos, energia para aquecimento, resfriamento e eletricidade para abastecer nossas faculdades. Esses sistemas oferecem uma oportunidade única de independência energética, serviços de energia confiáveis e benefícios econômicos (Dionízio, 2021).

As CaCs são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica, sem as limitações de eficiência imposta pelo ciclo de Carnot. Estes dispositivos são capazes de converter energia química de um combustível em energia elétrica e calor a partir da reação de oxidação de um combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo (Bezerra, 2008). Esses sistemas têm o potencial de substituir o motor de combustão interna em veículos e fornecer energia em aplicações de energia estacionárias e portáteis porque são eficientes em termos de energia, limpas e flexíveis em termos de combustível (Plapp, 2017).

Existem vários tipos de CaCs, sendo a PEMFC (Próton Exchange Membrane Fuel Cell) a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária. A baixa temperatura de operação dessa célula permite que ela atinja uma temperatura adequada com menos aquecimento em comparação com outros tipos de células a combustível (Khanam, 2019). Estas células utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito e é relativamente melhor que outras células a combustíveis disponíveis atualmente como por exemplo células de ácido fosfórico (PAFC), as quais utilizam como eletrólito ácido fosfórico concentrado, e sua temperatura de operação situa-se entre 160 e 220 °C. As células de carbonato fundido (MCFC), utilizam mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito e sua temperatura de operação está entre 600 e 750 °C, dependendo das proporções utilizadas na mistura de carbonatos (Zhao, 2020).

Células de óxidos sólidos (SOFC), utilizam óxidos refratários como eletrólito e exibem atividade iônica considerável em temperaturas acima de 900 °C. Constitui-se de um ânodo, onde o combustível é colocado, como por exemplo o gás H₂, é oxidado e um cátodo onde o oxigênio usualmente do ar ambiente é reduzido, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio. (Fonte: Villulas; Ticianele; Gonzalez, 2002)



Fonte: Compilação do autor.

2.2 Eletrocatalisadores

Correia (2009) nos diz que, a reação eletródica é composta por várias etapas e para se descreve-las deve ser considerado primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo, assim, a corrente é governada por processos como: (i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem por sua vez, ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização).

Miecznikowski (2012) afirma que, em termos gerais, os eletrocatalisadores são uma forma específica de catalisadores que funcionam nas superfícies do eletrodo ou, mais comumente, podem ser a própria superfície do eletrodo, podendo ser heterogêneo ou homogêneo e nesse trabalho foram utilizados eletrocatalisadores do tipo heterogêneo, como um eletrodo de platina. Por utilizar uma técnica como a

voltametria cíclica em uma célula eletroquímica foi preferível usar um catalisador heterogêneo, sabemos que essa técnica funciona com os seguintes parâmetros: o potencial é ajustado a uma dada faixa de trabalho e corrente resultante é medida, então temos $i=f(E)$.

O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e o máximo de corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução está relacionada com a quantidade de analito/catalisador presente na interface. Como sabemos, um eletrodo atrai preferivelmente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também podem interagir com o eletrodo via adsorção (Jiao, 2011).

2.2.1 Compostos de coordenação como eletrocatalisadores

Os complexos de coordenação apresentam propriedades relevantes, que torna seu uso atrativo, como: estabilidade química, estabilidade fotoquímica e estabilidade em diferentes pHs. Também ocorre a possibilidade de troca de ligantes e/ou do centro metálico, podendo assim modular as propriedades e com isso obter melhores respostas catalíticas (Akhavan, 2012). Vale ressaltar o fator econômico, no que se refere a obtenção de complexos frente a Pt, tornando-os promissores catalisadores para oxidação de álcoois. Nos estudos de oxidação, várias reações catalíticas usando-se complexos inorgânicos com ligantes não-porfirínicos, por exemplo, poliaminopolicarboxilato (Chamoli, 2016).

Bases de Schiff, ligantes polipiridil, pirenos, rodamina, azul de metileno têm sido utilizados na fabricação de catalisadores inorgânicos. Complexos de rutênio, em virtude de sua ampla e extensa reversibilidade, têm provado ser catalisadores úteis para a oxidação de grande variedade de substratos orgânicos (Larrow et al., 1994). Várias aplicações para complexos de uranil do tipo salen são relatadas na literatura, por exemplo, em receptores, transportadores, sensores, bem como muitas atividades biológicas (Jacobsen, 1993). O ajuste fino das características eletrônicas e estruturais do grupo uranil, promovido pelos ligantes mencionados, suas geometrias de coordenação e características de ácido duro, são as chaves para sua ampla gama de aplicações (Cozzi, 2004).

As estruturas para os complexos de uranila foram descritas como pentagonal-bipiramidal distorcida, visto que a base de Schiff tetradentada e um ligante

monodentado ocupam os cinco locais de coordenação equatorial, com os oxoligantes posicionados nos locais axiais (Bayer, 2016). Uma vez que os ligantes equatoriais monodentados são geralmente fracamente ligados, eles, que podem ser moléculas de solvente, podem ser substituídos pelo substrato, este sítio de posição de coordenação é de fundamental importância para a catálise (Liu, 2018).

OBJETIVOS

3 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e avaliar a eficiência eletrocatalítica em células a combustíveis de catalisadores mistos formados por catalisadores metálicos e compostos de coordenação de Ru(III).

3.1 Objetivos específicos

a) Desenvolver os complexos de Ru(III) com bases de Schiff do tipo Salophen: [Ru(NO₂-Salophen)]K (**ZW022**) e [Ru(III)(NO₂-Salophen)] (**ZW023**);

b) Produzir catalisador metálico PtSn/C pelo método de impregnação por redução química;

c) Identificar as melhores condições experimentais para a realização dos ensaios eletrocatalíticos variando parâmetros de razão mássica PtSn/C:Complexo;

d) Analisar a atividade eletroquímica, estabilidade dos eletrocatalisadores mais eficientes, via técnicas eletroquímicas variando parâmetros: pH, concentração de etanol e velocidade de varredura;

e) Realizar estudos eletroquímicos da oxidação de etanol por meio das técnicas de voltametria e cronoamperometria.

METODOLOGIA

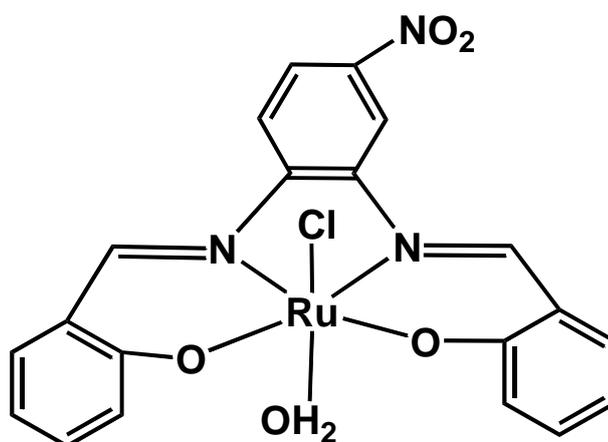
4 METODOLOGIA

4.1 Síntese do complexo [Ru(NO₂-Salophen)]K (ZW022)

O ligante NO₂-Salophen foi preparado a partir da reação entre 4-nitro-1,2-fenilenodiamina (15 mmol) e salicilaldeído (30 mmol) na temperatura de refluxo em etanol (50 mL) por 3 horas. O sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com etanol gelado. Para a obtenção do precursor K₂[RuCl₅(H₂O)], foi colocado no Schlenck 3,8 mmols de RuCl₃·xH₂O e 125 mL de ácido clorídrico concentrado e aqueceu-se até a completa dissolução. Em seguida, adicionou-se 2 mL de mercúrio metálico e quantidade estequiométrica de KCl em temperatura de refluxo por 4 horas. Por fim, separou-se a solução do mercúrio, reduziu-se o volume, acrescentou-se etanol gelado e filtrou-se o precipitado marrom avermelhado.

Para a obtenção do complexo [Ru(NO₂-Salophen)] (Figura 2), 0,3 mmol de NO₂-Salophen foram dissolvidos em 40 mL de *N,N*-dimetilformamida juntamente com 0,3 mmol de precursor K₂[RuCl₅(H₂O)]. Deixou-se sob aquecimento e agitação por cerca de 4 horas. Desligou-se o aquecimento, e manteve-se a solução filtrada sob agitação até secar. Adicionou-se 10 mL de dicloroetano a fim de dissolver o composto e acrescentou-se 30 mL de hexano, o que levou à precipitação deste composto. O sólido marrom foi então lavado com hexano e seco em dessecador sob vácuo. P.F. >350 °C e rendimento de 82 %.

Figura 2 - Representação do complexo ZW022



Fonte: Compilação do autor.

4.2 Preparação do complexo [Ru(tri(NO₂-salophen)(Cl)(H₂O)]·3H₂O (ZW023)

O complexo foi sintetizado *in situ* devido à dificuldade em isolar o ligante. Assim, o ligante foi sintetizado e sua solução foi adicionada a uma solução de RuCl₃·3H₂O em metanol para a formação do complexo. Inicialmente 1 mmol de 4-nitro-1,2-fenilenodiamina foi solubilizada em 40 mL de etanol e adicionou-se lentamente 1 mmol de 2-hidroxibenzaldeído. A mistura foi deixada sob agitação por 2 horas. Em seguida, 1 mmol de solução metanólica de RuCl₃·3H₂O foi adicionada lentamente e a solução mantida sob agitação em temperatura de refluxo por 4 horas. O volume da solução foi reduzido e resfriado à temperatura ambiente e então adicionou-se 30 mL de CH₂Cl₂, acarretando na formação do precipitado o qual foi filtrado e seco. Os dados de caracterização corroboram com a estrutura proposta, mostrado na Figura 3.

O sólido marrom foi então lavado com hexano e seco em dessecador sob vácuo. Temperatura de decomposição: >350 °C. Rendimento: 90.0%, MM = 427,21 g mol⁻¹.

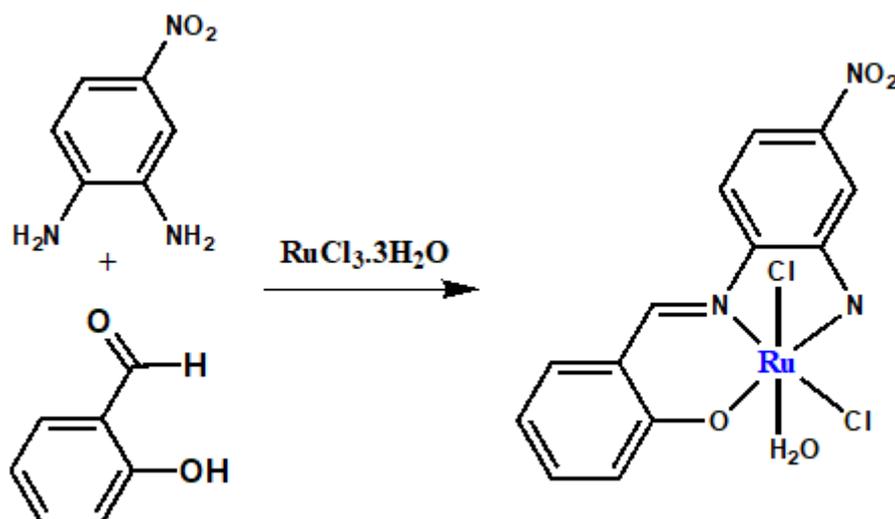


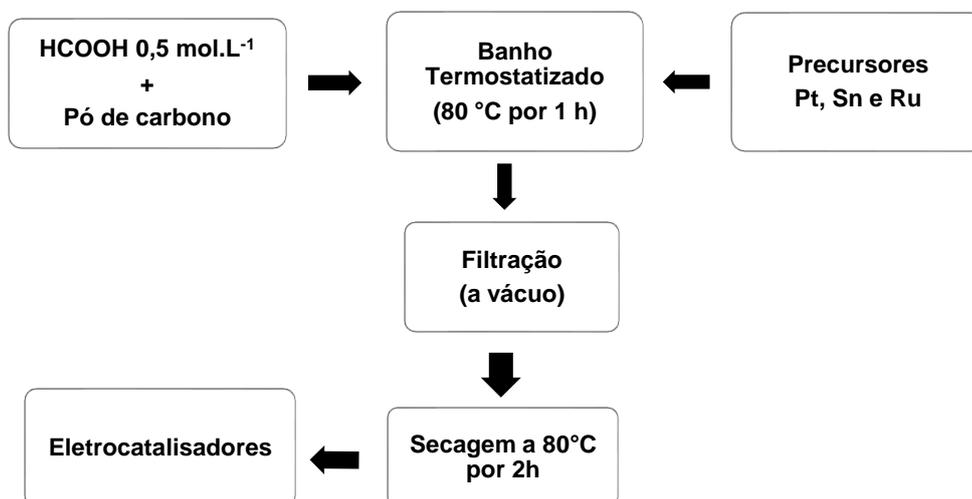
Figura 3 - Esquema reacional da síntese do complexo ZW023

Fonte: Compilação do autor

4.3 Análises eletroquímicas

Inicialmente, todas as vidrarias necessárias para a preparação do eletrocatalisador foram cuidadosamente lavadas, através da metodologia de lavagem em banho em solução alcalina de permanganato de potássio, depois, lavagem com solução ácida de peróxido de hidrogênio e na última etapa fervida em água purificada por três vezes no mínimo e ao final, devidamente guardados. O método de síntese utilizado para obtenção dos eletrocatalisadores foi o Método do Ácido Fórmico (MAF) (Gonzalez et al. 1997), este usa o ácido fórmico como agente redutor (Figura 4).

Figura 4 - Metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método MAF



Fonte: Compilação do autor

Catalisador PtSn/C (40% em peso de carga metálica, razão atômica 3:1 Pt:Sn) foi preparada usando o método do ácido fórmico; isto é, suporte de carbono de superfície elevada (Vulcan XC-72, Cabot, 240 m²•g⁻¹) foi adicionado a uma solução de ácido fórmico a 80 °C em um balão volumétrico 150 mL sob agitação constante com adição da solução de H₂PtCl₆ (Aldrich, p.a.) e SnCl₂.2H₂O – Merck em pequenas frações com intervalo de tempo, devidamente calculadas.

A atividade eletroquímica dos catalisadores PtSn/C e PtSn/C:ZW022 e ZW023 em diferentes proporções de massa metal/complexo dividido em: 7:1, 6:1, 5:1, 4:1 e 3:1 foi avaliada para eletro-oxidação de etanol na faixa de potencial de 0,05–1,1 V em

um Potenciostato/Galvanostato da METROHM AUTOLAB 302N conectado ao um computador. Voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) foram realizadas para uma solução purgada com N₂. As medições foram realizadas usando uma célula de três eletrodos sendo: um contra eletrodo de Pt (placa de Pt) e um eletrodo de hidrogênio reversível como referência (ERH), e um eletrodo de trabalho (disco ouro com área=0,78 cm²) o qual foi coberto com uma mistura do catalisador devidamente calculada e preparada com eletrocatalisador, Nafion® e isopropanol. A VC foi coletada para todas as amostras a uma taxa de varredura de 10 mV•s⁻¹ e 50 mV•s⁻¹

Para preparação da solução ou tinta do catalisador e obtenção dos perfis do metal PtSn, complexos [Ru(NO₂-Salophen)] e [Rutri(NO₂-Salophen)] foram dispersos em uma solução de 2 mL de isopropanol e 25 µL Nafion em um Becker de 10 mL; a quantidade total usada foi de 2 mg para todos os catalisadores. Em seguida foi realizada a mistura massa/massa do total de 2 mg em proporção de 7:1 6:1,5:1, 4:1 e 3:1 metal/complexos (PtSn/C: [Ru(NO₂-Salophen)] e PtSn/C:[Rutri(NO₂-Salophen)]) usando a mesma metodologia de preparo da tinta para os catalisadores individualmente acima descrito (Figura 5). A tinta/suspensão resultante foi homogeneizada ultrassonicamente durante 10 minutos e em seguida, 80 µL da tinta foram transferidos para a superfície de um disco de ouro que foi polido com alumina 1,0 µm e 0,5 µm em um feltro, após isso lavado com isopropanol em ultrassom por 10 minutos e lavado com água quente, após isso foi devidamente seco e foi feito uma VC em faixa de potencial de 0,05-1,8 V vs. ERH para verificar se a ausência de espécies químicas que poderiam influenciar nos resultados posteriores. Os valores de corrente (i) foram normalizados para a área geométrica do eletrodo.

Figura 5 - Preparação do eletrodo modificado

2 mg Cat.+ 25 μ L de Nafion 5% + 2 mL isopropanol

↓ Mistura em ultrassom por 10m

Transferência de 80 μ L

↓ Secar a temperatura ambiente



Fonte: Compilação do autor.

4.4 Síntese do catalisador metálico PtSn/C

O catalisador PtSn/C (40% em peso de enchimento de metal, 3:1 razão atômica Pt:Sn) foi preparado usando o método ácido fórmico, método com suporte de carbono de alta superfície (Vulcan XC-72, Cabot, $240\text{m}^2\text{g}^{-1}$). O cocatalisador ZW022 ou ZW023 foi aplicado em uma dispersão previamente preparada de PtSn/C e metanol e gradualmente adicionada à suspensão de carbono Vulcan XC-72; a quantidade total utilizada foi de 2mg para todos os catalisadores. Então, PtSn/C:C1/C2 foi colocado em uma solução contendo metanol (Vetec, UV/HPLC) e Nafion (Aldrich, p.a., 5,5% v/v). A tinta resultante foi homogeneizada em ultrassom por 10 minutos.

Depois disso, 50mL foi transferido para a superfície de um disco de ouro polido para avaliar suas propriedades eletroquímicas. Os eletrodos foram obtidos variando a razão mássica entre PtSn/C e ZW022/ZW023. A atividade eletrocatalítica foi obtida a partir da voltametria cíclica e cronoamperometria em meio contendo N_2 e $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 + $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol usando uma célula de três eletrodos com um contra-eletrodo de Pt e um eletrodo de hidrogênio reversível como referência.

4.5 Preparação e caracterização física dos catalisadores

A preparação de cada catalisador consiste na dispersão do filme sob a superfície do eletrodo. O filme será obtido a partir da solução do composto de coordenação e Pt em diferentes proporções a fim de obter o catalisador com maior estabilidade.

Os novos catalisadores serão caracterizados eletroquimicamente variando as condições de razão mássica complexos/Pt, concentração de íons H⁺, velocidade de varredura de potencial e cronoamperometria. Ademais, serão caracterizados fisicamente por meio das técnicas de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

A determinação da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos modificados será avaliada a partir da voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrrocianeto saturada com N₂ em diferentes velocidades de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

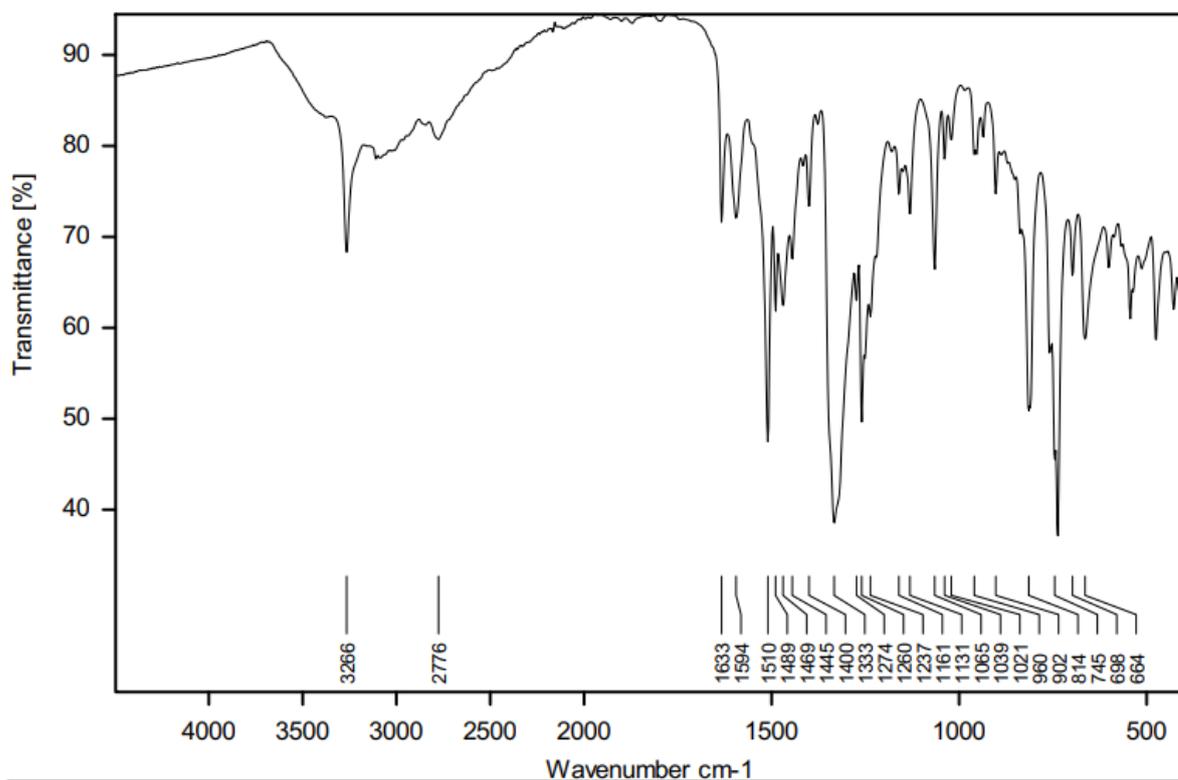
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos complexos ZW022 e ZW023

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Nas Figuras 6 e 7 apresentamos os espectros de infravermelho dos complexos **ZW022** e **ZW023**.

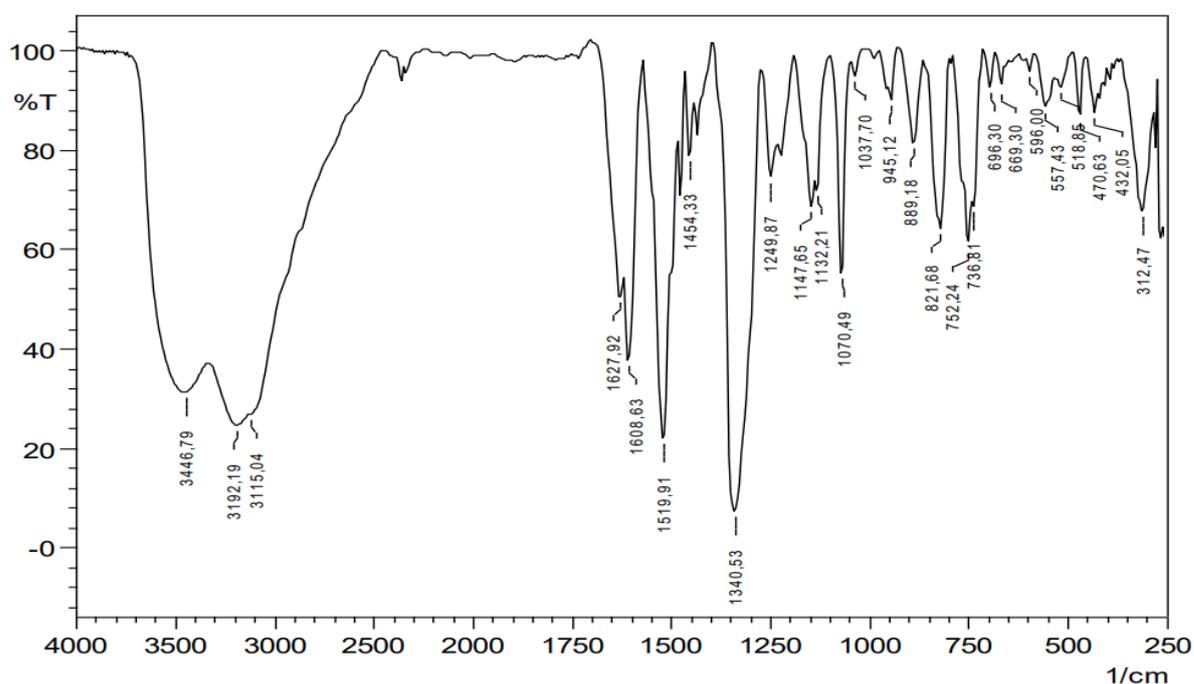
Figura 6 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo ZW022 obtido em pastilhas de CsI



Fonte: Compilação do autor.

Observou-se o estiramento em 3266 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação NH, em 1631 e 1614 estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C=N, respectivamente, em 1260 referente ao estiramento do grupo CO, e as bandas em menor energia referentes ao estiramento ligante e metal: 545 cm^{-1} ($\nu\text{ Ru-N}$), 428 cm^{-1} ($\nu\text{ Ru-O}$) e 316 cm^{-1} ($\nu\text{ Ru-Cl}$).

Figura 7 - Espectro vibracional na região do Infravermelho para o complexo ZW023 obtido em pastilhas de CsI



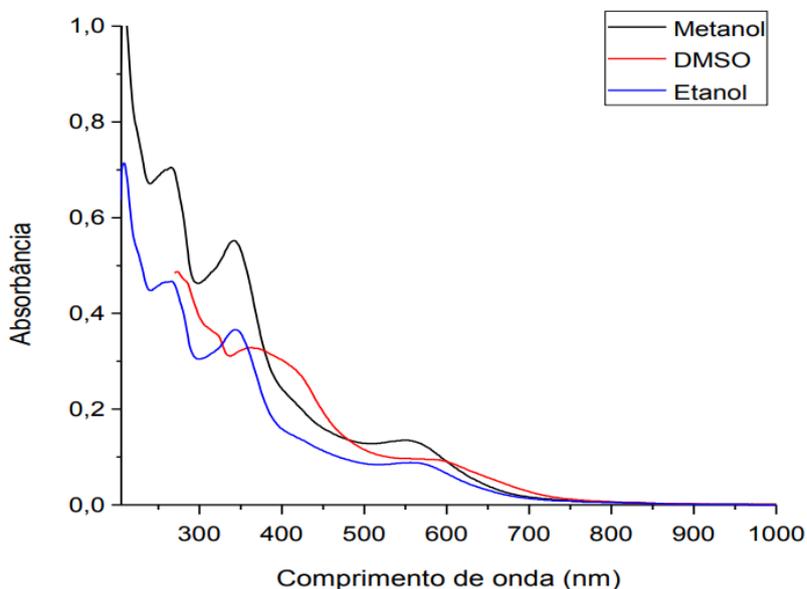
Fonte: Compilação do autor.

A banda característica referente aos estiramentos assimétricos das ligações C=N foi observada em 1627 cm^{-1} , enquanto os estiramentos simétricos foram observados em menores frequências, na faixa entre 1608 cm^{-1} . As bandas do estiramento C-O foram observadas em 1249 cm^{-1} . A região do espectro que contém as bandas de estiramento das ligações metal-ligante, Ru-N, Ru-O e Ru-Cl são geralmente fracas e podem sofrer sobreposição com bandas mais fortes. As bandas $\nu_{\text{Ru-O}}$ e $\nu_{\text{Ru-N}}$ são atribuídas em 557 cm^{-1} e 432 cm^{-1} , respectivamente. Também se observou as bandas referentes ao estiramento Ru-Cl próximas a 310 cm^{-1} , confirmando que foram obtidos compostos contendo ligante cloro em suas estruturas.

5.1.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis

O espectro de absorção do complexo **ZW022** e **ZW023** foram obtidos em metanol devidos à solubilidade neste solvente e são apresentados nas Figuras 8 e 9 respectivamente.

Figura 8 - Espectros eletrônicos do complexo ZW022 na concentração: $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

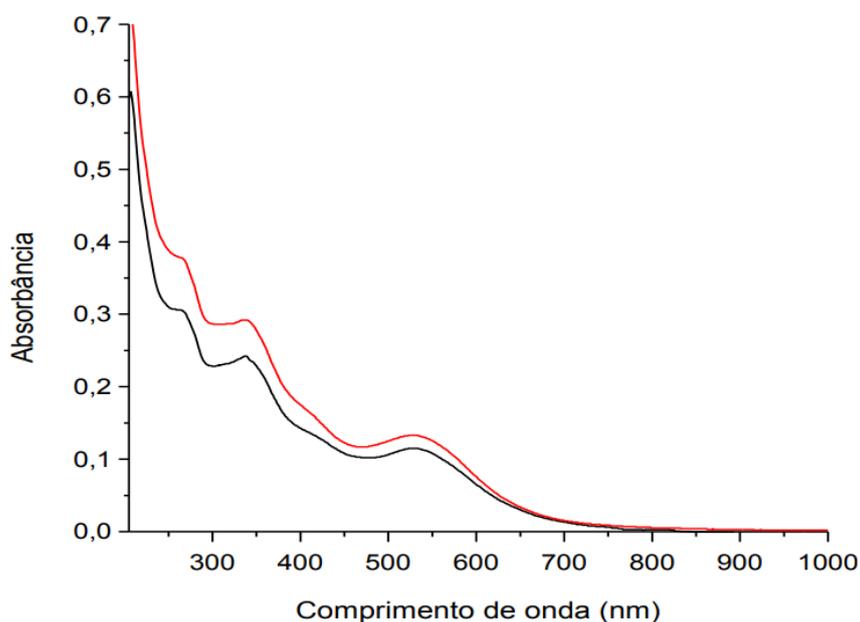


Fonte: Compilação do autor.

A banda de maior energia com máximo em 266 nm ($\xi_{\text{máx}} 35250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é atribuída à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ referente à ligação C=C presente na estrutura do ligante. A banda em 342 nm ($27600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é atribuída a ligação C=N e 547 nm ($6750 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuídas à transferência de carga do grupo fenolato da base de Schiff para o metal.

O espectro eletrônico do complexo **ZW022** foi medido novamente após sete dias após o preparo de solução, a fim de verificar o comportamento eletrólito que o apresentaria após esse período.

Figura 9 - Espectros eletrônicos do complexo ZW023 na concentração 2×10^{-5} mol.L⁻¹



Fonte: Compilação do autor.

A banda de maior energia com máximo em 266 nm ($\xi_{\text{máx}} 18850 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é atribuída à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ referente à ligação C=C presente na estrutura do ligante. As bandas na faixa de 300-400 nm são atribuídas a ligação C=N com máximos em: 302 nm ($12810 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 338 nm ($14600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuídas à transição do tipo do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Por fim, observa-se duas bandas em maiores comprimentos de onda atribuída a transferência de carga do grupo fenolato da base de Schiff para o centro metálico Ru(III) em 410 nm ($8250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que aparece como ombro e 531 ($6650 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

É possível observar que não houve muita variação entre os espectros após sete dias. O espectro do complexo **ZW023** foi medido novamente sete dias após sete de preparo da solução, mostrando que o mesmo se comporta com certa estabilidade nesse sistema.

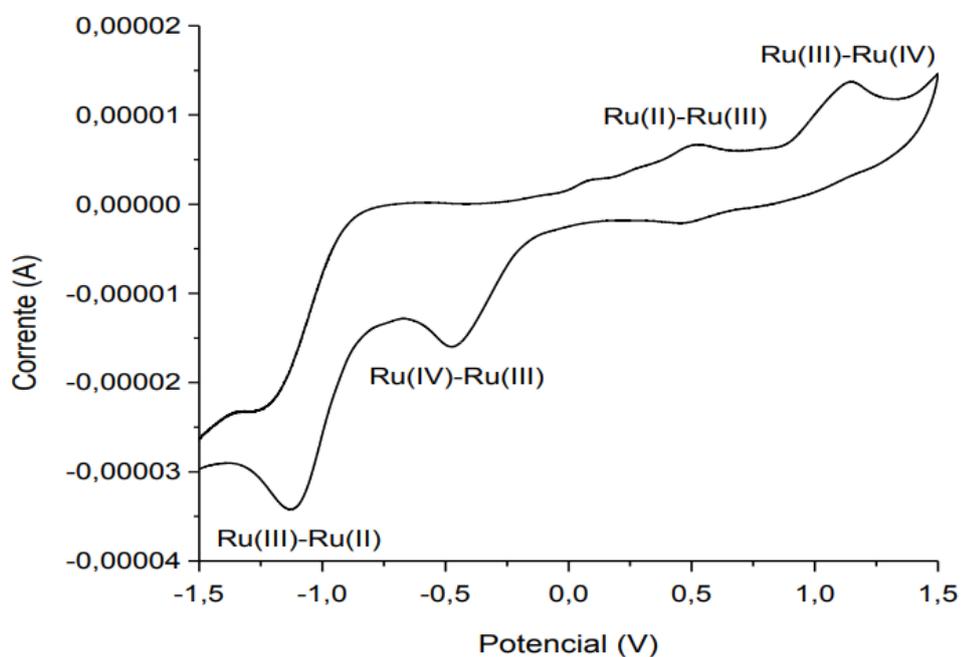
5.1.3 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica dos complexos **ZW022** e **ZW023** foram realizadas em acetonitrila, utilizando hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆) na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte e são apresentadas nas figuras

10 e 11. Os voltamogramas obtidos em uma faixa de potencial de 1,5 V até -1,5 V e velocidade de varredura de 0,1 V.s⁻¹. O comportamento eletroquímico do complexo **ZW022** foi analisado via voltametria cíclica e mostrado na figura 10.

O complexo apresenta picos anódicos e catódicos irreversíveis referentes aos processos de Ru(III)-Ru(IV) e Ru(II)-Ru(III) vs. Ag/AgCl, em -0,47V; 1,12V ($E_{1/2} = 0,79V$; $\Delta E_P = 0,65V$) e -1,13V; 0,52V ($E_{1/2} = 0,82V$; $\Delta E_P = 0,61V$), respectivamente.

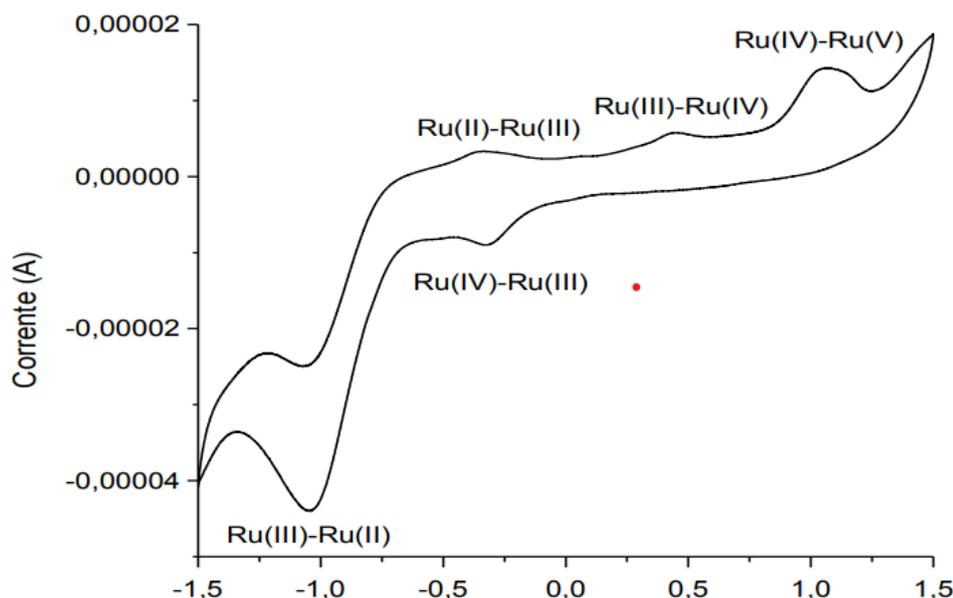
Figura 10 - Voltametria cíclica do complexo ZW022; eletrólito TBA (PF6) 0,1 mol.L⁻¹ em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V.s⁻¹



Fonte: Compilação do autor.

O comportamento eletroquímico do complexo **ZW023** foi analisado via voltametria cíclica e mostrado a seguir.

Figura 11 - Voltametria cíclica do complexo [Ru(III)(NO₂-Salophen)]; eletrólito TBA(PF₆) 0,1 mol L⁻¹ em acetonitrila vs. Ag/AgCl; velocidade de varredura 0,1 V s⁻¹



Fonte: Compilação do autor.

O complexo apresenta picos anódicos e catódicos *quasi*-reversíveis e dependentes referentes aos processos de Ru(III)-Ru(IV) e Ru(II)-Ru(III) vs. Ag/AgCl, em -0,35V; 0,41V ($E_{1/2} = 0,38V$; $\Delta E_P = 0,06V$) e -1,05V; -0,34V ($E_{1/2} = 0,69V$; $\Delta E_P = 0,71V$), respectivamente. Também é observado somente um pico anódico irreversível referente ao processo Ru(IV)-Ru(V) em 1,06V. A razão para a irreversibilidade destes complexos pode ser a degradação oxidativa ou o estado oxidado de curta duração do íon metálico (THANGADURAI & IHM, 2004; PRIYAREGA et al., 2007).

5.2 Caracterização eletroquímica

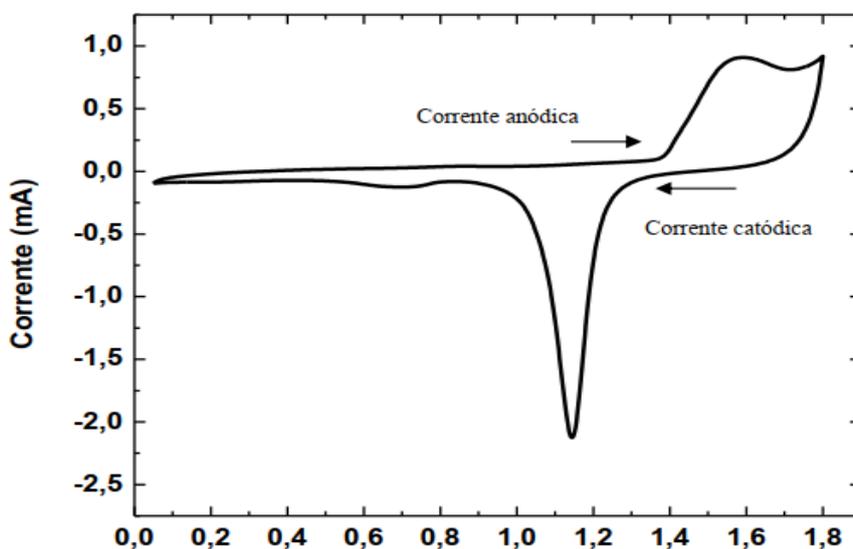
5.2.1 Perfil eletroquímico do Au

A voltametria cíclica é uma técnica bastante empregada nos processos eletroquímicos, em especial para estudos de reações redox. Ela tem por objetivo verificar dados qualitativos e quantitativos na superfície de um eletrodo de trabalho de uma espécie química eletroativa, através de uma relação entre corrente versus

potencial (COUTINHO, 2017). Um eletrodo de ouro é utilizado como suporte para as medidas eletroquímicas, mas antes de seu uso, é necessária a realização de uma varredura cíclica para verificar se há espécies químicas sobre sua superfície e eliminar possíveis impurezas que possam estar presentes. Para este processo, emprega-se um intervalo de potencial de 0,05 V a 1,8 V em uma velocidade de varredura de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

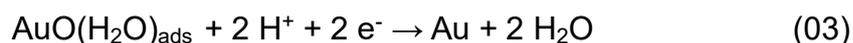
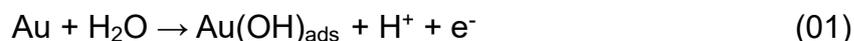
A Figura 12 mostra o perfil voltamétrico do eletrodo de ouro em eletrólito suporte de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$, onde a superfície encontrava-se limpa e sem a presença de interferentes químicos. Esse resultado pode ser observado através da corrente obtida, onde verifica-se que entre os potenciais 0,05 e 1,35 V, na varredura anódica, há pouca variação de corrente, de modo que ao longo da varredura, esta se mantém próxima de zero, com estabilidade e sem sinais eletroquímicos. Neste perfil, o processo de oxidação do ouro inicia-se após 1,35 V e na varredura catódica, a redução ocorre em aproximadamente 1,2 V (Maia, 2019).

Figura 12 - Voltamograma cíclico do disco de ouro (Au) em H_2SO_4 $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na velocidade de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



Fonte: Compilação do autor.

No potencial entre 1,35 V a 1,8 V vs. ERH pode-se observar a formação de óxidos e hidróxidos, conforme os seguintes mecanismos reacionais abaixo:

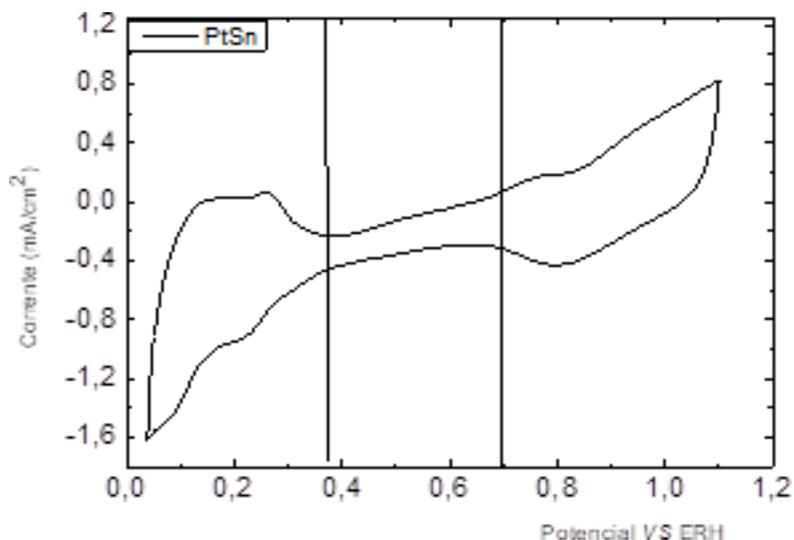


Inicialmente, ocorre a adsorção de água na superfície e em seguida a água adsorvida é oxidada (Reação 01). Em seguida ocorre a formação de óxido de ouro na (Reação 02). Observa-se dois picos característicos, um pico positivo anódico em torno de 1,5 V e outro catódico próximo de 1,1 V, atribuídos à formação e redução de um único pico de óxidos de ouro (Reação 03), respectivamente (Barbosa, 2021).

5.2.2 Perfil eletroquímico da PtSn/C na ausência de etanol

O perfil voltamétrico dos catalisadores em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ é mostrado na Figura 13. Os limites da janela de potencial encontram-se dentro do potencial que antecede o desprendimento de hidrogênio por redução do próton (abaixo de 0 V) até o potencial que antecede o desprendimento de oxigênio por oxidação da água, com limite de 1,6 V. O limite adotado de 1,1 V vs. ERH para os eletrocatalisadores com conteúdo de estanho foi usado em função da formação de óxidos que não são reduzidos completamente, caracterizando processos irreversíveis. Vale lembrar que as informações acerca do perfil voltamétrico de Pt/C são vistas como base para o entendimento do desempenho catalítico de eletrodos com conteúdo de platina ou isentos de platina (Zhao, 2020).

Figura 13 - Voltamograma cíclico de PtSn/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

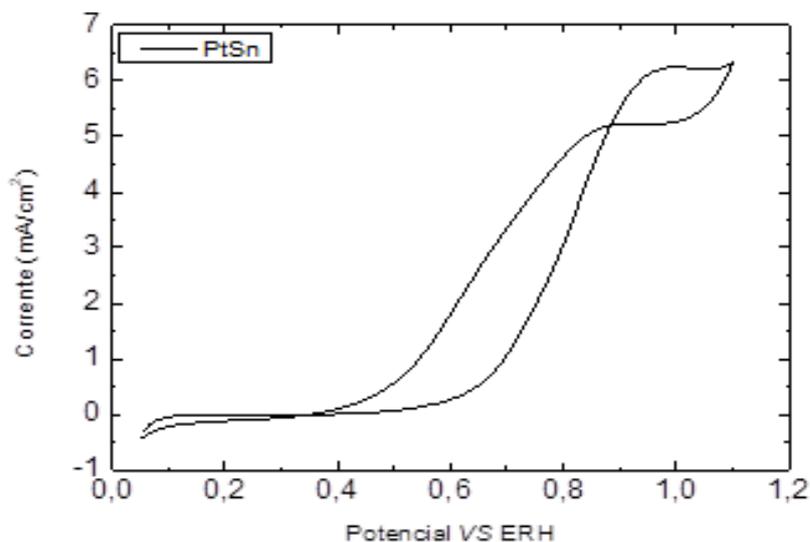


Fonte: Compilação do autor.

5.2.3 Perfil eletroquímico da PtSn/C na presença de etanol

Na Figura 14 tem a VC do electrocatalisador PtSn/C na presença do etanol com concentração de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em todos os testes, observou-se uma área sem variação de densidade de corrente, que varia de 0,05 a 0,5 V vs. ERH, nessa região não há picos, tanto na varredura anódica como na catódica. Essa região corresponde à área de bloqueio de hidrogênio, significando que a adsorção do etanol se inicia em regiões de potencial mais baixos (por volta de 0,05 V vs. ERH).

Figura 14 - Voltamograma cíclico de PtSn/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



Fonte: Compilação do autor.

5.3 Análise do catalisador misto mais promissor

Para verificar a atividade catalítica do eletrodo modificado frente à oxidação eletroquímica do etanol, foi analisado o sistema contendo PtSn/C:ZW022 e PtSn/C:ZW023 em diferentes razões mássicas entre PtSn/C e complexo (ZW022, ZW023), conforme descrito na Tabela 1.

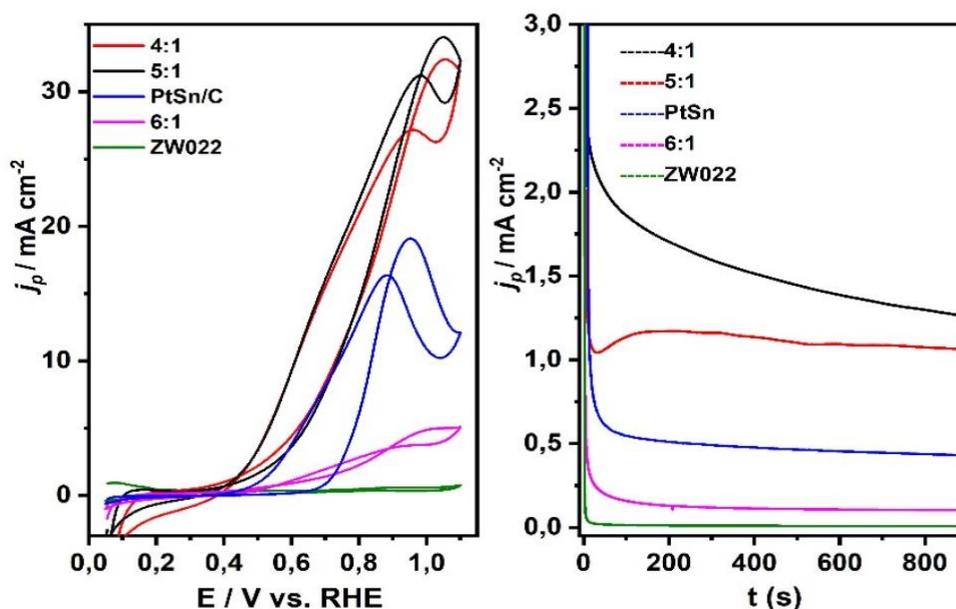
Tabela 1 - Representação das razões mássicas utilizadas para os testes nos catalisadores PtSn/C:ZW022 e PtSn/C:ZW023.

Catalisador	Razão mássica				
	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1
PtSn/C:ZW022	4:1	5:1	6:1		
PtSn/C:ZW023	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1

5.3.1 Eletro-oxidação de etanol para PtSn/C:ZW022

A atividade catalítica dos eletrodos modificados para a eletro-oxidação de etanol, Figura 15, foi analisada em um sistema eletroquímico com PtSn/C e PtSn/C:ZW022, em meio ácido ($0,5\text{mol/L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$) e em diferentes razões mássicas, como descritas a seguir: 6:1; 5:1 e 4:1.

Figura 15 - a) Varredura anódica da oxidação do etanol, na taxa de varredura s⁻¹ de 10 mV. b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de 0,05 V a 0,6 V 1,0 M etanol em diferentes razões de massa



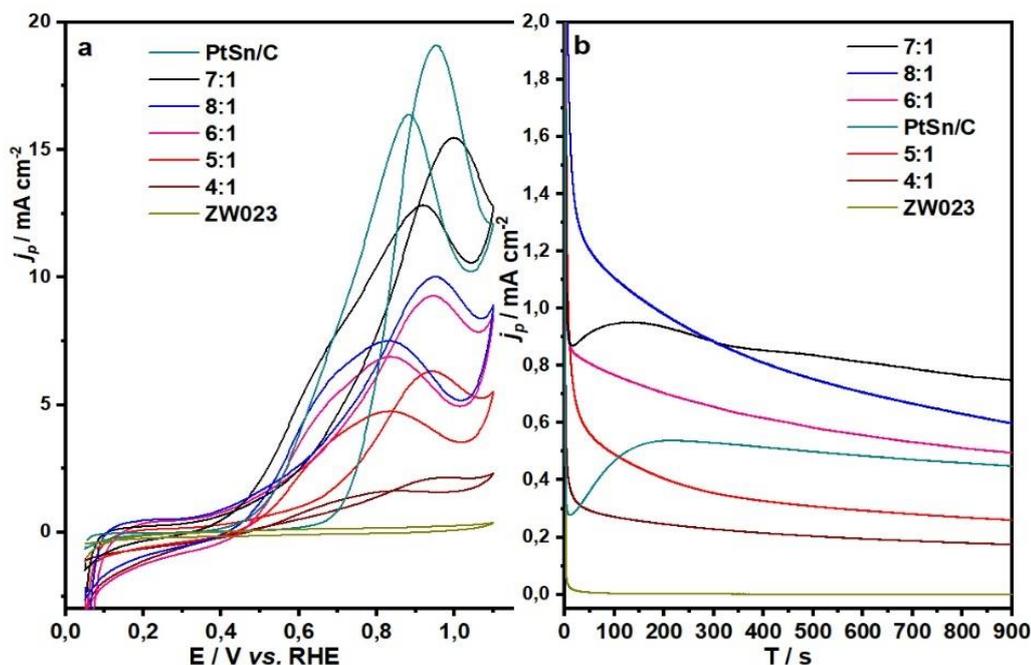
Fonte: Compilação do autor.

O início da oxidação eletroquímica de etanol para o catalisador 4:1 PtSn/C:ZW022 foi aproximadamente em 0,032 V, enquanto para a PtSn/C foi de 0,019 V e os eletrocatalisadores mistos 6:1, 5:1 e ZW022 tiveram um potencial satisfatório. Dentre os catalisadores mistos, na faixa de potencial de interesse para células a combustível de etanol direto (0.2-0.6 V), a atividade catalítica do eletrocatalisador 4:1 Pt/C:ZW022 foi inferior ao do catalisador 5:1 (0,034 V) e maior do que em comparação com os outros eletrocatalisadores mostrados nesse trabalho. Contudo, ao analisar a cronoamperometria, verificamos que o catalisador 4:1 apresentou maior densidade de corrente com o passar do tempo, logo este catalisador foi o escolhido para os testes variando algumas condições experimentais tais como, pH, etanol e velocidade de vaeeridura.

5.3.2 Eletro-oxidação de etanol para PtSn/C:ZW023

A atividade catalítica dos eletrodos modificados para a eletro-oxidação de etanol, Figura 16, foi analisada em um sistema eletroquímico com PtSn/C e PtSn/C: ZW023, em meio ácido ($0,5\text{mol/L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$) e em diferentes razões mássicas, como descritas a seguir: 8:1, 7:1, 6:1; 5:1 e 4:1.

Figura 16 - a) Varredura anódica da oxidação do etanol, na taxa de varredura s-1 de 10 mV. b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de 0,05 V a 0,6 V 1,0M etanol em diferentes razões de massa



Fonte: Compilação do autor.

Como mostrado na Figura 16a, o catalisador binário PtSn/C apresentou maior densidade de corrente dentre os catalisadores analisados neste sistema. Entre os catalisadores mistos, dentro da faixa de potencial adequada para operar as células a combustível de etanol direto (0,2-0,6 V), em ambos os casos a densidade de corrente para 7:1 foi maior do que aqueles para os outros eletrocatalisadores mistos sob investigação. A ordem decrescente de densidade de corrente de pico obtida é mostrada na tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - Valores de densidade de corrente para os catalisadores PtSn/C e PtSn/C:ZW023.

Catalisador	$J_{\text{anódico}} \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$
PtSn/C	19,09
PtSn/C:ZW023 (7:1)	15,44
PtSn/C:ZW023 (8:1)	10,01
PtSn/C:ZW023 (6:1)	9,27
PtSn/C:ZW023 (5:1)	6,13
PtSn/C:ZW023 (4:1)	2,11
ZW023	0,21

Experimentos de cronoamperometria (Fig. 17b) foram realizados para melhor avaliar a corrente gerada durante a reação de eletro-oxidação do etanol. Esses testes foram conduzidos em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol em potencial fixo a 0,6 V vs. ERH.

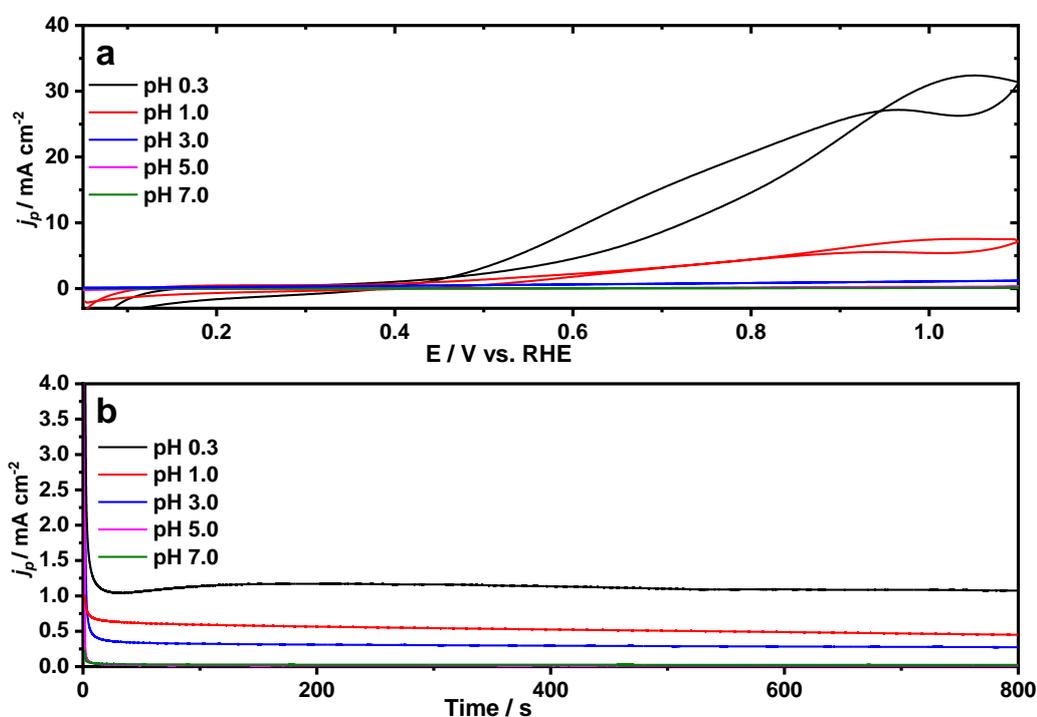
A queda inicial na densidade de corrente (mais pronunciada para os eletrodos mistos) foi devido ao acúmulo de espécies adsorvidas na superfície do eletrocatalisador no potencial aplicado (0,6 V), o que dificultou a reação de oxidação do etanol. Após 300 segundos a densidade de corrente caiu na seguinte ordem decrescente para PtSn/C:ZW023(7:1) > PtSn/C:ZW023(8:1) > PtSn/C:ZW023(6:1) > PtSn/C > PtSn/C:ZW023(5:1) > PtSn/C:ZW023(4:1) > **ZW023**. Para PtSn/C:ZW023 (8:1), o desempenho catalítico reduziu após 300 segundos.

5.4 PtSn/C:ZW022 (4:1) e PtSn/C:ZW023 (7:1) na presença de etanol

5.4.1 Efeito do pH na ROE

As Figuras 17a e b mostram a dependência da densidade de pico de corrente da reação de oxidação de etanol a partir da voltametria cíclica e cronoamperometria para o catalisador PtSn/C:ZW022 (4:1) na presença de 1,0 mol L⁻¹ EtOH em diferentes pHs (0,3 – 7,0)

Figura 17 - a) Voltamogramas cíclicos registrados após várias concentrações de H₂SO₄ em solução aquosa com etanol 1,0 mol L⁻¹ em taxa de varredura de potencial de 50 mV s⁻¹ e b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de 0,05 V a 0,6 V 1,0 M etanol para PtSn/C:ZW022 razão de massa (4:1)



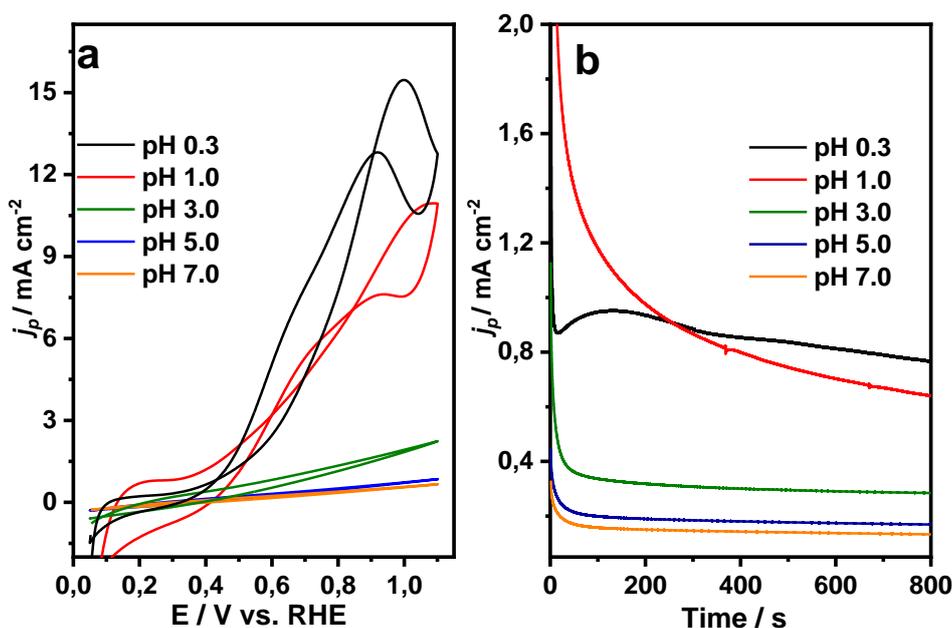
Fonte: Compilação do autor.

O comportamento do sistema catalítico em diferentes pHs mostra que a máxima eficiência — densidade de corrente dos picos direto e inverso aumentada — é alcançada em pH 0,3, que diminui com o aumento do pH, atingindo o mínimo em pH 5,0. Isso sugere que o aumento da concentração de íons H⁺ facilitou a reação de oxidação de etanol devido à remoção de intermediários adsorvidos (Barbosa, 2021). Esse resultado foi evidenciado pela cronoamperometria em diferentes concentrações

(Figura 17b), em que o aumento da concentração dos íons H^+ mostrou alta eficiência para a atividade catalítica do etanol.

Observamos na Figura 18 que o comportamento foi similar no sistema PtSn/C:ZW023.

Figura 18 - a) Voltamogramas cíclicos registrados após várias concentrações de H_2SO_4 em solução aquosa com etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em taxa de varredura de potencial de 50 mV s^{-1} e b) Cronoamperogramas após aplicação de um degrau de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ $1,0 \text{ M}$ etanol para PtSn /C:ZW023 razões de massa (7:1)



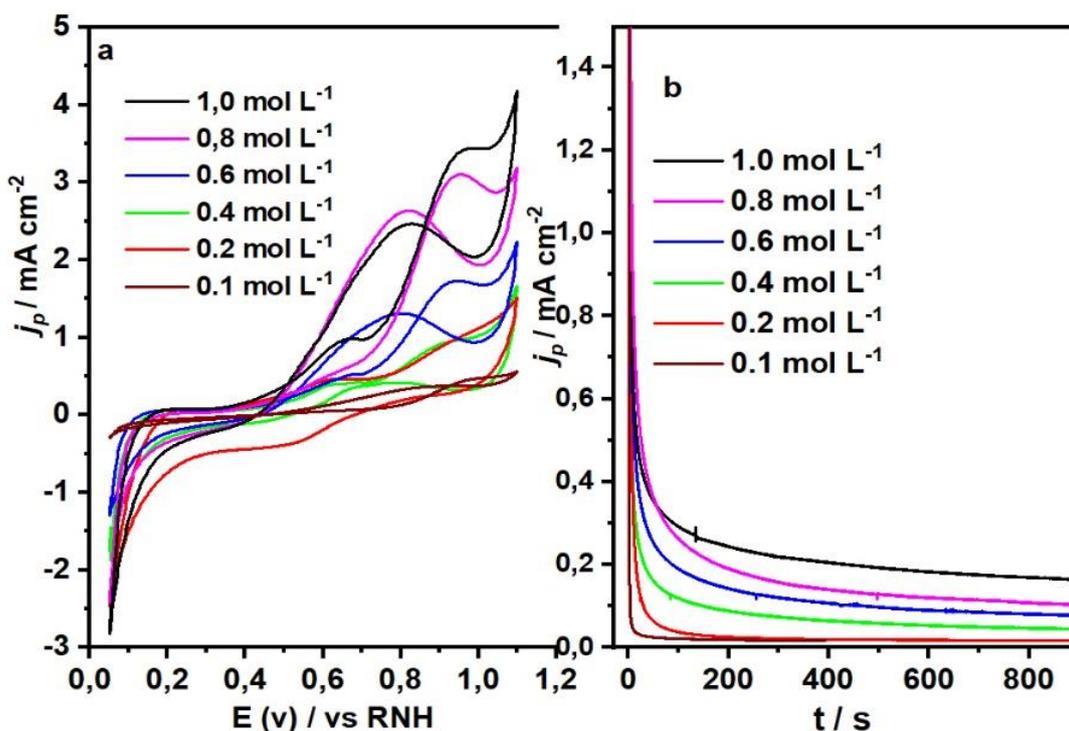
Fonte: Compilação do autor.

Aqui vale ressaltar que na cronoamperometria (Figura 18b) no estágio inicial o pH 1,0 apresentou maior densidade de corrente, mas após 200 segundos reduziu, permanecendo o pH 0,3 como aquele com maior densidade de corrente para a oxidação de etanol.

5.4.2 Efeito da concentração de etanol

A oxidação eletrocatalítica do etanol catalisada por PtSn/C:ZW022 (4:1) e PtSn/C:ZW023 (7:1) também foi investigada via voltametria cíclica e cronoamperometria em diferentes concentrações de etanol ($0,1$; $0,2$; $0,4$; $0,6$; $0,8$ e $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), conforme mostrado nas Figuras 19a e b, respectivamente. Em ambos os casos, os resultados indicam que o pico da EOR aumenta com o aumento da concentração de etanol.

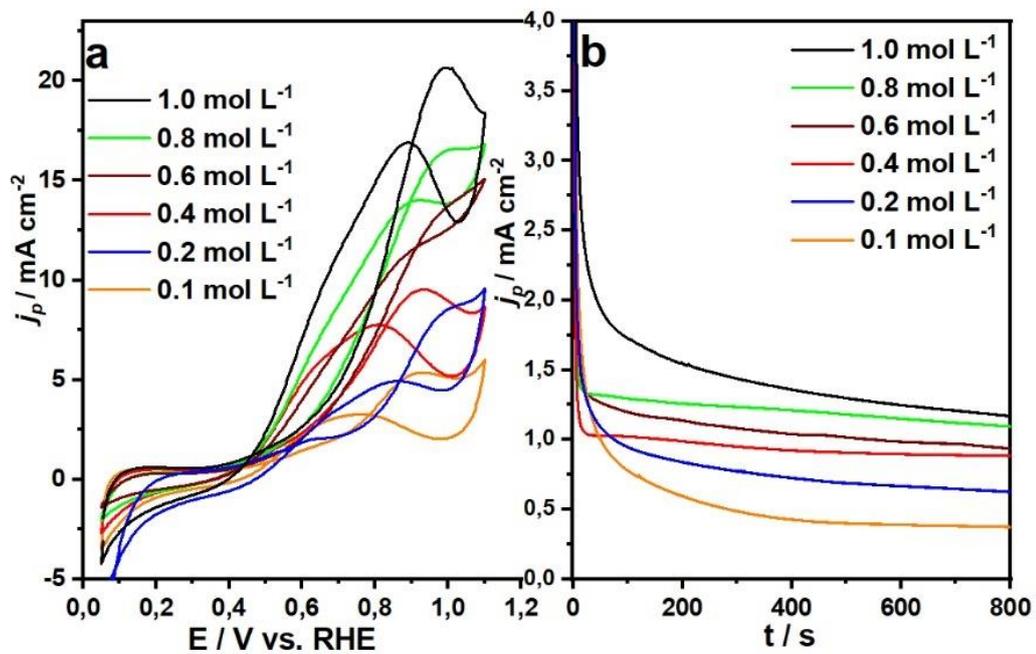
Figura 19 - a) Voltamogramas Cíclicos na direção anódica para PtSn/C:ZW022 (4:1) em diferentes concentrações de etanol, em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄. b) cronoamperometria em diferentes concentrações de etanol



Fonte: Compilação do autor.

O aumento da densidade de corrente em função do aumento da concentração do álcool se justifica pelo efeito do transporte mais rápido do etanol para regiões próximas da superfície do catalisador, o que resulta em uma diminuição do efeito do transporte de massa no desempenho da voltametria cíclica (Pacheco, 2013). Observou-se na figura 20 que a melhor concentração de etanol é 1,0 mol•L⁻¹ na proporção de massa/massa do catalisador metálico/complexo em 4:1 na solução eletrolítica de 0,5 mol•L⁻¹ de H₂SO₄, tendo em vista que, se obteve uma maior densidade de corrente.

Figura 20 - a) Voltamograma Cíclico na direção anódica para PtSn/C:ZW023 (7:1) em diferentes concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, e 1.0 mol·L⁻¹) em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄. b) Cronoamperometria após aplicação do potencial de 0,6V de 1,0 mol L⁻¹ etanol para PtSn/C:ZW023 na razão mássica (7:1) nas concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0,8 e 1.0 mol L⁻¹) com 0.5mol L⁻¹ H₂SO₄



Fonte: Compilação do autor.

Observamos que o comportamento foi similar ao sistema PtSn/C:ZW023, isto é, a densidade de corrente foi diretamente proporcional a concentração de etanol.

CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

Este estudo investiga os compostos de coordenação sintetizados $K[Ru(NO_2\text{-Salophen})]$ – **ZW022** e $Ru(NO_2\text{-salophen})$ – **ZW023**, associados a catalisadores nanoparticulados, onde exibiram um desempenho catalítico satisfatório. **PtSn/C:ZW022** e **PtSn/C:ZW023** em diferentes proporções mássicas foram usadas para preparar eletrodos modificados, cujo comportamentos eletroquímicos e eletrocatalíticos na reação de oxidação do etanol foram investigados em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). A concentração de etanol mais eficiente dentre as utilizadas neste trabalho foi a de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o pH que mais se destacou foi o de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em ambos os compostos, tendo em vista que, se obteve uma maior densidade de corrente. Entretanto, depois de vários testes observou-se que o catalisador **PtSn/C:ZW022** na proporção 4:1 foi o mais promissor, pois teve uma maior densidade de corrente com o passar do tempo quando aplicado um potencial de 0,6V. Assim, possui potencial para uso em eletrodos anódicos de células de combustível de etanol direto (DEFCs).

REFERÊNCIAS

- A.L. Ward, L. Elbaz, J.B. Kerr, J. Arnold, **Nonprecious metal catalysts for fuel cell applications: electrochemical dioxygen activation by a series of first row transition metal tris(2-pyridylmethyl)amine complexes**, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4694–4706. <https://doi.org/10.1021/ic2026957>.
- A.T. Yahiro, S.M. Lee, D.O. Kimble, *Bioelectrochemistry. I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies*, *BBA - Spec. Sect. Biophys. Subj.* 88 (1964) 375–383. [https://doi.org/10.1016/0926-6577\(64\)90192-5](https://doi.org/10.1016/0926-6577(64)90192-5).
- A.W. Cook, K.M. Waldie, **Molecular Electrocatalysts for Alcohol Oxidation: Insights and Challenges for Catalyst Design**, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 38–46. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01820>.
- B. V. Plapp, B.R. Savarimuthu, D.J. Ferraro, J.K. Rubach, E.N. Brown, S. Ramaswamy, **Horse Liver Alcohol Dehydrogenase: Zinc Coordination and Catalysis**, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.7b00446>.
- C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, **A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction**, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4937–4951. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.012>.
- COZZI, P. G. “Metal salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects” *Chem. Soc. Rev.*, 33: 410, 2004.
- E. Katz, B. Filanovsky, I. Willner, **A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes**, *New J. Chem.* 23 (1999) 481–487. <https://doi.org/10.1039/a808561g>.
- E. Katz, I. Willner, A.B. Kotlyar, **A non-compartmentalized glucose | O₂ biofuel cell by bioengineered electrode surfaces**, *J. Electroanal. Chem.* 479 (1999) 64–68. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(99\)00425-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00425-8).
- E.M. Barbosa, K.S. Souza, P.H.S. de Oliveira, Í.S. Costa, I.V. de França, L. dos Santos Mello, E.R. Dockal, J. da Cruz, E.A. Souza, P.J.S. Maia, **Uranyl Salen-Type Complex as Co-catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol**, *Electrocatalysis.* (2021). doi:10.1007/s12678-021-00697-0.
- E.V.P.I.J.H.& H.A.O. Hill, **Methanol dehydrogenase bioelectrochemical cell and alcohol detector**, *Biotechnol. Lett.* 3 (1981) 187–192.

- Ekrami-Kakhki, M.-S.; Saffari, J.; Farzaneh, N.; Abbasi, S. **Enhanced Electrocatalytic Activity of Pt-M (M= Co, Fe) Chitosan Supported Catalysts for Ethanol Electrooxidation in Fuel Cells.** *J. Nanostructures* **2017**, *7* (4), 292–308. <https://doi.org/10.22052/jns.2017.45266>.
- Ekrami-Kakhki, M.-S.; Yavari, Z.; Saffari, J.; Abbasi, S. **Fabrication and Evaluation of Pt/M (M= Co, Fe) Chitosan Supported Catalysts for Methanol Electrooxidation: Application in Direct Alcohol Fuel Cell.** *J. Nanostructures* **2016**, *6* (3), 221–234.
- GOLDEMBERG, José; COELHO, Suani Teixeira; NASTARI, Plínio Mário; LUCON, Oswaldo. "Ethanol Learning Curve – the Brazilian Experience", in Biomass and Bioenergy, vol. 26/3, 2003, pp 301-4.
- H. Karaer, I. Kaya, **Synthesis, characterization, and thermal decompositions of Schiff base polymers containing chitosan unit**, Iran. Polym. J. *24* (2015) 471–480
- H.E. Abdelwahab, S.Y. Hassan, G.A. Yacout, M.A. Mostafa, M.M. El Sadek, **Synthesis and biological evaluation of new imine-and amino-chitosan derivatives**, Polymers *7* (2015) 2690–2700.
- J.A. Cracknell, K.A. Vincent, F.A. Armstrong, **Enzymes as working or inspirational electrocatalysts for fuel cells and electrolysis**, Chem. Rev. *108* (2008) 2439–2461. <https://doi.org/10.1021/cr0680639>.
- J.H.& Ma. Studnicková, **Zinc centres in alcohol dehydrogenase from horse liver and from bakers yeast are metal dithiolenes**, (1997) 187–159.
- J.R. Miecznikowski, W. Lo, M.A. Lynn, B.E. O'Loughlin, A.P. Dimarzio, A.M. Martinez, L. Lampe, K.M. Foley, L.C. Keilich, G.P. Lisi, D.J. Kwiecien, C.M. Pires, W.J. Kelly, N.F. Kloczko, K.N. Morio, **Syntheses, characterization, density functional theory calculations, and activity of tridentate SNS zinc pincer complexes**, Inorganica Chim. Acta. *376* (2011) 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.07.021>.
- J.R. Miecznikowski, W. Lo, M.A. Lynn, S. Jain, L.C. Keilich, N.F. Kloczko, B.E. O'Loughlin, A.P. Dimarzio, K.M. Foley, G.P. Lisi, D.J. Kwiecien, E.E. Butrick, E. Powers, R. Al-Abbasee, **Syntheses, characterization, density functional theory calculations, and activity of tridentate SNS zinc pincer complexes based on bis-imidazole or bis-triazole precursors**, Inorganica Chim. Acta. *387* (2012) 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.12.047>.
- J.R.N. Santos, D.S.S. Viégas, I.C.B. Alves, A.D. Rabelo, W.M. Costa, E.P. Marques, L. Zhang, J. Zhang, A.L.B. Marques, **Reduced Graphene Oxide-Supported Nickel(II)-**

Bis(1,10-Phenanthroline) Complex as a Highly Active Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction, Electrocatalysis. 10 (2019) 560–572.

<https://doi.org/10.1007/s12678-019-00539-0>.

JACOBSEN, E.N., *Catalytic Asymmetric Syntheses*, Ojima (Ed.), VCH, New York, 1993.

K.A. Vincent, S.C. Barton, G.W. Canters, H.A. Heering, **Electrocatalysis for Fuel Cells at Enzyme-Modified Electrodes, Fuel Cell Catal. A Surf. Sci. Approach.** (2008) 593–635. <https://doi.org/10.1002/9780470463772.ch17>.

K.K.H. De Silva, H.-H. Huang, M. Yoshimura, **Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid**, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 338–346.

L.S.R. Silva, I.G. Melo, C.T. Meneses, F.E. Lopez-Suarez, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, **Effect of temperature on the ethanol electrooxidation at PtNirich@PtrichNi/C catalyst in acidic and alkaline media**, *J. Electroanal. Chem.* 857 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113754>.

LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N.; GAO, Y.; HONG, Y.P.; ZEPP, C. M. “A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-tertbutylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst”. *J. Org. Chem.*, 59: 1939, 1994.

M. Correia, A.M. Moghieb, S. Goforth, L. McElwee-White, *Electrochemical Oxidation of Ethanol Using Heterobimetallic Complexes as an Approach to DEFC Catalysts*, 19 (2009) 13–21. doi:10.1149/1.3271357.

MOLINA, Mario & MOLINA, Luisa T. “Megacities and Atmospheric Pollution”, in *J. Air & Waste Management Association*, 54, 2004, pp. 644-80.

O. Akhavan, M. Kalaei, Z. Alavi, S. Ghiasi, A. **Esfandiar, Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide**, *Carbon* 50 (8) (2012) 3015–3025.

P. Chamoli, R. Sharma, M.K. Das, K.K. Kar, *Mangifera indica*, **Ficus religiosa and Polyalthia longifolia leaf extract-assisted green synthesis of graphene for transparent highly conductive film**, *RSC Adv.* 6 (98) (2016) 96355–96366.

P.J.S. Maia, J.F. Cruz, F.A. de Freitas, S. de Fátima Freire dos Santos, E.A. de Souza, **Photophysical properties of a perylene derivative for use as catalyst in ethanol eletrooxidation**, *Res. Chem. Intermed.* 45 (2019) 5451–5472. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03911-3>.

P.L. Yue, K. Lowther, **Enzymatic oxidation of C1 compounds in a biochemical fuel cell**, Chem. Eng. J. 33 (1986) 69–77. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(86\)80023-5](https://doi.org/10.1016/0300-9467(86)80023-5).

P.N. Khanam, A. Hasan, **Biosynthesis and characterization of graphene by using non-toxic reducing agent from Allium Cepa extract: anti-bacterial properties**, Int. J. Biol. Macromol. 126 (2019) 151–158.

R.D. dos Santos, S. de Fatima Freire dos Santos, F. da Silva Moura, P.J.S. Maia, B.T. da Fonseca, R.H. de Almeida Santos, M.E. Medeiros, F.M. dos Santos Garrido, A. Casellato, **A nickel(II) coordination polymer derived from a tridentate Schiff base ligand with N,O-donor groups: synthesis, crystal structure, spectroscopy, electrochemical behavior and electrocatalytic activity for H₂O₂ electroreduction in alkaline medium**, Transit. Met. Chem. 42 (2017) 301–310. <https://doi.org/10.1007/s11243-017-0133-0>.

S. Gentil, J.K. Molloy, M. Carrière, A. Hobballah, A. Dutta, S. Cosnier, W.J. Shaw, G. Gellon, C. Belle, V. Artero, F. Thomas, A. Le Goff, **A Nanotube-Supported Dicopper Complex Enhances Pt-free Molecular H₂/Air Fuel Cells**, Joule. 3 (2019) 2020–2029. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.001>.

S. Sadhukhan, T.K. Ghosh, D. Rana, I. Roy, A. Bhattacharyya, G. Sarkar, M. Chakraborty, D. Chattopadhyay, **Studies on synthesis of reduced graphene oxide (RGO) via green route and its electrical property**, Mater. Res. Bull. 79 (2016) 41–51.

T. Bayer, B. V. Cuning, R. Selyanchyn, M. Nishihara, S. Fujikawa, K. Sasaki & S. M. Lyth, **High Temperature Proton Conduction in Nanocellulose Membranes: Paper Fuel Cells**, Chem. Mater. 28, (2016), 13, 4805–4814, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01990>.

T.F. Jiao, J.A. Zhou, J.X. Zhou, L.H. Gao, Y.Y. Xing, X.H. Li, **Synthesis and characterization of chitosan-based Schiff base compounds with aromatic substituent groups**, Iran. Polym. J. 20 (2011) 123–136.

T.G.E. Cavalheiro, C.C.S. Cavalheiro, S.P. Campana-Filho, Chitosan-Schiff bases: preparation and applications, in: R. Jayakumar, M. Prabakaran (Eds.), **Current Research and Developments on Chitin and Chitosan in Biomaterials Science**, 2, first ed., Reserach Signpost, Trivandrum, 2009, pp. 89–106.

T.P. Dionízio, A.C. dos Santos, F.P. da Silva, F. da Silva Moura, E. D’Elia, F.M. dos Santos Garrido, M.E. Medeiros, A. Casellato, **Copper(II) Schiff Base Complex with**

Electrocatalytic Activity Towards the Oxygen Reduction Reaction and Its Catalase Activity, Electrocatalysis. (2021). <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00636-5>.

W. Chen, Z. Zhu, L. Yang, **Palladium nanoparticles supported on a chitosan-functionalized hybrid carbon material for ethanol electro-oxidation**, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 24404–24411. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.026>.

W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G.K. De Almeida, A.G.S.L. Ritta, R.Q. Aucélio, **Voltamétrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos**, *Rev. Virtual Química*. 5 (2013) 516–537.

X. Liu, C. Manzur, N. Novoa, S. Celedón, D. Carrillo, J.R. Hamon, **Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis**, *Coord. Chem. Rev.* 357 (2018) 144–172. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.030>.

X. Zhao, Q. Liu, Q. Li, L. Chen, L. Mao, H. Wang, S. Chen, **Two-dimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: A critical review**, *Chem. Eng. J.* 400 (2020) 125744. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125744>.

Y. Preger, M.R. Johnson, S. Biswas, C.W. Anson, T.W. Root, S.S. Stahl, **Anthraquinone-Mediated Fuel Cell Anode with an Off-Electrode Heterogeneous Catalyst Accessing High Power Density When Paired with a Mediated Cathode**, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 1407–1412. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00631>.