



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de São José do Rio Preto

Yuri Alves Oliveira

Preparação e Estudo de Eletrodos Recobertos com
Nanocompósito de Complexo de Salen e Óxido de
Grafeno para Eletroxidação da Água

São Jose do Rio Preto

2020

Yuri Alves Oliveira

Preparação e Estudo de Eletrodos Recobertos com Nanocompósito de Complexo de *Salen* e Óxido de Grafeno para Eletroxidação da Água

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira.

Co-orientador: Dr. Diego Noé David Parra

São Jose do Rio Preto

2020

O48p

Oliveira, Yuri Alves

Preparação e Estudo de Eletrodos Recobertos com Nanocompósito de Complexo de Salen e Óxido de Grafeno para Eletroxidação da Água / Yuri Alves Oliveira. -- São José do Rio Preto, 2020

56 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Coorientador: Diego Noé David Parra

1. Eletropolimerização. 2. Nanoestruturado. 3. Metalopolímero. 4. Eletrocatalise. 5. Tafel. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Yuri Alves Oliveira

Preparação e Estudo de Eletrodos Recobertos com Nanocompósito de
Complexo de *Salen* e Óxido de Grafeno para Eletroxidação da Água

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
FCT/UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito
UFU/FACIP – Ituiutaba/MG

Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso
FCT/UNESP – Presidente Prudente

Presidente Prudente

26 de junho de 2020

Dedico este trabalho à Deus, e
a minha família.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a **Deus** pelos dons que Ele me concedeu e por abençoar meus passos nessa jornada.

A minha mãe **Alexandra** que sempre me mostrou o caminho do certo e do justo e me despertou o amor pela educação e ciência.

Aos meus **irmãos** que sempre me incentivaram e me deram apoio em tempos difíceis.

Aos meus **avós** pelos conselhos, amor e carinho, em todos os passos de minha vida.

Aos meus **tios e tias** que, com muito amor, carinho e discernimento ajudaram em minha formação.

Agradeço do fundo de meu coração a oportunidade concedida, por me orientar nesta etapa da minha vida a **prof. Dr. Marcos Fernando de Sousa Teixeira** que, com paciência e sabedoria, ensinou-me fundamentos que levarei para a vida inteira. Além de ser um grande amigo que me sempre acreditou e confiou me apresentando ao Rock e a música eletrônica, além de ser responsável pelo meu amor aos boardgames. Eternamente grato!

Ao meu coorientador **Dr. Diego Noé David Parra** que, não se esqueceu do valor da amizade e amor pela ciência. Muito obrigado!

Aos **professores membros da banca examinadora**, pelos apontamentos e contribuições para o enriquecimento deste trabalho.

A minha namorada **Yslla**, que teve paciência, perseverança e amor, por estar sempre ao meu lado em todas as situações.

Aos **servidores** da FCT/UNESP – Presidente Prudente pela disposição e comprometimento com a educação!

Ao Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES), **Mariana, Heitor, Kevin (Kelvin), Ana, Gabriel, Jéssica, Camila, Hugo, Leonardo, Danielle, Nayara e Marcos (Tone)**, pelos bons momentos de discussões científica, filosóficas e café.

Ao meu irmão que a pesquisa me permitiu encontrar **Ms. André Olean**, não tenho palavras para agradecer suas contribuições tanto acadêmicas quanto pessoais. Obrigado por tudo, esta conquista também é sua.

Aos meus grandes amigos de longa data **Leandro Leal, Mauricio Pandin, Ms. Yuri Renan, Gabriel (Boi), Guilherme**, pelos bons momentos.

Aos meus **queridos alunos**, que sempre me alegraram.

Aos meus amigos **Marcos Vinícius e Hugo Hamamura** pela amizade e companhia.

E a todos que um dia passaram pela minha vida e deixaram suas marcas, sejam elas boas ou ruins.

RESUMO

O presente trabalho tem a desenvolver plataformas eletrocatalíticas baseadas em metalopolímero-grafeno de paládio para reação de evolução de oxigênio. As plataformas apresentaram baixo início para a reação de oxidação da água. Por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), os fenômenos interfaciais foram investigados, permitindo obter resultados importantes que ajudaram a conhecer informações cinéticas e mecanismos. Os estudos revelaram que a introdução de grafeno na matriz metalopolimérica melhorou o valor da frequência de rotatividade (TOF). A análise das plots de Tafel obtidas pelos dados do EIE também revelaram uma mudança no mecanismo de reação pela introdução do grafeno. A nova plataforma comprova sua aplicabilidade na reação de oxidação de água para ser usada em células a combustível.

Palavras-chave: Eletropolimerização, Nanoestruturado, Metalopolímero, Eletrocatalise, Tafel.

ABSTRACT

The present study have developed electrocatalytic platforms based on palladium metallopolymer-graphene to water splitting reaction. The platforms presented a low onset for the water oxidation reaction. By cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the interfacial phenomena were investigated, allowing to obtain important results which helped to know kinetic and mechanistic informations. The studies revealed that the introduction of graphene in the metallopolymer matrix improved the turnover frequency (TOF) value. Analysis of the Tafel plots obtained by EIS data also revealed a change in the reaction mechanism by the introduction of graphene. The new platform proves its applicability in water splitting reaction to be used in fuel cells.

Keywords: Electropolymerization, Nanostructured, Metallopolymer, Electrocatalysis, Tafel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do ligante Salen.	16
Figura 2: Esquema de estrutura de polímero poli[M(Salen)]	18
Figura 3: Representação esquemática do efeito de um catalisador.....	19
Figura 4: Esquema de uma célula de combustível convencional.....	21
Figura 5: Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos	25
Figura 6: Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 2 mmol L ⁻¹ de complexo de poli[Pd(Salen)] em 0,1 mol L ⁻¹ HFPTBA/CH ₃ CN em um eletrodo de FTO (área de 1 cm ²), v = 75 mV s ⁻¹ em solução desairada.....	27
Figura 7: Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L ⁻¹ de cinco ciclos do complexo de poli[Pd(Salen)] (A) e cinco ciclos de 0,5 mg mL ⁻¹ de OG em 0,1 mol L ⁻¹ HFPTBA/CH ₃ CN (B) em um eletrodo de FTO (área de 1 cm ²), com velocidade de varredura de 75 mV s ⁻¹	28
Figura 8: Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L ⁻¹ de dez ciclos do complexo de poli[Pd(Salen)] (A) e dez ciclos de 0,5 mg mL ⁻¹ de OG em 0,1 mol L ⁻¹ HFPTBA/CH ₃ CN (B) em um eletrodo de FTO (área de 1 cm ²), v = 75 mV s ⁻¹ em solução desairada.	29
Figura 9: Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L ⁻¹ de complexo de metal-salen e 0,5 mg mL ⁻¹ de OG em 0,1 mol L ⁻¹ HFPTBA/CH ₃ CN em um eletrodo de FTO (área de 1 cm ²), com v = 75 mV s ⁻¹	30
Figura 10: Imagens superficiais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos modificados com (A) poli[Pd(Salen)] ₁₀ , (B) poli[Pd(Salen)] ₅ -OG ₅ , (C) poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ e (D) poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ alternados.....	31
Figura 11: Imagens transversais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos modificados com (A) poli[Pd(Salen)] ₁₀ , (B) poli[Pd(Salen)] ₅ -OG ₅ , (C) poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ e (D) poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ alternados.....	32
Figura 12: Voltamograma cíclico para comparação dos eletrodos modificados em solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ em FTO (área de 1 cm ²), com v = 50 mV s ⁻¹	33
Figura 13: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, em solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ em solução desairada, v= 25 mV s ⁻¹	34
Figura 14: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em solução desairada, v= 25 mV s ⁻¹	35

Figura 15: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ em solução desairada v= 25 mV s ⁻¹	36
Figura 16: Espectro no plano complexo Nyquist do eletrodo recoberto com poli[Pd(Salen)] ₁₀ , poli[Pd(Salen)] ₅ -OG ₅ , poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ e poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ alternados em H ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ e pH 3 em solução desairada, potencial de 0,5 V vs ECS.....	38
Figura 17: Espectro no plano complexo do eletrodo recoberto com poli[Pd(Salen)] ₁₀ , poli[Pd(Salen)] ₅ -OG ₅ , poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ e poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ alternados em H ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ e pH 3 em solução desairada, potencial de 0,5 V vs ECS....	39
Figura 18: Espectros do plano complexo de Bode dos eletrodos modificados de sobre potencial aplicado de 0,5 V (vs. ECS) em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L ⁻¹ em atmosfera de de N ₂	40
Figura 19: Circuitos equivalentes para os eletrodos modificados (A) poli[(pd-salen)] ₁₀ – og ₁₀ alternados e (B) todos os outros.	41
Figura 20: Resposta voltamétrica para o poli[Pd(salen)] ₁₀ -OG ₁₀ (curva a) e poli[Pd(salen)] ₁₀ (curva b) em solução de H ₂ SO ₄ 0.10 mol L ⁻¹ (pH 1.0) em solução desairada .velocidade de varredura = 25 mV s ⁻¹	43
Figura 21: Plots de Nyquist (A) e BODE (B) para as plataformas eletrocatalíticas em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH 1,0) a +0,50 V vs. SCE (+0,80 V vs. RHE). ECMs para poli[Pd(Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ alternados (C) e poli[Pd(Salen)] ₁₀ (D).	45
Figura 22: Curvas de Tafel para as plataformas catalíticas em 0.10 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . n = 3.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações de reagentes e materiais utilizados na parte experimental.	23
Tabela 2: Valores dos elementos dos circuitos elétricos correspondentes a partir do ajuste matemático.	40
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos determinados a partir do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica dos filmes poli [Pd (salen)] e poli [Pd (salen) -OG usando os ECMs mostrados na Fig. 3C. R = 10 cm ² . O erro de ajuste foi $\leq 2\%$	44
Tabela 4: Performance para diferentes materiais catalíticos para a reação de Oxidação da Água.....	48

LISTA DE ABREVIações

ACN – Acetonitrila

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

ER – Eletrodo de referencia

ET – Eletrodo de trabalho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Salen - N,N'-etilenobis(salicilidenoimina)

HFPTBA- Hexafluorofosfatode tetrabutílamônio

TOF – Turn Over Frequency

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Base de Schiff	15
2.2 Metalopolímeros de complexos [M(<i>Salen</i>)].....	17
2.3 Catálise	18
2.4 Eletrocatalise.....	19
2.5 Célula de Combustível.....	20
3. OBJETIVOS	22
4. METODOLOGIA E EXECUÇÃO EXPERIMENTAL	23
4.1 Reagentes.....	23
4.2 Solução utilizada na eletropolimerização do metalopolímero	23
4.3 Solução utilizada na eletrodeposição do Óxido de grafeno.....	24
4.4 Preparação do metalopolímero Pd- <i>Salen</i>	24
4.5 Preparação dos eletrodos modificados com de poli[Pd(<i>Salen</i>)] e poli[Pd(<i>Salen</i>)]-OG	24
4.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos e propriedades catalíticas.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 Preparação dos eletrodos recobertos com poli[Pd(<i>Salen</i>)] e OG-poli[Pd(<i>Salen</i>)]	27
5.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
5.3 Estudo da influência do eletrólito na resposta eletroquímica.....	33
5.4 Estudos da espectroscopia de impedância eletroquímica com diferentes eletrodos modificados.....	37
5.5 Estudos das propriedades catalíticas dos eletrodos modificados para Reação de Evolução de Oxigênio (REO)	42
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	50
REFERÊNCIAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

A energia é um fator fundamental na história humana, desde a descoberta do fogo a utilização do petróleo, fornecendo luz e calor, fatores fundamentais para o desenvolvimento da tecnologia humana. A demanda energética global tem causado um desequilíbrio ambiental de difícil solução devido ao grande uso de combustíveis fósseis, de modo que novas soluções para fontes de energia renovável, limpa e barata se fazem necessárias (CUNHA; PRATES, 2006).

Células a combustível são uma fonte alternativa para a obtenção de energia com foco na produção e combustão de hidrogênio, estão entre as principais fontes sustentáveis de energia, possuindo alta eficiência energética, podendo gerar energia através de reações eletroquímicas, aumentando a eficiência energética e diminuindo impacto ambiental (GIORGI, 2013).

A literatura já traz a utilização dos polímeros de complexos organometálicos baseados em bases de Schiff na oxidação da água se mostrando promissores, o mesmo é observado na utilização do óxido de grafeno que também já foi estudado como um bom catalisador para o mesmo fim (LI et al., 2017) devido a suas ligações π conjugadas, que facilitam a passagem de carga diminuindo a energia necessária para a reação acontecer.

O uso de catalisadores provenientes de complexos metálicos utilizando técnicas eletroquímicas para redução das barreiras energéticas de ativação já são estudadas, apresentando resultados promissores e seu maior desafio é a diminuição dos sobrepotenciais de início da catalise. A literatura já apresenta que compostos de diferentes materiais tendem a ter suas melhores características combinadas, como melhor propriedades catalíticas (BASNAYAKA et al., 2013) portanto a investigação de novos materiais combinados é interessante.

A oxidação catalítica da água é a base das células de combustível baseadas em hidrogênio fornecendo os íons H^+ para a produção de gás hidrogênio e gás oxigênio. O presente trabalho tem como objetivo investigar a oxidação da água através do nanocompósito de *Salen* e óxido de grafeno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Base de Schiff

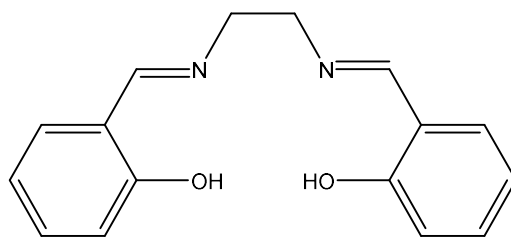
Compostos baseados em uma ligação dupla entre carbono- nitrogênio, onde o mesmo está ligado em um grupo arila ou alquila, são denominados Bases de *Schiff*, obtidos através de uma reação entre aldeído ou cetonas, a reação acontece com uma amina por meio de uma adição nucleofílica, formando uma carbinolamina, que sofre uma desidratação, originando uma imina estável. Desde a década de 70, polímeros condutores são amplamente estudados, com trabalho pioneiro nesta área a polimerização do acetileno por Vilas Boas et al. (VILAS-BOAS et al., 2003), atualmente aplicados para os mais diversos fins como a área energética e analítica, apresentando resultados promissores (NGUYEN; YOON, 2016; NURAMDHANI et al., 2017; SHI; YU, 2016).

Uma divisão destes novos polímeros são os meta

lopolímeros baseados nas bases de *Schiff*, sintetizadas primeiramente em 1864 por Hugo Schiff que possuem diversas aplicações para a área analítica e na modificação de eletrodos (TIDWELL, 2008). Sua capacidade de formar diferentes complexos estáveis com vários íons metálicos de transição recebendo o nome de ligantes polidentados, podendo coordenar um ou mais metais (DESHPANDE; SRINIVAS; RATNASAMY, 1999; LU et al., 2006), tendo a capacidade de formar quelatos.

Um dos compostos mais estudados na literatura é o Salen, um monômero proveniente da etilenodiamina, na preparação dos complexos metálicos, o procedimento mais usual é preparar o ligante por condensação e só depois de isolados, proceder à reação de complexação com um precursor contendo o cátion metálico, na literatura (AGARWAL et al., 2015; COZZI, 2004) podem ser encontradas algumas linhas práticas para a concessão, preparação e uso em processos catalíticos de diversos complexos $M(\text{Schiff})$ como apresentado na Figura 1.

Figura 1: Estrutura do ligante Salen.



Fonte: Autoria própria

Eletródos modificados com esses tipos de complexos consideram o uso da conjugação π como um meio de melhorar a transferência eletrônica do sistema, uma vez que o recobrimento com metalopolímero fornece uma rota alternativa para a transferência eletrônica entre a superfície condutora e os sítios catalíticos.

Com estas propriedades interessantes complexos baseados em polímeros de *Salen* foram estudados para observar suas propriedades catalíticas (JACOBSEN et al., 1990; SIMMONS et al., 1991), foi observado que complexos de *Salen* com o metal manganês obtiveram bons resultados na oxidação de alcenos e posteriormente outros trabalhos trouxeram estudos sobre hidroxilação de alcanos, redução de dienos racêmicos (JACOBSEN, 2000; KATSUKI, 2002; VENKATARAMANAN; KUPPURAJ; RAJAGOPAL, 2005; YOON; JACOBSEN, 2003). Estes estudos expandiram a pesquisa de catalizadores baseados em polímeros organometálicos baseados em Salen (CANALI; SHERRINGTON, 1999; JACOBSEN et al., 1990).

No caso particular dos complexos metálicos com Pd, a capacidade de catalisar a hidrogenação de ligações olefínicas foi investigada para o complexo [Pd(*Salen*)] e recentemente para o complexo análogo ao catalisador de Jacobse, havendo sido sugerido que estes complexos ativam o hidrogênio (ERNST; FUCHS; YANG, 2000).

Complexos poliméricos baseados em paládio são utilizados como ativadores de ligação carbono-hidrogênio, comumente usufruído na hidrogenação (MIEDANER; NOLL; DUBOIS, 2002), auxiliando a conversão de gás carbônico em monóxido de carbono devido as pequenas quantidades de gás hidrogênio produzidas (SMIEJA; KUBIAK, 2010). Filmes poliméricos baseados em bases de *Schiff* possuem várias vantagens atribuídas, como fácil controle do recobrimento na superfície do substrato,

variedades de complexos poliméricos que podem ser criados e uma grande facilidade na modificação dos eletrodos (DAHM; PETERS; SIMONET, 1996).

2.2 Metalopolímeros de complexos [M(*Salen*)]

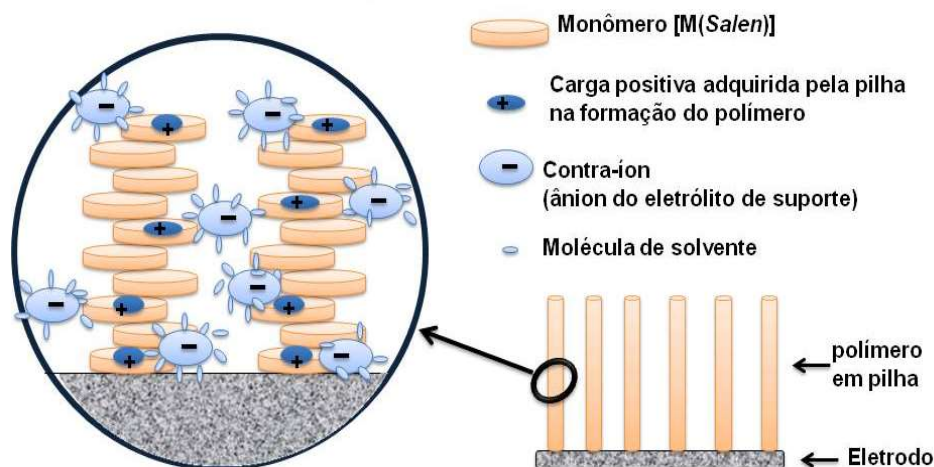
A eletropolimerização de complexos metálico à base de *Salen* é um método proficiente na preparação de eletrodos modificados devido à boa estabilidade e elevada densidade de carga redox (HOFERKAMP; GOLDSBY, 1989). A incorporação de complexos metálicos-*Salen* em forma de metalopolímeros oferece algumas vantagens em certas aplicações tais como: a possibilidade de controlar espessura do filme na superfície do eletrodo, boa propriedade da membrana nanoestruturada formada, facilidade em realizar medidas eletroquímicas em meio aquoso e fácil recobrimento sobre os substratos condutores.

A polimerização inicialmente ocorre na formação do cátion radical, a partir da oxidação do monômero, este estágio é seguido por uma reação química rápida de acoplamento de dois cátions radicais com desprotonação e reconstituição do sistema aromático, para formar um dímero assistido pela presença de um contra íon. O dímero é oxidado dando origem a um novo cátion radical, a reação de acoplamento de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que até alcançar um grau de eletropolimerização alto o suficiente para que a solubilidade diminua e o polímero forme sobre o eletrodo.

A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator primordial para a obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação, uma vez que, um cátion radical muito estável pode difundir da superfície do eletrodo originando oligômeros, ao passo que um cátion radical instável, podendo originar inúmeras reações inespecíficas.

Durante a oxidação do centro metálico, apresenta uma falta de elétrons presentes no orbital d, a estabilização do orbital ocorre pela interação com os elétrons deslocalizados do sistema π dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes, formando uma interação suficientemente forte e estável para manter a estrutura polimérica na forma chamada na literatura de coluna como apresenta a Figura 2.

Figura 2: Esquema de estrutura de polímero poli[M(Salen)]



Fonte: Adaptado de (RODYAGINA et al., 2005)

Carregadas positivamente são organizadas nesta forma pelo ânion do eletrólito de suporte (contra-íons) formando espaços entre as colunas de polímeros que favorecem uma estrutura mais organizada, atuando no processo de redução como posteriormente no próximo processo de oxidação dando sequência na eletropolimerização (GOLYAKOV et al., 2011).

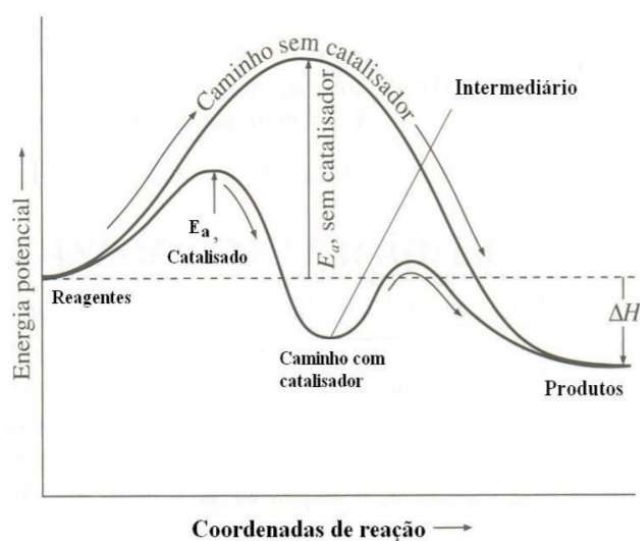
2.3 Catálise

A catálise é um campo de extrema importância e expansão, é utilizada nas mais diversas áreas e consiste em diminuir a energia necessária para alguma reação se iniciar a partir de um material que permanece inerte ou é regenerado com o segmento da reação o catalisador. O catalisador fornece um caminho alternativo para a reação, um mecanismo de reação diferente do convencional para os reagentes e produtos. A energia necessária para realizar a reação no caminho catalisado é menor que no caminho convencional.

De forma geral um catalisador é uma substância que não participando de forma ativa em uma reação, diminuindo a energia de ativação necessária para a reação

acontecer, podendo ser utilizado em uma etapa e regenerado na etapa seguinte. A Figura 3 apresenta o diagrama de energia de uma determinada reação, pode ser notado os perfis dos caminhos de reação com e sem a presença do catalisador, o processo sem o catalisador apresenta uma maior energia de ativação em comparação ao caminho não catalisado. A variação de entalpia (ΔH) não se altera, mas existe uma grande diminuição da energia de ativação (E_a) com o sistema catalisado. Esse novo caminho na presença do catalisador é uma rota alternativa para a reação, apresentando uma vantagem energética o que é de grande interesse econômico.

Figura 3: Representação esquemática do efeito de um catalisador.



Fonte: RUSSELL; GUIMARÃES, 1994

Catalisadores são utilizados em grande escala em setores industriais, melhorando o rendimento de certas reações ou diminuindo a quantidade de energia gasta, o que gera bastante interesse no estudos relacionados com essa área.

2.4 Eletrocatalise

Um processo eletroquímico é caracterizado como uma reação que pode acontecer em várias etapas, ocorrendo uma reação redox em um sistema heterogêneo, sua taxa de processo é definida por uma destas etapas como transferência eletrônica, transferência na camada de difusão e a adsorção na

superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2015; BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002).

A eletrocatalise consiste em processos faradaicos na interface do eletrodo-solução, ocorrendo a transferência de elétrons. Pode-se definir que ela acelera um processo eletroquímico pelas propriedades do eletrodo de acordo com suas modificações. As propriedades eletrocatalíticas são relacionadas com a estrutura eletrônica dos átomos na superfície do eletrodo e propriedades químicas e estruturais dos filmes na adsorção (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005).

No processo eletrocatalítico apresenta a vantagem do controle nas etapas de adsorção e limitações cinéticas, que podem ser modificadas pelos componentes do sistema eletroquímico, como a solução de trabalho (TARASEVICH; KORCHAGIN, 2013), propriedades de transferência eletrônica e a superfície do eletrodo (PARSONS, 1964), essa vantagem torna interessante a utilização deste tipo de catalise para aplicações na área energética.

As propriedades catalíticas dos polímeros baseados em complexos de Me(*Salen*), já foram estudadas apresentando grande vantagem na área eletrocatalítica, devido fatores já discutidos anteriormente (AZZEM; MOHAMED; FAHMY, 1995) e mais recentemente já foi observado para a oxidação da água (CHEN et al., 2015; ECKENHOFF et al., 2013), apresentando excelentes potencias para a construção de uma célula de combustível.

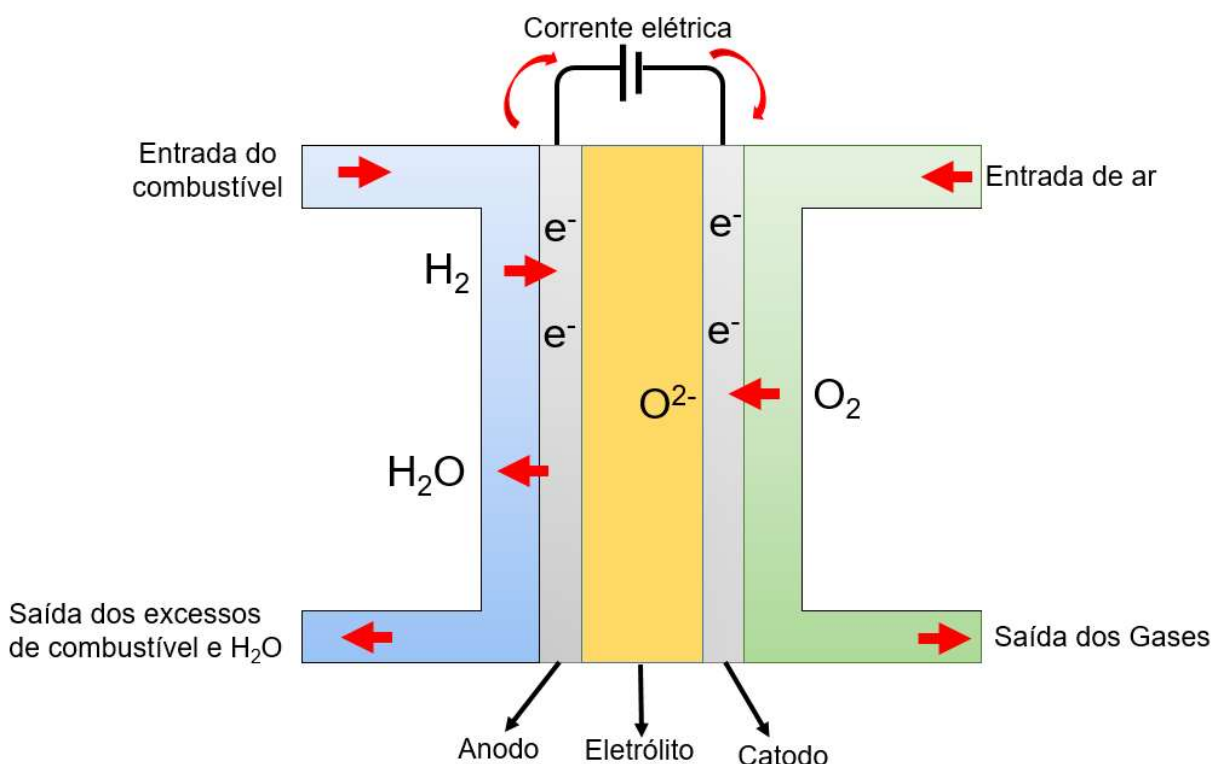
2.5 Célula de Combustível

O termo célula de combustível é utilizado a partir de 1889 pelos químicos Ludwig Mond e Charles Lager, que foram os pioneiros na criação de uma célula baseada em ar e gás de carvão, não obtendo uma eficiência satisfatória (AMICO, 2007). Em 1930 o engenheiro inglês Francis Thomas Bacon, criou a primeira célula de combustível baseada em eletrólito alcalino, abrindo uma promissora aplicação destas novas fontes de energia até os dias atuais.

Uma célula de combustível apresenta diversas aplicações nos dias atuais, abrangendo áreas industriais, até no nosso cotidiano em aparelhos telefônicos móveis, isso fez crescer o interesse neste tipo de pesquisa, buscando uma melhor

eficiência e reduzindo os custos aplicados em sua produção. Dentre os diversos tipos de células de combustível existentes, seu funcionamento é diferenciado pela natureza do eletrólito a figura 4 apresenta o esquema de uma célula de combustível.

Figura 4: Esquema de uma célula de combustível convencional.



Fonte: Adaptado de (JOSÉ; DA SILVA, 2008)

Uma célula convencional apresenta um anodo responsável pela oxidação e o catodo pela oxidação do material de interesse, o eletrólito tem função isolante e de condução iônica. Um grande interesse neste tipo de sistema é a baixa geração de poluentes e grande eficiência, quando a utilização de combustíveis de pureza elevada (ETT et al., 2002).

As células de combustível baseadas em hidrogênio são de grande interesse, devido sua grande eficiência energética, do combustível gás hidrogênio apresentar

baixo peso molecular e grande capacidade energética, e pode ser obtido através da hidrólise da água gerando ainda como subproduto o gás oxigênio que tem importante papel na combustão, sendo utilizado como comburente. A equação da reação global está representada abaixo.



3. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são a preparação de eletrodos recobertos com os metalopolímeros de complexo Pd(*Salen*) e óxido de grafeno por eletropolimerização, na aplicação destes na oxidação catalítica da água.

4. METODOLOGIA E EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

As metodologias empregadas para os metalopolímeros consistirão basicamente em:

- Síntese do complexo organometálico de Pd(*Salen*);
- Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos recobertos em solução aquosa e orgânica;
- Estudo da oxidação da água em eletrodos recobertos com metalopolímeros.

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão especificados de acordo com a Tabela 1. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico, sendo utilizados como recebidos, sem qualquer tratamento prévio.

Tabela 1: Especificações de reagentes e materiais utilizados na parte experimental.

Material/reagentes	Fórmula/sigla	Procedência	Pureza (%)
N,N'-etilenobis (salicilidenoimina)	<i>Salen</i>	Sigma-Aldrich	98
Acetato de paládio	$\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$	Sigma-Aldrich	98
Acetonitrila	CH_3CN	Sigma-Aldrich	99,8
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Sigma-Aldrich	95
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99
Hidróxido de Potássio	KOH	Synth	99
Diclorometano	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich	99,9
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	99,9
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{PF}_6)$	Sigma-Aldrich	98
Gás Nitrogênio	N_2	White Martins	99,8
Óxido de Grafeno	OG	Sigma-Aldrich	PA

Fonte: Autoria própria

4.2 Solução utilizada na eletropolimerização do metalopolímero

Inicialmente, as eletropolimerizações foram realizadas em ACN com o eletrólito de suporte a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, HFPTBA, a solução para a eletropolimerização foi preparada contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero [Pd(Salen)] (DADAMOS; TEIXEIRA, 2009).

4.3 Solução utilizada na eletrodeposição do Óxido de grafeno

A solução de eletrodeposição de grafeno foi preparada utilizando 25 mL de ACN com o eletrólito de suporte HFPTBA a uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparado a solução a uma concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ do óxido de grafeno.

4.4 Preparação do metalopolímero Pd-Salen

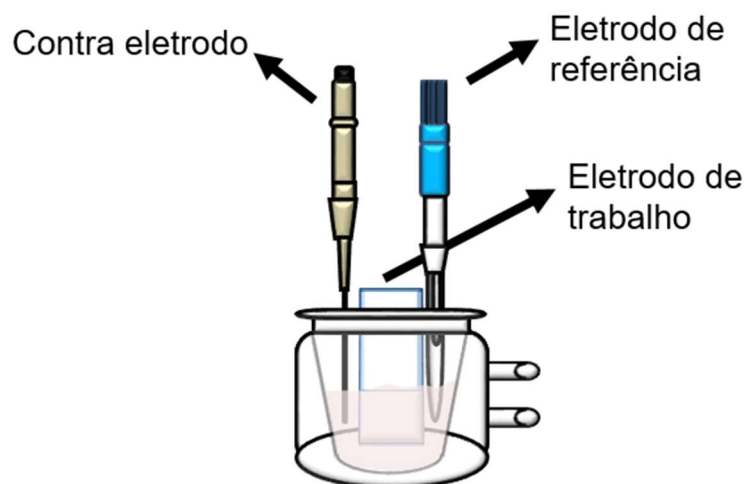
O complexo sintetizado foi de Paládio (II) com o monômero de *Salen*. A preparação do complexo foi realizada conforme os procedimentos descritos por (VILAS-BOAS et al., 1998) (VILAS-BOAS et al., 2003), utilizando acetato de paládio (II) ($6,4 \text{ mmol}$) em proporções 1:1 com o monômero de *Salen*, utilizando o solvente ACN em sistema de refluxo por cerca de 8 horas. O complexo foi filtrado e lavado com diclorometano gelado e colocado em dessecador por 24 horas, obteve-se um rendimento de 69%. O complexo foi recristalizado para a remoção de impurezas e seco em dessecador por mais 24 horas.

4.5 Preparação dos eletrodos modificados com de poli[Pd(Salen)] e poli[Pd(Salen)]-OG

Os parâmetros utilizados para a produção dos eletrodos modificados com poli[Pd(Salen)] já foram estudados em nosso grupo de pesquisa (DADAMOS; TEIXEIRA, 2009; MARTIN; DADAMOS; TEIXEIRA, 2012; MARTIN; MACHINI; TEIXEIRA, 2015) e foram utilizados para os estudos, são eles concentração do complexo 2 mmol L^{-1} , em solução de acetronitrila com eletrólito de suporte hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio (HFPTBA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o intervalo de potencial de 0 a $1,3 \text{ V}$. O Óxido de Grafeno foi eletrodo depositado a uma concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em acetoneitrila com janela de potencial de $-0,5$ a 0 V . O eletrodo modificado com poli[Pd(Salen)] foi submetido a medidas eletroquímicas utilizando uma cela eletroquímica de 25 mL, contendo três eletrodos Figura 5, sendo

um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, eletrodo de fio platina como contra-eletrodo e como eletrodo de trabalho será utilizado um eletrodo de óxido de estanho dopado com Flúor (FTO), conectado a um potenciostato/galvanostato μ -Autolab type III (Eco Chimie) controlado por um microcomputador.

Figura 5: Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos



Fonte: Autoria própria

Foram utilizado quatro tipos de recobrimento para os eletrodos:

- poli[Pd(*Salen*)]₁₀: com 10 ciclos de eletropolimerização na solução do monômero Pd(*Salen*).
- poli[Pd(*Salen*)]₅ – OG₅: 5 ciclos de [Pd(*Salen*)] e posteriormente utilizando a solução de OG 5 ciclos de eletrodeposição.
- poli[Pd(*Salen*)]₁₀– OG₁₀: 10 ciclos de eletropolimerização de [Pd(*Salen*)], trocando a solução e depositando 10 ciclos de OG.
- poli[Pd(*Salen*)]₁₀– OG₁₀ alternados: 1 ciclo de poli[Pd(*Salen*)] e após a eletropolimerização, em outra solução foi eletrodepositado 1 ciclo de OG esse método foi repetido dez vezes.

4.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos e propriedades catalíticas

Para caracterização serão realizadas medidas eletroquímicas como a voltametria cíclica em diferentes eletrólitos e espectroscopia de impedância eletroquímica para análise do comportamento do filme. Através destas medidas, parâmetros como, janelas de frequência, melhores condições das soluções eletrolítica, serão otimizados, fornecendo uma condição adequada para estudo frente a oxidação da água.

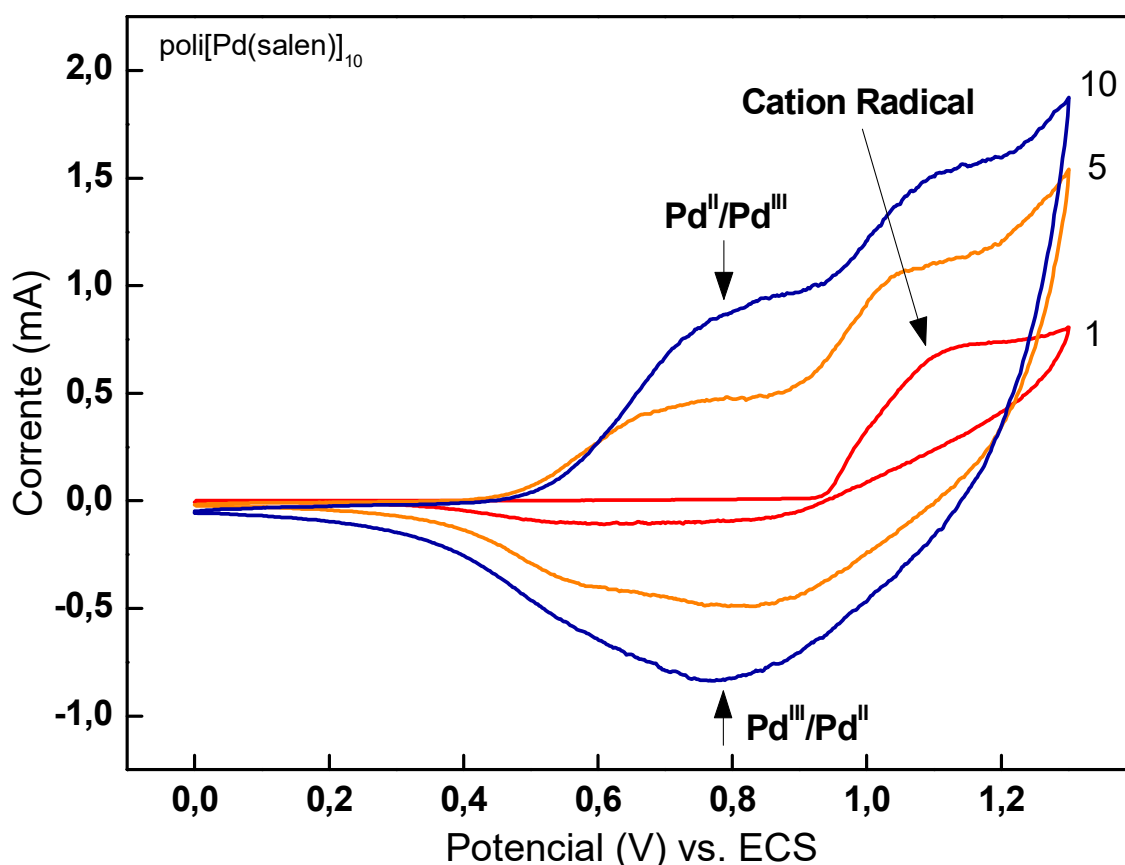
Os eletrodos recobertos serão comparados quanto a suas propriedades catalíticas em diferentes eletrólitos, analisando seus valores de corrente e potencial de início da eletrocatalise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação dos eletrodos recobertos com poli[Pd(Salen)] e OG-poli[Pd(Salen)]

O preparo dos eletrodos foi realizado por voltametria cíclica aplicando uma diferença de potencial já estudada anteriormente (MARTIN; DADAMOS; TEIXEIRA, 2012). A Figura 6 apresenta os voltamogramas para a eletropolimerização para o eletrodo modificado poli[Pd(Salen)]₁₀ no primeiro ciclo é observado apenas o processo de redução do Pd, dando início a eletropolimerização do monômero e a partir dos ciclos posteriores observa-se a formação do par redox.

Figura 6: Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 2 mmol L⁻¹ de complexo de poli[Pd(Salen)] em 0,1 mol L⁻¹ HFPTBA/CH₃CN em um eletrodo de FTO (área de 1 cm²), $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$ em solução desairada.

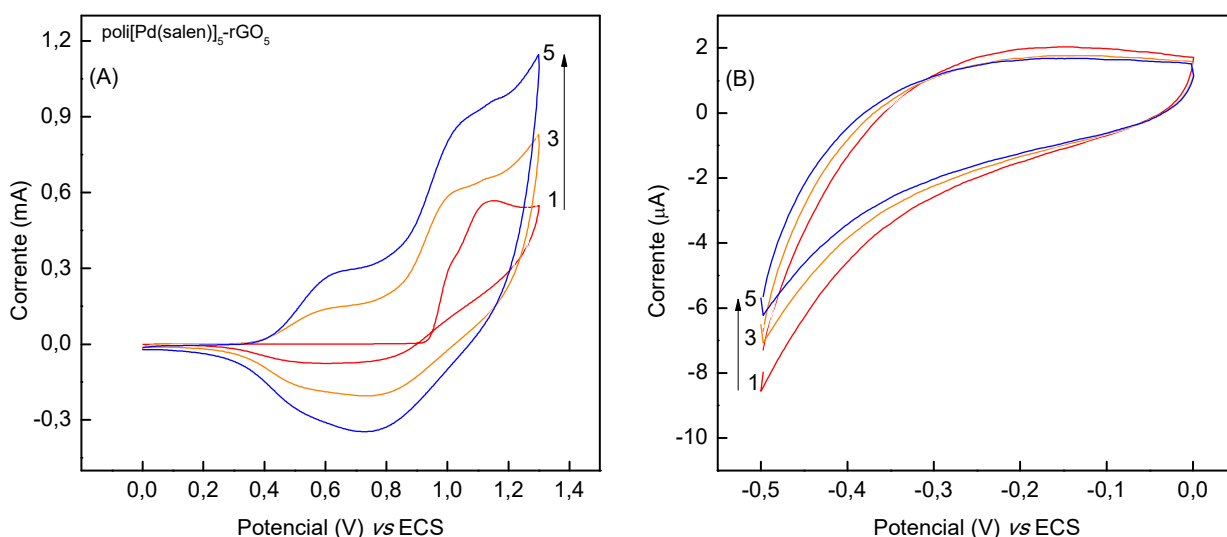


Fonte: Autoria própria

Pela Figura 6 pode-se observar o incremento de pico anódico e catódico próximo ao potencial 0,8 V e da formação do cátion radical no potencial próximo a 1

V vs. ECS, este incremento de corrente por ser atribuído a formação do filme polimérico do complexo sobre a superfície do eletrodo. Para ciclagens com mais de 10 ciclos foi observado uma diminuição do incremento de corrente e, portanto, uma diminuição da atividade da membrana polimérica, este comportamento pode estar relacionado com o rompimento do filme na superfície do eletrodo. Com o intuito de verificar a influência do óxido de grafeno (OG) na etapa de eletropolimerização utilizando o mesmo procedimento após cinco ciclagens do poli[Pd(Salen)] o eletrodo foi imerso em uma solução $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de (OG) sendo utilizada para eletrodeposição em potenciais $-0,5$ a 0 V vs. ECS (MARCELINA et al., 2018) a Figura 7 apresenta sua reposta eletroquímica para a formação do nanocompósito.

Figura 7: Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L^{-1} de cinco ciclos do complexo de poli[Pd(Salen)] (A) e cinco ciclos de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HFPTBA/CH₃CN (B) em um eletrodo de FTO (área de 1 cm^2), com velocidade de varredura de 75 mV s^{-1} .

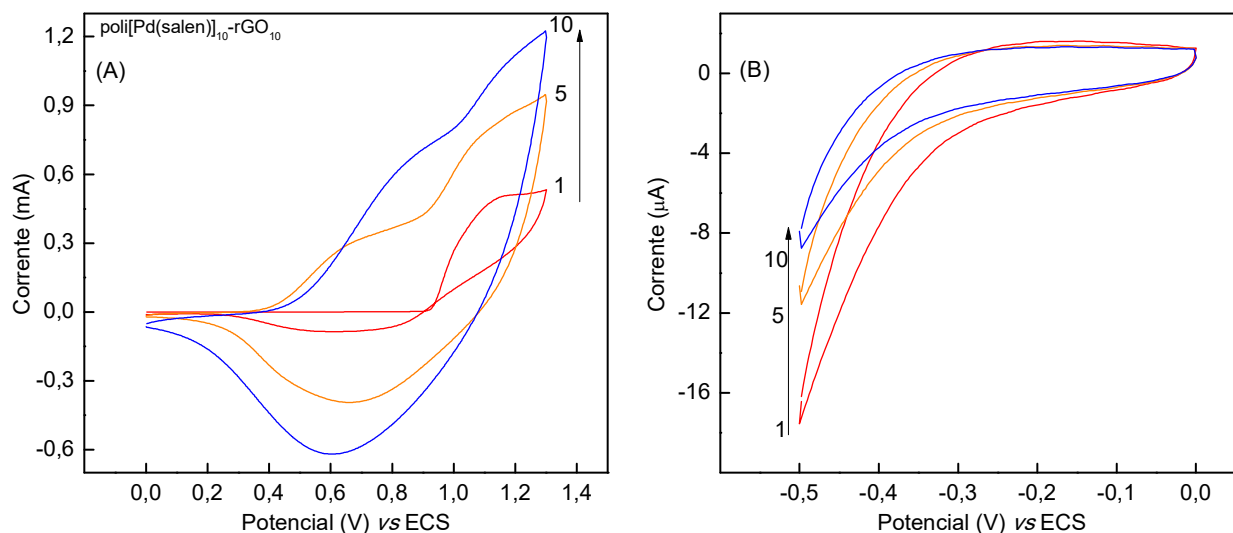


Fonte: Autoria própria

Pode ser observado na Figura 7 (A) o incremento das correntes anódicas e catódicas como o esperado e no primeiro ciclo nota-se um “loop de nucleação” que pode ser relacionado com o processo de nucleação do monômero (HEINZE et al., 2007). Na eletrodeposição do OG em B não é observado picos de oxidação ou redução, mas ocorre uma diminuição de sua corrente catódica no potencial de $-0,5 \text{ V}$ vs. ECS que pode ser relacionado com a modificação na superfície do eletrodo (MARCELINA et al., 2018), para potenciais mais negativos foram testados, mas ocorria a degradação do filme de poli[Pd(Salen)] diminuindo a atividade do eletrodo e portanto inviabilizando sua execução.

Para observar a influência da quantidade de ciclos na etapa de eletropolimerização e eletrodeposição que influenciam diretamente na espessura do filme foi realizado a modificação do eletrodo com dez ciclos do polímero primeiramente e dez ciclos de OG que está apresentado na Figura 8.

Figura 8: Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L⁻¹ de dez ciclos do complexo de poli[Pd(Salen)] (A) e dez ciclos de 0,5 mg mL⁻¹ de OG em 0,1 mol L⁻¹ HFPTBA/CH₃CN (B) em um eletrodo de FTO (área de 1 cm²), $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$ em solução desairada.

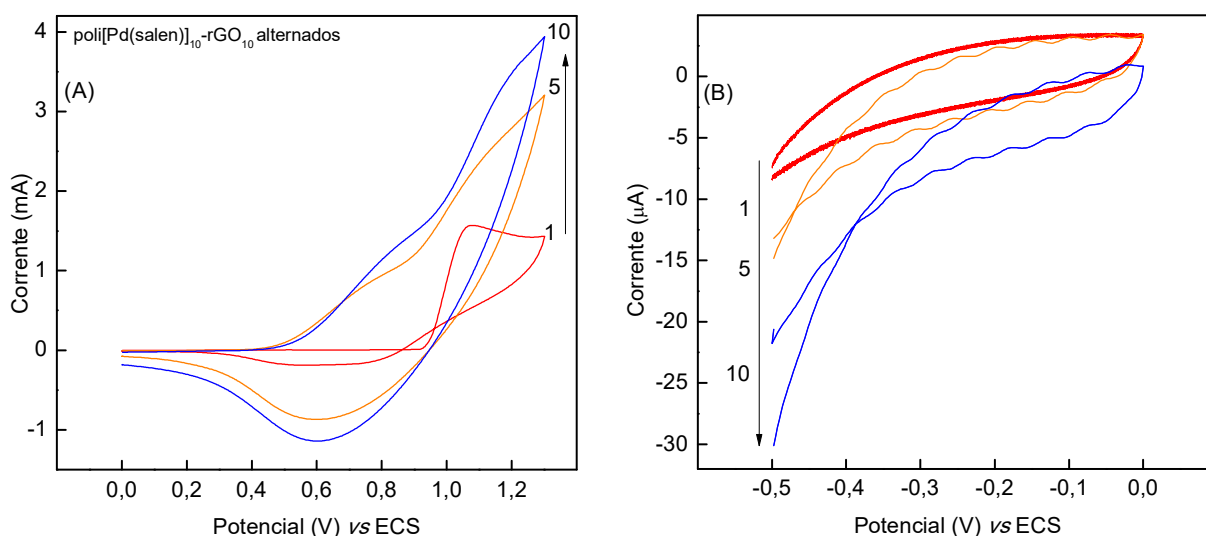


Fonte: Autoria própria

De maneira semelhante ao observado na Figura 8 (A) segue os mesmos conceitos apresentando no primeiro ciclo a formação do “loop de nucleação” e o incremento de corrente até o décimo ciclo de eletropolimerização com um pequeno deslocamento de pico anódico que nos primeiros ciclos estão próximos a 0,6 V e no décimo já está em aproximadamente em 0,8 V vs. ECS. Na Figura 9 (B) foi observado o mesmo comportamento já citado anteriormente, com a diminuição da amplitude de corrente com o decorrer da ciclagem, que pode estar relacionado com a modificação na superfície do eletrodo.

Para compreender como que a morfologia influencia nas propriedades catalíticas do eletrodo modificado, foi realizado um ensaio ciclo por ciclo alternando entre o Pd(Salen) e o OG, visando buscar uma estrutura mais porosa, aumentando sua área de contato e portanto uma melhor função catalítica, seus voltamogramas são apresentados na Figura 9 (A) e (B).

Figura 9: Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L⁻¹ de complexo de metal-salen e 0,5 mg mL⁻¹ de OG em 0,1 mol L⁻¹ HFPTBA/CH₃CN em um eletrodo de FTO (área de 1 cm²), com $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$.



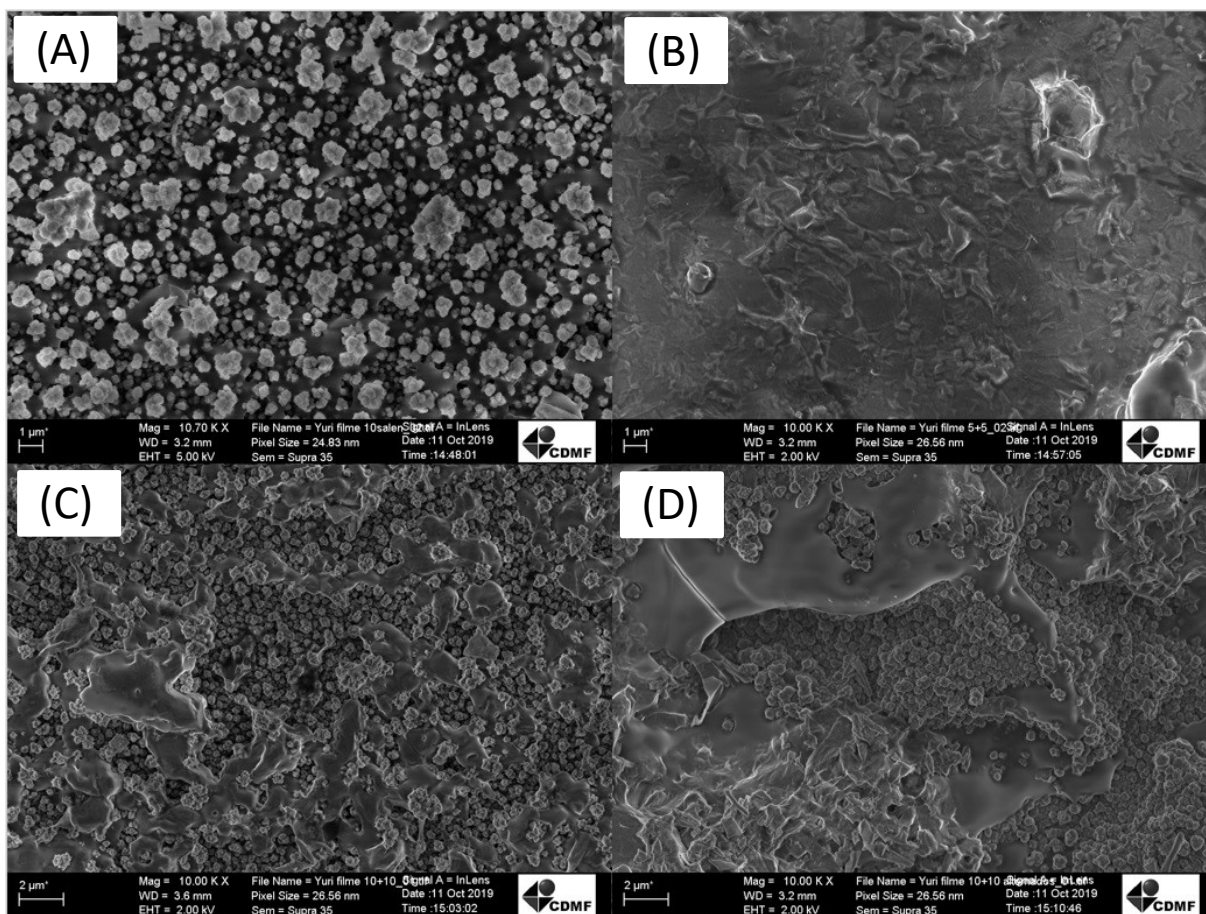
Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 9 (A) foi observado um grande aumento de corrente de pico que foi incrementando com o número de ciclagens, mas mantendo o perfil semelhante aos anteriores. Já na Figura 9 (B) notou-se uma grande diferença em comparação com as outras eletrodeposições estudadas neste trabalho, para cada ciclagem houve um aumento de amplitude na corrente em -0,5 V vs. ECS, o que pode ser relacionado com a dificuldade de deposição sobre as camadas inferiores de grafeno onde a deposição de OG pode acontecer de forma irregular dificultando a formação do polímero (KHARISOV et al., 2016), sendo necessário um aumento de corrente para a mesma. Com os eletrodos dos definidos temos poli[Pd(Salen)], poli[Pd(Salen)]₅-rGO₅, poli[Pd(Salen)]₁₀-rGO₁₀ e poli[Pd(Salen)]₁₀-rGO₁₀ alternados como serão chamados a partir de agora.

5.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na caracterização morfológica, foram realizadas imagens de MEV dos filmes de nanocompósito de poli[Pd(Salen)] para os quatro diferentes filmes, poli[Pd(Salen)], poli[Pd(Salen)]₅-GO₅, poli[Pd(Salen)]₁₀-GO₁₀ e poli[Pd(Salen)]₁₀-GO₁₀, a análise morfológica tem como objetivo verificar a formação do filme de nanocompósito com a proposta do trabalho, as imagens superficiais dos eletrodos modificados estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10: Imagens superficiais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos modificados com (A) poli[Pd(Salen)]₁₀, (B) poli[Pd(Salen)]₅-OG₅, (C) poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ e (D) poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados

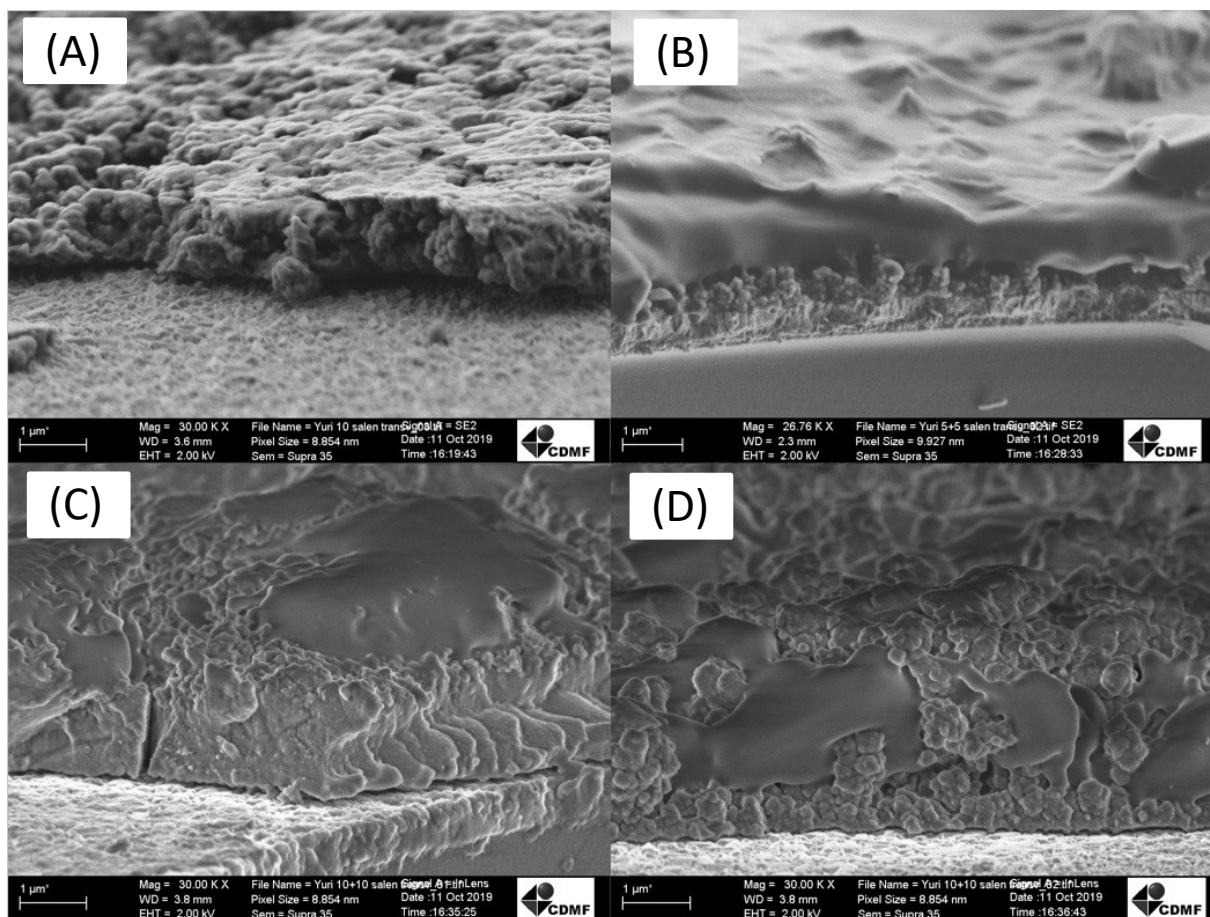


Fonte: Autoria própria

Observando as imagens é notável a diferença do recobrimento dos eletrodos onde em (A) é onde apenas está polimerizado o polímero organometálico com as colunas de polimerização características de complexos de *Salen* (PEVERARI et al., 2016; VERESCHAGIN et al., 2017; ZHANG et al., 2015), em (B) onde foi realizando 5 ciclos de eletropolimerização e 5 ciclos de eletrodeposição de OG é observado um recobrimento uniforme de OG sobre a superfície, confirmando a eletrodeposição. O aumento do número de ciclos foi estudado em (C) o recobrimento do eletrodo foi realizado com 10 ciclos de poli[Pd(*Salen*)] e 10 ciclos de OG, verificou-se um menor recobrimento da superfície com o OG, o que pode ser relacionado com o aumento de ciclos de poli[Pd(*Salen*)] diminuiu sua capacidade condutora dificultando a deposição, apresentando várias falhas em sua superfície. O eletrodo modificado com poli[Pd(*Salen*)]₁₀-rOG₁₀ alternados é observado as várias interfaces entre o polímero e o grafeno, apresentando uma maior irregularidade em sua superfície.

As medidas de MEV foram realizadas de um novo ângulo para observar a formação transversal do filme, a figura 11 apresenta estes dados para os quatro eletrodos modificados. Os recobrimentos dos eletrodos apresentaram de maneira mais clara as interfaces entre o substrato FTO e os modificantes.

Figura 11: Imagens transversais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos modificados com (A) poli[Pd(Salen)]₁₀, (B) poli[Pd(Salen)]₅-OG₅, (C) poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ e (D) poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados



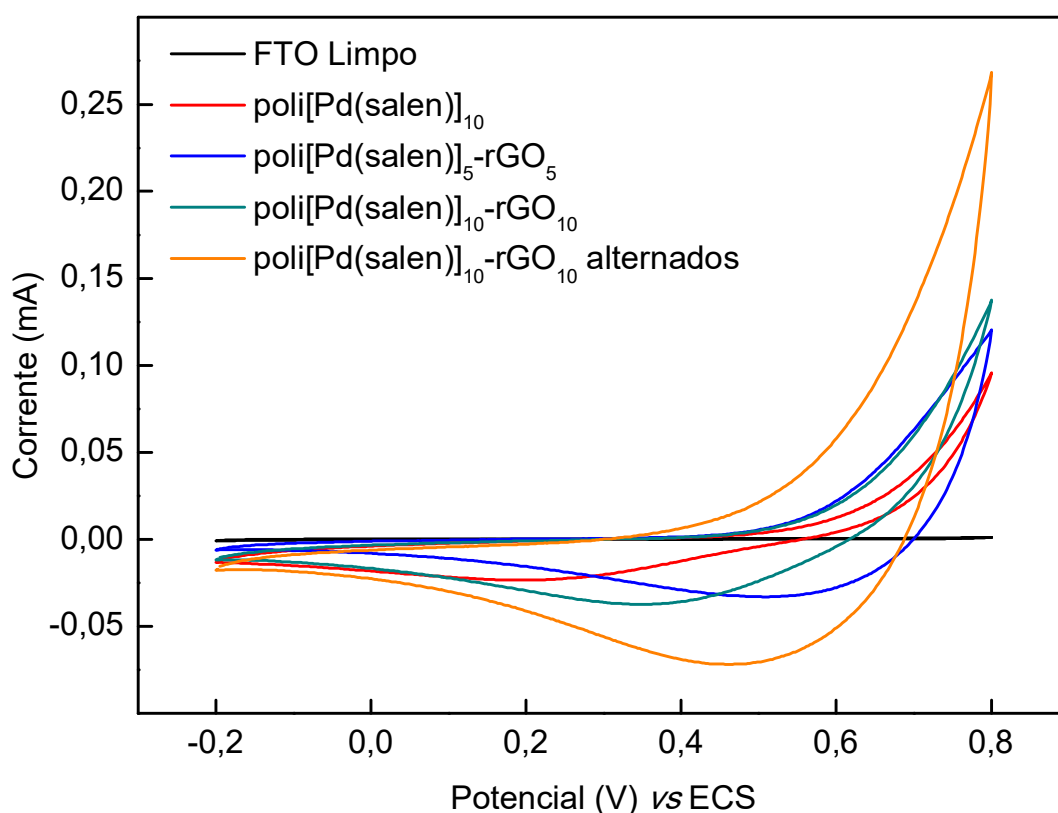
Fonte: Autoria própria

Em (A) tem-se um descolamento do filme polimérico da superfície do eletrodo devido a clivagem feita para o procedimento, podendo notar a espessura do filme. Nos eletrodos modificados com óxido de grafeno é possível identificar as diferentes formas de deposição do óxido de grafeno, onde em (D) a alternância de ciclos foi comprovada pela presença do mesmo entre as colunas do poli[Pd(Salen)], indicando uma diferença morfológica entre os diferentes tipos de recobrimentos.

5.3 Estudo da influência do eletrólito na resposta eletroquímica

Foi realizado o teste em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ em atmosfera de N₂ para verificar seu perfil catalítico para a oxidação da água e foi observado que o eletrodo recoberto com poli[Pd(*Salen*)]₁₀-rGO₁₀ alternados foi o que apresentou os maiores valores de corrente, como observado na Figura 12.

Figura 12: Voltamograma cíclico para comparação dos eletrodos modificados em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ em FTO (área de 1 cm²), com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria

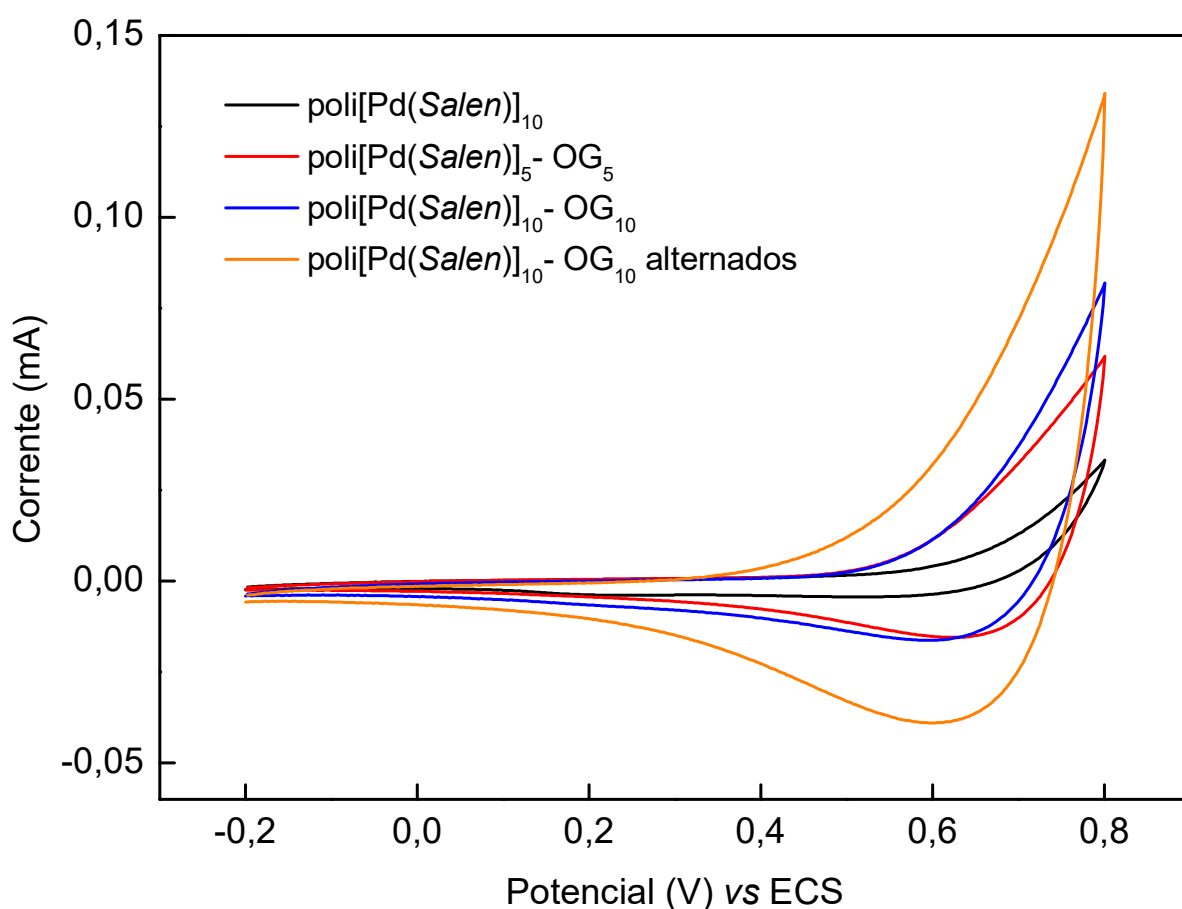
Pode ser observado na Figura 12 uma diferença no início da descarga de corrente entre os eletrodos recobertos, o eletrodo recoberto com poli[Pd(salen)]₁₀-GO₁₀ alternados foi o que apresentou o menor potencial para o incremento de corrente em aproximadamente 0,4 V vs. Ag/AgCl essa descarga apresentada em todos os eletrodos pode ser atribuída a oxidação catalítica da água (CHEN et al., 2015).

Os outros eletrodos recobertos apresentaram menores valores de correntes, onde o eletrodo modificado apenas com o poli[Pd(Salen)] foi o que apresentou os

menores valores em comparação aos eletrodos recobertos, isso apresenta que o óxido de grafeno reduzido atua de forma positiva na catálise.

Para observar a diferença que o eletrólito em solução tem sobre os processos catalíticos na interface do eletrodo, esses estudos foram feitos com os quatro eletrodos modificados elaborados anteriormente, a Figura 13 apresenta os voltamogramas em solução de KCl com velocidade de 25 mV s^{-1} .

Figura 13: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em solução desairada, $v= 25 \text{ mV s}^{-1}$.



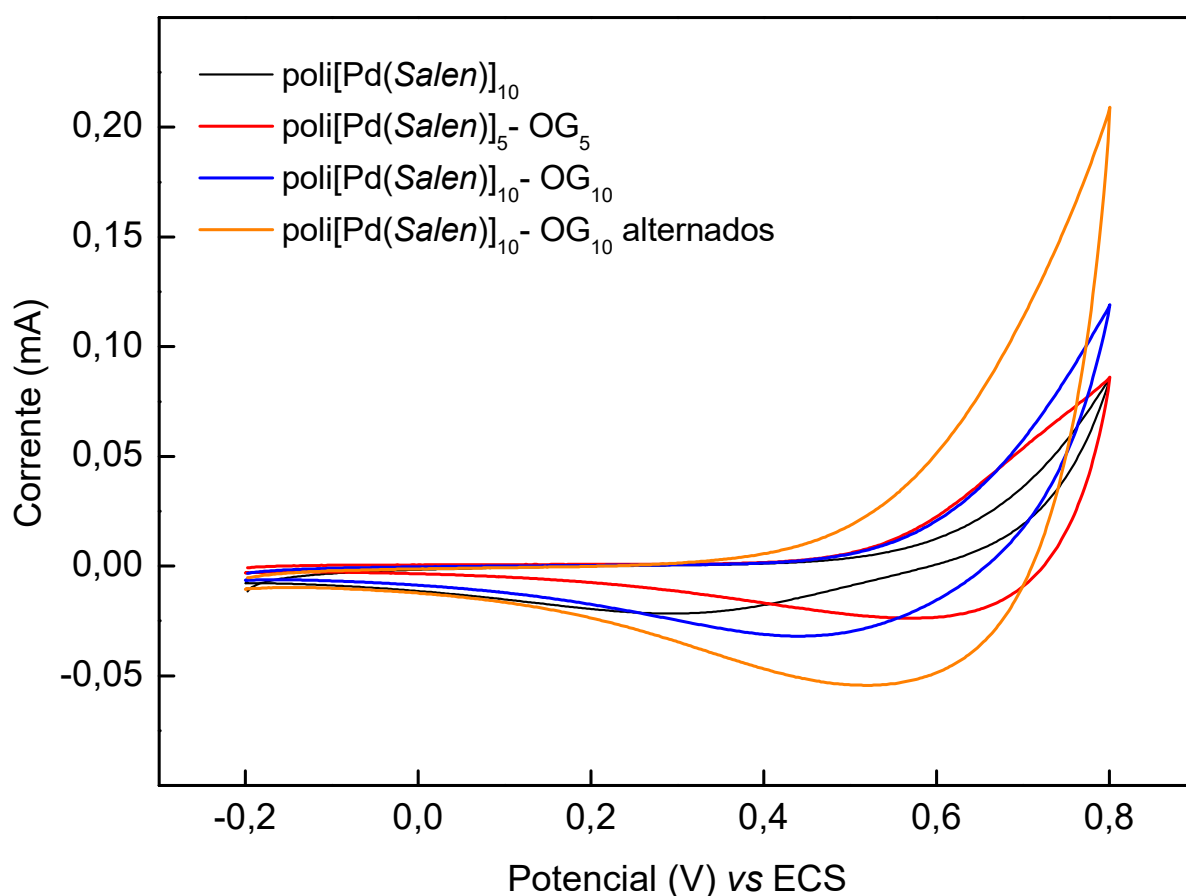
Fonte: Autoria própria

Na Figura 13 é observado uma semelhança entre as voltametrias com um aumento de corrente que se inicia próximo de potenciais de $0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ provavelmente relacionado com a oxidação da água (YOU et al., 2019) e nota-se uma maior amplitude de corrente anódica que pode ser relacionado com a rugosidade das interfaces entre o poli[Pd(Salen)] com o OG aumentando os sítios ativos e

consequentemente aumentando a corrente (SALAVAGIONE; MARTÍNEZ; ELLIS, [s.d.]).

Com o intuito de ver influência do eletrólito ácido com o excesso de íons H^+ em solução foi realizado o estudo em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 14.

Figura 14: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução desairada, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

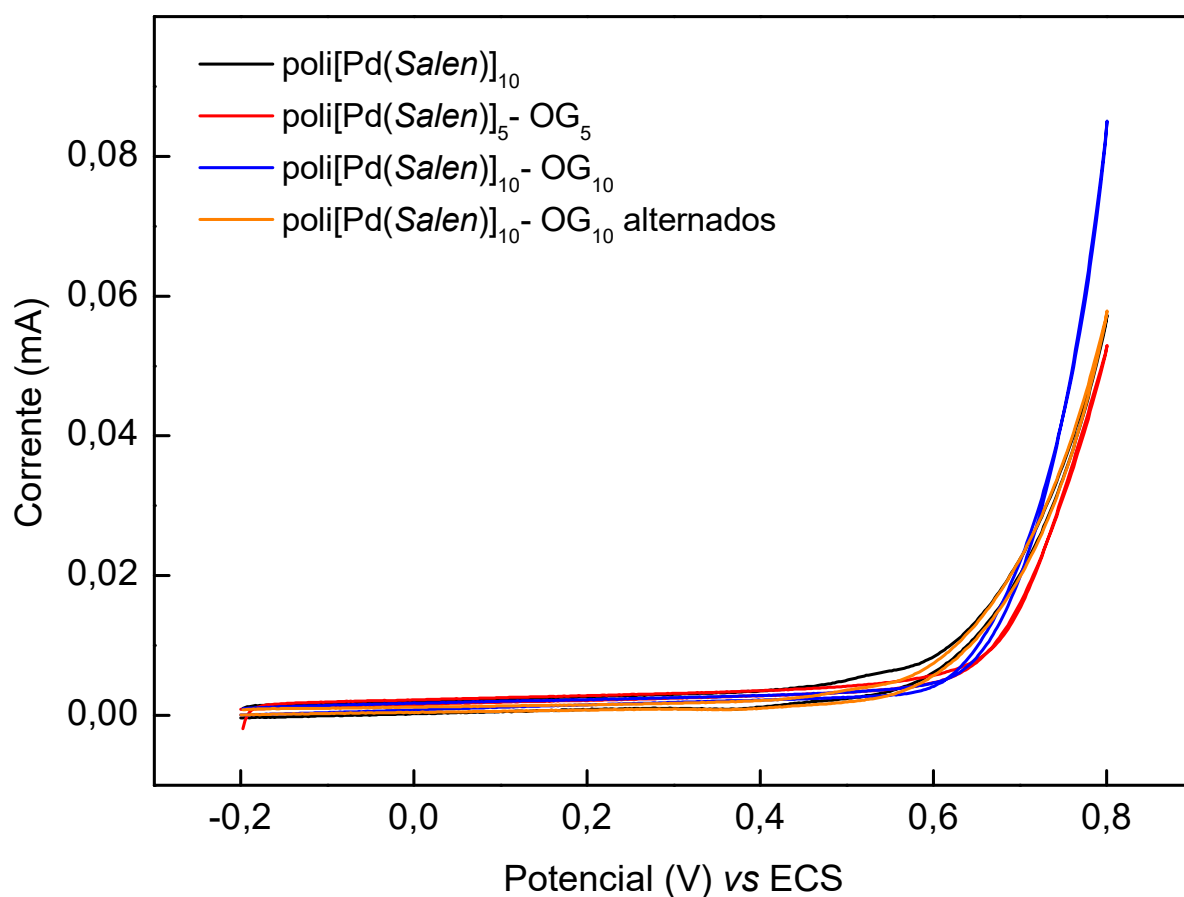


Fonte: Autoria própria

Pode ser observado na Figura 14 uma mudança nos voltamogramas em comparação aos estudos realizados em solução aquosa de KCl, apresentando uma menor corrente capacitiva e houve um aumento significativo de corrente em potencial de $0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ devido uma mais influência dos íons H^+ .

Para critério comparativo os mesmos estudos foram feitos em solução de caráter básico, sendo os ensaios realizados em hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ estão apresentados na Figura 15.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução desairada $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria

O comportamento eletroquímico muda consideravelmente em comparação aos estudos realizados em soluções de KCl e H_2SO_4 , apresentaram menores correntes capacitivas e magnitude de corrente na comparação com as outras soluções isso devido ao excesso de íons hidroxila não favorece a regeneração dos sítios ativos do polímero e nota-se que o incremento de corrente é deslocado para potenciais mais positivos, iniciando em aproximadamente $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, necessitando de uma maior energia para o início do processo catalítico isso é relacionado com a passivação do centro metálico de paládio.

O eletrodo recoberto com o nanocompósito poli[Pd(*Salen*)]₁₀-OG₁₀ alternados foi o que apresentou os melhores valores de corrente e potencial para oxidação da água, sendo utilizados para os estudos posteriores e o eletrólito escolhido como o que apresentou os melhores valores de corrente foi em ácido sulfúrico que será utilizado para os estudos da eletrocatalise na oxidação da água.

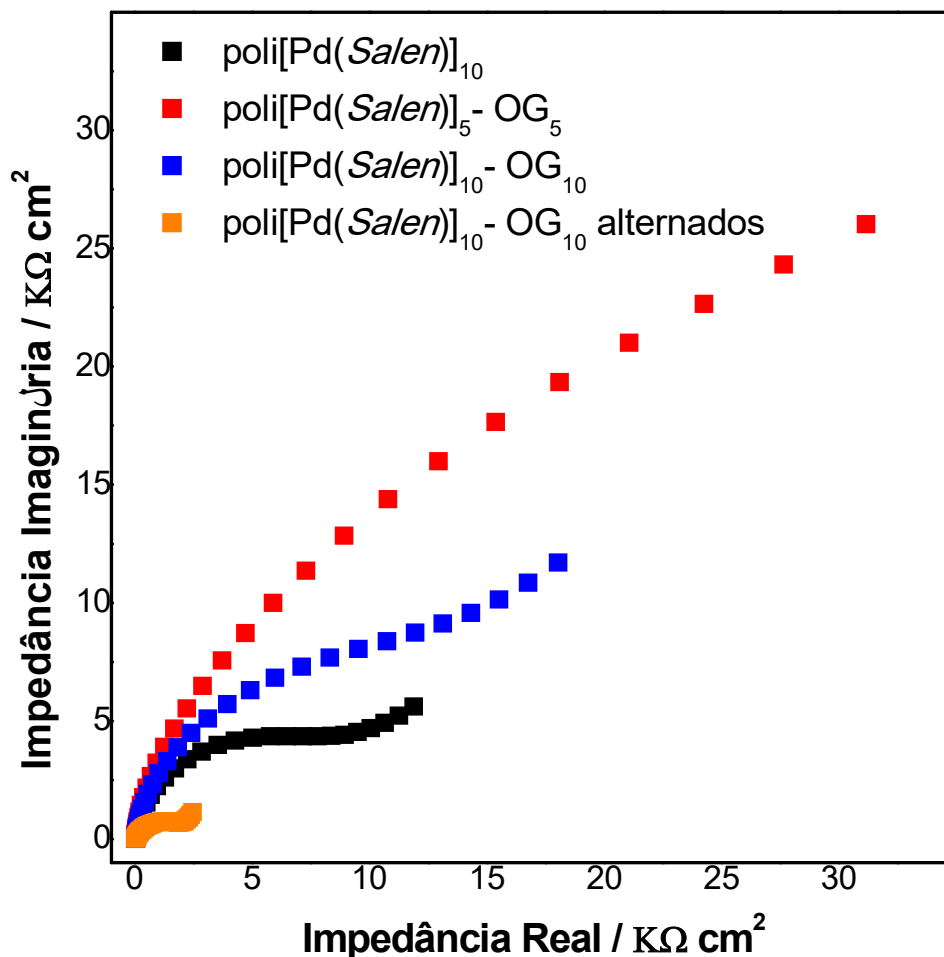
5.4 Estudos da espectroscopia de impedância eletroquímica com diferentes eletrodos modificados.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), é uma ferramenta poderosa aplicada em diversas áreas sendo utilizada para o estudo da morfologia do filme, características obtidas a partir do ajuste matemático por circuito equivalente e na eletrocatalise, para compreender os principais mecanismos de uma reação, melhorando de forma efetiva a quantidade de interferentes que podem acontecer durante as análises.

Para compreender melhor os fenômenos interfaciais dos diferentes sistemas e observar a influência da incorporação do OG, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para as medidas de EIE foi aplicado potencial de 0,50 V vs ECS, o qual coincide com o potencial de início do processo catalítico. Os ensaios foram realizados em solução de H₂SO₄ 0,10 mol l⁻¹, em atmosfera de N₂. A partir dos dados obtidos foi possível a construção dos espectros de Nyquist (Figura 16) e BODE (Figura 17). Os espectros de Nyquist obtidos revelaram que os filmes apresentaram comportamento semelhante, com exceção do eletrodo modificado com poli[Pd(*Salen*)]₅-OG₅. Esse último apresentou a maior impedância entre os sistemas e apresentou ausência da linearidade na região de baixa frequência.

Os demais filmes apresentaram um semicírculo seguido de uma região de linearidade com ângulos próximos a 45° relacionado ao fenômeno de transporte de massa. O diâmetro do semicírculo é relacionado a resistência de transferência de carga do sistema, o qual revela que o filme de poli[Pd(*Salen*)]₁₀-OG₁₀ alternados apresentou melhor desempenho eletroquímico.

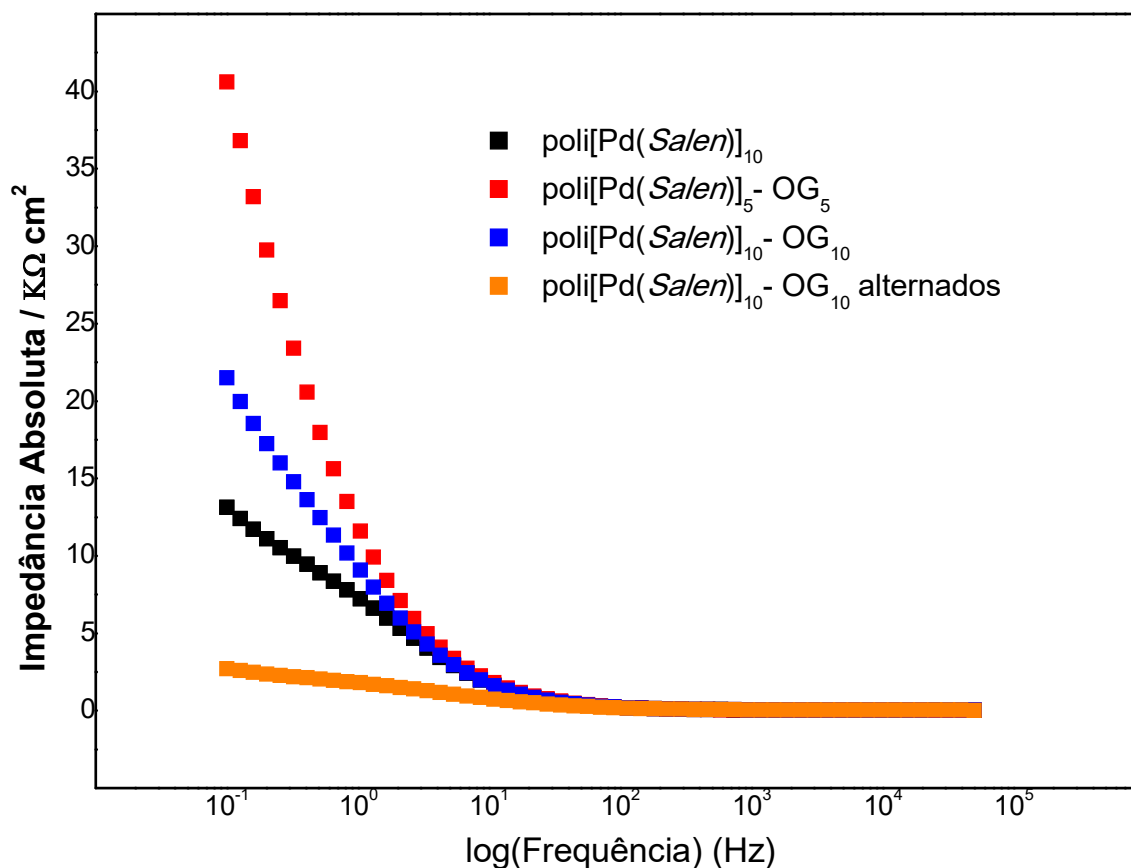
Figura 16: Espectro no plano complexo Nyquist do eletrodo recoberto com poli[Pd(Salen)]₁₀, poli[Pd(Salen)]₅-OG₅, poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ e poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados em H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ e pH 3 em solução desairada, potencial de 0,5 V vs ECS.



Fonte: Autoria própria

Afim de entender melhor as propriedades dos eletrodos avaliando a influência da frequência sobre as plataformas catalíticas a Figura 17 apresenta as representações gráfica no plano complexo de BODE, relacionando nos ixos a impedância imaginária e a frequência, onde em regiões de baixa frequência (10^1) é analisado a angulação da reta em cada um dos eletrodos.

Figura 17: Espectro no plano complexo do eletrodo recoberto com poli[Pd(Salen)]₁₀, poli[Pd(Salen)]₅-OG₅, poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ e poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados em H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ e pH 3 em solução desairada, potencial de 0,5 V vs ECS.



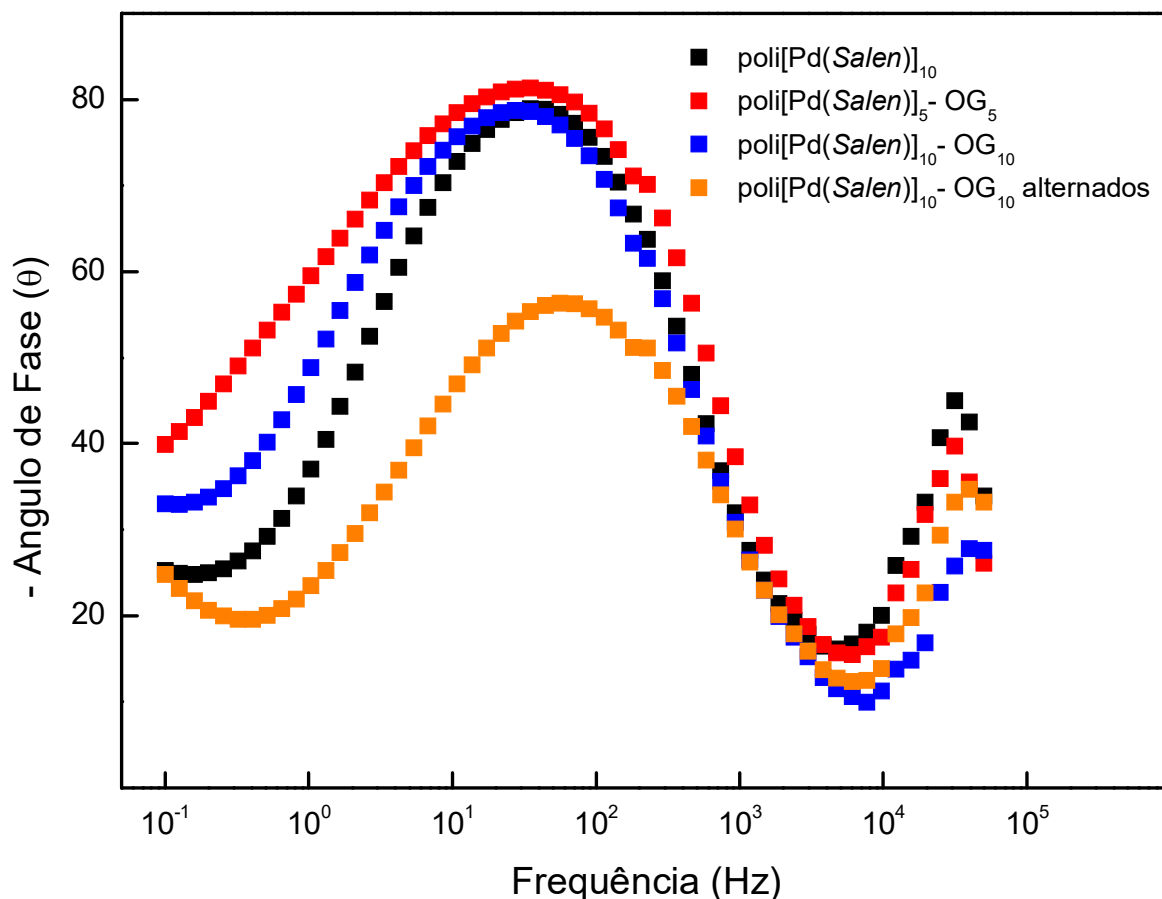
Fonte: Autoria própria

É notável que o eletrodo modificado com poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados apresenta a menor inclinação de reta. Esta propriedade é diretamente relacionada com suas propriedades eletrocatalíticas, onde quanto menor a inclinação, menor será sua impedância do sistema e conseqüentemente melhor seu desempenho eletrocatalítico. A angulação vai aumentando para os outros eletrodos, em seqüência o eletrodo modificado apenas com o metalopolímero poli[Pd(Salen)]₁₀ é o que apresenta a menor angulação em comparação aos demais, isso apresenta a promissora aplicação para fins eletrocatalíticos destes modificantes. A frequência tem papel importante nas propriedades eletrocatalíticas sendo relacionada com a cinética de eletrocatalise.

Na figura 18 é apresentado os espectros do plano complexo de Bode para os eletrodos modificados o ângulo de fase pela frequência aplicada, o aumento do ângulo

de fase é relacionado com as propriedades de armazenamento de carga dos materiais, e os patamares formados no espectro são relacionados com elementos de resistência.

Figura 18: Espectros do plano complexo de Bode dos eletrodos modificados de sobre potencial aplicado de 0,5 V (vs. ECS) em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ em atmosfera de de N₂.



Fonte: Autoria própria

Os filmes modificados com poli[Pd(Salen)]₁₀ e poli[Pd(Salen)]₁₀ – OG₁₀ alternados, apresentaram os menores valores de ângulo de fase em regiões de baixa frequência, que é a região de interesse do estudo, isso é relacionado a corrente aplicada tem preferência de passagem pelo elemento de resistência. Mas é notável o grande pico em regiões de 10¹ a 10³ Hz apresentando um grande valor de ângulo de fase referente as suas boas propriedades de acumulo de carga.

O modelo de circuitos equivalentes através do ajuste matemático é uma poderosa ferramenta que nos permite através dos espectros de impedância atribuir

um circuito que seja compatível com a plataforma que está sendo estudada, fornecendo valores de resistência e capacitância do filme dentre outros elementos mais específicos. Ele é realizado a partir do ajuste matemático dos espectros do plano complexo de Nyquist da figura 16 e seus respectivos elementos e valores estão sendo apresentados na Tabela 2.

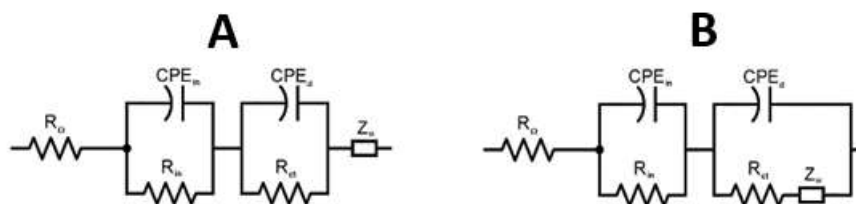
Tabela 2: Valores dos elementos dos circuitos elétricos correspondentes a partir do ajuste matemático.

	R_{Ω}	R_{IN}	R_{CT}	CPE_{IN}	IN	CPE_{DL}	DL	Z_w
	$k\Omega \text{ cm}^2$			$\mu F \text{ CM}^{-2}$		$\mu F \text{ CM}^{-2}$		$K\Omega \text{ CM}^2$
poli[(Pd-Salen)] ₁₀	7.8	31	7.64	0,33	0,99	10	0.95	4,0
poli[(Pd-Salen)] ₅ -OG ₅	7.8	24.3	14,5	0,40	0,99	9.	0.95	20,0
poli[(Pd-Salen)] ₁₀ -OG ₁₀	11.6	28.6	11,4	0,38	0.92	12	0.95	8,0
poli[(Pd-Salen)] ₁₀ -OG ₁₀ alternados	11,0	28.2	1,48	0,22	0.99	41	0.83	0,8

Fonte: Autoria própria

Através dos ajustes matemáticos foi possível sugerir circuitos equivalentes para os filmes modificados, os quatro filmes estudados apresentaram várias semelhanças eletrodo modificado com poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados apresentou um circuito equivalente como apresentado em Figura 19 (A) e os eletrodos poli[Pd(Salen)]₁₀, poli[Pd(Salen)]₅-OG₅, poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ apresentaram circuitos igual como em Figura 19 (B) , em seus circuitos como o elemento R_{Ω} relacionado com a resistência da solução, os valores obtidos foram próximos ao do esperado. O Elemento R_{in} é relacionado com a resistência interna do material, o filme contendo apenas o polímero organometálico foi o que apresentou o maior valor de resistência o que era esperado já que o grafeno possui propriedades de transferência de carga (ZHANG et al., 2015).

Figura 19: Circuitos equivalentes para os eletrodos modificados (A) poli[(pd-salen)]₁₀- og₁₀ alternados e (B) todos os outros.



Fonte: Autoria própria

Já os elementos de fase constante (CPE) foram obtidos dois tipos diferentes o CPE_{in} relacionado com a capacitância interna do filme onde o eletrodo modificado com poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados apresentou o menor valor para este elemento, supostamente atribuído a morfologia do filme cheio de lacunas, facilitando o fluxo de carga. Para este mesmo elemento os outros eletrodos apresentaram valores próximos, o outro CPE atribuído foi o relacionado com dupla camada elétrica (CPE_{DL}) presente na interface entre o eletrodo e a solução, o maior valor encontrado foi referente ao eletrodo modificado com ciclos alternados entre o polímero e o óxido de grafeno, isso é relacionado com a maior área ativa do eletrodo (PEVERARI et al., 2016), o que é comprovado pelo menor valor de α_{dc} que é relacionado diretamente com a imperfeições na superfície do eletrodo.

O elemento Z_w é relacionado com o transporte de massa na superfície do eletrodo quanto menor o seu valor, melhor são suas propriedades eletrocatalíticas devido uma maior facilidade no transporte de matéria em sua superfície. Com estes dados foi então escolhido os eletrodos poli[Pd(Salen)]₁₀ e poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados para serem estudados como plataformas eletrocatalíticas na oxidação da água e serão utilizados nos próximos estudos.

5.5 Estudos das propriedades catalíticas dos eletrodos modificados para Reação de Evolução de Oxigênio (REO)

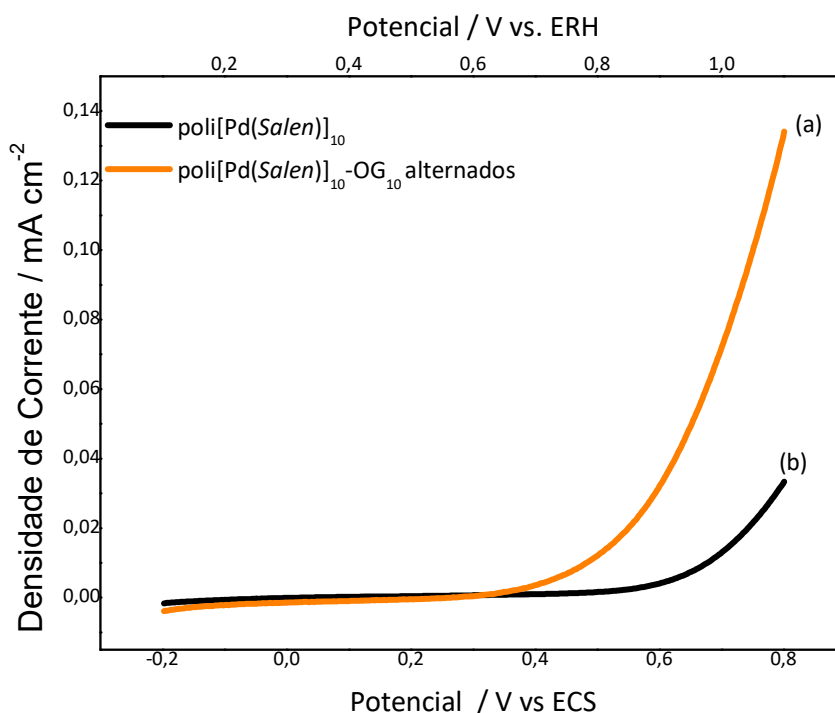
Filmes de complexos metal-salen mostraram propriedades eletrocatalíticas para várias moléculas. Além disso, o arranjo espacial na forma de colunas moleculares nos permite obter uma grande superfície de contato, aumentando a atividade catalítica (DOYLE; LYONS, 2013; JOYA et al., 2019; LUO et al., 2018). Além disso, sabe-se que a incorporação de grafeno na matriz metalopolimérica tende a aumentar o desempenho eletrocatalítico dos materiais (GAO et al., 2016; OLDENBURGER et al., 2019). Portanto, filmes de metalopolímero de paládio foram construídos para investigar suas propriedades catalíticas para aplicação na reação de evolução de oxigênio (REO).

Imagens MEV das diferentes plataformas eletrocatalíticas demonstram uma cobertura completa e uma distribuição uniforme de materiais eletrocatalíticos na superfície da FTO com ambas as arquiteturas (Fig. 10 A e D). No eletrodo poli [Pd

(salen)] foram encontradas nanoestruturas com formas alveolares (Fig. 10 A), característica de filmes baseados em metal salen (BERTO et al., 2015; LEVI; LU; AURBACH, 2001). O filme poli[Pd(salen)]₁₀-OG₁₀ demonstrou uma cobertura de superfície semelhante à do filme contendo apenas o metalopolímero, demonstrando que o filme poli[Pd(salen)]₁₀ também poderia ser cultivado em uma superfície de grafeno. No entanto, as imagens transversais também mostraram camadas de grafeno no interior do filme (Fig. 11 A e D). Os resultados demonstraram a eficácia da estratégia alternativa em camadas.

A atividade eletrocatalítica das diferentes plataformas construídas para REO foi investigada em solução de H₂SO₄ a 0,10 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹, (Figura 19) utilizando uma configuração de três eletrodos. Sabe-se que o potencial termodinâmico de oxidação da água é de 1,23 V (vs. RHE) (SCE = 0,989 V) (LASIA, 2014). Nas mesmas condições mencionadas acima, os valores de início de 0,82 V e 0,62 V vs. ERH foram encontrados para as plataformas eletrocatalíticas poli[Pd(salen)]₁₀ e poli[Pd(salen)]₁₀ - OG₁₀, respectivamente.

Figura 20: Resposta voltamétrica para o poli[Pd(salen)]₁₀-OG₁₀ (curva a) e poli[Pd(salen)]₁₀ (curva b) em solução de H₂SO₄ 0.10 mol L⁻¹ (pH 1.0) em solução desairada .velocidade de varredura = 25 mV s⁻¹.



Fonte: Autoria própria

O comportamento eletrocatalítico das plataformas também foi investigado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O EIE é uma ferramenta poderosa para analisar fenômenos interfaciais (NAKAYAMA et al., 2016). Os espectros foram obtidos para as duas plataformas diferentes com um potencial aplicado de +0,50 V vs. SCE (Fig. 20). O potencial escolhido foi baseado em dados obtidos por voltametria Fig. 19, o mesmo foi encontrado após o início do potencial para ambas as plataformas. Entretanto, nesse momento, um valor atual significativo foi registrado para a plataforma poli[Pd(salen)]₁₀-OG₁₀, mas para a plataforma poli[Pd(salen)]₁₀, o valor foi 8 vezes menor. O EIE permitiu uma análise precisa dos fenômenos eletroquímicos, fornecendo informações importantes sobre os REO com as plataformas eletrocatalíticas. A análise dos espectros obtidos foi realizada com base nos modelos de circuitos equivalentes (MCE) mostrados na Fig. 20C. Os valores obtidos com os ajustes matemáticos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos determinados a partir do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica dos filmes poli [Pd (salen)] e poli [Pd (salen) -OG usando os ECMs mostrados na Fig. 3C. R = 10 cm². O erro de ajuste foi ≤ 2%.

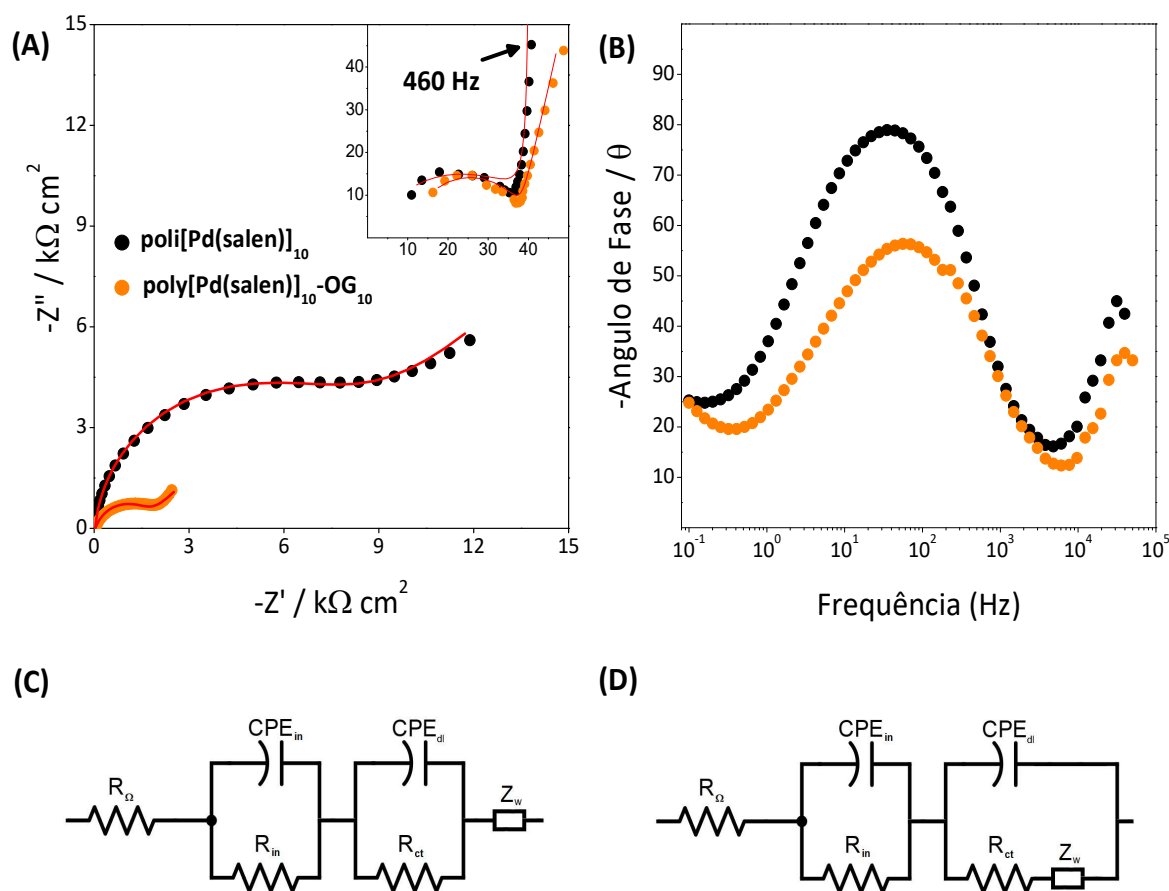
Plataforma0 Catalítica	R_{in} (kΩ cm ²)	R_{tc}	CPE_{in} μF cm ⁻² s ^{α-1}	α_{in}	CPE_{dc} μF cm ⁻² s ^{α-1}	α_{dl}	Z_W kΩ s ^{-0.5} cm ²	Circuitos Equivalentes
[Pd(salen)] ₁₀	0.030	7.64	0.33	0.99	10.9	0.95	4,00	Fig. 3.c1
[Pd(salen)] ₁₀ - OG ₁₀ alt	0.029	1.48	0.21	0.99	41.7	0.83	0,81	Fig. 3.c2

Fonte: Autoria própria

Os MCE propostos foram baseados em trabalhos anteriores sobre filmes finos de metalopolímeros e com base na análise dos espectros BODE (Fig. 19B), onde dois picos de frequência eram visíveis (BÖHM et al., 2020; JORCIN et al., 2006). Os MCE para as diferentes plataformas mostraram semelhanças; no entanto, eles mostraram algumas modificações devido aos diferentes arranjos moleculares dos filmes eletrocatalíticos. O primeiro termo do ECM, na faixa de alta frequência (50 a 10 kHz), era comum a todos os filmes, mostrando uma resistência à solução (RΩ) em série com uma combinação paralela da resistência associada à interface filme / eletrodo (R_{in}) e a capacitância geométrica do sistema (CPE_{in}). Não houve diferenciação R_{in} significativa entre os filmes, com os valores sendo praticamente equivalentes. Esse resultado ocorre porque o material em contato com o eletrodo FTO era Pd(salen) nas

duas plataformas electrocatalíticas. Para o segundo período dos MCE na região de média-baixa frequência (10 kHz a 0,10 Hz), ambas as plataformas apresentaram uma resistência faradaica (R_{ct}) associada a processos redox ocorridos na interface eletrodo / solução e uma capacitância associada a um duplo camada elétrica (CPE_{dl}).

Figura 21: Plots de Nyquist (A) e BODE (B) para as plataformas electrocatalíticas em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ (pH 1,0) a +0,50 V vs. SCE (+0,80 V vs. RHE). ECMs para poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ alternados (C) e poli[Pd(Salen)] 10 (D).



Fonte: Autoria própria

A resistência faradaica aqui é atribuída à soma das resistências envolvidas nos estágios do REO; portanto, deve ser interpretado como sendo a resistência equivalente à soma das resistências envolvidas na reação de oxidação da água (DE PAULI et al., 2019). Portanto, houve uma diminuição significativa no valor de R_{ct} para a arquitetura contendo grafeno na matriz metalopolimérica. Este valor foi aproximadamente 5 vezes menor que o da plataforma contendo apenas poli[Pd(salen)]₁₀. A diminuição no valor de R_{ct} para o filme poli[Pd(salen)]₁₀-OG₁₀ pode ser interpretada como um aumento no desempenho catalítico, uma vez que seu valor está

associado aos passos cinéticos do REO (ZHANG et al., 2015). O ganho no desempenho eletrocatalítico pode estar relacionado ao efeito sinérgico da incorporação de folhas de grafeno ao filme poli[Pd(salen)]₁₀. O aumento no desempenho também foi relacionado a um aumento da área de superfície da plataforma contendo grafeno, o que foi verificado entre os valores de CPE_{dl} (PEREIRA et al., 2018).

No entanto, os modelos diferiram na posição do sexto elemento. Para o filme poli[Pd (salen)]₁₀, o elemento para a difusão de espécies de acordo com a catálise das moléculas de água, um elemento de Warburg (W), foi apresentado em série com o Rct (Figura. 20 D). Este modelo é adequado para reações faradaicas simples limitadas pelo mecanismo de difusão (LEVI; LU; AURBACH, 2001; LUO et al., 2018). No caso do filme poli [Pd (Salen)] - G, o elemento Warburg está em série com o segundo termo do ECM (Figura 20 C). Essa diferença na disposição dos elementos revela mudanças nos mecanismos eletrocatalíticos dos REO (LASIA, 2014). O modelo que contém o elemento Warburg em série com a combinação paralela está associado a reações complexas envolvendo espécies adsorvidas e difusão de mais de uma espécie (LASIA, 2014). Assim, para o filme poli[Pd(Salen)]₁₀, o potencial aplicado de +0,50 V vs. ECS é suficiente para promover a oxidação de locais catalíticos (centros metálicos de Pd^{II} a Pd^{III}), mas esse potencial não é suficiente para promover a reação de oxidação da água. Por outro lado, o filme poli[Pd(Salen)]₁₀-OG₁₀ com o mesmo potencial é capaz de promover a reação de oxidação da água. Esses dados revelam que a arquitetura alternada resulta em uma diminuição do excesso de potencial necessário para o REO.

Para comparar o desempenho eletrocatalítico das plataformas desenvolvidas, os valores da frequência de rotatividade (TOF) foram calculados através da seguinte relação (Eq. 2):

$$TOF = \frac{j}{nF\Gamma} \quad (2)$$

Onde *j* é a densidade de corrente em um dado potencial (A cm⁻²), *n* é o número de elétrons envolvidos na reação (OER = 4e⁻), *F* é a constante de Faraday (96 485 A s mol⁻¹) e *Γ* é a concentração de espécie ativa da superfície (mol cm⁻²). Os valores

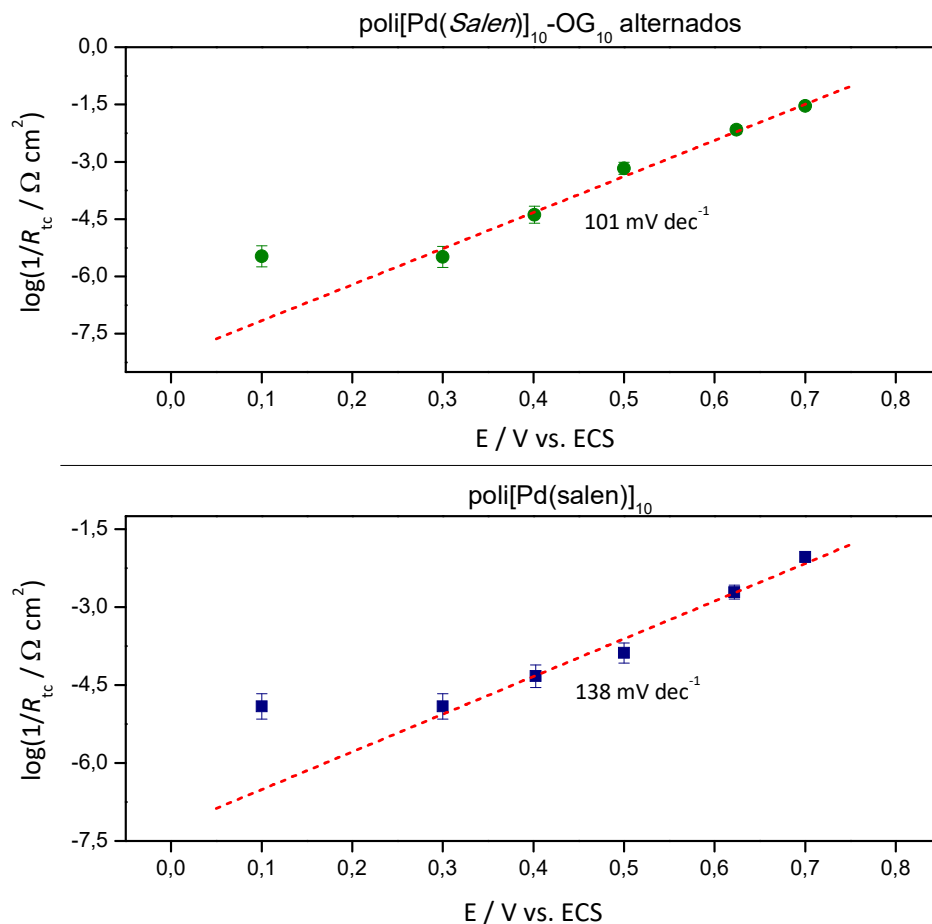
foram calculados com base na relação $\Gamma = Q / nFA$, onde Q é a carga, que foi obtida a partir dos valores de capacitância aparente (Cap) calculados a partir dos valores de CPEdl pela Eq. 3 (ALEXANDER; TRIBOLLET; ORAZEM, 2016; NAKAYAMA et al., 2016):

$$C_{app} = \frac{(R_{ct}CPE_{dl})^{1/\alpha}}{R_{ct}} \quad (3)$$

Os valores de TOF revelam a taxa de regeneração dos locais catalíticos após a reação catalítica (NAKAYAMA et al., 2016). Valores de TOF de 0,25 e 0,07 s⁻¹ foram verificados para os filmes de poli[Pd (salen)]₁₀-OG₁₀ e poli[Pd(salen)]₁₀, respectivamente. Os valores demonstram que o filme contendo grafeno exibe o melhor desempenho eletrocatalítico. Além disso, os valores obtidos foram comparáveis aos dos eletrodos REO encontrados na literatura (Tabela 4).

As curvas de Tafel foram obtidas usando os dados obtidos pelo EIE (Fig. 22). Estudos anteriores apontam a vantagem do método EIE, porque seus dados são obtidos no estado estacionário e por não influenciar a resistência da solução (R Ω), desassociar os elementos capacitivos (filme e capacitância de dupla camada) do sistema ou interferir na precisão dos resultados (ANANTHARAJ et al., 2018; DOYLE; LYONS, 2013).

Figura 22: Curvas de Tafel para as plataformas catalíticas em 0.10 mol L⁻¹ H₂SO₄. n = 3.



Fonte: Autoria própria

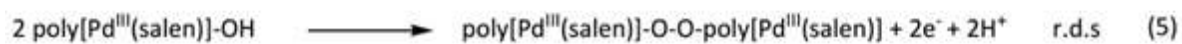
Através dos valores de inclinação obtidos e assumindo que o valor do coeficiente de transferência de carga (α) é igual a $\sim 0,5$, verificou-se que o eletrodo contendo camadas alternadas de grafeno foi transferido na etapa de determinação da reação (rds) contra $1e^-$ de o eletrodo contendo apenas o filme metalopolimérico poli [Pd (Salen)]₁₀. O resultado sugere uma mudança no mecanismo REO entre eletrodos contendo grafeno e aqueles sem grafeno (ANANTHARAJ et al., 2018).

Tabela 4: Performance para diferentes materiais catalíticos para a reação de Oxidação da Água

Eletrodo	TOF (s ⁻¹)	Onset (V vs. RHE)	
Pd(acac) ₂	0.2	1.43	(JOYA et al., 2019)
NiFe-SW	8.7	1.45	(ZHANG et al., 2017)
PdP ₂ @CB	0.32	1.59	(LUO et al., 2018)
Pd(salen)	0.07	0.80	Este Trabalho
Pd(salen)-G	0.25	0.65	

Fonte: Autoria própria

Com base nos dados acima, o mecanismo para o eletrodo poli[Pd(salen)]₁₀ - OG₁₀ é possivelmente semelhante ao modelo de caminho eletroquímico (Eqs. 4-6) (ANANTHARAJ et al., 2018):



6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os eletrodos foram caracterizados variando as quantidades de ciclos do polímero e do óxido de grafeno, onde todos apresentaram uma resposta satisfatória reprodutibilidade e estabilidade em solução aquosa.

O estudo comparativo em soluções com diferentes eletrólitos foi realizado para compreender como o excesso de íons em solução influencia nas propriedades catalíticas dos eletrodos, onde em meio ácido apresentou os maiores valores de corrente a partir do potencial de 0,4 V vs. ECS que foi caracterizado com a oxidação da água. No estudo para compreensão da interface do sistema, foi observado uma maior complexidade nos filmes do nanocompósito com o óxido de grafeno como já era esperado e menores valores de resistência e capacitância em meio ácido, justificado pelos menores valores do elemento de transporte de massa para os potenciais que acontecem a eletrocatalise.

Eletrodos modificados com metalopolímero de paládio e metalopolímero-paládio-grafeno apresentaram bons valores de potencial de início para o REO. Com o EIS, foi possível investigar as propriedades físico-químicas da interface e demonstrar que o filme poli [Pd (*Salen*)] - OG executava REO com baixo potencial, enquanto o filme poli [Pd (*salen*)] ainda estava no estágio inicial do processo da reação. O filme de arquitetura alternada apresentou o melhor desempenho com base nos cálculos de TOF e Tafel, que podem estar relacionados à presença de grafeno na matriz polimérica e ao aumento da área superficial, como observado nas imagens MEV. Este material eletrocatalítico pode ser adaptado para uso em reatores eletroquímicos para separação de água.

Mais estudos precisam ser realizados para comprovar a eficiência eletrocatalítica da célula baseada em poli[Pd(*salen*)]₁₀ alternados, que já se apresenta como uma promissora forma de melhorar o desempenho energético para células de combustível baseadas em hidrogênio.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, J.; SHAW, T. W.; SCHAEFER, H. F.; BOCARSLY, A. B. Design of a catalytic active site for electrochemical CO₂ reduction with Mn(I)-tricarbonyl species. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 5285–5294, 2015.

ALEXANDER, C. L.; TRIBOLLET, B.; ORAZEM, M. E. Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 2. Capacitance. **Electrochimica Acta**, [s. l.], 2016.

ANANTHARAJ, S.; EDE, S. R.; KARTHICK, K.; SAM SANKAR, S.; SANGEETHA, K.; KARTHIK, P. E.; KUNDU, S. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], 2018.

AZZEM, M. A.; MOHAMED, Z. F.; FAHMY, H. M. Electrocatalytic reduction of some imino compounds on a glassy carbon electrode electrochemically modified with a new copper-salen complex. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 399, n. 1–2, p. 121–125, 1995.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Fundamentals and Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 8 Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE01283J>>

BASNAYAKA, P. A.; RAM, M. K.; STEFANAKOS, L.; KUMAR, A. High performance graphene-poly (o-anisidine) nanocomposite for supercapacitor applications. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 141, n. 1, p. 263–271, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.009>>

BERTO, T. C.; ZHANG, L.; HAMERS, R. J.; BERRY, J. F. Electrolyte Dependence of CO₂ Electroreduction: Tetraalkylammonium Ions Are Not Electrocatalysts. [s. l.], p. 2–6, 2015.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Fundamentals of Electrodicts**. [s.l: s.n.]. v. 2A

BÖHM, D.; BEETZ, M.; SCHUSTER, M.; PETERS, K.; HUFNAGEL, A. G.; DÖBLINGER, M.; BÖLLER, B.; BEIN, T.; FATTAKHOVA-ROHLFING, D. Efficient OER Catalyst with Low Ir Volume Density Obtained by Homogeneous Deposition of Iridium Oxide Nanoparticles on Macroporous Antimony-Doped Tin Oxide Support. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 30, n. 1, 2020.

CANALI, L.; SHERRINGTON, D. C. Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 85–93, 1999.

CHEN, H.; SUN, Z.; LIU, X.; HAN, A.; DU, P. Cobalt-Salen Complexes as Catalyst Precursors for Electrocatalytic Water Oxidation at Low Overpotential. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 17, p. 8998–9004, 2015.

COZZI, P. G. Metal – Salen Schiff base complexes in catalysis : practical aspects. **The Royal Society of Chemistry**, [s. l.], v. 33, p. 410–421, 2004.

CUNHA, R.; PRATES, C. P. T. No mercado. [s. l.], p. 1986, 1986.

DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 19, p. 4552–4558, 2009.

DAHM, C. E.; PETERS, D. G.; SIMONET, J. Electrochemical and spectroscopic characterization of anodically formed nickel salen polymer films on glassy carbon, platinum, and optically transparent tin oxide electrodes in acetonitrile containing tetramethylammonium tetrafluoroborate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 410, n. 2, p. 163–171, 1996.

DE PAULI, M.; GOMES, A. M. C.; CAVALCANTE, R. L.; SERPA, R. B.; REIS, C. P. S.; REIS, F. T.; SARTORELLI, M. L. Capacitance spectra extracted from EIS by a model-free generalized phase element analysis. **Electrochimica Acta**, [s. l.], 2019.

DESHPANDE, S.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. EPR and catalytic investigation of Cu(salen) complexes encapsulated in zeolites. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 188, n. 2, p. 261–269, 1999.

DOYLE, R. L.; LYONS, M. E. G. An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 15, n. 14, p. 5224, 2013.

ECKENHOFF, W. T.; MCNAMARA, W. R.; DU, P.; EISENBERG, R. Cobalt complexes as artificial hydrogenases for the reductive side of water splitting. **Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics**, [s. l.], v. 1827, n. 8–9, p. 958–973, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bbabi.2013.05.003>>

ELECTRODE, O. F.; PARSONS, R. O. G. E. R. This includes effects on the energy of intermediates in the electrode reaction including transition states. Most electrode reactions take place in the presence of other substances, such as the solvent or a base electrolyte, which may not participate. **Reactions**, [s. l.], v. 2, p. 418–435, 1964.

ERNST, S.; FUCHS, E.; YANG, X. Enantioselective hydrogenation on zeolite-encapsulated chiral palladium-salen complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 35–36, p. 137–142, 2000.

ETT, G.; JANÓLIO, G.; ETT, V.; MASSATOSHI, A.; VULCANO, G.; SCHUNN, M.; JUNQUEIRA, D. CÉLULA A COMBUSTÍVEL. [s. l.], [s.d.].

GAO, M.; YANG, L.; DAI, B.; GUO, X.; LIU, Z.; PENG, B. A novel Ni-Schiff base complex derived electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], 2016.

GIORGI, L. Fuel Cells: Technologies and Applications. **The Open Fuel Cells Journal**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 0–0, 2013.

GOLYAKOV, A. M.; BORISOV, A. N.; SHAGISULTANOVA, G. A.; SHPILEV, A. L. Electrochemical polymerization of N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-propylenediamine. **Russian Journal of General Chemistry**, [s. l.], v. 81, n. 9, p. 1867–1872, 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1070363211090210>>

HEINZE, J.; RASCHE, A.; PAGELS, M.; GESCHKE, B. On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 111, n. 5, p. 989–997, 2007.

HOFERKAMP, L. A.; GOLDSBY, K. A. Surface-Modified Electrodes Based on Nickel(II) and Copper(II) Bis(salicylaldimine) Complexes. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 348–352, 1989.

JACOBSEN, E. N. Asymmetric Catalysis of Epoxide.pdf. [s. l.], n. June, p. 421–431, 2000.

JACOBSEN, E. N.; ZHANG, W.; LOEBACH, J. L.; WILSON, S. R. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalised Olefins catalysed by Salen manganese complexes. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 112, n. 7, p. 2801–2803, 1990.

JORCIN, J. B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 8–9, p. 1473–1479, 2006.

JOSÉ, J. G.; DA SILVA, C. A. Materiais cerâmicos para células a combustível de óxido sólido. **Metalurgia e Materiais**, [s. l.], v. 64, n. 594, p. 569–571, 2008.

JOYA, K. S.; EHSAN, M. A.; BABAR, N. U. A.; SOHAIL, M.; YAMANI, Z. H. Nanoscale palladium as a new benchmark electrocatalyst for water oxidation at low overpotential. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 7, n. 15, p. 9137–9144, 2019.

KATSUKI, T. Chiral Metallosalen Complexes: Structures and Catalyst Tuning for Asymmetric Epoxidation and Cyclopropanation. **Advanced Synthesis and Catalysis**, [s. l.], v. 344, n. 2, p. 131–147, 2002.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; DIMAS, A. V.; FUENTE, G. D. La; MÉNDEZ, Y. P. REVIEW : Graphene-supported coordination complexes and organometallics : Properties and applications. [s. l.], v. 8972, n. March, 2016.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 1. ed. New York: Springer-Verlag New York, 2014.

LEVI, M. D.; LU, Z.; AURBACH, D. Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion V₂O₅ electrodes. **Solid State Ionics**, [s. l.], 2001.

LI, J.; ZHAO, Z.; MA, Y.; QU, Y. Graphene and Their Hybrid Electrocatalysts for Water Splitting. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 1554–1568, 2017.

LU, X. H.; XIA, Q. H.; ZHAN, H. J.; YUAN, H. X.; YE, C. P.; SU, K. X.; XU, G. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 250, n. 1–2, p. 62–69, 2006.

LUO, F.; ZHANG, Q.; YU, X.; XIAO, S.; LING, Y.; HU, H.; GUO, L.; YANG, Z.; HUANG, L.; CAI, W.; CHENG, H. Palladium Phosphide as a Stable and Efficient Electrocatalyst for Overall Water Splitting. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 57,

n. 45, p. 14862–14867, 2018.

MARCELINA, V.; ADDINI, H.; SYAKIR, N.; BAHTIAR, A.; WYANTUTI, S.; HARTATI, Y. W.; FITRILAWATI. Preparation of graphene oxide thin films using voltage cyclic electrochemical deposition method and its characterization. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 1080, n. 1, 2018.

MARTIN, C. S.; DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel-salen polymeric film modified electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 175, p. 111–117, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.098>>

MARTIN, C. S.; MACHINI, W. B. S.; TEIXEIRA, M. F. S. Electropolymerization using binuclear nickel(Ni^{II}) Schiff base complexes bearing N_4O_4 donors as supramolecular building blocks. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 5, n. 50, p. 39908–39915, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA03414K>>

MIEDANER, A.; NOLL, B. C.; DUBOIS, D. L. Synthesis and Characterization of Palladium and Nickel Complexes with Positively Charged Triphosphine Ligands and Their Use as Electrochemical CO_2 -Reduction Catalysts. **Organometallics**, [s. l.], v. 16, n. 26, p. 5779–5791, 2002.

NAKAYAMA, M.; FUJII, Y.; FUJIMOTO, K.; YOSHIMOTO, M.; KAIDE, A.; SAEKI, T.; ASADA, H. Electrochemical synthesis of a nanohybrid film consisting of stacked graphene sheets and manganese oxide as oxygen evolution reaction catalyst. **RSC Advances**, [s. l.], 2016.

NGUYEN, D. N.; YOON, H. Recent advances in nanostructured conducting polymers: From synthesis to practical applications. **Polymers**, [s. l.], v. 8, n. 4, 2016.

NURAMDHANI, I.; GOKCEOREN, A. T.; ODHIAMBO, S. A.; DE MEY, G. D.; HERTLEER, C.; LANGENHOVE, L. Van. Electrochemical impedance analysis of a PEDOT: PSS-based textile energy storage device. **Materials**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–11, 2017.

OLDENBURGER, M.; BEDÜRFTIG, B.; GRUHLE, A.; GRIMSMANN, F.; RICHTER, E.; FINDEISEN, R.; HINTENNACH, A. Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements. **Journal of Energy Storage**, [s. l.], 2019.

PEREIRA, C. F.; OLEAN-OLIVEIRA, A.; DAVID-PARRA, D. N.; TEIXEIRA, M. F. S. A chemiresistor sensor based on a cobalt(salen) metallopolymer for dissolved molecular oxygen. **Talanta**, [s. l.], v. 190, 2018.

PEVERARI, C. R.; DAVID-PARRA, D. N.; BARSAN, M. M.; TEIXEIRA, M. F. S. Mechanistic study of the formation of multiblock- P^{M} -conjugated metallopolymer. **Polyhedron**, [s. l.], v. 117, p. 415–421, 2016.

RODYAGINA, T. Y.; GAMAN, P. V.; DMITRIEVA, E. A.; CHEPURNAYA, I. A.; VASIL, S. V.; TIMONOV, A. M. Structuring Redox Polymers Poly [$\text{M}(\text{Schiff})$] ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; Schiff = Schiff Bases) on a Molecular Level : Methods and Results of an Investigation. **Text**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 1239–1248, 2005.

RUSSELL, J. B.; GUIMARÃES, D. Química Geral. 2nd. ed. Brasil: Makron Books; [s. l.], v. I, p. 163–167, 1994.

SALAVAGIONE, H. J.; MARTÍNEZ, G.; ELLIS, G. Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene With Polymers. [s. l.], p. 1771–1789, [s.d.].

SHI, Y.; YU, G. Designing Hierarchically Nanostructured Conductive Polymer Gels for Electrochemical Energy Storage and Conversion. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 2466–2477, 2016.

SIMMONS, G. W.; WANG, Y.-N.; MARCOS, J.; KLIER, K. Catal. **Surface The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 4523, 1991. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>

SMIEJA, J. M.; KUBIAK, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 49, n. 20, p. 9283–9289, 2010.

TARASEVICH, M. R.; KORCHAGIN, O. V. Electrocatalysis and pH (a review). **Russian Journal of Electrochemistry**, [s. l.], v. 49, n. 7, p. 600–618, 2013.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 664–669, 2005.

TIDWELL, T. T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of β -lactam synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 1016–1020, 2008.

VENKATARAMANAN, N. S.; KUPPURAJ, G.; RAJAGOPAL, S. Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds - Synthetic and mechanistic aspects. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 249, n. 11–12, p. 1249–1268, 2005.

VERESCHAGIN, A. A.; SIZOV, V. V.; VLASOV, P. S.; ALEKSEEVA, E. V.; KONEV, A. S.; LEVIN, O. V. Water-stable [Ni(salen)]-type electrode material based on phenylazosubstituted salicylic aldehyde imine ligand. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 22, p. 13918–13928, 2017.

VILAS-BOAS, M.; FREIRE, C.; DE CASTRO, B.; HILLMAN, A. R. Electrochemical Characterization of a Novel Salen-Type Modified Electrode. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 102, n. 43, p. 8533–8540, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp982160r>>

VILAS-BOAS, M.; SANTOS, I. C.; HENDERSON, M. J.; FREIRE, C.; HILLMAN, A. R.; VIEIL, E. Electrochemical Behavior of a New Precursor for the Design of Poly [Ni (salen)] -Based Modified Electrodes. **Chart**, [s. l.], n. li, p. 7460–7468, 2003.

YOON, T. P.; JACOBSEN, E. N. Privileged chiral catalysts. **Science**, [s. l.], v. 299, n. 5613, p. 1691–1693, 2003.

YOU, B.; TANG, M. T.; TSAI, C.; ABILD-PEDERSEN, F.; ZHENG, X.; LI, H. Enhancing Electrocatalytic Water Splitting by Strain Engineering. **Advanced Materials**, [s. l.], v.

31, n. 17, p. 1–28, 2019.

ZHANG, M.; LI, Y.; SU, Z.; WEI, G. Recent advances in the synthesis and applications of graphene–polymer nanocomposites. **Polym. Chem.**, [s. l.], v. 6, n. 34, p. 6107–6124, 2015.

ZHANG, W.; WU, Y.; QI, J.; CHEN, M.; CAO, R. A Thin NiFe Hydroxide Film Formed by Stepwise Electrodeposition Strategy with Significantly Improved Catalytic Water Oxidation Efficiency. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 7, n. 9, 2017.