

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

MON
341
5222.2
RES/MEN

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
SUPERFICIAIS E ELETROCATALÍTICAS
DOS ELETRODOS DE ÓXIDOS DE
Ru + Ti + Ce + Nb**

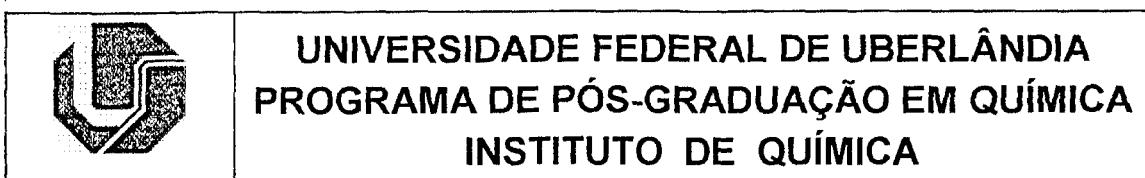
SISBI/UFU



1000198366

Aluno: Mário Henrique Palis Santana

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio De Faria



ALUNO: MÁRIO HENRIQUE PALIS SANTANA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5982423-6

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**"ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E
ELETROCATALÍTICAS DOS ELETRODOS DE ÓXIDOS DE
Ru + Ti + Ce + Nb".**

ORIENTADOR: Prof. Dr. LUIZ ANTÔNIO FARIA

A Dissertação foi APROVADA em reunião pública, realizada no Anfiteatro do Bloco E do Campus Santa Mônica, em 28 de agosto de 2000, às 09:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Luiz Antônio Faria Orientador-UFU)

ASSINATURA

Prof. Dr. Julien Françoise Coleta Boodts (UFU)

Profa. Dra. Adalgisa R. de Andrade (USP/RIB.PRETO)

Uberlândia, 28 de agosto de 2000.

Este projeto foi a soma de muitos esforços, inclusive o meu! Apoiei-me em muitas pessoas para concluir esta obra de dois anos e, apesar de dedicar-lhes somente esta página, todas as linhas desta dissertação encontram-se tomadas de suas colaborações. Muito obrigado.

A meus pais, meu irmão e irmã e à minha Frô, por suportarem pacientemente minha impaciência, pela força e apoio perenes nesses tempos, todo o meu amor.

Agradeço a oportunidade de trabalhar nas dependências do Instituto de Química da UFU, usufruindo da bolsa da CAPES, condições decisivas para que realizasse meus objetivos.

Aos amigos e colegas, muitos, que ajudaram com seus conhecimentos e conselhos (a gente sabe que na prática, a teoria é outra!) e com isso, facilitaram o meu andar, muitas vezes obrigado. Em especial ao amigos: Leonardo e Célio (co-orientadores!), Carla (casada) e Carla (quase casada), Delaine, Wagner, Dinazélia, Cinthia, Sebastião, Juraci e Vanessa.

Nesses meses todos abusei da boa vontade dos amigos Isabel, Ângela e Flávio, que sempre me atenderam com boa vontade e camaradagem. Muito obrigado por quebrarem tantos galhos.

Aos professores, todos eles, expresso-lhes minha gratidão, mas em especial àqueles que contribuiram para a formação de um amigo e admirador. São eles: Profª. Silvana, Profª. Yaico, Prof. Julien, Prof. Otávio, Prof. Reinaldo e Prof. Sebastião.

Por fim e não menos importante, agradeço ao Prof. Luiz A. De Faria pela orientação dada durante o Mestrado.

A todos que queiram se aventurar lendo esta dissertação, bom proveito!

RESUMO

Neste trabalho, foram preparados eletrodos de óxidos de composição nominal $Ti/[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,1-x)}]O_2Nb_2O_{5(x)}$, com $0 \leq x \leq 0,1$ (com x variando em etapas de 0,01), usando a técnica da decomposição térmica dos sais precursores. Foram investigados os efeitos da composição sobre as propriedades superficiais e eletrocatalíticas dos eletrodos.

Os óxidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: *ex situ*, através de DRX e *in situ*, através da medida do potencial em circuito aberto (E_{ca}), da curva e da carga voltamétrica, da capacidade diferencial da dupla camada e do fator de rugosidade. Todos os parâmetros, exceto o E_{ca} , variaram com a composição dos eletrodos. A presença de CeO_2 aumenta a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, mas torna-o instável com o aumento do número de ciclos voltamétricos, devido à dissolução catódica deste óxido. Esta instabilidade é eliminada com a presença de Nb_2O_5 .

Estudos cinéticos foram efetuados, empregando-se como modelo, as reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e de cloro (RDCl). Para estas reações, foram determinados os coeficientes de Tafel, as ordens de reação com respeito ao íon H^+ para a RDO e de Cl^- e H^+ para a RDCl, atividade eletrocatalítica e estabilidade dos eletrodos. Os estudos cinéticos revelaram que a RDO é função da composição dos óxidos e do sobrepotencial, contrário à RDCl, a qual mostrou-se independente destes parâmetros. A máxima atividade eletrocatalítica, tanto para a RDO como para a RDCl, ocorreu na mesma composição (10 % mol de CeO_2) e foi atribuída a efeitos de natureza morfológica e eletrônica.

De forma global, o estudo de corrosão em condições aceleradas mostrou que o tempo de vida útil tem uma forte dependência com o conteúdo de Nb_2O_5 no filme de óxidos. A presença de 10 % mol de CeO_2 (nenhum conteúdo de Nb_2O_5) resulta numa camada ativa porosa e frágil, mais propensa a sofrer erosão mecânica. À medida que se aumenta a concentração de Nb_2O_5 , este estabiliza o filme, sendo que a desativação ocorre pela formação de uma intercamada de TiO_2 .

ABSTRACT

In this work, oxide electrodes with nominal composition $Ti/[Ru_{(0.3)}Ti_{(0.6)}Ce_{(0.1-x)}]O_2Nb_2O_{5(x)}$, ($0 \leq x \leq 0.1$) were prepared by thermal decomposition of chloride precursor mixture solutions. The composition effects on the superficial and electrocatalytic properties were investigated.

The oxides were characterized: *ex situ* by XRD and *in situ* by determining the open circuit potential (E_{oc}), the voltammetric curve and the voltammetric charge, the double-layer capacitance and the roughness factor. Except the E_{oc} , all parameters varied with the electrode composition. The presence of CeO_2 increases the electrochemically active area, but makes the coatings less stable when submitted to continuous potential cycles, due to cathodic dissolution of this oxide. This instability was eliminated by adding Nb_2O_5 .

Activity, stability and kinetic aspects of the oxygen and chlorine evolution reactions (OER and CIER respectively), used as model reactions, were investigated by determining Tafel plots, reaction orders with respect to H^+ (OER) and Cl^- and H^+ (CIER).

The OER was shown to be dependent on composition and applied overpotential, contrary to the CIER, which showed to be independent on these parameters. The maximum of activity, for both OER and CIER, was observed at the same composition and it was attributed to both morphological and electronical effects.

The corrosion results showed that the deactivation time has a strong dependence on the Nb_2O_5 content in the film. CeO_2 creates a more fragile and porous structure; nevertheless Nb_2O_5 stabilized the film. Therefore the deactivation of these electrodes materials is due mainly to passivation of the titanium support, increasing the TiO_2 interlayer.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II

I – INTRODUÇÃO

I.1- Aspectos Gerais e Importância dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis	1
I.2- Técnicas de Preparação dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis	4
I.3- Características Físicas, Químicas e Morfológicas dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis	6
I.4- Eletrocatalise e Cinética	9
I.5- Objetivos deste Trabalho	12

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1- Preparação das Soluções Precursoras	13
II.2- Padronização das Soluções Precursoras.....	13
II.3- Preparação dos Eletrodos de Trabalho.....	14
II.4- Células e Eletrodos Utilizados nos Estudos Eletroquímicos.....	19
II.5- Instrumentação Utilizada na Análise Estrutural por Difração de Raios-X (DRX)	20
II.6- Obtenção dos Voltamogramas Cílicos, das Cargas Voltamétricas e dos Potenciais em Circuito Aberto	21
II.7- Determinação da Capacidade Diferencial	22
II.8- Obtenção das Curvas Potenciotácticas (Curvas de Tafel).....	22
II.8.1- Reação de Desprendimento de Oxigênio	22
II.8.2- Reação de Desprendimento de Cloro.....	23
II.9- Determinação da Ordem de Reação.....	23
II.9.1- Reação de Desprendimento de Oxigênio	23
II.9.1.1- Ordem de Reação com Respeito ao íon H ⁺	23
II.9.2- Reação de Desprendimento de Cloro.....	25
II.9.2.1- Ordem de Reação com Respeito ao íon Cl ⁻	25
II.9.2.2- Ordem de Reação com Respeito ao íon H ⁺	26
II.10- Determinação do Tempo de Vida Útil em Condições de Corrosão Acelerada	27

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1- Caracterização Físico-Química <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> dos Óxidos Mistas de RuO ₂ , TiO ₂ , CeO ₂ e Nb ₂ O ₅	28
III.1.1- Caracterização Físico-Química <i>ex situ</i>	28
III.1.1.1- Difração de Raios-X	28
III.1.2- Caracterização Físico-Química <i>in situ</i>	30
III.1.2.1- Potencial em Circuito Aberto	30
III.1.2.2- Curvas Voltamétricas.....	32
III.1.2.3- Carga Voltamétrica	34
III.1.2.4- Capacidade Diferencial	37
III.2- Reação de Desprendimento de Oxigênio	43
III.2.1- Curvas de Tafel.....	43
III.2.2- Ordem de Reação com Respeito ao íon H ⁺	50
III.2.3- Atividade Eletrocatalítica.....	55
III.2.4- Estabilidade do Eletrodo	57
III.3- Reação de Desprendimento de Cloro	60
III.3.1- Curvas Voltamétricas.....	60
III.3.2- Curvas de Tafel.....	65
III.3.3- Ordem de Reação com Respeito ao íon Cl ⁻	67
III.3.4- Ordem de Reação com Respeito ao íon H ⁺	68
III.3.5- Atividade Eletrocatalítica.....	72
III.3.6- Estabilidade do Eletrodo	73
III.4- Determinação do Tempo de Vida Útil e Mecanismo de Desativação dos Eletrodos em Condições de Corrosão Acelerada	75
III.4.1- Análise das Curvas Cronopotenciométricas (E vs. t)	75
III.4.2- Análise das Curvas Voltamétricas	79

IV – CONCLUSÕES

IV.1- Caracterização Físico-Química	82
IV.1.1- Estudo <i>ex situ</i>	82
IV.1.2- Estudo <i>in situ</i>	82
IV.2- Estudo Cinético	83

IV.2.1- Reação de Desprendimento de Oxigênio.....	83
IV.2.2- Reação de Desprendimento de Cloro	84
IV.3- Determinação do Tempo de Vida Útil e Mecanismo de Desativação dos Eletrodos em Condições de Corrosão Acelerada	85

APÊNDICE

Relações Matemáticas da Cinética Eletródica	86
---	----

V – BIBLIOGRAFIA	89
-------------------------------	----

VI – PRODUÇÃO CIENTÍFICA SOBRE A DISSERTAÇÃO.....	93
--	----

I – INTRODUÇÃO

I.1 – ASPECTOS GERAIS E IMPORTÂNCIA DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

A produção eletroquímica de cloro, Cl_2 , através de soluções de cloreto de sódio (NaCl) é um dos maiores processos da indústria química e uma das mais antigas^[1] explorações comerciais de uma reação eletroquímica sob escala industrial. Ela é também acoplada com a produção eletrolítica de hidróxido de sódio (NaOH), empregando células de amálgama de mercúrio, células de diafragma, ou, mais recentemente, células de membrana Nafion®^[2].

A descoberta dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis foi consequência de uma intensa pesquisa tecnológica na busca de substitutos para os ânodos de grafite em células de cloro-álcali^[3,4]. O uso destes eletrodos sob condições industriais levava à produção de cloro gasoso com teores indesejáveis de impurezas e a um aumento da distância entre o cátodo e o ânodo.

Beer solucionou parcialmente este problema ao utilizar ânodos de titânio ativado (metais nobres depositados em um suporte de titânio), porém a corrosão anódica ainda era um problema não resolvido. No início dos anos 60, Beer^[5] observou que a performance de ânodos metálicos revestidos de óxidos de metais nobres era melhor do que os correspondentes metais puros, o que provocou uma revolução tecnológica na indústria de cloro-álcali. O eletrodo de grafite foi substituído pela invenção de Beer, patenteada mundialmente com o nome comercial de DSA®, chamados em português de ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADE).

Os ADE apresentam as seguintes vantagens em relação aos ânodos de grafite:

- melhor performance catalítica;
- estabilidade dimensional;
- maior durabilidade ;
- versatilidade na fabricação.

Os ADE foram primeiramente introduzidos na indústria do cloro-álcali, visando melhorar a performance da reação de desprendimento de cloro, RDCl^[5]. A partir daí, houve um aumento progressivo nos estudos fundamentais desses materiais objetivando estender sua aplicação a vários processos eletródicos, tais como as reações de desprendimento de oxigênio, RDO^[7-9], de hidrogênio, RDH^[10], na eletrólise orgânica^[7,11], nas células a combustível, no refinamento de metais, na eletrólise da água^[12], etc.

Basicamente, estes eletrodos consistem de uma mistura de óxidos de metais nobres, sendo os de composição industrial formados por 30% mol de dióxido de Rutênio (RuO_2) + 70% mol de dióxido de titânio (TiO_2) ou 15% mol de RuO_2 + 15% mol de dióxido de Irídio (IrO_2) + 70% mol de TiO_2 . A mistura de óxidos é geralmente preparada pela pirólise da solução dos sais precursores, podendo-se adicionar a esta mistura outros óxidos que atuam como aditivos com a finalidade de aumentar a seletividade e a estabilidade mecânica do filme de óxidos. A estabilidade dimensional é obtida através do uso de metais como: titânio, tântalo, zircônio, nióbio, etc^[7,12] e a seletividade de uma determinada reação por óxidos moduladores como SnO_2 , CeO_2 , etc. A maioria das pesquisas dos óxidos ativos (catalisadores) são concentradas sobre óxidos tais RuO_2 , IrO_2 e óxidos de cobalto (Co_3O_4)^[7].

Atualmente, reações como a produção de ozônio^[13], fotoeletrólises^[14,15], entre várias outras têm sido utilizadas nos estudos de novos materiais eletródicos. Contudo, as reações mais comumente empregadas para testar novos materiais ainda são as reações de desprendimento de cloro e oxigênio. A produção de cloro, já destacada anteriormente, é uma das maiores aplicações tecnológicas da indústria eletroquímica e baseia-se na descarga direta de íons cloretos. A RDO é uma reação secundária inevitável em muitos processos anódicos. Além do mais, ela é a reação anódica mais comum acoplada com a maioria dos processos catódicos em meio aquoso (eletrólise da água, eletrodeposição de metais, etc). Em qualquer destes casos, a seleção apropriada do material eletródico é um pré-requisito para a otimização dos parâmetros das eletrólises.

Estritamente, a área de “eletrocatalise” investiga a influência do material eletródico sobre a velocidade da reação eletródica. O objetivo essencial da electrocatalise como ciência é estabelecer uma base preditiva para a performance e

a otimização de catalisadores. Predições podem ser formuladas somente se os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas forem identificados.

Entender o comportamento eletrocatalítico dos ADE tem requerido uma abordagem interdisciplinar, visando a sua caracterização físico-química, morfológica, cristalográfica^[16], etc, antes de se fazer qualquer discernimento sobre sua resposta eletroquímica^[17].

Pesquisas fundamentais sobre as propriedades eletrocatalíticas dos óxidos condutores cresceu exponencialmente nos últimos 30 anos e tem-se investigado um número cada vez maior de óxidos simples e mistos. Os principais sistemas empregados como eletrodos óxidos dividem-se, quanto à estrutura cristalográfica, na seguinte forma:

- óxidos tipo rutilo: simetria tetragonal; ex.: RuO₂, TiO₂, IrO₂;
- óxidos tipo espinélio: estrutura cúbica de face centrada; ex.: Co₃O₄,
- óxidos tipo perovskitas: predominantemente cúbico de corpo centrado; ex.: NiMO₃ (M = La, Pr, Nd).

Óxidos dos metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a RDO^[18]. Em particular, o RuO₂ é o óxido que mais tem sido empregado como eletrocatalisador para RDCI e a RDO devido às excelentes propriedades eletrocatalíticas apresentadas por este material. No entanto, o rutênio apresenta a inconveniência de ser um material caro, além de sofrer corrosão em meio básico^[16]. Entretanto, sua atividade e estabilidade podem ser otimizadas através de sua combinação com outros óxidos, visando a obtenção de efeitos sinergéticos^[17]. Raramente óxidos puros apresentam aplicações práticas em processos eletroquímicos. Por isso, normalmente é adicionado um segundo ou terceiro componente óxido com o intuito de modular as propriedades do eletrodo.

Estudos mostram que nos óxidos mistos constituídos de RuO₂ + TiO₂, o rutênio desempenha a função catalítica, enquanto que o titânio fornece uma estabilidade mecânica, química e eletroquímica à mistura^[19]. No caso da mistura contendo RuO₂ + IrO₂, o irídio diminui a atividade eletrocatalítica do rutênio, porém aumenta a estabilidade do material devido ao deslocamento do potencial de formação de espécies instáveis (RuO₃, RuO₄)^[20] para valores mais anódicos. Trabalhos envolvendo a introdução de dióxido de estanho (SnO₂) em óxidos mistos, revelou que o estanho aumenta a pureza do cloro produzido em células de cloro-álcali devido aumentar o sobrepotencial para a RDO^[21]. Outro fato

importante é que a presença de SnO_2 resulta em um aumento na estabilidade anódica de óxidos de metais preciosos^[22]. Além da obtenção de materiais mais seletivos e mais resistentes a processos de corrosão, misturas entre óxidos também podem ser efetuadas com o intuito de aprimorar as propriedades elétricas e químicas de um dado óxido.

Resumidamente, a tendência atual da pesquisa eletrocatalítica aplicada é:

- ☆ melhoria da atividade eletrocatalítica para as reações desejadas;
- ☆ diminuição da atividade eletrocatalítica para as reações não desejadas;
- ☆ estabilização dos materiais eletródicos para o uso prolongado;
- ☆ substituição de materiais contendo metais preciosos por materiais mais baratos;
- ☆ encontrar substituto para materiais poluentes.

I.2 – TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

Existem diferentes procedimentos de preparação de eletrodos revestidos por óxidos condutores. De uma forma geral, os óxidos podem ser preparados anodicamente por eletrodeposição e por decomposição térmica dos sais precursores.

Basicamente, os ADE com aplicações tecnológicas são constituídos de um suporte metálico, freqüentemente o titânio, sobre o qual é depositado por decomposição térmica de precursores apropriados, uma camada do óxido.

As técnicas de preparação dos eletrodos atualmente em uso visam obter a melhor combinação possível dos seguintes pré-requisitos: (1) um suporte metálico o mais barato possível, (2) uma espessura da camada ativa a mais delgada possível, (3) uma maneira fácil e rápida de construir o eletrodo e (4) uma alta estabilidade mecânica e química da camada ativa.

O método mais comumente utilizado para se obter eletrodos revestidos por óxidos policristalinos é por decomposição térmica de um sal apropriado. Este método apresenta a grande vantagem de resultar num eletrodo cujo comportamento se assemelha bastante aos eletrodos industriais. Sais que foram

usados com sucesso como precursores são os nitratos^[23], carbonatos^[24], cloreto^[25], acetilacetona^[26-28] e compostos orgânicos^[29,30].

Outro método que foi introduzido recentemente é o método sol-gel^[31]. Este método é dividido em 3 classes: (1)“sol-gel coloidal”, onde partículas coloidais são dispersas em um líquido e, em seguida, convertido em gel; (2)“sol-gel de polímero inorgânico”, que envolve a dissolução de organometálicos em um solvente adequado, sendo em seguida, hidrolizado e polimerizado e, finalmente, (3)“sol-gel de polímero orgânico”, onde um polímero solúvel em água é adicionado à solução contendo os sais do metal. Assim, de forma geral, uma solução contendo os precursores é transformada em um gel polimérico com distribuição homogênea dos cátions em escala atômica. Tem-se sugerido que este método resulta em óxidos constituídos de microcristais, o que resulta em materiais eletródicos com uma elevada área eletroquimicamente ativa^[32,33]. Há ainda uma outra forma de polimerização, conhecida como método dos precursores poliméricos, onde o gel é obtido pela polimerização de monômeros orgânicos na presença de íons metálicos. Um dos exemplos desta técnica é o método de Pechini^[34], o qual é muito versátil na preparação de óxidos.

Foi demonstrado que o metal sobre o qual é depositada a camada ativa exerce pouco efeito sobre o comportamento eletrocatalítico do eletrodo^[35]. O metal normalmente preferido como suporte é o titânio.

A escolha da temperatura de decomposição do sal depende não só do tipo de suporte escolhido, como também do sal de partida. Em princípio, a temperatura deve ser suficientemente alta para se obter a decomposição do sal; contudo, não deve ultrapassar o ponto onde ocorra a sinterização e cristalização extensiva do óxido. A técnica mais adequada para se determinar a temperatura de decomposição de um dado precursor é a análise térmica diferencial (ATD)^[36].

Na busca de materiais mais ativos, um mero aumento na área superficial resulta em um aumento na performance de eletrodos constituídos de óxidos. Isto pode ser alcançado utilizando-se baixas temperaturas de calcinação, mas isto normalmente também resulta em materiais menos estáveis^[37]. Outra possibilidade é utilizar diferentes solventes para dissolver os precursores antes da decomposição sobre o suporte metálico^[38]. Tem sido encontrado que RuO₂ obtido a partir do precursor nitrato possui uma área eletroquimicamente ativa maior do que o óxido

obtido a partir do precursor cloreto, ambos obtidos em uma mesma temperatura de decomposição^[39].

I.3 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E MORFOLÓGICAS DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

Estudos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)^[40] têm mostrado que filmes de óxidos podem ser “rachados” ou “compactos”, dependendo do precursor, tempo e temperatura de calcinação, e procedimento operacional de preparação.

Análise da estrutura destes materiais por difração de Raios-X (DRX) revela que a decomposição térmica dos precursores freqüentemente resulta em uma decomposição parcial^[17]. Todavia, esta decomposição incompleta diminui à medida que a temperatura e/ou o tempo de calcinação aumenta.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo n , apresentando falta de estequiometria devido às vacâncias de oxigênio em sua estrutura, as quais atuam como doadores de elétrons^[41]. É esperado que no caso de óxidos semicondutores, tais como o Nb_2O_5 , defeitos iônicos possam produzir defeitos eletrônicos, resultando em um aumento na condutividade elétrica destes materiais^[42]. Um efeito oposto é observado em condutores metálicos intrínsecos (RuO_2 , IrO_2), dado que a distorção da rede cristalina pode afetar a banda de condução destes materiais^[43].

Modelos sugerem que as causas da resistividade presente em óxidos, *a priori* tidos como condutores metálicos, são devidas às regiões “inter-granulares” e que a condutividade se procede com um mecanismo “hopping” grão-a-grão como no caso dos resistores cerâmicos^[44]. Assim, a condução é atribuída a um tunelamento de elétrons através do “gap” existente entre dois grãos (cristalitos) consecutivos: quanto maior esse gap, maior será a resistividade. Isto pode explicar

a influência da temperatura de calcinação e da morfologia de filmes constituídos de óxidos em suas propriedades elétricas.

Considerando-se que os ADE operam em altas densidades de corrente elétrica ($150 - 200 \text{ mA.cm}^{-2}$), a performance destes materiais está diretamente relacionada com as propriedades elétricas (condutividade) do material que constitui o eletrodo. A resistividade de filmes constituídos de RuO_2 e IrO_2 , preparados em diferentes temperaturas, mostra que estes materiais, no seu estado cristalino, são condutores metálicos^[40]. Estudos mostram que a resistividade destes filmes apresenta um decréscimo com o aumento da temperatura de preparação, assumindo valores próximos de estruturas monocristalinas em temperaturas mais elevadas^[40,44].

Normalmente, possíveis problemas relacionados com a condutividade de um filme de óxido não afetam o seu desempenho eletroquímico, pois mesmo óxidos semi-condutores intrínsecos podem ser dopados devido à sua composição não estequiométrica. No caso do RuO_2 e IrO_2 , a resistividade medida para filmes “rachados” é, na pior das hipóteses, da ordem de $10^{-2} \Omega.\text{cm}^{[40]}$. Considerando-se que a espessura de um filme constituído de óxido é normalmente de alguns micrômetros, a resistividade desses filmes acaba permanecendo na faixa de alguns $\mu\Omega$ por unidade de área superficial aparente (1 cm^2).

A origem real de problemas relacionados com a queda ôhmica (jR_Ω) nos ADE, está relacionada com a formação de uma intercamada de TiO_2 entre o suporte de titânio e a camada ativa (óxido) durante o procedimento de preparação do eletrodo. Como regra, a oxidação do suporte metálico aumenta com a temperatura de calcinação.

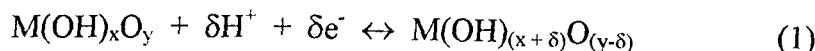
Estudos extensivos de caracterização físico-química revelaram que filmes de óxidos são constituídos de cristalitos separados por defeitos (rachaduras) e de regiões porosas. A estrutura destes filmes apresentam basicamente três tipos de interface: (a) macrofronteira óxido/solução (superfície externa); (b) microfronteira óxido/solução, devido à permeação de líquido nos poros e rachaduras intergranulares (superfície interna); (c) interface suporte/camada ativa (óxido). As interfaces (a) e (b) são importantes para o estudo da eletrocatalise e a última relaciona-se com a estabilidade dimensional do filme.

O principal destaque de eletrodos constituídos de óxidos condutores é a sua estrutura superficial em solução. Óxidos possuem alta energia de superfície com um forte caráter hidrofílico. Quando um óxido interage com a água, as moléculas do solvente se ligam aos cátions metálicos (comportando-se como ácido de Lewis), geralmente com a transferência de um próton para o oxigênio vizinho ao sítio ativo. Desse modo, a superfície fica coberta com um “tapete” de grupos OH, os quais atuam como intermediários nas interações da superfície do óxido com as espécies em solução^[45]. A presença de grupos OH em superfícies de óxidos é facilmente comprovada por métodos espectroscópicos^[46,47].

A hidrofílicidade de filmes constituídos de óxidos pode ser ampliada pela capacidade das moléculas de água penetrarem no filme através das rachaduras, poros e regiões inter-granulares.

A importância da presença dos grupos OH na superfície do óxido pode ser fortemente enfatizada. Por exemplo, estes grupos são responsáveis pela ordem de reação fracionária freqüentemente observada na RDO e na RDH^[48,49] e pelas excelentes propriedades eletrocatalíticas exibidas por estes materiais para estas mesmas reações.

O comportamento eletroquímico de um óxido condutor em solução está amplamente relacionado com sua interação com o solvente. Picos ou bandas presentes nas curvas voltamétricas [potencial (E) vs. densidade de corrente (j)] estão associados com o processo de transferência de íons H⁺ com o meio (solvente). O processo de injeção/ejeção de íons H⁺, resultante da interação do óxido com o solvente, pode ser representado genericamente da seguinte forma:



As curvas voltamétricas fornecem uma espécie de *espectro eletroquímico*, o qual pode ser utilizado para caracterizar um dado óxido em um dado meio^[50,51].

I.4 – ELETROCATÁLISE E CINÉTICA

Uma difícil tarefa na ciência da eletrocatalise é encontrar uma base preditiva para o *design* de novos materiais eletródicos^[52]. Predições podem ser formuladas somente se os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas forem identificados. Fatores geométricos e eletrônicos são geralmente relatados governar a catálise nos óxidos.

Fatores geométricos ou morfológicos estão relacionados com mudanças na área superficial do material eletródico devido a vários fatores como, por exemplo, formação de soluções sólidas entre os constituintes do filme, segregação de um dos componentes, etc.. Já os fatores eletrônicos são governados pela interação a nível atômico dos componentes da mistura de óxidos. Portanto, para uma interpretação correta dos resultados experimentais é de suma importância que se consiga separar os efeitos morfológicos dos eletrônicos.

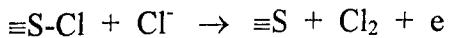
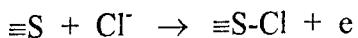
De um modo geral, a atividade eletrocatalítica de óxidos está relacionada com os estados de oxidação disponíveis nos metais de transição constituintes destes materiais^[53,54]. Um requerimento para a investigação de um dado processo eletrocatalítico é possuir um bom conhecimento dos passos através do qual se procede um determinado processo eletródico (mecanismo cinético). Mecanismos para as reações de desprendimento de cloro e oxigênio têm sido propostos enfatizando a sua ocorrência via comportamento redox dos sítios ativos superficiais^[55,56].

A RDCl ocorre com baixo sobrepotencial sobre a maioria dos metais enquanto que a RDO apresenta normalmente um elevado sobrepotencial com forte dependência do material eletródico. Apesar dos eletrodos baseados em RuO₂ serem usados para a RDCl há mais de 25 anos, o mecanismo para a RDO não está totalmente elucidado. A produção de oxigênio ocorre através de um número de etapas consecutivas e para cada uma destas etapas, a velocidade global é afetada pelas propriedades do material eletródico. Existe um grande número de mecanismos possíveis para a RDO se todos os intermediários da reação forem considerados. A tabela I mostra alguns dos mecanismos mais utilizados para representar a RDCl e a RDO nos ADE.

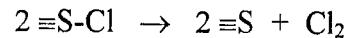
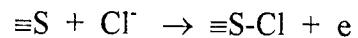
Tabela I – Mecanismos mais comuns propostos para a RDCI e a RDO nos ADE.

MECANISMOS PARA RDCI

•Mecanismo Íon - Átomo



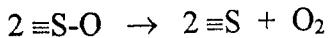
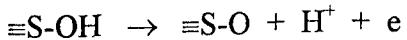
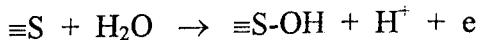
•Mecanismo de Recombinação



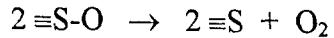
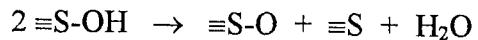
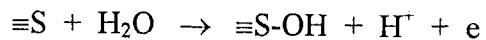
MECANISMOS PARA RDO

A) Meio ácido

•Mecanismo Eletroquímico

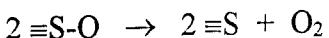
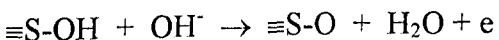
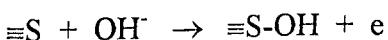


•Mecanismo Químico

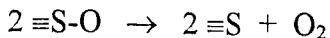
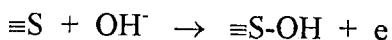


B) Meio alcalino

•Mecanismo Eletroquímico



•Mecanismo Químico



onde $\equiv S$ é um sítio superficial ativo .

Um dos maiores desafios da indústria eletrolítica é conseguir aplicar uma diferença de potencial à célula eletroquímica (ΔV) mais próxima possível do valor termodinâmico (ΔE°). Do ponto de vista prático, tem-se a seguinte relação:

$$\Delta V = \Delta E^\circ + \eta_a + \eta_c + \Delta V_\Omega \quad (2)$$

onde η_a e η_c são os respectivos sobrepotenciais anódico e catódico, e representam a energia elétrica adicional necessária para “ativar” a reação eletródica e vencer os gradientes de concentração. ΔV_Ω é a queda ôhmica. Ambos η e ΔV_Ω são dependentes da densidade de corrente (j), do material eletródico e do tempo (em experimentos de longa duração). Mas enquanto esta dependência é linear para jR , onde R é a resistência total (lei de Ohm), de uma forma simplificada ela é logarítmica para η (lei de Tafel).

A eficiência da energia elétrica, ε , gasta em um processo de eletrólise é definida como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{nF(\Delta E^\circ + \Sigma \eta + \Delta V_\Omega)} \quad (3)$$

onde ΔH é a entalpia do processo eletródico, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

Problemas relacionados com a economia de energia podem ser minimizados, buscando novos materiais eletródicos (estudos de eletrocatalise) e desenvolvendo novos tipos de células (estudos de engenharia eletroquímica). Por isso, a minimização de $\Sigma \eta$, através da seleção de melhores materiais, é de fundamental importância para a eletrocatalise.

Grandes progressos são esperados na eletrocatalise com a investigação de novos materiais eletródicos, como óxidos mistos, ligas metálicas, compostos de coordenação, etc. No âmbito tecnológico, um material eletrocatalítico tem que atender os seguintes pré-requisitos:

- grande área superficial específica;
- boa condutividade elétrica;
- boas propriedades catalíticas;
- ser seletivo;
- efeito de bolha reduzido;
- boas propriedades mecânicas;
- baixo custo e grande disponibilidade;
- não ser poluente.

I.5 – OBJETIVOS DESTE TRABALHO

De Faria^[16, 57-59] investigou sistematicamente as propriedades superficiais e eletrocatalíticas de eletrodos de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$. RuO_2 e TiO_2 são os constituintes básicos dos eletrodos industriais e o CeO_2 , devido ao elevado potencial do par redox $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ (capaz de oxidar sítios de Ru^{III} para Ru^{IV}), um forte candidato para eletrocatalisar a evolução de oxigênio.

Os óxidos mistos sempre têm apresentado uma área superficial superior à dos óxidos puros. A adição de CeO_2 na mistura binária provocou um aumento ainda maior na área superficial desses eletrodos^[16], apesar da ligeira instabilidade apresentada em potenciais catódicos e meio ácido. A adição de um quarto componente pode aumentar ainda mais a área superficial e tornar estável a camada de óxidos, tornando o sistema $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-MO}_x$ muito eficiente para as reações de evolução de cloro e/ou de oxigênio.

Nióbio e seus óxidos apresentam uma excelente resistência à corrosão, tanto catódica, quanto anódica^[60]. Comparado com outros óxidos, há pouca literatura existente sobre a utilização geral do pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , além de não haver nenhuma referência a respeito de sua utilização em ADE. Apenas recentemente, surgiu o primeiro trabalho empregando Nb_2O_5 como constituinte de ADE. Neste trabalho, foi relatado apenas a caracterização do sistema $\text{RuO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, sem nenhum estudo cinético^[60].

O nióbio na forma de Nb_2O_5 é utilizado como catalisador em muitas reações químicas tais como, transformações de hidrocarbonetos, hidratação do etileno, desidratação do 2-butanol, etc^[61]. Recentemente, o Nb_2O_5 começou a ser estudado em filmes eletrocrônicos^[62]. Outro fator muito incisivo para a utilização do nióbio neste estudo, é o fato do Brasil possuir mais de 90% das reservas mundiais deste metal, concentradas no Triângulo Mineiro, mais precisamente em Araxá-MG.

O objetivo deste trabalho é fazer uma investigação sistemática das propriedades eletrocatalíticas e superficiais dos eletrodos de óxidos de composição nominal $[\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Ce}_{(0,1-x)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(x)}$, com $0 \leq x \leq 0,1$ (em etapas de 0,01), depositados sobre suportes de titânio através da decomposição térmica dos sais precursores. As propriedades foram estudadas por caracterização físico-

química “ex situ” (difração de Raios X) e “in situ” (potencial em circuito aberto, voltametria cíclica). Os estudos cinéticos (coeficientes de Tafel, ordens de reação, atividade eletrocatalítica) foram realizados usando como modelo as reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e de cloro (RDCl).

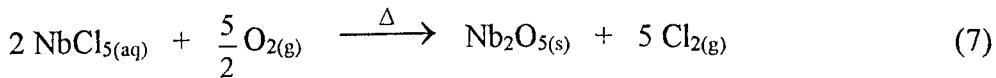
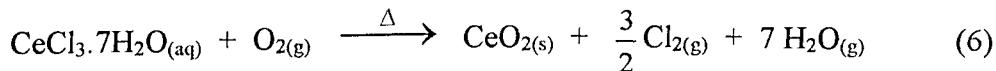
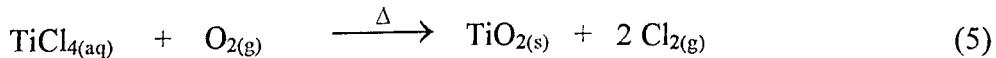
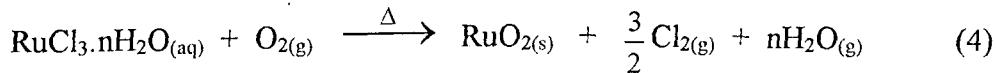
II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

As soluções de todos os precursores foram preparadas com concentração aproximada de 0,2 mol.dm⁻³. Para isto, transferiu-se a massa desejada do cloreto metálico para um balão volumétrico apropriado. Em seguida, adicionou-se HCl 1:1(v/v), visando obter total dissolução do sal e completar todo o volume do balão. A alta acidez empregada no preparo das soluções é para evitar a hidrólise dos precursores. Os sais precursores utilizados foram : TiCl₄ (Ventron), RuCl₃.nH₂O (Aldrich), CeCl₃.7H₂O (Merck) e NbCl₅ (Fluka).

II.2 – PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

O procedimento termogravimétrico foi adotado como método de padronização das soluções precursoras. Uma alíquota de 1,00 mL da solução precursora foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. Em seguida, evaporou-se o solvente numa temperatura de 80 - 90 °C utilizando uma chapa de aquecimento. Finalmente, o resíduo foi calcinado a 400 °C (em mufla pré-aquecida, marca “Fornitec”, modelo “Coel”) até massa constante. As reações globais de decomposição dos precursores são:



A partir das massas de TiO_2 , RuO_2 , CeO_2 e Nb_2O_5 , calculou-se as seguintes concentrações para as soluções precursoras:

$$[\text{RuCl}_3] = 0,237 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{CeCl}_3] = 0,212 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{TiCl}_4] = 0,223 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{NbCl}_5] = 0,183 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

II.3 – PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de composição nominal $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1-x)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(x)}$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foram preparados por decomposição térmica de sais precursores. Este método resulta em eletrodos cujo comportamento se assemelha ao dos eletrodos industriais. Trabalhou-se com uma espessura nominal da camada ativa constante e igual a $2\mu\text{m}$. A massa de óxido aplicada foi calculada levando-se em consideração: o volume da camada ativa (V) correspondente a uma espessura de $2\mu\text{m}$ aplicada em ambos os lados do suporte de Ti° , a porcentagem de cada óxido e as densidades de RuO_2 , TiO_2 , CeO_2 e Nb_2O_5 , como mostra a equação abaixo:

$$\text{Massa(g)} = V(\text{cm}^3) \times [\%I.d_I + \%II.d_{II} + \%III.d_{III} + \%IV.d_{IV}](\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (8)$$

Onde I = RuO_2

d_I = densidade de RuO_2

II = TiO_2

d_{II} = densidade de TiO_2

III = CeO_2

d_{III} = densidade de CeO_2

IV = Nb_2O_5

d_{IV} = densidade de Nb_2O_5

Nesta equação, é necessário conhecer as densidades dos respectivos óxidos. Estas foram tomadas como sendo^[63]:

$$d(\text{RuO}_2) = 7,01 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$d(\text{TiO}_2) = 4,21 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$d(\text{CeO}_2) = 7,13 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$d(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 4,47 \text{ g.cm}^{-3}$$

Considerando uma espessura nominal de 2 μm e sendo as dimensões do suporte de Ti metálico de 10x10x0,15mm, o volume total de óxido a ser depositado (Volume = área x espessura), lembrando-se que ambos os lados do suporte são revestidos, é portanto de $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$.

A fim de facilitar o preparo das diversas misturas precursoras, ajustou-se a concentração das soluções precursoras puras para 0,18 mol. dm^{-3} . Desta forma, pode-se preparar camadas de óxidos de uma composição desejada simplesmente misturando-se volumes das soluções precursoras individuais nas proporções exigidas pela composição nominal da camada ativa.

Na preparação dos eletrodos, primeiramente lixou-se os suportes de titânio metálico e, em seguida, fez-se uma raspagem cuidadosa com estilete de aço. Desta forma, não foi necessário fazer o jateamento dos suportes de Ti. Após essa etapa, fez-se o desengorduramento dos suportes (placas de 10x10x0,15mm e haste de 5 cm de comprimento) em isopropanol (imersão por 10 min.). A partir deste momento, para evitar contaminação, evitou-se tocar os eletrodos com as mãos, sendo que as manipulações posteriores foram executadas com uma pinça. Após a eliminação do isopropanol por lavagem copiosa com água bidestilada e a fim de remover a fina película de TiO_2 que recobre a superfície do suporte, submeteu-se os suportes a um ataque químico com ácido oxálico 10% (ebulição por 10 min.).

Em seguida, os suportes foram novamente lavados abundantemente com água de qualidade Milli-Q (Millipor) e seco através de uma corrente de ar (secador de cabelo) com $T \equiv 80 - 90^\circ\text{C}$. Após a pesagem do suporte, aplicou-se o mais rapidamente possível, por pincelamento, a mistura precursora. Evaporou-se então o solvente com uma corrente de ar quente ($80 - 90^\circ\text{C}$) e calcinou-se o resíduo a 450°C durante 10 minutos. Após resfriamento, pesou-se novamente o eletrodo obtendo-se, por diferença, a massa do óxido já depositada. Para se obter a massa teórica desejada, repete-se a operação de pincelamento e calcinação o número de vezes que for necessário (em média, foram necessárias de 3 a 4 repetições). Após a deposição da massa desejada, procedeu-se a uma calcinação

final durante 1 hora sob fluxo de ar atmosférico a $T = 450^{\circ}\text{C}$. A figura 1 mostra um eletrodo e a área (em preto) ocupada pela camada de óxido depositada.

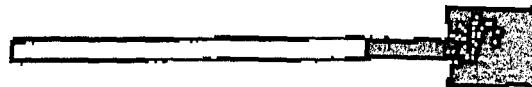


Figura 1: Filme de óxido (em preto) depositado sobre o suporte de Ti° .

Foram preparadas duas amostras de cada composição, a intervalos de 1% mol, de 0 a 10% mol de Nb_2O_5 . Para efeito de comparação, também preparou-se duas amostras para o eletrodo de composição nominal $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

A montagem final dos eletrodos, obtendo-se a sua forma de trabalho, iniciou-se pelo estabelecimento de um contato elétrico, introduzindo-se um fio de cobre em um furo feito na haste do suporte e enrolando-o ao redor da haste. Após esta etapa, foi aplicada, na junção do fio de cobre com a haste de titânio, pasta de prata (HANOVIA, Inglaterra) para se obter um bom contato elétrico. A fim de aumentar a resistência mecânica, enrolou-se o contato elétrico com fita de Teflon® (ver figura 2).

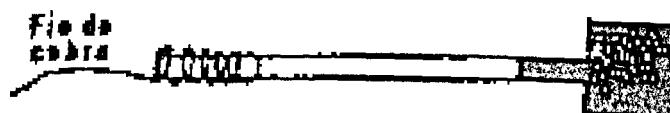


Figura 2: Fase de montagem posterior àquela da figura 1; destaque para o contato elétrico.

A seguir, o conjunto resultante foi inserido num tubo de vidro (20 cm de comprimento; diâmetro interno: 4 mm) contendo um pedaço de tubo de Teflon® numa das extremidades, fechando-se esta extremidade com cola de silicone. Esta operação foi realizada com o devido cuidado para evitar sujar a superfície do óxido com cola de silicone, visto que o resultado deste contato é um eletrodo inutilizado. Ainda com a cola fresca, introduziu-se dois tampos cônicos de

Teflon®, fechando hermeticamente esta parte do tubo. Esta precaução evita a infiltração de líquido durante o uso do eletrodo. Após 24 horas de secagem da cola, selou-se a outra extremidade do tubo de vidro com a mesma cola e esperou-se por mais 24 horas. Este tempo foi o suficiente para se obter um endurecimento apropriado do silicone, obtendo-se finalmente os eletrodos de trabalho na sua forma definitiva, como mostra a figura 3.

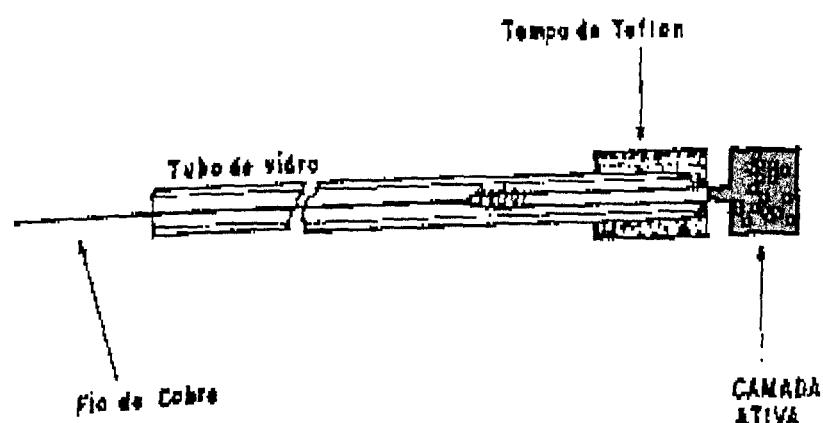


Figura 3: Configuração final do eletrodo de trabalho.

As composições nominais dos eletrodos, bem como suas massas teóricas e experimentais são mostrados na Tabela II.

TABELA II: Massas experimentais e teóricas dos eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1-x)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(x)}$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Tempo de calcinação parcial: 10 min.; tempo de calcinação final: 1 hora; $T = 450^\circ\text{C}$; espessura da camada ativa: 2 μm .

Eletrodo	%RuO ₂	%TiO ₂	%CeO ₂	%Nb ₂ O ₅	Massa teórica (mg)	Massa exper. (mg)
I	30	70	0	0	2,02	1,80
II						2,20
I	30	60	10	0	2,14	2,20
II						2,10
I	30	60	9	1	2,13	2,20
II						2,30
I	30	60	8	2	2,12	2,20
II						2,40
I	30	60	7	3	2,11	2,40
II						2,10
I	30	60	6	4	2,09	2,20
II						2,30
I	30	60	5	5	2,08	2,10
II						2,20
I	30	60	4	6	2,07	2,10
II						2,20
I	30	60	3	7	2,06	2,40
II						1,90
I	30	60	2	8	2,05	2,30
II						2,10
I	30	60	1	9	2,04	1,90
II						1,90
I	30	60	0	10	2,03	1,80
II						1,90

II.4 – CÉLULAS E ELETRODOS UTILIZADOS NOS ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

A figura 4 mostra as células empregadas nos estudos eletroquímicos. Nesta célula de 220 mL de capacidade, as duas faces do eletrodo de trabalho ($A_{\text{geométrica}} = 2,0 \text{ cm}^2$) ficam expostas a dois eletrodos auxiliares, configuração esta que optimiza o campo das linhas de força.

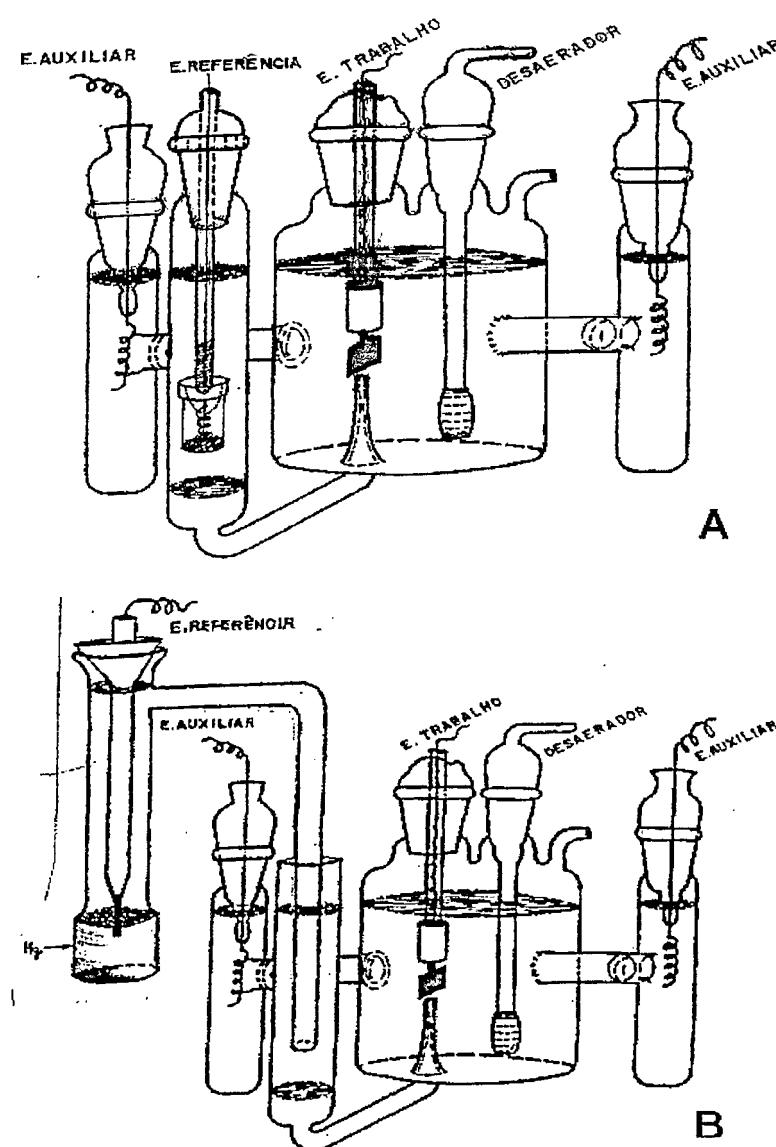


Figura 4: Células de vidro empregadas nos estudos eletroquímicos. (A) célula usada em estudos em meio ácido; (B) célula usada em meio contendo íons cloreto.

Os eletrodos auxiliares utilizados foram fios de platina platinizados enrolados em forma de espiral (figura 4). A platinização foi efetuada galvanostaticamente aplicando-se uma corrente constante de 30 mA durante 10 a 20 minutos. A solução eletrolítica, mantida sob agitação magnética, continha 1,0 g de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Merck) mais uma pequena quantidade (40 mg) de acetato de chumbo ($PbOAc$) dissolvidos em 100 mL de água bidestilada^[59]. A função do acetato de chumbo é de melhorar a aderência do negro de platina.

Os estudos de caracterização voltamétrica e RDO foram efetuados em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} , enquanto que o estudo da RDCl foi efetuado em NaCl 5,0mol. dm^{-3} + HCl 0,01 mol. dm^{-3} .

Os eletrodos de referência utilizados foram o eletrodo de calomelano saturado de sódio (ECSS) no caso da RDCl e, no caso de RDO, foi usado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Este eletrodo foi construído alojando o fio de Pt platinizado num tubo de vidro de modo a isolá-lo do resto da solução. Essa parte do eletrodo foi preenchida com solução de H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} e em seguida, colocada na célula (já contendo a mesma solução). Após isto, aplicou-se, galvanostaticamente, uma corrente catódica de 35 mA durante aproximadamente 300 segundos. O gás de H_2 formado fica preso no invólucro de vidro, obtendo-se assim o ERH. Considerando que o potencial do eletrodo de referência é de fundamental importância e que a produção de H_2 é rápida e fácil, a renovação do ERH foi efetuada, em média, a cada novo experimento.

Os experimentos foram efetuados utilizando-se um sistema eletroquímico da P.A.R. (Potenciómetro/Galvanostato), modelo 273-A conectado a um microcomputador.

II.5 – INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA NA ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os óxidos suportados em chapas de titânio foram caracterizados estruturalmente por difração de Raios-X, utilizando-se um difratômetro da

Siemens, modelo D5005, com radiação Cu(K α) = 1,54056 nm. As medidas foram feitas sob ângulo rasante.

II.6 - OBTENÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS, DAS CARGAS VOLTAMÉTRICAS E DOS POTENCIAIS EM CIRCUITO ABERTO

Após lavagem da superfície do eletrodo de trabalho com H₂O de qualidade Millipor-Q ($R \geq 18,2 \text{ M}\Omega$), transferiu-se o eletrodo imediatamente para a célula já contendo o eletrólito de suporte previamente desaerado sob forte borbulhamento de N₂. Depois de 5 minutos que o eletrodo foi introduzido na célula, mediu-se o potencial em circuito aberto (E_{ca}). Este procedimento foi realizado com os eletrodos recém-preparados. Após a leitura do E_{ca} , iniciou-se o registro dos voltamogramas cíclicos.

O procedimento “padrão” normalmente adotado nos estudos potenciodinâmicos de eletrodos baseados em RuO₂, consiste no registro da curva voltamétrica (curva corrente/potencial) a uma velocidade de varredura, v , igual a 20 mV.s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³, cobrindo o intervalo de potencial contido entre +0,40 e +1,40V vs. ERH. Normalmente, neste intervalo de potencial, situado entre a reação de desprendimento de hidrogênio, RDH (limite catódico), e a RDO (limite anódico), apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais dos óxidos ativos são observados.

A integração das curvas corrente vs. potencial resulta na carga voltamétrica, q^* , a qual é um parâmetro representativo do número de sítios ativos do eletrodo, ou seja, da área eletroquimicamente ativa. Assim, a carga voltamétrica foi determinada antes e depois de todos os experimentos de modo a permitir o monitoramento da superfície do eletrodo em função do seu uso. A integração das curvas voltamétricas foi feita pelo programa M-270 da Electrochemical Analysis Software 3.00.

II.7 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DIFERENCIAL

A capacidade diferencial, C_d , foi obtida registrando-se curvas voltamétricas, i vs. E , em um intervalo de potencial específico e com diferentes velocidades de varredura. Em todas estas curvas, leu-se a corrente no mesmo potencial (onde não há transições redox superficiais) e construiu-se gráficos destas correntes vs. a velocidade de varredura. A partir da inclinação deste gráficos, obtém-se o valor de C_d . O intervalo de potencial analisado foi entre +0,90 e +1,30V vs. ERH, onde aparentemente não há processos redox superficiais, e sim, o carregamento da dupla camada do eletrodo. Assim, registrou-se curvas voltamétricas nas seguintes velocidades de varredura: 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100mV.s^{-1} . O eletrólito utilizado foi uma solução de H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} .

II.8 – OBTENÇÃO DAS CURVAS POTENCIOSTÁTICAS (CURVAS DE TAFEL)

II.8.1 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO

Este estudo foi realizado em soluções de H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} mantidas sob forte borbulhamento de N_2 , utilizando-se como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio, ERH. Antes de cada estudo, condicionou-se a superfície do eletrodo de trabalho mantendo o potencial durante 15 minutos em +1,30V(ERH). Posteriormente, iniciou-se o registro da curva de Tafel a uma velocidade de $56 \mu\text{V.s}^{-1}$ até a corrente atingir aproximadamente o valor de 100 mA. Este procedimento é chamado de “varredura de ida”. Na “varredura de volta”, executou-se o mesmo procedimento, porém em sentido contrário, isto é, após a corrente ter atingido 100 mA, o potencial foi diminuído até se obter uma corrente próxima de zero. No final de cada experimento, a superfície do eletrodo foi recondicionada aplicando-se, durante 5 minutos, um potencial de +1,30V (ERH).

II.8.2 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO

Este estudo foi realizado em soluções de NaCl 5,0 mol.dm⁻³ + HCl 0,01 mol.dm⁻³, mantidas sob forte borbulhamento de N₂. O preparo da superfície do eletrodo foi executado, aplicando-se, durante 15 minutos, um potencial de +0,95 V (ECSS). O registro da curva de polarização foi efetuado a uma velocidade de 56 µV.s⁻¹ até a corrente atingir aproximadamente o valor de 100mA. Este procedimento é conhecido como “varredura de ida”. Na “varredura de volta”, executou-se o mesmo procedimento porém, em sentido contrário, ou seja, após a corrente ter atingido 100 mA, o potencial foi diminuído até se obter uma corrente próxima de zero.

II.9 – DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO

II.9.1 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÉNIO

II.9.1.1 – ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON H⁺

A fim de determinar a ordem de reação com respeito aos prótons, foram preparadas cinco soluções de H₂SO₄, com a concentração de H⁺ variando entre 0,1 e 1,0 mol.dm⁻³, mantendo-se a força iônica constante em 1,5 mol.dm⁻³ pela adição de Na₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³.

A concentração protônica desejada foi obtida misturando-se volumes apropriados das soluções estoques conforme é mostrado na tabela III.

TABELA III: Soluções de trabalho preparadas para a determinação da ordem de reação com respeito ao H^+ para a RDO.

$[H^+]$	$[Na_2SO_4]$	Vol. $Na_2SO_4^*$ (mL)	Vol. $H_2SO_4^*$ (mL)	$\log [H^+]^{-1}$
1,0	0	0	200	0
0,50	0,50	100	100	0,30
0,30	0,70	140	60	0,52
0,18	0,82	164	36	0,74
0,10	0,90	180	20	1,00

* Concentração das soluções estoques: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; volume total : 200 mL

Apesar de usualmente serem feitas duas abordagens diferentes devido a complexidade da RDO, os resultados dessas abordagens são similares, como já descrito na literatura [57]. Assim, para se obter os valores de corrente em função do tempo nas diferentes atividades de H^+ , condicionou-se a superfície dos eletrodos de uma única forma. A figura 5 mostra o programa de perturbação utilizado na chamada “aproximação anódica”. Aplicou-se, durante 5 minutos, um potencial de +1,25V, seguido de um potencial de +1,51V por mais 5 minutos. A seguir, saltou-se para um potencial de +1,45V (ERH) e registrou-se a curva i vs. t durante 15 minutos.

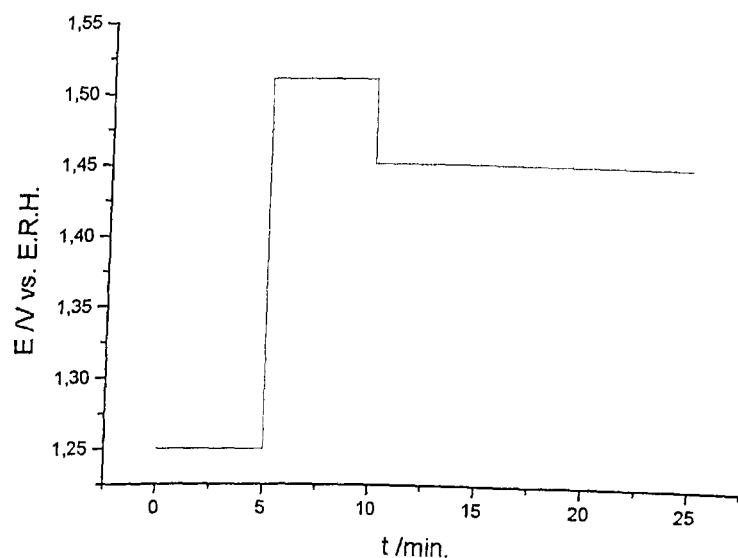


Figura 5: Programa de potencial utilizado na determinação da ordem de reação com respeito ao H^+ na RDO (aproximação anódica)

Os valores de potenciais utilizados foram escolhidos de acordo com o comportamento observado nas curvas de polarização (E vs. j). O potencial escolhido para o registro de j vs. t , de +1,45V (ERH), deve-se ao fato deste valor se localizar na parte linear de todas as curvas de polarização em baixos sobrepotenciais. Após cada experimento, os eletrodos foram recondicionados, aplicando-se um potencial de +1,30V (ERH) durante 5 minutos.

II.9.2 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO

II.9.2.1 – ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON Cl^-

Neste caso, determinou-se a ordem de reação com respeito à concentração de Cl^- em força iônica constante e igual a $5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A força iônica foi mantida constante através da substituição gradativa do NaCl por NaClO_4 . A concentração protônica foi mantida constante em $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pela adição de um volume constante de HCl concentrado. Esta acidez é imposta não só para evitar que o processo eletródico leve à produção de hipoclorito (NaOCl), como também para evitar que a RDO comece a interferir. Na tabela IV é mostrado a composição das soluções utilizadas no estudo da ordem de reação com respeito ao íon Cl^- .

Tabela IV – Soluções de trabalho utilizadas na determinação da ordem de reação com respeito ao íon Cl^- em força iônica ($5,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) e acidez ($\text{HCl } 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) constantes.

Log[Cl ⁻]	[NaCl] [*] (mol·dm ⁻³)	[NaClO ₄] [*] (mol·dm ⁻³)	Vol. NaCl (mL)	Vol. NaClO ₄ (mL)	Vol. HCl (mL)
0,70	5,00	0	200	0	0,193
0,48	3,00	2,0	120	80	0,193
0,30	2,00	3,00	80	120	0,193
0,00	1,00	4,00	40	160	0,193
-0,30	0,50	4,50	20	180	0,193

* Concentração das soluções estoques:

$$[\text{NaCl}] = [\text{NaClO}_4] = 5,00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; [\text{HCl}] = 10,36 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; \text{Vol. Total} = 200 \text{ mL}.$$

II.9.2.2 – ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON H^+

A ordem de reação com respeito ao íon H^+ foi determinada em cinco diferentes concentrações de H^+ e em força iônica constante igual a $5,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ através da substituição gradativa de NaCl por HCl. Na tabela V é mostrado as composições das soluções utilizadas na determinação da ordem de reação com respeito ao íon H^+ .

Tabela V - Soluções de trabalho utilizadas na determinação da ordem de reação com respeito ao íon H^+ em concentração constante de Cl^- igual a $5,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

-log[H ⁺]	[H ⁺]	Vol. HCl (mL)	[NaCl] (mol·dm ⁻³)	Vol. NaCl (mL)	Vol. H ₂ O (mL)
2,00	0,010	0,19	4,99	199,6	0,21
1,74	0,018	0,35	4,98	199,3	0,35
1,52	0,030	0,58	4,97	198,8	0,62
1,30	0,050	0,97	4,95	198,0	1,03
1,00	0,100	1,93	4,90	196,0	2,07

$$[\text{HCl}] = 10,36 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; [\text{NaCl}] = 5,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

A determinação da ordem de reação com respeito aos íons Cl^- e H^+ foi feita com o mesmo programa de perturbação. Esta perturbação consistiu na aplicação, durante 5 minutos, de um potencial de +1,0 V, seguido de um potencial de +1,28 V por mais 5 minutos. Em seguida, saltou-se para um potencial de +1,25 V (ECSS) e registrou-se a curva i vs. t durante 15 minutos.

Os valores de potenciais utilizados foram escolhidos de acordo com o comportamento observado nas curvas de polarização (E vs. j). O potencial escolhido para o registro de j vs. t , de +1,25V (ECSS), deve-se ao fato deste valor se localizar na parte linear de todas as curvas de polarização em baixos sobrepotenciais. Após cada experimento, os eletrodos foram recondicionados, aplicando-se um potencial de +0,95 V (ECSS) durante 5 minutos.

II.10 – DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL EM CONDIÇÕES DE CORROSÃO ACELERADA

O tempo de vida útil dos eletrodos foi estimado galvanostaticamente, utilizando-se como reação eletródica, a RDO em altas densidades de corrente ($0,75 \text{ A.cm}^{-2}$). Não foram usados eletrodos recém-preparados para este estudo de corrosão; os eletrodos foram os mesmos utilizados em todos os estudos anteriores, da caracterização superficial aos estudos cinéticos da RDO e RDCl. O estudo foi feito em solução de H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} , registrando-se o potencial do eletrodo, E vs. ERH, em função do tempo de corrosão, t . O tempo de vida útil de cada eletrodo investigado foi tomado como sendo aquele correspondente a um potencial anódico de 6,0 V vs. ERH nas curvas potenciométricas. Um fluxo constante de N_2 ultra puro (99,999%) foi mantido durante todo o processo de corrosão. A temperatura da célula foi mantida em torno de 25 °C por fluxo de água à temperatura ambiente.

As curvas de E vs. t foram interrompidas em intervalos regulares para se registrar curvas voltamétricas, no intervalo de +0,4 a +1,4 V vs. ERH, a fim de se avaliar as mudanças ocorridas nos eletrodos.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA *IN SITU* E *EX SITU* DOS ÓXIDOS MISTOS DE TiO_2 + RuO_2 + CeO_2 + Nb_2O_5

III.1.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA *EX SITU*

III.1.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os espectros de Raios-X, sob ângulo rasante, foram registrados para os filmes de óxidos mistos suportados em chapas de titânio. A figura 6 mostra um difratograma representativo de todos os eletrodos investigados.

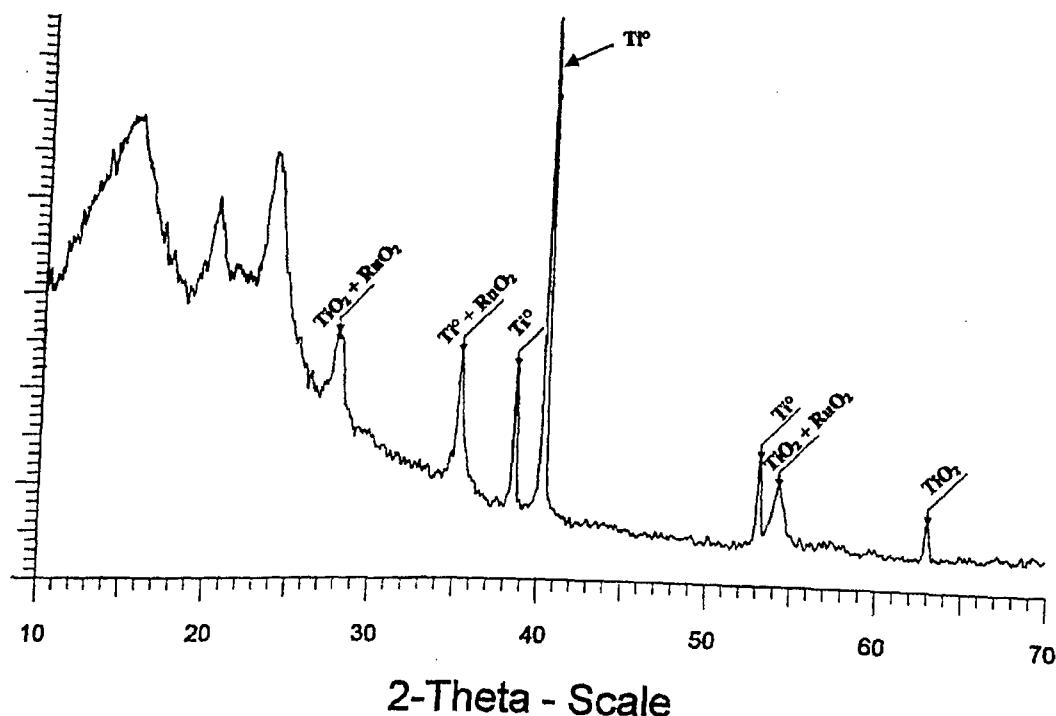


Figura 6: Difratograma de Raios-X obtidos a partir de óxidos suportados em chapas de titânio. Eletrodo de composição nominal $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,07)}]O_2Nb_2O_5_{(0,03)}$.

Os principais picos de TiO_2 , RuO_2 e do suporte de Ti metálico estão presentes em todos os espectros de Raios-X; no entanto, não se identificou picos de CeO_2 ou de Nb_2O_5 . Certamente, o fato da quantidade de CeO_2 e Nb_2O_5 variar apenas entre 0 e 10 % composição associada à baixa cristalinidade apresentada pelos filmes, contribuiu para a ausência dos picos destes compostos.

Os picos nos espectros dos óxidos mistos, quando comparados aos picos padrões dos respectivos óxidos puros (JCPDS ASTM)^[64,65], não sofreram deslocamentos significativos. Isto significa que não há formação de solução sólida e que os óxidos mistos não apresentaram distorção da rede cristalina. Esta distorção eventualmente pode ocorrer se houver impurezas no retículo cristalino^[17]. As impurezas mais comuns são os cloretos remanescentes do processo de decomposição térmica. De acordo com a literatura, esta contaminação é dependente da temperatura de calcinação dos óxidos^[35,66].

A tabela VI mostra os parâmetros cristalográficos principais correspondentes ao espectro da figura 6. Devido às proximidades dos picos característicos da estrutura rutilo do TiO_2 e do RuO_2 , quando misturados, estes óxidos apresentam picos que são a soma dos picos individuais. Por conta disso, os picos podem ficar menos definidos e mais largos, como por exemplo, os picos em $2\theta = 27,7^\circ$ e $54,1^\circ$.

Tabela VI: Picos principais do espectro de Raios-X do óxido de composição nominal $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,07)}]O_2Nb_2O_5_{(0,03)}$.

2θ experimental	d /nm experimental	$(I/I_o) * 100$ experimental*	d /nm teórico referente à espécie		
			TiO_2	RuO_2	Ti^o
27,7	3,222	100	3,247	3,182	—
35,2	2,547	91	—	2,557	2,555
38,4	2,336	—	—	—	2,341
40,2	2,240	—	—	—	2,243
53,1	1,729	—	—	—	1,7262
54,1	1,694	42	1,6874	1,689	—
62,9	1,476	17	1,4797	—	—

* Razão da intensidade do pico.

Para todas as composições estudadas, os picos referentes aos óxidos de TiO₂ e RuO₂ são mais largos e de menor intensidade se comparados aos picos de TiO₂ e RuO₂ puros (JCPDS ASTM). Isto sugere que, para os eletrodos investigados, há a formação de cristais menores e uma baixa sinterização. Estes resultados confirmam a formação de fases mistas ao invés de soluções sólidas bem cristalizadas.

III.1.2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA *IN SITU*

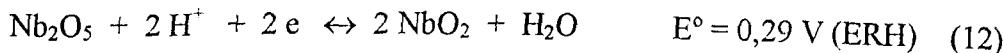
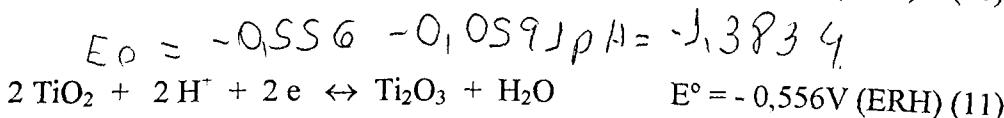
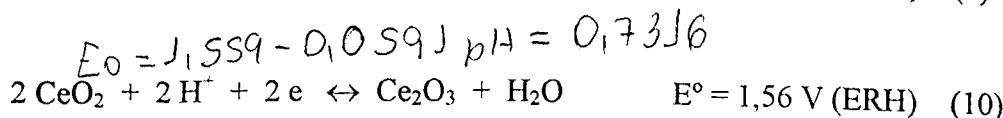
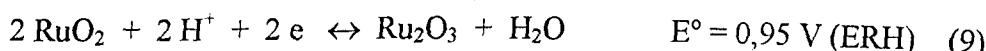
III.1.2.1 – POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

O potencial em circuito aberto (E_{ca}) para cada eletrodo foi medido antes do registro do primeiro voltamograma (eletrodo recém preparado). A variação do E_{ca} com a composição da camada de óxidos, além de verificar se os eletrodos apresentam algum problema oriundo da etapa de montagem, pode dar alguma indicação sobre a dupla redox predominante na superfície do eletrodo.

A figura 7 mostra a dependência do E_{ca} com a composição. Esta dependência é influenciada pela natureza dos óxidos, bem como pelas reações redox nas camadas superficiais.

Segundo Pourbaix, os potenciais de equilíbrio são [67]:

$$E_0 = 0,937 + 0,059 J_{pH} = 0,1096$$



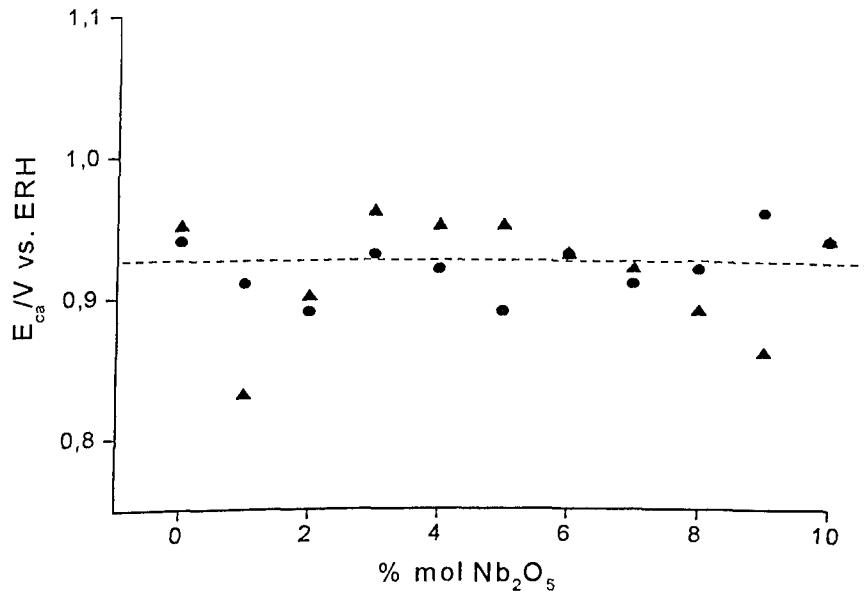
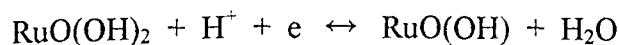


Figura 7: Dependência do potencial em circuito aberto com o conteúdo de Nb₂O₅, para duas séries de eletrodos recém-preparados (●, ▲) em H₂SO₄ 0,5 mol.dm⁻³ a 25 °C.

A substituição de CeO₂ por Nb₂O₅ não produz variações no E_{ca}. O valor do E_{ca} em torno de +0,93V (ERH), foi observado para todos os eletrodos, sendo praticamente independente da composição. Nota-se, portanto, que o E_{ca} é determinado pelo equilíbrio do par redox de Ru^{III}/Ru^{IV}.

Assumindo que os valores do E_{ca} refletem mudanças na razão [Ru⁴⁺]/[Ru³⁺] e que esta dupla redox controle a eletroquímica superficial, pode-se calcular o valor desta razão aplicando-se a equação de Nernst. Desta forma, o seguinte cálculo foi efetuado:

* razão [RuO₂]/[Ru₂O₃], usando o valor médio de 0,93V para o E_{ca}:



Aplicando-se a equação de Nernst, tem-se:

$$E_{ca} = E_{Ru^{4+}/Ru^{3+}}^{\circ} + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{a_{Ru^{4+}} a_{H^+}}{a_{Ru^{3+}}} \right)$$

$$0,93 = 0,95 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{a_{Ru^{4+}} \cdot a_{H^+}}{a_{Ru^{3+}}} \right)$$

$$a_{Ru^{4+}} \approx 0,5 \cdot a_{Ru^{3+}}$$

Com base neste resultado, conclui-se que a espécie predominante na superfície eletródica é Ru³⁺ em condições de equilíbrio. Como o E_{ca} de todos os eletrodos é praticamente o mesmo, as naturezas superficiais destes eletrodos são muito similares.

III.1.2.2 – CURVAS VOLTAMÉTRICAS

A caracterização que pode fornecer mais informações sobre a natureza do material eletródico é a realizada *in situ* através do registro de voltamogramas cíclicos. Este procedimento, o qual tem se tornado padrão para estes sistemas, consiste em registrar a $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ em H₂SO₄ 0,5mol.dm⁻³ ou HClO₄ 1,0 mol.dm⁻³, voltamogramas cíclicos cobrindo o intervalo do potencial de +0,40 V vs. ERH (fim da RDH) e +1,40 V (início da RDO). O perfil das curvas voltamétricas, E vs. j, fornece o espectro eletroquímico que pode ser utilizado para caracterizar um dado óxido em um dado meio. A figura 8 apresenta os voltamogramas para algumas composições representativas.

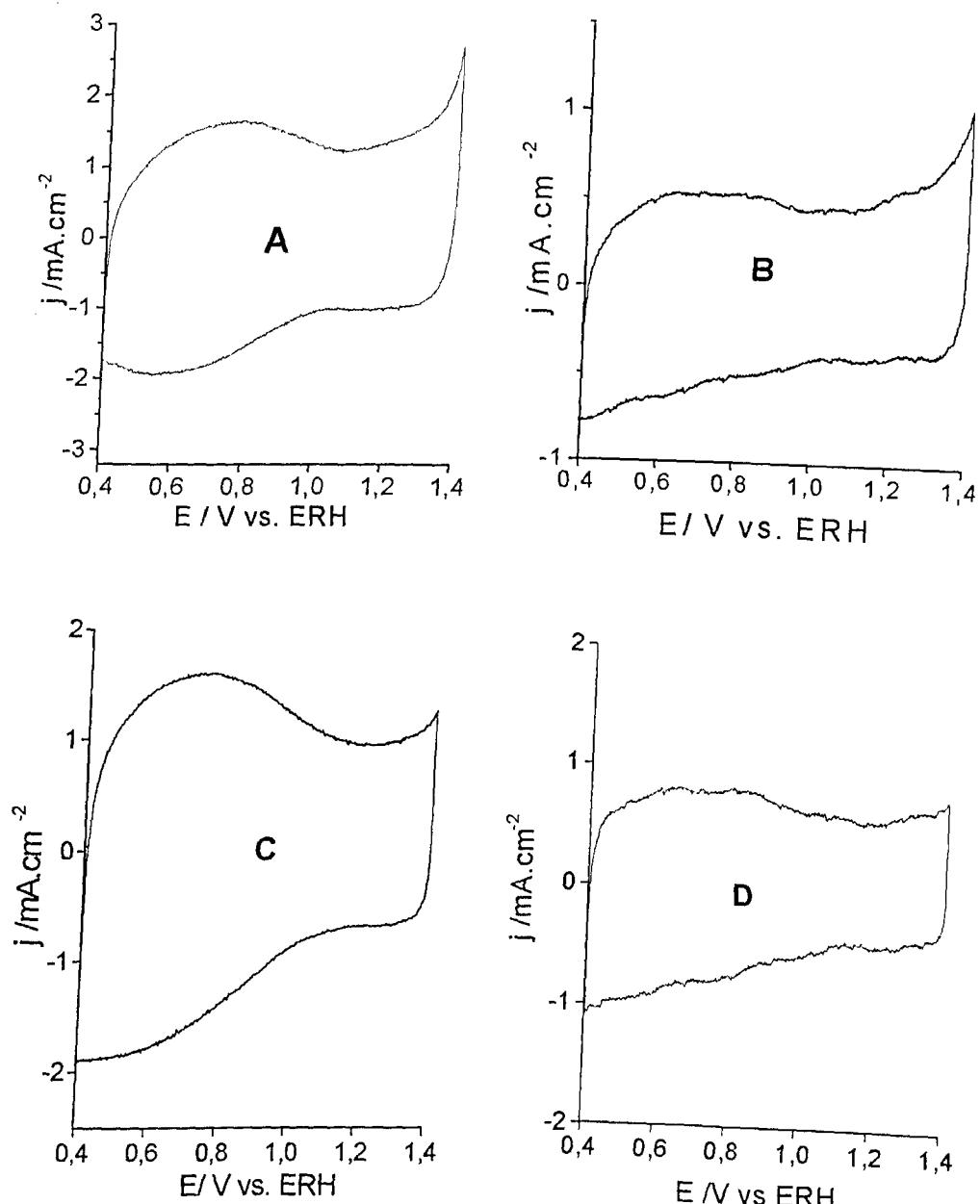


Figura 8: Voltamogramas cílicos em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} a 20 mV.s^{-1} ; 2º ciclo; **A** - $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1)}]\text{O}_2$; **B** - $\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}\text{O}_2$; **C** - $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,05)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,05)}$; **D** - $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$.

Quando CeO_2 e Nb_2O_5 são introduzidos na mistura binária de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, as curvas voltamétricas diferem-se em alguns aspectos: (1) a densidade de corrente aparente aumenta em até três vezes para as composições de óxidos quaternários; (2) o início da RDO é nitidamente antecipado ($\Delta E \approx 100$ mV) para o

eletrodo contendo 10% de CeO₂; (3) à medida que a concentração de CeO₂ aumenta, há o surgimento de um pico largo em baixos sobrepotenciais.

A densidade de corrente aparente superior pode estar relacionada com uma área maior do óxido quaternário. Este comportamento pode ser compreendido tendo em vista que quanto mais diferentes óxidos há numa mistura, maior a dificuldade de crescimento dos óxidos individuais. Este processo resulta em camadas de óxidos de baixa sinterização e, consequentemente, com maior área efetiva do eletrodo.

A característica do CeO₂ favorecer a oxidação dos sítios superficiais de Ru⁺³ para Ru⁺⁴ [57], explica o pico mais largo na região dos voltamogramas onde ocorre a transição redox Ru^{III} / Ru^{IV}. Sendo os estados de oxidação superiores do Ru os eletrocatalisadores, entende-se, portanto, a antecipação da RDO no eletrodo contendo 10 % mol de CeO₂.

Resultado oposto ocorre com o eletrodo ternário de Ru + Ti + Nb. Devido ao baixo potencial padrão (E°) da dupla redox Nb^{IV}/Nb^V, este não consegue oxidar o Ru^{III} para Ru^{IV}, tornando a atividade eletroquímica para a RDO destes óxidos menor do que com CeO₂.

III.1.2.3 – CARGA VOLTAMÉTRICA

A carga voltamétrica anódica e/ou catódica, q_a^* e/ou q_c^* , obtida por integração da parte anódica e/ou catódica da curva voltamétrica, mede o número de sítios superficiais que sofrem oxidação e/ou redução, os chamados sítios ativos. Assim, tanto q_a^* como q_c^* pode ser tomada como medida relativa da área eletroquimicamente ativa [17, 68]. Vale lembrar que o software utilizado na integração das curvas voltamétricas faz diretamente a conversão do potencial (E) para a escala de tempo através da velocidade de varredura utilizada (mV.s^{-1}). As figuras 9 e 10 mostram a variação de q_a^* com a composição, obtida do segundo e do vigésimo ciclo voltamétrico respectivamente.

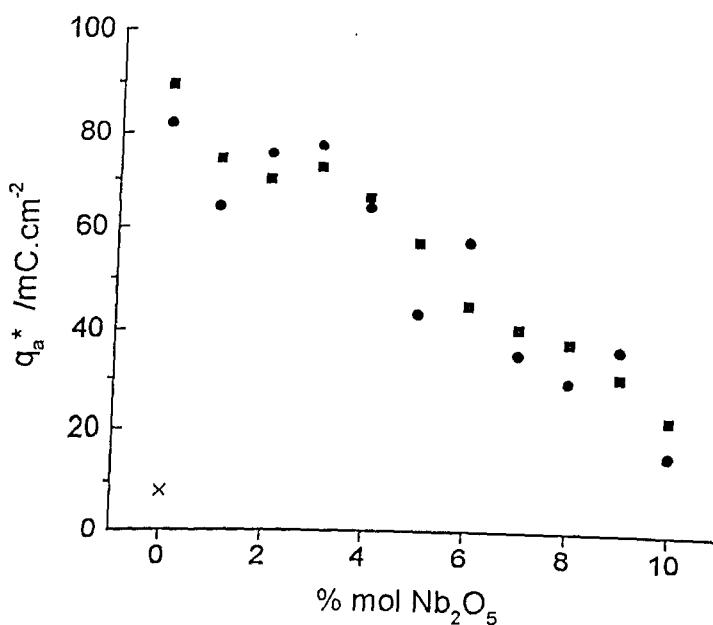


Figura 9: Dependência da carga anódica com o conteúdo de Nb_2O_5 . Cargas obtidas do **segundo ciclo** para duas séries de eletrodos (● e ■); $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; (x) eletrodo de $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$; $T_{\text{calc}} = 450^\circ\text{C}$; $\Delta E = +0,4 \text{ a } +1,4 \text{ V (ERH)}$.

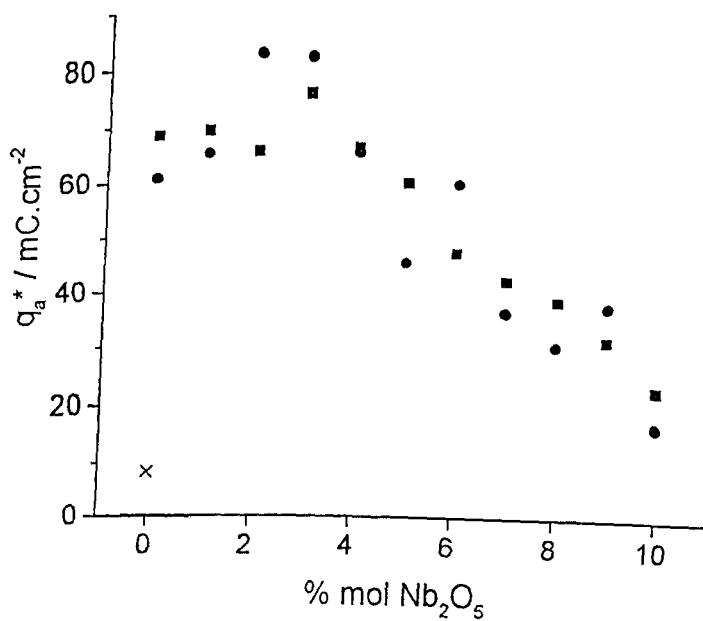


Figura 10: Dependência da carga anódica com o conteúdo de Nb_2O_5 . Cargas obtidas do **vigésimo ciclo** para duas séries de eletrodos (● e ■); $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; (x) eletrodo de $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$; $T_{\text{calc}} = 450^\circ\text{C}$; $\Delta E = +0,4 \text{ a } +1,4 \text{ V (ERH)}$.

Para efeito de comparação, os dados utilizando os caracteres “ x ” representam as cargas anódicas dos eletrodos de composição industrial $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. De imediato, verifica-se que todas as composições, sejam ternárias ou quaternárias, apresentam valores de carga superiores a do eletrodo industrial. Mesmo o eletrodo contendo 10 % de Nb_2O_5 , cuja carga é inferior a de todos os outros eletrodos quaternários, ainda assim é superior a do eletrodo industrial. Este é um comportamento freqüentemente encontrado para muitas misturas de óxidos, mesmo quando os componentes individuais têm a mesma estrutura cristalográfica e é atribuído ao processo de cristalização mais difícil, quanto mais complexo for a mistura de óxidos.

Na figura 9, observa-se que quanto maior a concentração de CeO_2 na mistura, maior a carga anódica superficial. Este fato é resultado da maior atividade da mistura de óxidos quando CeO_2 está presente, devido ao seu elevado potencial redox (E°), que lhe confere poder para oxidar sítios superficiais de Ru^{III} . Portanto, quando CeO_2 está presente na composição dos óxidos, a superfície torna-se eletroquimicamente mais ativa. O valor obtido para as cargas superficiais refletem claramente este fato.

A dependência de q_a^* com a composição muda com o número de ciclos. A figura 10 mostra o comportamento desta mudança para o 20º ciclo. O eletrodo de composição nominal $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_2$, ou seja, 10 % de CeO_2 , tem sua carga voltamétrica diminuída com o número de ciclos. Este fato desloca o máximo de q_a^* para o eletrodo contendo 3 % mol e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 7\%$ de CeO_2 . A diminuição da carga voltamétrica apresentada pelo eletrodo de composição nominal $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_2$, indica que, apesar deste eletrodo possuir uma grande área eletroquimicamente ativa, ele é instável nas condições investigadas. Este fato foi atribuído por Faria e colaboradores^[16] à dissolução catódica do CeO_2 . É interessante notar que a presença de apenas 1 % mol de Nb_2O_5 provoca uma excelente estabilidade eletroquímica, como pode ser observado nos valores constantes das cargas em função do número de ciclos. A rigor, algumas composições apresentam um leve aumento das cargas, o qual pode ser proveniente de um lento processo de hidratação da superfície (penetração de prótons), provavelmente mais compactados devido à presença de Nb_2O_5 .

A figura 11 mostra as razões carga anódica / carga catódica, q_a^*/q_c^* , em função da composição, obtidas do segundo e vigésimo ciclos.

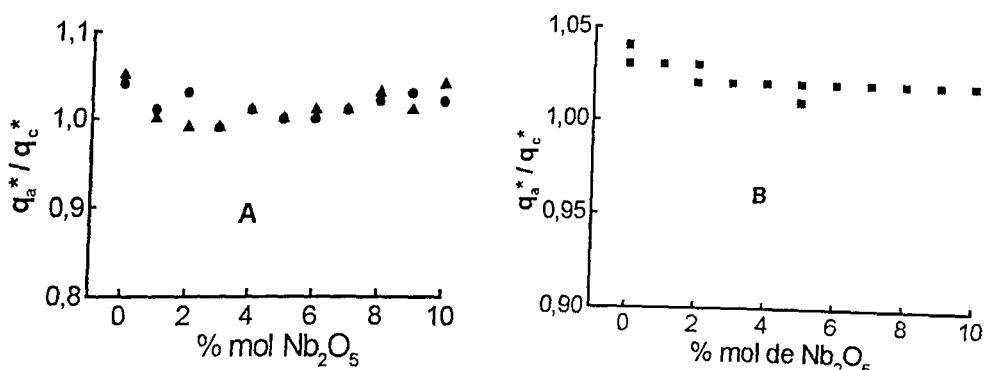


Figura 11: Dependência da razão carga anódica/carga catódica (q_a^*/q_c^*) com o conteúdo de Nb_2O_5 . A- cargas extraídas do 2º ciclo; B- cargas extraídas do 20º ciclo; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; $T_{\text{calc}} = 450^\circ\text{C}$.

As razões carga anódica / catódica, q_a^* / q_c^* , são constantes com um valor próximo a um, tanto para o segundo, quanto para o vigésimo ciclo. Este comportamento repete-se para todas as composições, sugerindo transições redox superficiais reversíveis para todos os eletrodos.

III.1.2.4 – CAPACIDADE DIFERENCIAL

Registraram-se voltamogramas de todas as composições no intervalo de potencial entre +0,90 e +1,30 V (ERH) em função da velocidade de varredura, v , ($5 \leq v \leq 100 \text{ mV.s}^{-1}$) e mediu-se a corrente, i_E , em potencial constante e igual a 1,0V(ERH). O intervalo de potencial investigado e o potencial em que foi lido a corrente estão na região das curvas voltamétricas onde não ocorrem transições redox superficiais.

A capacidade diferencial é definida como:

$$C \equiv \left(\frac{dq}{dE} \right) = \left(\frac{\cancel{dq}/dt}{\cancel{dE}/dt} \right) \quad (13)$$

E sabendo-se que a velocidade de varredura é:

$$\nu \equiv \frac{dE}{dt}, \quad (14)$$

e que a corrente é: $i \equiv \frac{dq}{dt}$ (15)

tem-se que

$$C \equiv \left(\frac{di}{d\nu} \right)_E \quad (16)$$

A partir do coeficiente angular da curva i_E vs. ν , é possível obter a capacidade diferencial, C_d , e usá-la para avaliar as mudanças relativas de área em função da composição da camada de óxidos. A figura 12 mostra a curva i_E vs. ν para duas composições e a figura 13 mostra os respectivos valores da capacidade diferencial em função da composição nominal do eletrodo.

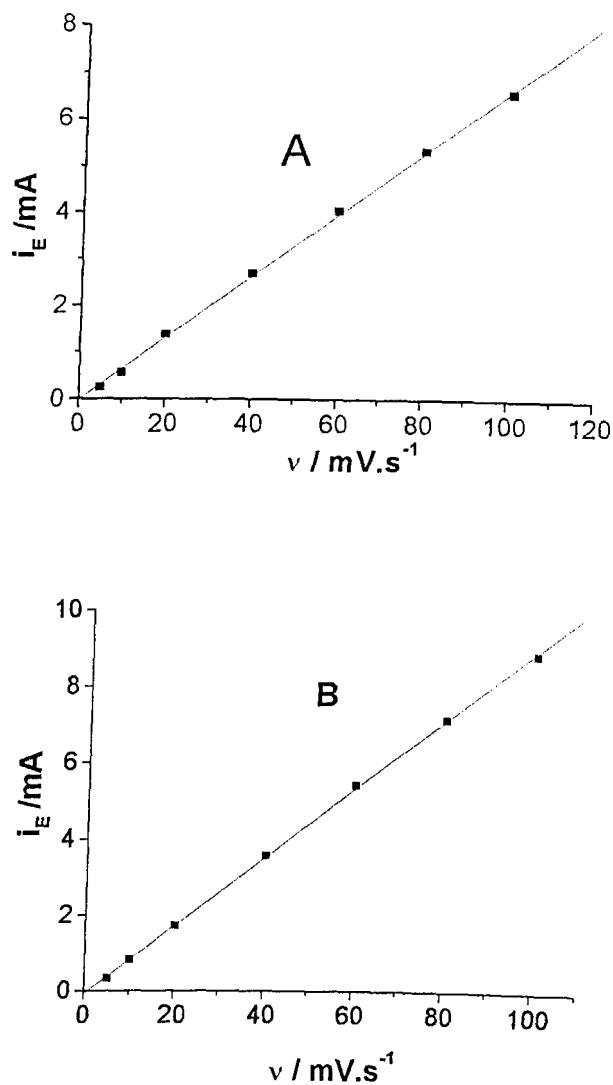


Figura 12: Dependência linear da corrente capacitiva (i_E) com a velocidade de varredura (v), obtida em 1,0 V(ERH); A- $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1)}]\text{O}_2$
 B- $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,07)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,03)}$; A= 2 cm^2 .

Para todas as composições, a relação da corrente capacitiva em função da velocidade de varredura é estritamente linear, apresenta coeficientes de correlação iguais a 0,999 e passam pela origem, o que ratifica a escolha das condições experimentais e expressa a natureza capacitiva das correntes obtidas.

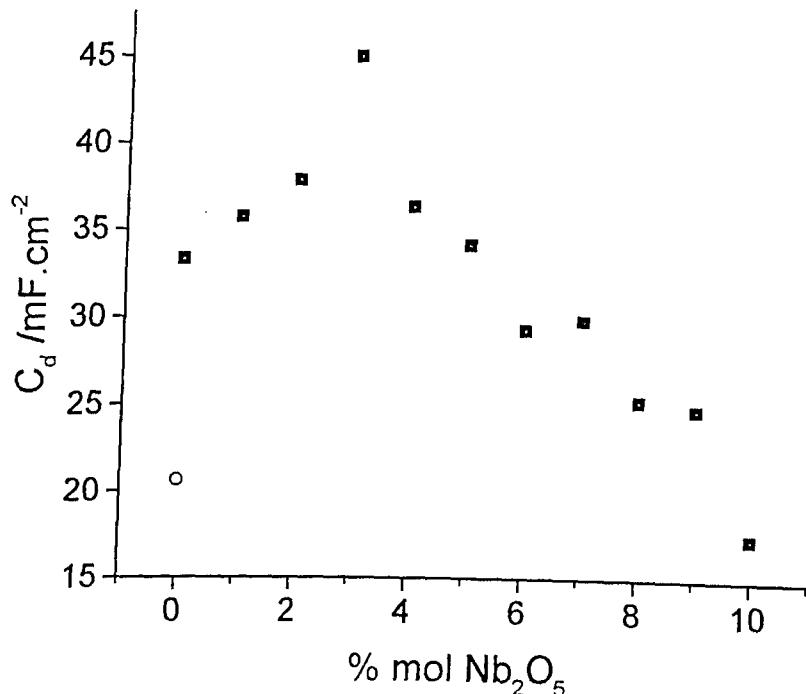


Figura 13: Dependência da capacidade diferencial (C_d) com o conteúdo de Nb_2O_5 em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} ; (○) eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; $T_{\text{calc}} = 450$ °C.

Observa-se na figura 13 que a dependência é muito semelhante à curva de q_a^* em função da composição (figura 10). Uma diferença significativa existente entre a carga anódica (q_a^*) e a capacidade diferencial (C_d), é o fato de que q_a^* inclui as transições redox superficiais (picos/bandas), sendo sensível, portanto, à natureza química e geométrica do óxido. A capacidade diferencial é medida em uma região da curva voltamétrica onde não há ocorrência de processos redox (isto é, em uma região capacitiva), sendo sensível somente à extensão geométrica da superfície do filme de óxido, independente da sua composição química.

Os valores da capacidade diferencial apresentaram uma dependência linear com os respectivos valores da carga anódica, mostrando assim, que tanto C_d quanto q_a^* podem ser utilizados como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa nos eletrodos investigados (figura 14).

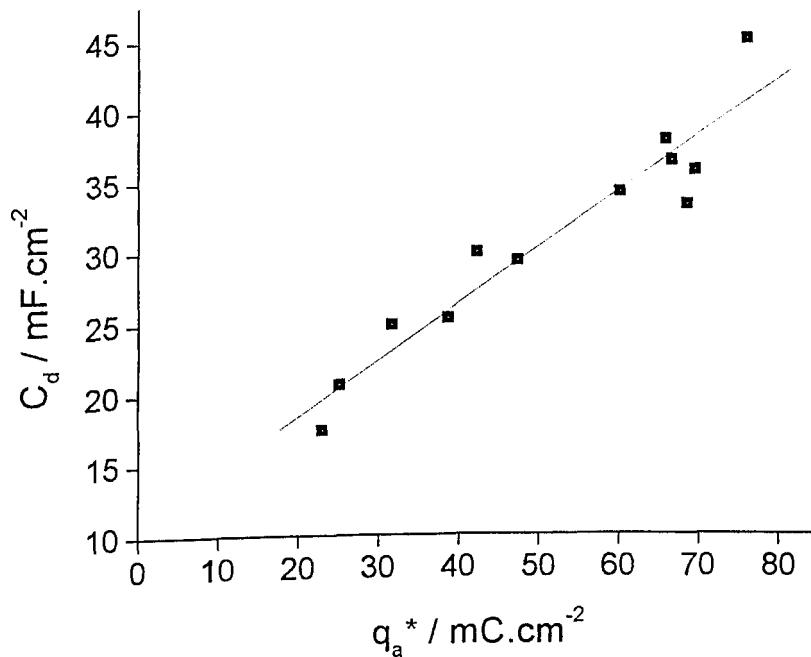


Figura 14: Dependência da capacidade diferencial (C_d) com a carga anódica (q_a^*) para os eletrodos de fórmula geral $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1-x)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(x)}$

O fator de rugosidade aparente de filmes constituídos de óxidos pode ser obtido, normalizando-se os respectivos valores da C_d por um valor de $80 \mu\text{F.cm}^{-2}$, o qual é o valor teórico de superfícies lisas de RuO_2 [69]. O fator de rugosidade aparente dos filmes foi obtido portanto, de acordo com a seguinte relação:

$$\rho = \frac{C_d}{80} \quad (17)$$

A tabela VII mostra os respectivos valores do fator de rugosidade aparente, ρ , em função da composição nominal dos eletrodos.

Tabela VII – Fator de rugosidade (ρ) em função da composição nominal.

Composição nominal (% mol)				
RuO ₂	TiO ₂	CeO ₂	Nb ₂ O ₅	ρ
30	60	0	10	219
30	60	1	9	311
30	60	2	8	317
30	60	3	7	374
30	60	4	6	367
30	60	5	5	428
30	60	6	4	455
30	60	7	3	563
30	60	8	2	473
30	60	9	1	447
30	60	10	0	416
30	70	0	0	259

Os valores de ρ para as composições intermediárias representam a maior área superficial presente nos óxidos mistos. O máximo de ρ obtido para o eletrodo de $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,07)}]O_2Nb_2O_{5(0,03)}$ concorda com o máximo para a carga anódica, após 20 ciclos, para esta mesma composição. Os valores de rugosidade também ajudam a compreender melhor os valores obtidos para as cargas voltamétricas. Por exemplo, a carga voltamétrica superior do CeO₂ em relação ao Nb₂O₅, além de ser devida à sua maior atividade eletroquímica, há uma contribuição significativa da rugosidade de seu filme, visto que este valor é praticamente o dobro da rugosidade apresentada pelo Nb₂O₅.

III.2 - REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO

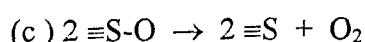
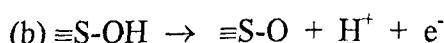
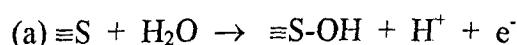
III.2.1 – CURVAS DE TAFEL

Curvas de Tafel (E vs. $\log j$) são obtidas pelo tratamento logarítmico das curvas de polarização experimentais registradas sob condições quase-estacionárias; a parte linear da curva fornece o coeficiente de Tafel ($dE/d\log j$), que é um dos parâmetros analisados na escolha dentre os possíveis mecanismos eletródicos.

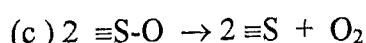
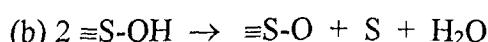
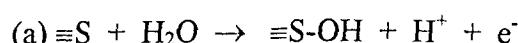
A RDO pode ser explicada por um grande número de mecanismos eletródicos se todos os intermediários forem considerados^[70]. A tabela VIII apresenta dois dos mecanismos eletródicos (em meio ácido) mais citados.

Tabela VIII - Mecanismos propostos para a RDO em meio ácido [extraídos da ref. 70]

(I) MECANISMO ELETROQUÍMICO



(II) MECANISMO QUÍMICO



As curvas de polarização foram registradas varrendo-se a $56 \mu V.s^{-1}$, inicialmente, o potencial no sentido anódico seguido de uma varredura no sentido catódico. Em todos os eletrodos investigados, foi observado uma pequena histerese que, a partir da segunda varredura foi completamente eliminada.

De modo geral, curvas de Tafel exibiram sempre uma reta bem definida na região de baixos sobrepotenciais ($< 0,5 \text{ mA/cm}^2$), e um desvio da linearidade na

região de altos sobrepotenciais, sem no entanto, definir outro segmento linear. Para analisar a natureza deste desvio, aplicou-se o método para a correção de queda ôhmica proposto por Shub e Reznik^[71], seguido de algumas modificações.

Um exemplo típico de uma curva de Tafel experimental para a RDO, antes (parte curva) e após a correção da queda ôhmica, é mostrada na figura 15.

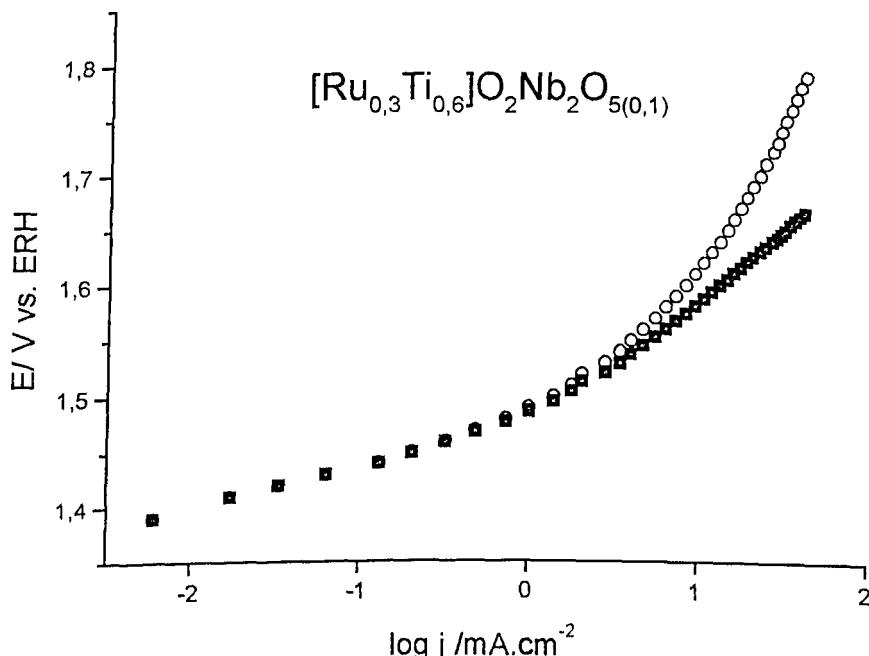


Figura 15: Curva de Tafel para a RDO em H_2SO_4 0,5 mol·dm⁻³; composição do eletrodo mostrada na figura; (○) antes da correção para queda ôhmica; (■) após correção para jR_Ω .

Vários fatores podem explicar o desvio da linearidade observado em elevados sobrepotenciais, como por exemplo: resistência da interface suporte de Ti/camada ativa, a qual é predominantemente composta de TiO_2 oriundo da decomposição térmica; resistência da camada de óxidos; resistência da solução; mudança no mecanismo eletródico da RDO, causando uma mudança no coeficiente de Tafel ou ainda uma combinação dos fatores anteriores. A estimativa desta resistência ôhmica total foi feita com base no tratamento matemático proposto por Shub e Reznik^[71]. Este método foi ligeiramente modificado por ajustes gráficos no presente trabalho.

O método consiste na obtenção de uma estimativa do valor de R_Ω (resistência total), que é um somatório das possíveis resistências individuais, a partir das curvas ΔE vs i , onde ΔE é a diferença entre o valor experimental e o obtido pela extrapolação da parte linear da curva de Tafel. A curva ΔE vs. i deve ser linear, passar pela origem e o coeficiente angular da reta fornece uma estimativa do valor de R_Ω . Todavia, a aplicação direta proposta por Shub e Reznik não resultou em curvas com uma correção apreciável. Assim, o gráfico ΔE vs i , proposto pelos autores, foi utilizado apenas para estimar um valor inicial para a resistência ôhmica R_Ω . Para se obter valores mais precisos, fez-se um ajuste no valor inicial de R_Ω utilizando-se um programa gráfico (no caso foi o Origin 5.0). O valor final de R_Ω foi tomado como sendo aquele que resultasse em segmentos lineares com coeficientes de correlação de no mínimo 0,999 na curva E vs. $\log j$ (para $1,6 \leq \log j \leq 2$). Desta forma, pequenas variações no coeficiente de Tafel puderam ser detectadas com maior clareza.

Os valores das resistências ôhmicas e coeficientes de Tafel estão reunidos na Tabela IX.

Tabela IX: Coeficientes de Tafel (b/mV) e resistências ôhmicas (R_Ω) em função da composição dos eletrodos para a RDO em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3}

Eletrodo	R_Ω/Ω	$b1/\text{mV}^{\text{a}}$	$b2/\text{mV}^{\text{b}}$
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{-I}$	0,8	41,9	97,9
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{-II}$	0,3	45,1	121,9
10%Ce;0%Nb-I	0,8	27,8	140,4
10%Ce;0%Nb-II	0,75	32,1	128,3
9%Ce;1%Nb-I	1,2	33,1	118,7
9%Ce;1%Nb-II	2,0	29,5	130,4
8%Ce;2%Nb-I	0,45	30,1	133,5
7%Ce;3%Nb-I	0,7	33,9	128,2
6%Ce;4%Nb-I	0,4	29,6	133,4
5%Ce;5%Nb-I	0,4	28,9	112,2
4%Ce;6%Nb-I	0,55	31,0	124,5
3%Ce;7%Nb-I	0,55	26,0	129,0
3%Ce;7%Nb-II	1,0	34,2	156,0
2%Ce;8%Nb-I	0,6	31,4	122,5
1%Ce;9%Nb-I	0,3	31,5	110,1
0%Ce;10%Nb-I	1,2	41,7	129,0

^a em baixos sobrepotenciais

^b em altos sobrepotenciais

Como pode ser observado na tabela IX, as curvas de Tafel foram obtidas para as duas séries de eletrodos com as seguintes composições nominais:



Para as demais composições, fez-se o registro das curvas de polarização somente em um dos eletrodos de cada composição nominal.

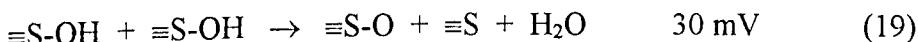
A tabela IX mostra os valores dos coeficientes de Tafel em baixos e altos (após correção da queda ôhmica) sobrepotenciais. Nota-se que em todas as composições estudadas há dois coeficientes de Tafel distribuídos nas regiões de baixos e altos sobrepotenciais, mostrando assim, que o desvio da linearidade presente em elevados sobrepotenciais não é devido somente a fatores ôhmicos, mas também a fatores de natureza cinética.

Em baixas densidades de corrente (até 0,5 mA/cm²), o coeficiente de Tafel situa-se entre 30 e 40 mV. Além disso, a tabela IX mostra que, excetuando-se os eletrodos de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$, todos os demais eletrodos apresentaram coeficientes de Tafel em torno de 30 mV. O valor de 40 mV, obtido para o eletrodo de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$, concorda com vários trabalhos anteriores [7, 68]. Basta apenas 1% de CeO_2 para reduzir o coeficiente de Tafel para 30mV e esse valor só retorna a 40 mV quando não há CeO_2 e sim 10% de Nb_2O_5 no eletrodo de $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$.

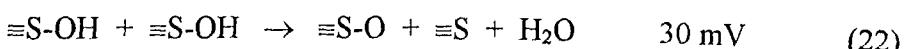
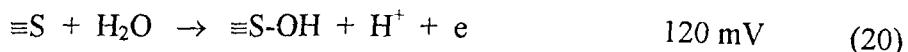
O coeficiente de Tafel de 40 mV, obtido para os eletrodos de óxidos de Ru + Ti e Ru + Ti + Nb, apoia um mecanismo eletroquímico, onde a segunda transferência eletrônica é a etapa determinante da velocidade (edv)^[70]:



Por sua vez, o valor do coeficiente de Tafel de 30 mV, obtido para todos os eletrodos contendo CeO_2 , é próprio da edv do mecanismo conhecido como “caminho químico”, representado por^[70]:



Assim, o mecanismo geral que melhor representa a RDO, em nossos eletrodos, pode ser escrito da seguinte forma:



onde ($\equiv S$) é um sítio superficial ativo.

As etapas (21) e (22) são alternativas, ocorrendo uma ou outra dependendo fundamentalmente da natureza química da camada de óxidos.

Assim, de acordo com Bockris [72], quando a etapa (21) é a edv, tem-se:

$$j \propto [\equiv S-OH]e^{\alpha FE/RT} \quad (24)$$

onde:

j = densidade de corrente em A/cm^2

$[\equiv S-OH]$ = concentração molar dos sítios ativos

α = coeficiente de transferência, para a RDO, usualmente $\alpha = 1/2$

E = potencial, em Volts

F = constante de Faraday (96487 C)

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura, em Kelvin (298,15 K)

A concentração superficial de $\equiv S-OH$ pode ser obtida da etapa anterior (20), considerando-a em equilíbrio (etapa rápida), aplicando-se a seguinte equação:

$$E = \text{cte.} + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \{ [\equiv S-OH] \cdot [H^+] \} \quad (25)$$

Logo,

$$[\equiv S-OH] = [H^+]^{-1} \exp \left[(E - \text{cte.}) \left(\frac{F}{RT} \right) \right] \quad (26)$$

Substituindo (26) em (24), resulta

$$j \propto [H^+]^{-1} \cdot \exp\left(\frac{3EF}{2RT}\right) \quad (27)$$

Portanto, quando a etapa (21) for a edv, obtém-se o seguinte valor para o coeficiente de Tafel:

$$\frac{dE}{d\log j} = 2,303 \left(\frac{2RT}{3F} \right) \approx 40 \text{ mV}$$

Assim, para os eletrodos apresentando $b \approx 40$ mV, o mecanismo eletroquímico é o que melhor representa a RDO. Na ausência de CeO_2 e com 10% de Nb_2O_5 na composição da camada de óxido, a etapa (21) do mecanismo eletroquímico continua sendo a mais lenta. Isto sugere que Nb_2O_5 não interfere significativamente na força da ligação superficial S-OH ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$) e que a estrutura e as propriedades eletrocatalíticas da mistura se mantêm.

No entanto, o mecanismo eletroquímico não explica um coeficiente de Tafel de 30 mV.

Podemos argüir que a edv muda em função da composição dos óxidos como consequência da variação da força da ligação $\equiv\text{S}-\text{OH}$. Na ausência de CeO_2 , a etapa (21) é a determinante da velocidade. A introdução de CeO_2 parece fortalecer a ligação superficial $\equiv\text{S}-\text{OH}$. Isto leva a um aumento da cobertura superficial do intermediário de modo que o caminho preferido será através da etapa (22).

Quando a etapa (22) for a edv, tem-se:

$$j \propto [\equiv\text{S}-\text{OH}]^2 \quad (28)$$

A concentração superficial de S-OH é obtida da etapa (20), portanto:

$$[\equiv\text{S}-\text{OH}] = [H^+]^{-1} \cdot \exp[(E - \text{cte})F/RT] \quad (29)$$

Substituindo $[\equiv\text{S}-\text{OH}]$ na equação da velocidade, resulta em :

$$j \propto [H^+]^{-2} \cdot \exp\left(\frac{2EF}{RT}\right) \quad (30)$$

Logo, quando a etapa (22) for a edv, o coeficiente de Tafel assume o valor de

$$\frac{dE}{d\log j} = 2,303 \left(\frac{RT}{2F} \right) \approx 30 \text{ mV}$$

O segundo coeficiente de Tafel, obtido em altos sobrepotenciais, após correção para queda ôhmica, apresenta valores em torno de 120 mV para todas as composições. Este comportamento indica que, em altas densidades de corrente, a descarga primária da água, a qual é comum a todos os mecanismos descritos, passa a ser a etapa mais lenta da reação (ver mecanismo geral, equação 20).

III.2.2 – ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON H⁺

A ordem de reação com respeito ao H⁺, ν_{H^+} , foi determinada em soluções concentradas e em força iônica constante, a fim de minimizar os efeitos da camada difusa.

O mecanismo proposto para a RDO prediz uma ordem de reação com respeito ao H⁺ igual a 1 quando o coeficiente de Tafel é 40 mV (ver etapa 21) e de 2 quando o mesmo é de 30 mV (ver etapa 22). A figura 16 mostra a dependência da corrente, para a RDO, com o pH da solução em força iônica constante ($I = 1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$).

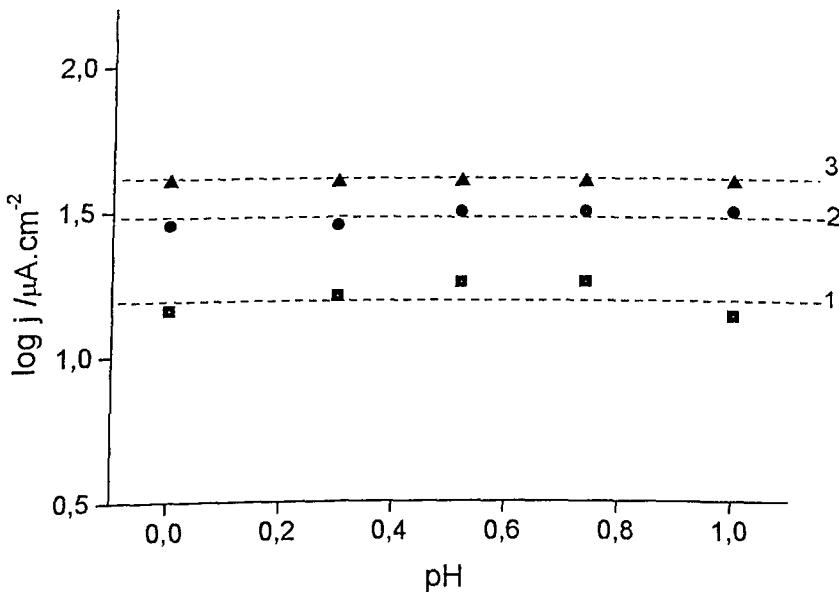


Figura 16: Dependência da densidade de corrente em 1,45 V(ERH) com respeito ao pH para a RDO em força iônica constante ;
 (1) $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$; (2) $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,05)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,05)}$;
 (3) $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,09)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,01)}$.

De um modo geral e dentro do erro experimental, a corrente não varia com o pH. Logo,

$$\nu = \left(\frac{d \log(j)}{dpH} \right)_E = 0$$

Como o eletrodo de referência usado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), cujo potencial varia com o pH da solução (59 mV/ pH), a ordem de reação experimentalmente medida é, de fato, em **sobrepotencial constante** e não em **potencial constante**. Somente a ordem de reação em **potencial constante** é quimicamente significativa.

A relação entre as duas ordens de reação é a seguinte^[74]:

$$(\nu)_\eta = (\nu)_E - \gamma \quad (31)$$

onde η é o sobrepotencial, E é o potencial, v é a ordem de reação **com respeito ao pH** e γ é o fator no denominador da inclinação de Tafel ($RT/\gamma F$). Portanto,

$$(v)_E = (v)_\eta + \gamma \quad (32)$$

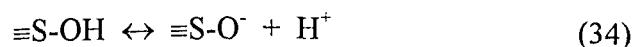
Visto que v_η obtida experimentalmente foi igual a zero para todas as composições, temos:

$$(v)_E = \gamma \quad (33)$$

Para um coeficiente de Tafel de 40 mV ($= 2,303 \cdot RT/\gamma F$), obtém-se para γ o valor de 1,5. Por outro lado, para um coeficiente de Tafel igual a 30 mV ($= 2,303 \cdot RT/\gamma F$), obtém-se $\gamma = 2$. Assim, a ordem de reação com respeito ao pH, em **potencial constante**, apresenta valores que dependem da composição do óxido da mesma forma que o coeficiente de Tafel.

Quando a inclinação de Tafel é 30 mV, a ordem de reação predita e a observada experimentalmente (corrigida pelo método acima) coincidem ($v = 2$), mas a ordem de reação de 1,5 (quando o coeficiente de Tafel é 40 mV) difere do valor predito de 1.

Ordens de reação fracionárias têm sido observadas para a RDO sobre eletrodos de óxidos e têm sido interpretadas em termos do equilíbrio ácido-base da superfície do óxido^[54]. Desta forma, o equilíbrio superficial pode ser assim representado:



Como o grau de dissociação é uma função do pH, o potencial elétrico nos sítios superficiais, ϕ^* , também torna-se função do pH:

$$\phi^* \propto (RT/F)\ln[H^+] \text{ , ou seja, } \phi^* \propto -(RT/F)pH \quad (35)$$

Assim, quanto maior a acidez, menor o pH, mais positivo (ou menos negativo) será o potencial na superfície do óxido.

Se a etapa (21) do mecanismo proposto para a RDO for a mais lenta, a velocidade da reação é dada por:

$$j \propto [\equiv S-OH] \exp\left[\frac{\alpha(E - \phi^*)F}{RT}\right] \quad (36)$$

onde α é o coeficiente de transferência usual.

A concentração superficial de $\equiv S-OH$ pode ser obtida da etapa (20), em equilíbrio:

$$E = \text{cte.} + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln\{[\equiv S-OH].[H^+]\} \quad (37)$$

Da qual:

$$[\equiv S-OH] = [H^+]^{-1} \cdot \exp[(E - \text{cte})F/RT] \quad (38)$$

Substituindo a equação (38) em (36):

$$j \propto [H^+]^{-1} \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) \exp\left[\frac{\alpha(E - \phi^*)F}{RT}\right] \quad (39)$$

Da dependência do pH com ϕ^* temos:

$$j \propto [H^+]^{-1} \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha EF}{RT}\right) \exp\{-\alpha \ln[H^+]\} \quad (40)$$

Finalmente:

$$j \propto [H^+]^{-(1+\alpha)} \exp\left[\frac{(1+\alpha)EF}{RT}\right] \quad (41)$$

Aplicando-se a definição, $v = (\text{dlog } j / \text{dpH})_E$ e considerando $\alpha = 1/2$, tem-se:

$$v = (\text{dlog } j / \text{dpH}) = 1 + \alpha = 1,5 \quad (42)$$

Desta forma, a ordem de reação de 1,5 observada experimentalmente é consistente com a ordem de reação predita pelo mecanismo proposto.

O comportamento da resistência ôhmica total em função da composição da camada de óxidos é mostrada na figura 17. Visto que a composição da solução não varia, a resistência ôhmica total pode estar associada com a natureza da camada de óxidos e/ou da interface óxido/suporte metálico.

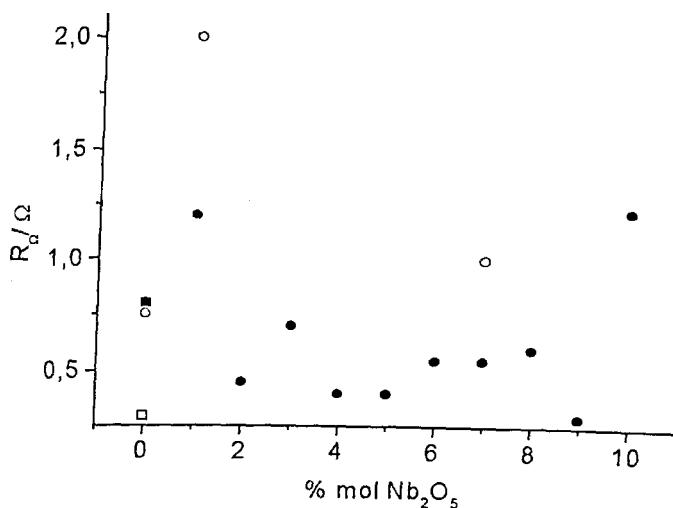


Figura 17: Dependência da resistência ôhmica (R_Ω) com a composição dos eletrodos (•); duplicatas de eletrodos (○); (■ e □) eletrodos de composição nominal $\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}\text{O}_2$.

De acordo com a Tabela IX e a figura 17, observa-se que não há uma variação sistemática com a composição. Os valores de R_Ω obtidos entre 0,3 e 2,0 Ω estão coerentes com valores encontrados em outras misturas de óxidos condutores e podem ser atribuídos sobretudo à resistência da solução através do capilar de Luggin^[8]. Para os eletrodos cujas duplicatas também foram estudadas, a resistência ôhmica foi maior provavelmente porque, nesses eletrodos, este estudo foi feito após outros experimentos que podem ter contribuído para o aumento da resistência da interface óxido/suporte metálico. Embora RuO_2 e TiO_2 cristalizem-se na forma rutilo, podendo formar uma solução sólida, tanto CeO_2 (forma cúbica), quanto Nb_2O_5 (polimorfo) não formariam a mesma solução sólida. No entanto, como o máximo, quer de CeO_2 , quer de Nb_2O_5 é de 10% da composição da camada ativa, a resistência da camada de óxidos é desprezível. Os baixos valores de R_Ω sugerem que as resistências das várias regiões do eletrodo são

negligenciáveis, o que concorda com a natureza metálica da camada de óxido de TiO_2 dopado com RuO_2 .

III.2.3 – ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA

Do ponto de vista fundamental, a atividade de um eletrocatalisador pode ser expressa tanto pelo coeficiente de Tafel, que reflete a especificidade de mecanismos de reação de diferentes materiais, quanto pelo valor da densidade de corrente de troca, j_o , a qual mede a habilidade intrínseca da superfície em catalisar a reação quando $\eta = 0$, isto é, quando $E = E^0$.

Entretanto, para fins práticos, é muito importante avaliar o desempenho catalítico dos eletrodos em condições operacionais, ou seja, em elevadas densidades de correntes e altos sobrepotenciais. Deste modo, a atividade eletrocatalítica global de um material pode ser avaliada de uma maneira relativa, comparando-se a corrente num potencial constante, com os valores de outros materiais. No entanto, para avaliar a atividade eletrocatalítica intrínseca de um novo material é necessário normalizar a atividade relativa pela unidade de área superficial ativa para propiciar a comparação entre diferentes amostras. Visto que a carga voltamétrica, a qual é um parâmetro que descreve o número de sitios ativos, é função da composição dos óxidos, efeitos eletrocatalíticos reais podem ser revelados através da normalização, dividindo-se a corrente medida num dado potencial pela carga voltamétrica (q_a^*). Os valores das cargas anódicas foram obtidos por integração dos voltamogramas cíclicos nos estudos de caracterização superficial dos eletrodos.

As figuras 18 e 19 mostram a dependência da densidade de corrente (j) e da densidade de corrente normalizada (j/q_a^*), obtida em 1,45 V vs. ERH, com a composição dos eletrodos. Os valores da corrente foram extraídos das curvas de Tafel em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} :*

* A rigor, esta comparação só é válida quando o mecanismo eletródico não muda.

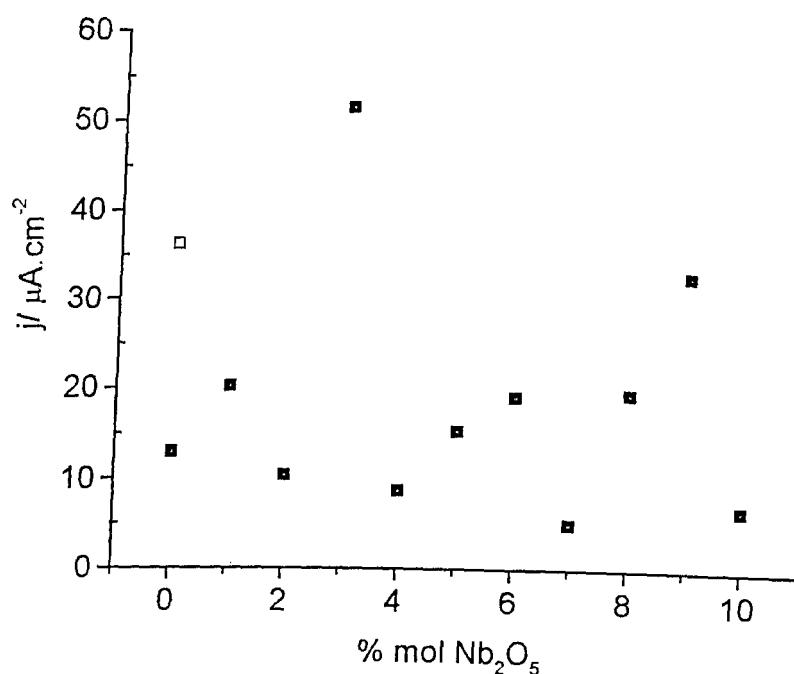


Figura 18: Dependência da densidade de corrente (j), medida em 1,45 V vs. ERH, com a composição do eletrodo; H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} ; correntes extraídas das curvas de Tafel; (◻) eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

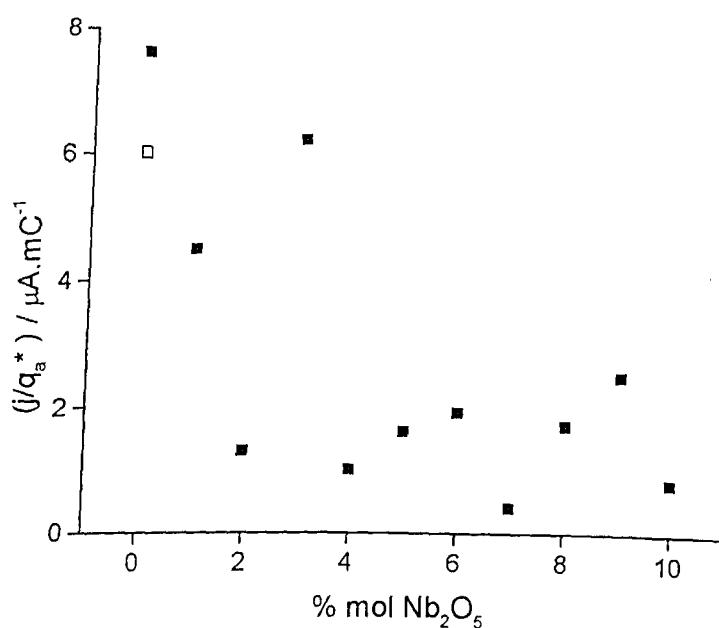


Figura 19: Dependência da densidade de corrente normalizada(j/q_a^*), medida em 1,45 V vs. ERH, com a composição do eletrodo; H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} ; correntes extraídas das curvas de Tafel; (◻) eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$.

Uma comparação das figuras 18 e 19 indica que a atividade eletrocatalítica aparente apresenta uma forte dependência da natureza morfológica das superfícies dos óxidos. A composição contendo 9 % mol de Nb₂O₅ não mantém sua maior atividade global após normalização da corrente pela carga. Esta normalização, por sua vez, revela que o máximo da atividade é devida ao óxido de CeO₂ (10 % mol). Eventualmente, composições quaternárias podem apresentar comportamento eletrocatalítico intrínseco quase tão bom quanto ao apresentado pelo eletrodo contendo 10 % de CeO₂. Este fato é de grande relevância, visto que, conforme verificado no estudo de caracterização voltamétrica, a introdução de pequenas quantidades de Nb₂O₅ aumenta a estabilidade da camada ativa dos óxidos. Estes efeitos em conjunto, tornam o sistema quaternário altamente promissor para a RDO.

III.2.4 – ESTABILIDADE DO ELETRODO

O estudo da estabilidade do eletrodo foi realizado monitorando-se a superfície dos eletrodos de óxidos, registrando-se a 20 mV.s⁻¹, voltamogramas cílicos antes e após cada experimento, entre +0,4 e +1,4V (ERH). A figura 20 mostra a variação da carga anódica em função dos experimentos realizados e em função da composição do conjunto I dos eletrodos, no qual todos eles realizaram estudos cinéticos (curvas de Tafel e ordem de reação).

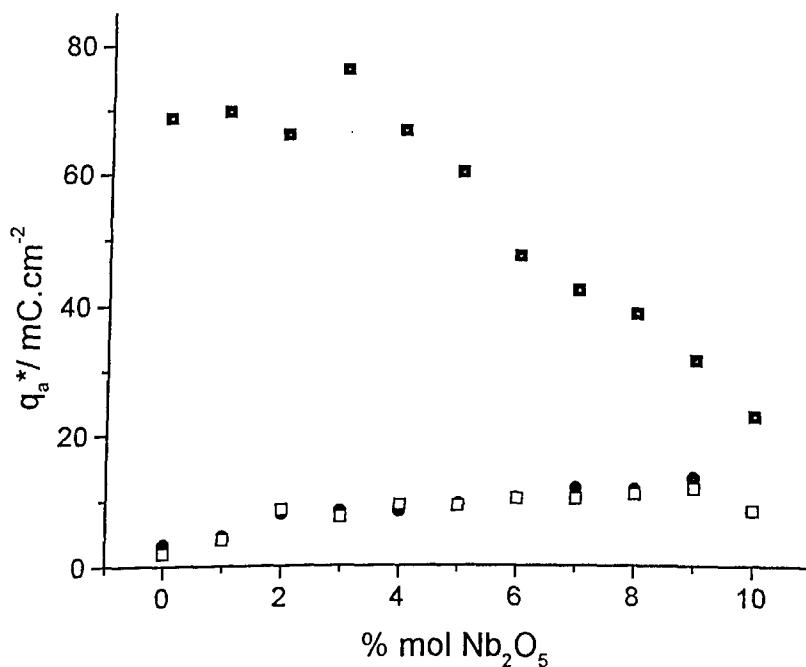


Figura 20: Carga voltamétrica anódica em função do conteúdo de Nb_2O_5 , medida em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} ; conjunto I dos eletrodos; (■) eletrodos recém-preparados; (●) após Tafel; (□) após ordem de reação.

A figura 20 mostra que a carga dos eletrodos decresce com o uso, isto é, a área eletroquimicamente ativa do eletrodo torna-se aparentemente menor, sobretudo após o experimento de Tafel. Além disto, a carga voltamétrica anódica, após todos os experimentos, aumenta com o conteúdo de Nb_2O_5 .

O grande decréscimo na carga após o experimento de Tafel sugere que, em todos os eletrodos, o desprendimento dos gases causa erosão na camada de óxidos. Contudo, o decréscimo foi ainda mais intenso nos eletrodos que continham maior quantidade de CeO_2 . Estudos anteriores demonstraram que a decomposição térmica dos precursores contendo CeCl_3 dá origem a óxidos com partículas finamente divididas e, consequentemente, a uma estrutura mais porosa e frágil da camada ativa^[68].

Convém lembrar, no entanto, que o acompanhamento da superfície dos eletrodos foi realizado registrando-se voltamogramas, antes e após cada experimento, entre +0,4 e +1,4 V (ERH). Neste intervalo, a caracterização voltamétrica mostrou que os eletrodos com maior quantidade de CeO_2 são instáveis em H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} (ver item III.1.2.3). A instabilidade provocada

pela dissolução catódica do Ce^{III} pode, então, contribuir para o maior decréscimo da carga anódica nos eletrodos com maior conteúdo de CeO₂.

Interessante notar a variação da carga dos eletrodos recém-preparados com o conteúdo de Nb₂O₅ e compará-la com a variação da carga após a determinação da ordem de reação. Antes havia uma curva tipo "vulcão" e depois, uma dependência quase linear com o conteúdo de Nb₂O₅. Como explicado acima, o CeO₂ é o composto que parece ser responsável pela instabilidade, seja pela dissolução catódica (contabilizada na integração dos voltamogramas), seja pela camada ativa mais porosa criada pela decomposição de CeCl₃. Após todos os experimentos, quanto mais Nb₂O₅ na camada ativa, mais estável o eletrodo e maior a área eletroquimicamente ativa.

Na figura 21, avaliou-se a estabilidade, em H₂SO₄ 0,5 mol·dm⁻³, do conjunto dos eletrodos que não foram usados nos experimentos de Tafel.

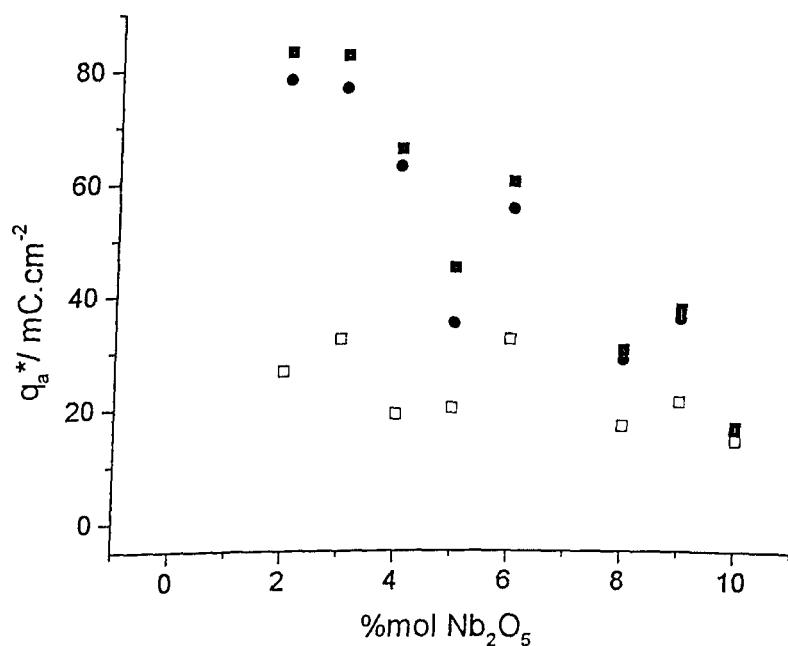


Figura 21: Carga voltamétrica anódica em função do conteúdo de Nb₂O₅, medida em H₂SO₄ 0,5 mol·dm⁻³; conjunto dos eletrodos que não fizeram Tafel; (■) eletrodos recém-preparados; (●) antes da ordem de reação; (□) após ordem de reação.

A figura 21 mostra que a carga decresce principalmente após a determinação da ordem de reação. Neste estudo, a mudança súbita de potencial gera um fluxo de gás que pode destruir a estrutura porosa mais externa da camada ativa. Contudo, comparando-se as figuras 20 e 21, percebe-se que a magnitude desta destruição é maior nos estudos de Tafel.

Diferentemente do que ocorre na figura 20, a figura 21 mostra que após os experimentos de ordem de reação, a variação da carga anódica com o conteúdo de Nb_2O_5 apresenta a mesma variação que havia entre a carga e a composição dos eletrodos recém preparados. Como estes eletrodos não foram submetidos a um estudo de Tafel, o conteúdo de CeO_2 na camada ativa não sofreu tanto desgaste. Estes resultados sugerem que é sobretudo o experimento de Tafel, onde os eletrodos são submetidos a elevadas densidades de corrente, que provoca o maior desgaste nos eletrodos contendo CeO_2 em meio ácido.

Os resultados experimentais demonstram que quanto maior o conteúdo de CeO_2 , q_a^* decresce mais rapidamente, sobretudo se houver intenso desprendimento de gases (em especial com o experimento de Tafel). Assim, de forma geral, os óxidos finamente divididos dão origem a uma estrutura porosa da camada ativa, que é mais suscetível ao desgaste físico (“erosão”).

III.3 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO

III.3.1 – CURVAS VOLTAMÉTRICAS

Dentre as técnicas disponíveis para estudar a caracterização dos materiais investigados, a mais informativa é a obtida “in situ” por voltametria cíclica numa faixa de potencial adequado. Nesta faixa de potencial, a solução de eletrólito deve ser inerte, ou seja, no caso da RDCl , nem Cl_2 nem H_2 devem ser desprendidos eletroquimicamente.

O estudo de caracterização voltamétrica dos eletrodos, realizado para a RDO, mostrou como a superfície comporta-se em função da composição. Este comportamento, normalmente é relatado^[58] não mudar durante a RDCI, tornando repetitiva a caracterização em meio de cloreto. Por isso foram escolhidas somente algumas composições eletródicas para efetuar estes estudos. Estas composições foram as que apresentaram resultados mais significativos durante a RDO, sendo:

- $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,7)}]O_2$
- $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,07)}]O_2Nb_2O_{5(0,03)}$
- $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}]O_2Nb_2O_{5(0,1)}$
- $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,1)}]O_2$
- $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,05)}]O_2Nb_2O_{5(0,05)}$

A figura 22 mostra o perfil das curvas voltamétricas, obtidas entre 0,0 e +1,0 V vs. ECSS em solução de NaCl 5,0 mol.dm⁻³ + HCl 0,01 mol.dm⁻³, para alguns eletrodos.

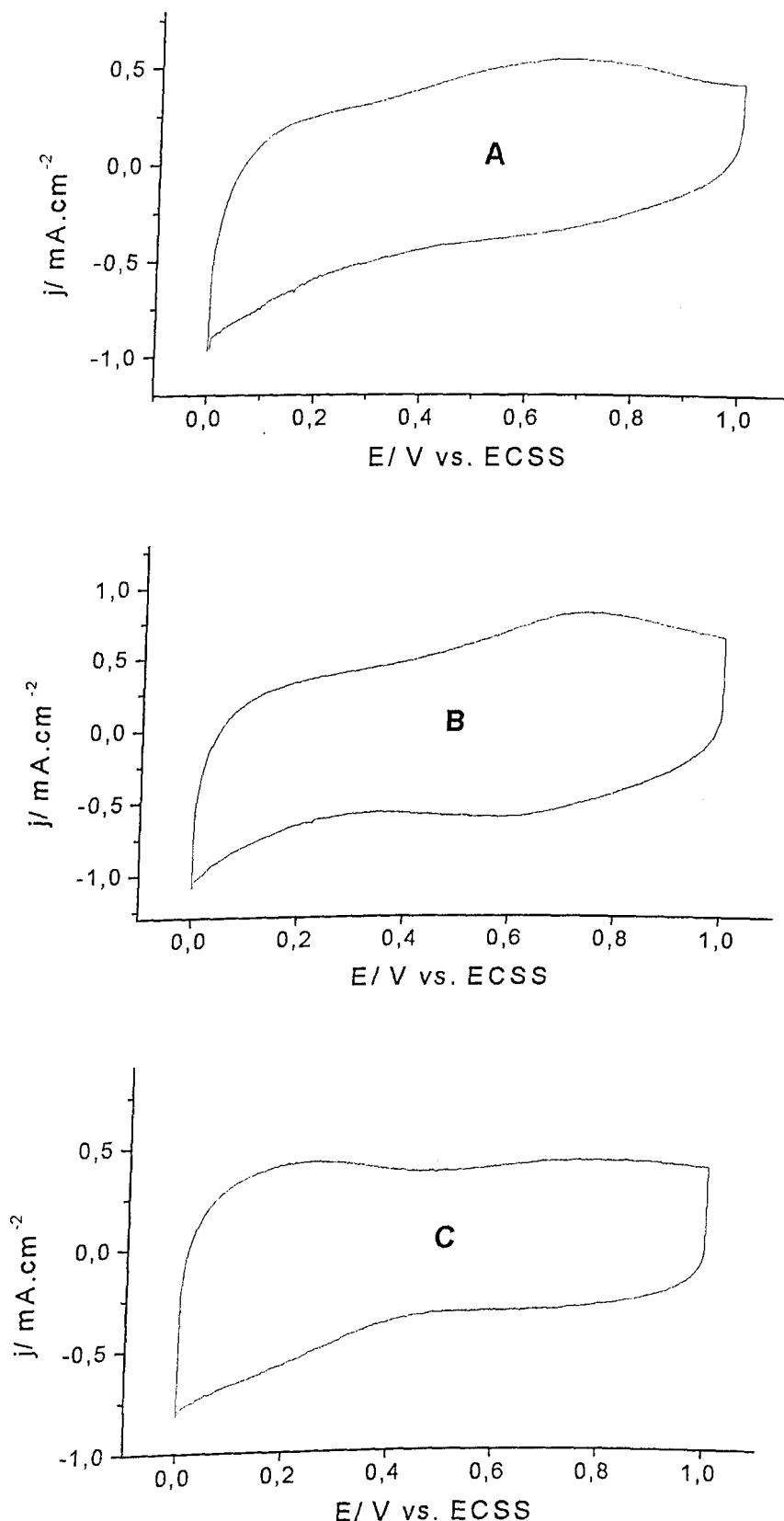


Figura 22: Voltamogramas cílicos registrados em meio de $\text{NaCl } 5,0 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; eletrodos de composição: A- $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}]\text{O}_2$; B- $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,07)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,03)}$; C- $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$.

Em todas as composições investigadas, as curvas voltamétricas apresentaram um pequeno aumento da densidade de corrente catódica próximo ao potencial de 0,0 V (ECSS). Isto pode ser devido ao início da RDH presente nesta região, acrescido da transição redox $\text{Nb}^{\text{V}}/\text{Nb}^{\text{IV}}$ nos eletrodos que contêm Nb_2O_5 .

Comparando-se os voltamogramas, observa-se que a densidade de corrente aparente é superior para o eletrodo de composição nominal $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,07)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,03)}$. A composição contendo 10 % mol de Nb_2O_5 (sem nenhum conteúdo de CeO_2) apresentou a menor densidade de corrente. Assumindo que cada sítio ativo envolva o mesmo número de elétrons, a densidade de corrente superior está relacionada ao aumento da área eletroquimicamente ativa. Visto que a atividade eletroquímica nesta região de potencial é devida à presença de RuO_2 , cuja composição é igual para todos os eletrodos, o aumento da densidade de corrente está ligada à área superior do óxido quaternário que contém 7 % mol de CeO_2 , da mesma forma que na RDO^[75].

A carga voltamétrica foi obtida por integração gráfica dos voltamogramas cíclicos entre 0,0 e 1,0 V (ECSS). A figura 23 mostra a variação da carga anódica em função do conteúdo de Nb_2O_5 .

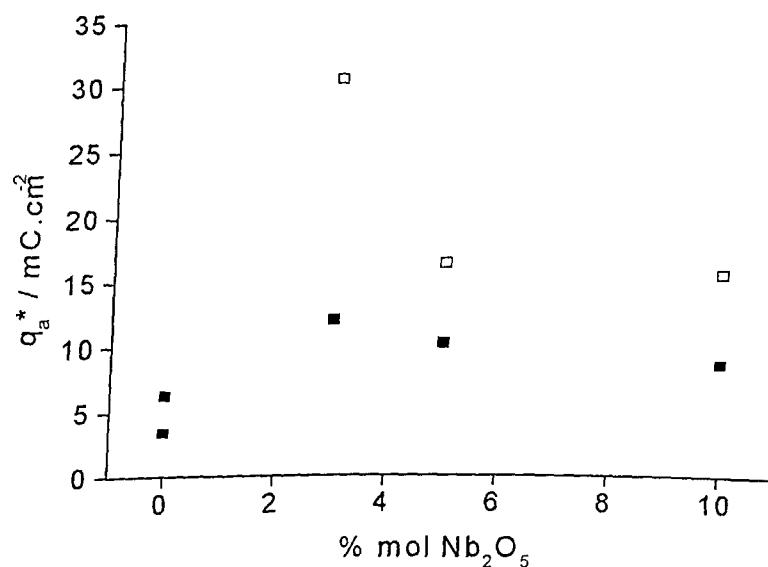


Figura 23: Dependência da carga voltamétrica anódica (q_a^*) com o conteúdo de Nb_2O_5 para duas séries de eletrodos; (■) eletrodos submetidos à Tafel na RDO; (□) eletrodos não submetidos à Tafel na RDO.

A figura 23 mostra que a carga anódica dos eletrodos contendo 10 % mol de CeO₂ são as de menor valor. Isto é resultado da abordagem experimental empregada, onde um único eletrodo foi submetido a diferentes testes (experimentos de Tafel, ordem de reação para RDO, ver item III.2.4). Assim, composições de estrutura mais porosa (com maior quantidade de CeO₂) sofrem maior desgaste da camada externa.

O eletrodo que apresentou a maior área eletroquimicamente ativa foi o de composição nominal [Ru_(0,3)Ti_(0,6)Ce_(0,07)]O₂Nb₂O_{5(0,03)}, da mesma forma que no estudo da RDO^[75]. Este resultado vem corroborar com a literatura, segundo a qual misturas contendo maior número de componentes apresentam áreas superficiais superiores, como consequência do crescimento de cristais menores^[37]. Além disso, há a contribuição do par redox Ce^{III}/Ce^{IV}, capaz de oxidar sítios ativos superficiais de Ru^{III}.

A razão carga anódica / carga catódica, q_a^{*}/q_c^{*}, em função da composição, obtida da segunda curva voltamétrica registrada, é apresentada na figura 24.

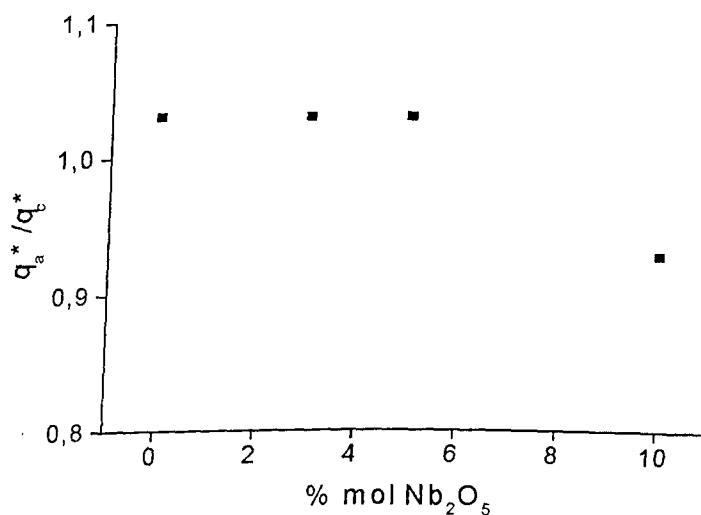


Figura 24: Dependência da razão carga anódica / catódica, q_a^{*}/q_c^{*}, com a composição do eletrodo.

Com exceção da composição contendo 10 % mol de Nb₂O₅, para as demais composições, a razão q_a^{*}/q_c^{*} situou-se na faixa de 1,0, evidenciando assim, o caráter reversível das transições redox superficiais governadas pelo par Ru^{III}/Ru^{IV} em meio contendo íon cloreto. Para a composição contendo 10 % de Nb₂O₅, como pode ser verificado no voltamograma da figura 22-C, a parte

catódica da curva voltamétrica deste eletrodo é ligeiramente superior à anódica, provavelmente ocasionada por uma contribuição da RDH, favorecida para esta composição. Isto explica o fato da razão q_a^*/q_c^* ser ligeiramente inferior às demais.

III.3.2 – CURVAS DE TAFEL

A RDCl é uma reação simples^[76, 77], similar em muitos aspectos à reação de desprendimento de H₂ (RDH). A etapa determinante da velocidade (edv) pode ser obtida através do registro de curvas de polarização tratadas matematicamente, as chamadas curvas de Tafel (E vs. log j). As curvas de polarização, obtidas sob condições quase-estacionárias, foram registradas varrendo-se o potencial a uma velocidade de 56 $\mu\text{V.s}^{-1}$ no sentido anódico, seguido de uma varredura no sentido catódico. Como não houve o fenômeno da “histerese”, foi realizada uma única varredura anódica/catódica.

A figura 25 apresenta uma curva de Tafel experimental para a RDCl, antes e após a correção para a queda ôhmica.

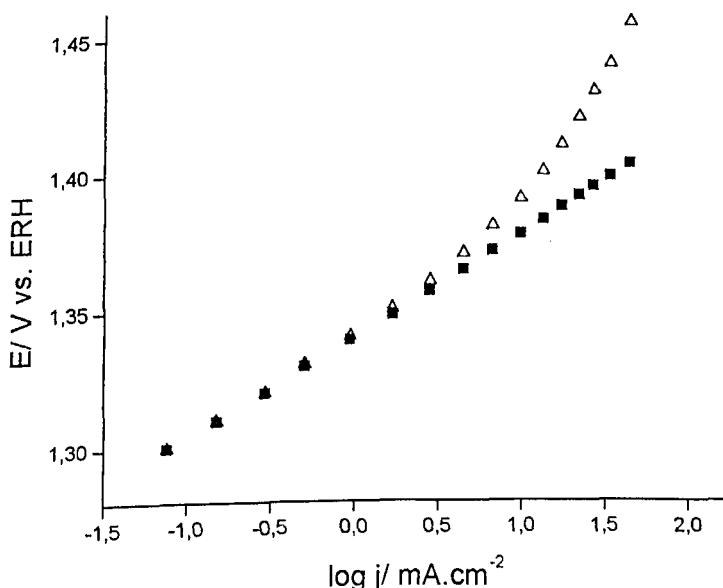


Figura 25: Curvas de Tafel em NaCl 5,0 mol.dm⁻³ + HCl 0,01 mol.dm⁻³ para RDCl; composição [Ru_(0,3)Ti_(0,6)]O₂Nb₂O_{5(0,1)}; (Δ) antes e (■) após correção para queda ôhmica.

Para todos os eletrodos, as curvas sempre exibiram uma reta bem definida na região de baixas densidades de corrente ($< 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$), e um desvio da linearidade na região de elevadas densidades de corrente.

O desvio da linearidade observado em altos sobrepotenciais pode ser atribuído à resistência ôhmica. Esta, por sua vez, pode ser oriunda de um ou uma combinação dos seguintes fatores: resistência da solução; resistência da interface Ti⁰/ camada de óxidos, a qual é predominantemente composta de TiO₂ oriundo da etapa de decomposição térmica; resistência da camada de óxidos. Além da resistência ôhmica, o desvio da linearidade também pode ocorrer devido à existência de uma segunda reta de Tafel, com outro coeficiente angular para a RDCI. Aplicando-se o método de correção da queda ôhmica proposto por Shub e Reznik^[71], pode-se determinar se o desvio da linearidade é devido ou à queda ôhmica, ou à existência de um segundo coeficiente de Tafel em elevados sobrepotenciais. Da mesma forma que na RDO (ver item III.2.1), a aplicação direta do método de Shub e Reznik não apresentou uma correção apreciável das curvas E vs. log j. Assim, com o auxílio do editor gráfico Origin®, as curvas foram corrigidas com maior precisão.

A tabela X apresenta os valores dos coeficientes de Tafel e os respectivos valores da queda ôhmica, R_{Ω} , em função da composição do eletrodo.

Tabela X: Coeficientes de Tafel (b/mV) e os respectivos valores de R_{Ω} para a RDCI em função da composição nominal dos eletrodos.

Composição do eletrodo	b/ mV	R_{Ω}/ Ω
[Ru _(0,3) Ti _(0,7)]O ₂ - I	33,0	0,9
[Ru _(0,3) Ti _(0,7)]O ₂ - II	31,4	0,5
[Ru _(0,3) Ti _(0,6) Ce _(0,1)]O ₂ - I	32,5	0,5
[Ru _(0,3) Ti _(0,6) Ce _(0,1)]O ₂ - II	30,8	0,8
[Ru _(0,3) Ti _(0,6) Ce _(0,07)]O ₂ Nb ₂ O _{5(0,03)} - I	31,3	0,5
[Ru _(0,3) Ti _(0,6) Ce _(0,07)]O ₂ Nb ₂ O _{5(0,03)} - II	32,9	0,9
[Ru _(0,3) Ti _(0,6) Ce _(0,05)]O ₂ Nb ₂ O _{5(0,05)} - I	31,6	0,5
[Ru _(0,3) Ti _(0,6) Ce _(0,05)]O ₂ Nb ₂ O _{5(0,05)} - II	34,1	1,5
[Ru _(0,3) Ti _(0,6)]O ₂ Nb ₂ O _{5(0,1)} - I	32,3	0,7
[Ru _(0,3) Ti _(0,6)]O ₂ Nb ₂ O _{5(0,1)} - II	28,2	0,9

Analizando a tabela X, vê-se que os coeficientes de Tafel são independentes da composição dos eletrodos, apresentando um valor em torno de 30 mV. Isto revela que a RDCl é uma reação pouco influenciada pela natureza do material eletródico nas dadas condições experimentais. As curvas de polarização, após a correção para a queda ôhmica, revelaram somente uma única reta de Tafel em toda a faixa de potencial investigada, para todos os eletrodos estudados. Pode-se concluir, portanto, que a RDCl é independente, tanto do sobrepotencial aplicado, quanto da composição dos eletrodos investigados.

Desta forma, após a correção para a queda ôhmica, o desvio da linearidade presente em elevados sobrepotenciais é devido somente a fatores de natureza ôhmica. Os valores de R_Ω , situados entre 0,5 e 1,5 Ω , estão coerentes com aqueles obtidos em outros sistemas de natureza semelhante [68, 78], onde R_Ω é atribuído sobretudo à resistência da solução (entre o eletrodo de trabalho e o capilar de Luggin).

III.3.3 – ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON Cl^-

A determinação da ordem de reação com respeito aos íons Cl^- foi feita em potencial constante, $E = +1,25$ V vs. ECSS, e em força iônica constante igual a 5,0 mol. dm^{-3} . Ordens de reação devem ser determinadas, variando-se a concentração da espécies relevantes (no caso, o ânion Cl^-) em força iônica constante. Este procedimento serve para eliminar possíveis efeitos da dupla camada elétrica difusa, os quais podem resultar em valores fracionários e aparentes da ordem de reação [79]. O pH da solução também foi mantido constante em pH = 2.

A figura 26 mostra a dependência da velocidade da reação (j) com a concentração de íons cloreto.

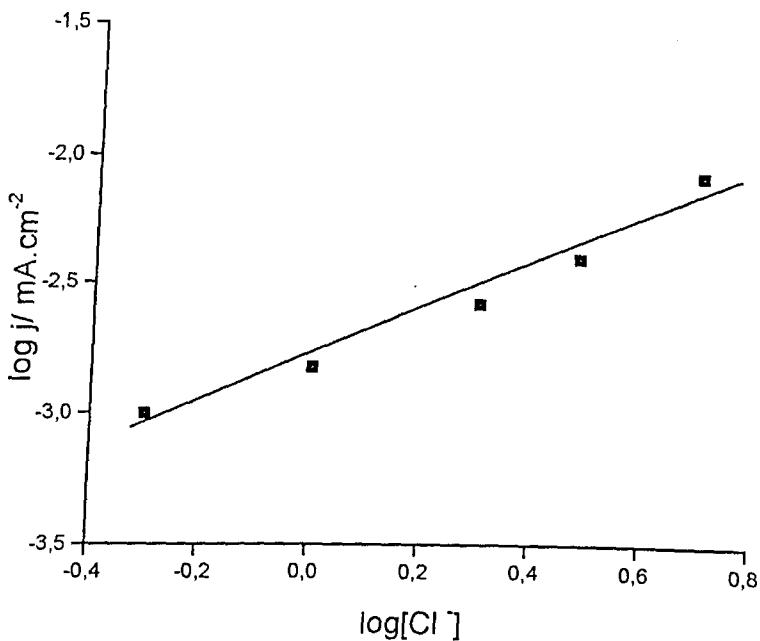


Figura 26: Dependência da densidade de corrente (j) em 1,25 V vs. ECSS com a concentração dos íons Cl^- para a RDCl, em força iônica constante. Eletrodo de composição nominal $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}]O_2Nb_2O_{5(0,1)}$.

A figura 26, a qual é representativa de todas as composições investigadas, indica uma dependência unitária da velocidade da reação (j) com a concentração dos íons cloreto (ordem de reação igual a 1, $v_{Cl^-} = 1,0$). Outros sistemas envolvendo óxidos condutores apresentaram resultados similares de ordens de reação unitárias e coeficientes de Tafel entre 30 e 40 mV para a RDCl^[8].

III.3.4 – ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON H^+

Observações experimentais mostraram que a cinética da RDCl em eletrodos de RuO_2 ^[80] é sensível ao pH da solução, o que não é esperado com base em considerações puramente termodinâmicas. Assim, investigou-se este parâmetro, determinando a ordem de reação com respeito ao íon H^+ .

A ordem de reação com respeito ao íon H^+ foi determinada em potencial constante (1,25 V vs. ECSS) e força iônica constante ($5,0 \text{ mol}.dm^{-3}$). A figura 27

mostra a dependência da velocidade da reação (j) com o pH em concentração de cloreto constante (a variação da a_{Cl^-} na faixa de pH de 1-2 é desprezível).

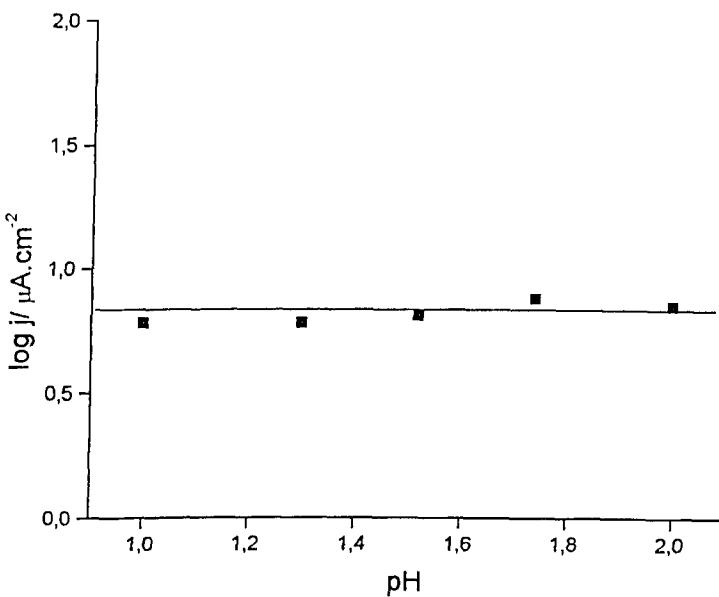
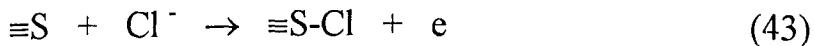


Figura 27: Dependência da densidade de corrente (j) em 1,25 V vs. ECSS com o pH para a RDCl em força iônica constante . Eletrodo de composição nominal $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}Ce_{(0,07)}]O_2Nb_2O_5_{(0,03)}$.

A figura 27, representativa de todas as composições investigadas, mostra que a presença dos íons H^+ não influencia a velocidade da RDCl nas condições experimentais investigadas. Logo, a ordem de reação com respeito ao íon hidrônio é zero. Com os coeficientes de Tafel e ordens de reação obtidos experimentalmente, o seguinte mecanismo proposto por Erenburg e cols. [81] pode ser empregado para representar a RDCl.



onde $\equiv S$ é um sítio superficial ativo.

Considerando-se a etapa (44) do mecanismo proposto como sendo a determinante da velocidade (edv) temos a seguinte dependência da velocidade de reação (j) com o potencial:

$$j \propto [\equiv S-Cl] \exp\left(\frac{\alpha EF}{RT}\right) \quad (46)$$

A etapa anterior, em equilíbrio, assume um comportamento Nernstiano, isto é:

$$E = \text{cte.} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{[\equiv S-Cl]}{[Cl^-]}\right) \quad (47)$$

A concentração superficial de $[\equiv S-Cl]$ é, então, dada por:

$$[\equiv S-Cl] = [Cl^-] \exp\left[\frac{F(E - \text{cte})}{RT}\right] \quad (48)$$

Substituindo (48) em (46):

$$j \propto [Cl^-] \exp\left[\frac{(1+\alpha)EF}{RT}\right] \quad (49)$$

Como se pode observar na equação (49), as ordens de reação com respeito aos íons Cl^- e H^+ são respectivamente:

$$\nu_{Cl^-} \equiv \left(\frac{\partial \log j}{\partial \log [Cl^-]} \right)_{E, [H^+]} = 1,0 \quad \nu_{H^+} \equiv \left(\frac{\partial \log j}{\partial pH} \right)_{E, [Cl^-]} = 0$$

Estes valores correspondem aos valores preditos pelo modelo mecanístico proposto por Krishtalik. Aplicando-se a definição, obtém-se a seguinte expressão para o coeficiente de Tafel:

$$b \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial \log j} \right) = 2,303 \cdot \left[\frac{RT}{F(1+\alpha)} \right] \quad (50)$$

De acordo com a analogia feita por Krishtalik^[82], o coeficiente de transferência eletrônica α pode assumir basicamente valores iguais a 0,5 e 1,0, dependendo da natureza da espécie que está sendo reduzida ou oxidada.

No caso clássico, $\alpha = 0,5$, onde há uma sobreposição simétrica entre as curvas de energia, prevê-se um valor de 40 mV para o coeficiente de Tafel. Para casos onde não há esta sobreposição simétrica, isto é, $\alpha = 1$, ou seja, onde há a existência de uma barreira energética livre, o valor esperado para o coeficiente de Tafel é de 30 mV.

Estritamente falando, o valor de $\alpha = 1$ não está necessariamente associado com o completo desaparecimento da barreira energética existente entre um dado estado oxidado e reduzido. Em alguns casos, esta barreira permanece de uma forma independente do potencial, podendo ser chamada de um processo quase-sem-barreira^[83]. Este fenômeno foi previsto com base na teoria quântica de um “ato” elementar, onde se demonstra que certas reações, particularmente a RDCl, são de fato, quase-sem-barreira^[83].

Assim, o principal motivo da ocorrência deste efeito reside na existência de duas coordenadas de reação, uma se comportando “classicamente” durante todo o curso do processo, e a outra sofrendo mudanças ao longo do processo eletródico, variando de um caráter quântico para um comportamento clássico. Assim, a barreira energética desaparece ao longo da coordenada clássica, mas permanece na outra via reacional (quântica). No caso particular da RDCl, a coordenada representando o comportamento do solvente é puramente clássica, enquanto que aquela representando a distância do átomo de cloro à interface do eletrodo é puramente quântica^[83].

Uma análise clássica das curvas de energia livre permite esclarecer que o termo quase-sem-barreira utilizado para $\alpha = 1$, deve-se ao fato de que a barreira desaparece apenas no componente elétrico da energia livre permanecendo ainda, a ativação correspondente ao componente químico do processo eletródico.

Desse modo, o coeficiente de Tafel (b), obtido a partir da expressão (50), pode apresentar valores de 30 mV. Considerando-se os dados experimentais, este argumento sugere que para todos os eletrodos, a RDCl ocorre com uma barreira energética livre, $\alpha = 1$. Resultados similares foram encontrados, também para a RDCl, em sistemas de óxidos binários de RuO₂ e Co₃O₄^[84].

III.3.5 – ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA

A figura 28 mostra os valores da corrente, em potencial constante ($E = 1,25$ V vs. ECSS), extraídas dos experimentos de Tafel em função da composição do eletrodo.

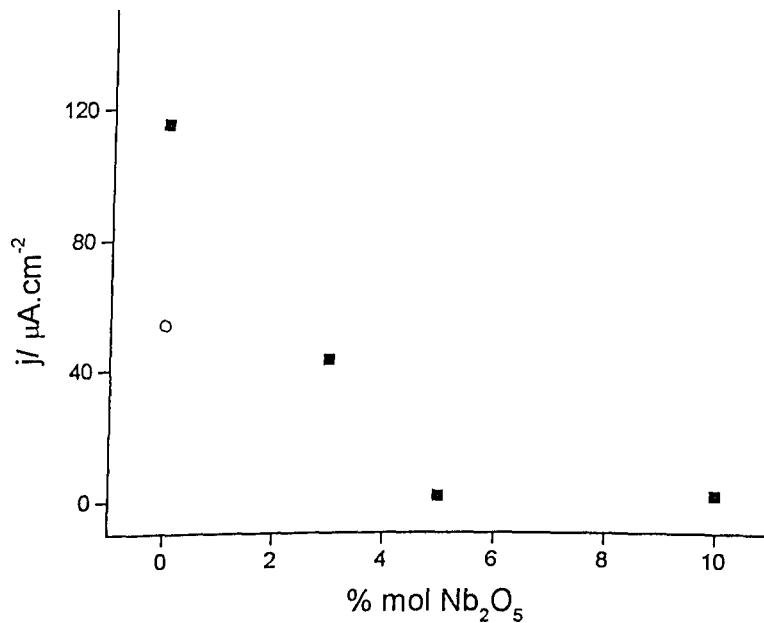


Figura 28: Dependência da densidade de corrente em 1,25 V (ECSS) com o conteúdo de Nb_2O_5 ; (o) eletrodo de $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Composição da solução: NaCl $5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ + HCl $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

A composição contendo 10 % mol de CeO_2 (0 % de Nb_2O_5) apresentou a maior atividade eletrocatalítica aparente (efeitos eletrônicos + geométricos). Entretanto, atividades eletrocatalíticas só são significativas quando comparadas para uma mesma unidade de área superficial. Se assume-se que a área superficial é medida pela carga voltamétrica, a qual foi demonstrada em trabalhos anteriores ser proporcional ao número de sítios ativos superficiais^[52], a razão entre a corrente e a carga voltamétrica anódica (q_a^*) pode dar evidências de efeitos eletrocatalíticos verdadeiros. A figura 29 mostra a dependência de j/q_a^* com a composição dos eletrodos.

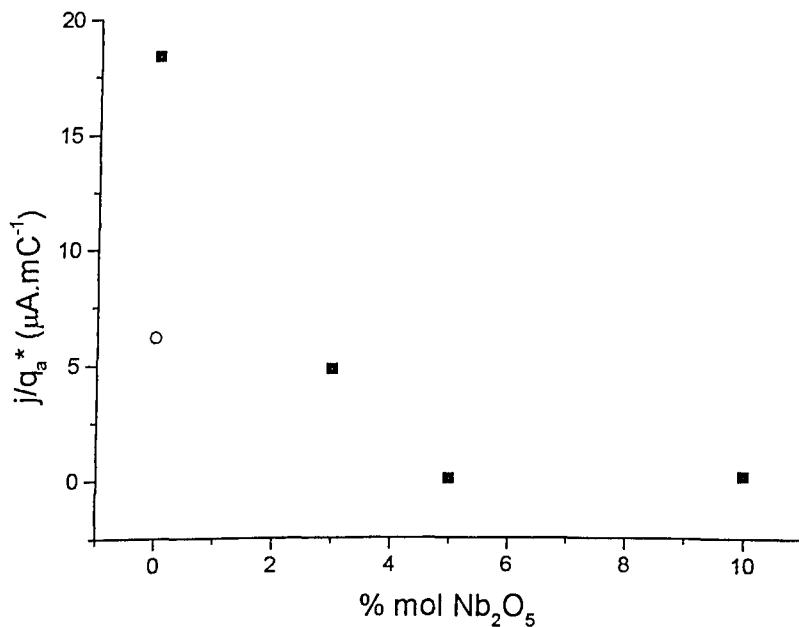


Figura 29 : Densidade de corrente normalizada (j/q_a^*) em função do conteúdo de Nb_2O_5 . Dados extraídos das curvas de Tafel. (○) eletrodo de $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$; composição da solução: $\text{NaCl } 5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Os dados da figura 29 revelam que, após a normalização da corrente pela carga, não houve mudança no comportamento eletrocatalítico. Deve ser enfatizado que as cargas voltamétricas dos eletrodos contendo 10 % mol de CeO_2 (0 % de Nb_2O_5) apresentam os menores valores dentre todas as composições. Este resultado mostra que os efeitos eletrônicos devem predominar sobre os geométricos na atividade dos eletrodos para a RDCl.

III.3.6 – ESTABILIDADE DO ELETRODO

A figura 30 mostra a variação da carga voltamétrica anódica durante os sucessivos experimentos.

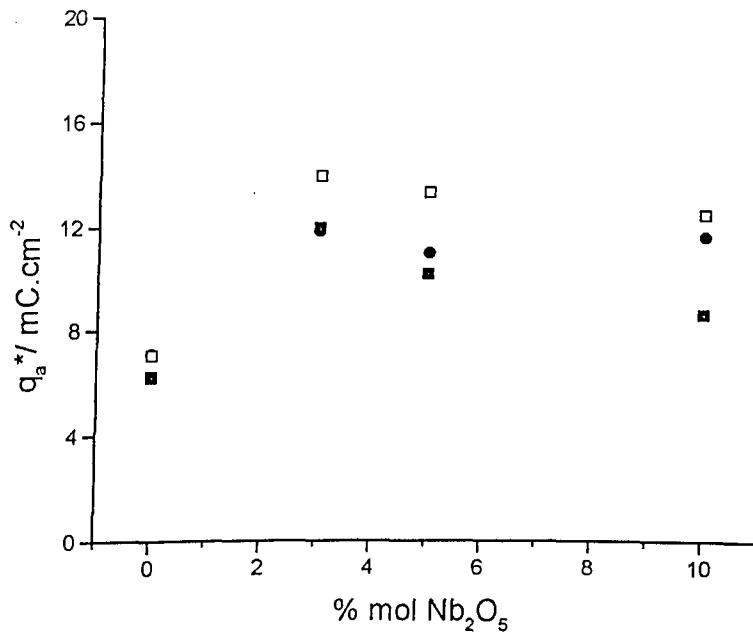


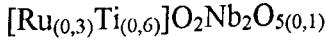
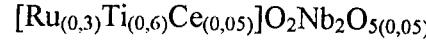
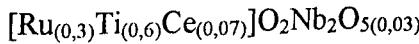
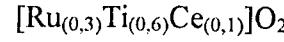
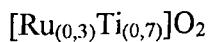
Figura 30: Carga voltamétrica anódica, após sucessivos experimentos, em função do conteúdo de Nb_2O_5 em $\text{NaCl } 5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (■)após estudos de RDO (antes da Tafel para RDCl); (●) após curva de Tafel; (□) após último estudo de ordem de reação.

O estudo da RDO mostrou que a camada ativa do óxido sofre “erosão”, de forma que a estrutura porosa mais externa dá lugar a uma subcamada mais compacta. A RDCl, ao contrário da RDO, não parece provocar “erosão” da camada ativa. Isto é provável consequência do fato de que os eletrodo estudados já tinham sofrido desgaste anteriormente, durante a investigação da RDO. Com uma camada mais compacta exposta à solução, o desprendimento de Cl_2 não rompeu esta estrutura superficial. Isto ocorreu em todos os eletrodos, incluindo os de maior porcentagem de CeO_2 (os mais instáveis nos estudos da RDO).

III.4 – DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL E MECANISMO DE DESATIVAÇÃO DOS ELETRODOS EM CONDIÇÕES DE CORROSÃO ACELERADA.

III.4.1 – ANÁLISE DAS CURVAS CRONOPOTENCIOMÉTRICAS (E vs. t)

O tempo de vida útil foi estimado utilizando-se a RDO como reação eletródica em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3}), a uma densidade de corrente de 0,75 A. cm^{-2} para as seguintes composições:



Nota-se, para efeito de comparação, a inclusão do eletrodo de composição industrial $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}]\text{O}_2$. Para cada eletrodo, registrou-se as correspondentes curvas cronopotenciométricas, tomando como tempo de vida final aquele correspondente a um potencial de 6,0 V(ERH).

Neste estudo, não foi usado nenhum eletrodo recém-preparado. Todos os eletrodos investigados foram os mesmos utilizados nos estudos de caracterização, RDO e RDCl. A figura 31 mostra a dependência do tempo de vida útil dos eletrodos, t_v , em função da composição nominal dos eletrodos.

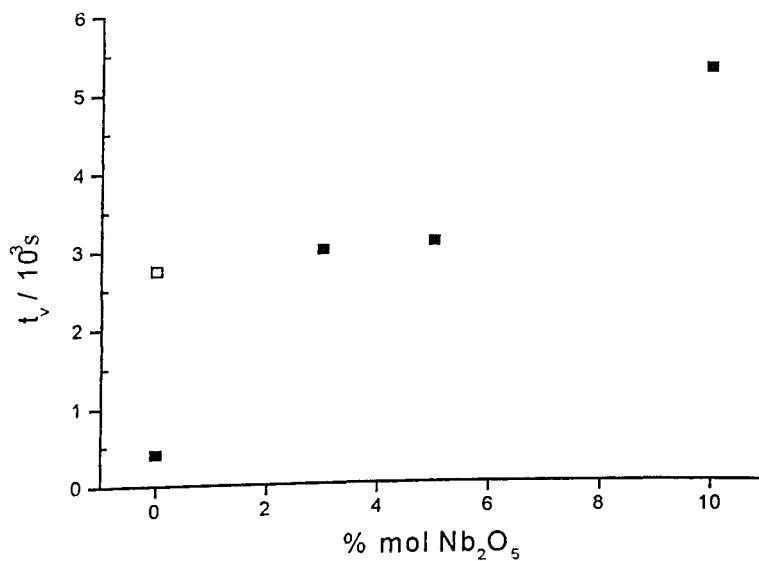


Figura 31: Tempo de vida útil (10^3 s) em função da composição do eletrodo; (□) eletrodo de composição $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}]\text{O}_2$; E (final) = 6,0V (ERH); $j = 0,75 \text{ A.cm}^{-2}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; solução de H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} .

A figura 31 revela uma forte dependência do tempo de vida útil dos eletrodos investigados com a composição. O menor tempo de vida útil apresentado pelo eletrodo com 10 % mol de CeO_2 pode ser atribuído a dois fatores: devido à baixa área eletroquimicamente ativa, já desgastada, sobretudo com os estudos cinéticos da RDO e devido à sua estrutura mais porosa e frágil proveniente da decomposição térmica de CeCl_3 . O eletrodo de composição industrial $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}]\text{O}_2$, mesmo tendo como característica uma ligeira instabilidade durante o desprendimento de $\text{O}_2^{[85]}$, apresentou uma estabilidade anódica superior ao eletrodo contendo 10 % mol de CeO_2 .

O estudo cronopotenciométrico revelou que os eletrodos contendo Nb_2O_5 , a partir de 3 % mol e atingindo o máximo a 10 % mol, apresentou tempos de vida útil superiores aos demais. A adição de um óxido inerte e resistente à corrosão (Nb_2O_5) aumenta significativamente a estabilidade anódica^[85]. De fato, o eletrodo contendo 10 % de Nb_2O_5 , apresenta um tempo de vida útil aproximadamente o dobro do eletrodo de composição industrial $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}]\text{O}_2$.

Dentre as formas de passivação de um eletrodo de óxido contendo RuO_2 como componente catalítico, dois mecanismos são os mais comuns: a oxidação do

suporte metálico, no caso o titânio, formando uma camada de TiO_2 e/ou a perda do material eletroativo, no caso, a oxidação do RuO_2 pode resultar em espécies solúveis, como RuO_4^{2-} [86].

As curvas cronopotenciométricas (E vs. t) podem revelar alguma informação sobre o mecanismo de desativação dos eletrodos. A figura 32 mostra estas curvas para os eletrodos de composição nominal $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$ e $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1)}]\text{O}_2$.

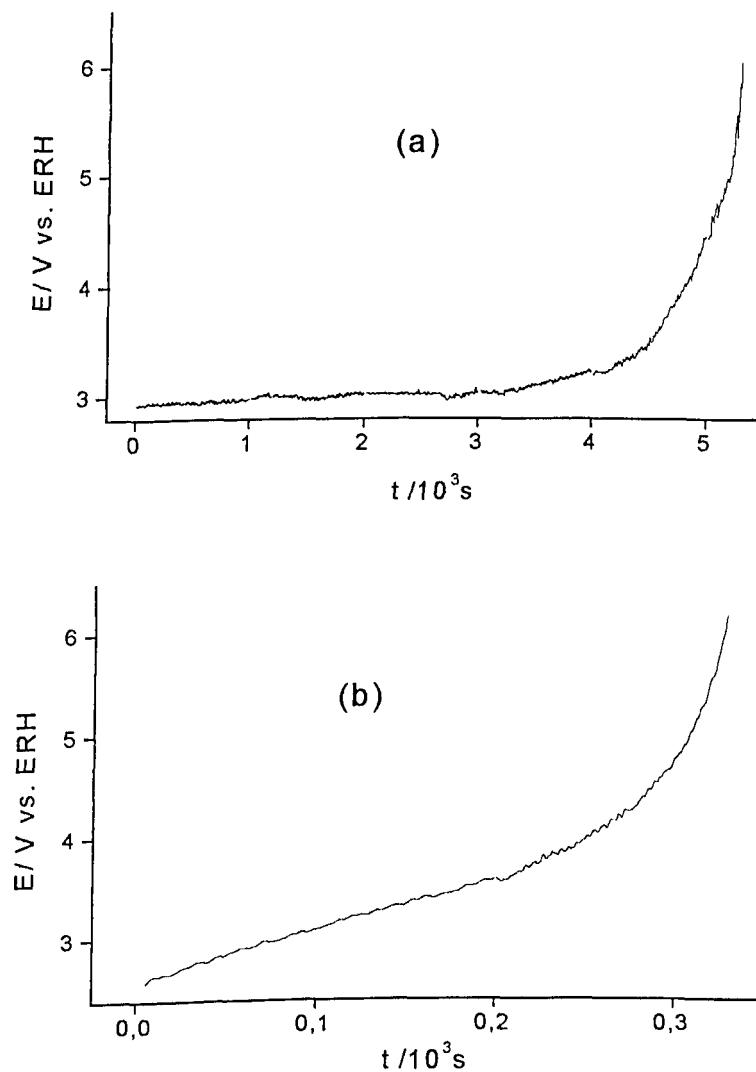


Figura 32: Dependência do potencial anódico com o tempo de corrosão;
(a) $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,1)}$; (b) $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,1)}]\text{O}_2$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $j = 0,75 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Quase todas as curvas E vs. t apresentaram um intervalo de tempo, $< 0,8 t_v$, onde os valores do potencial permaneceram aproximadamente constantes, com um aumento repentino do potencial no instante precedente à desativação do eletrodo (6,0 V vs. ERH). A composição contendo 10 % mol de CeO₂ foi a única que apresentou um aumento constante do potencial com o decorrer da RDO nas condições investigadas. Este comportamento sugere a existência de um processo de passivação gradativo com o decorrer da reação eletródica, devido a uma perda de material eletroativo (óxidos catalíticos). Foi exatamente esta composição que apresentou a estrutura mais frágil e porosa nos estudos da RDO (ver item III.2.4). Devido a isto, esta estrutura está sujeita a sofrer erosão mecânica devido ao intenso desprendimento de O₂.

Para as outras composições, o fato de não ocorrer este progressivo aumento de potencial com o tempo do experimento ($< 0,8 t_v$), sugere que a perda de material eletroativo é menos acentuada, provavelmente devido a uma compactação e estabilização da camada ativa, provocada pela introdução de Nb₂O₅.

Para a composição contendo 10 % mol de Nb₂O₅, este óxido parece estabilizar RuO₂ e assim, enquanto houver uma quantidade mínima de óxido condutor conectado ao suporte metálico e à superfície da camada de óxidos (em contato com a solução), o potencial pouco oscilará. É interessante notar que não há isomorfismo entre Nb₂O₅ e RuO₂ ou TiO₂ e, portanto, não são as características estruturais destes óxidos que garantem a excelente estabilidade da mistura.

A análise das curvas voltamétricas obtidas durante o estudo do tempo de corrosão pode fornecer alguns dados sobre os mecanismos de desativação dos eletrodos.

III.4.2 – ANÁLISE DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS

Foram registrados voltamogramas cílicos entre +0,4 e +1,4 V (ERH) durante e após os testes de corrosão e algumas curvas são mostradas na figura 33.

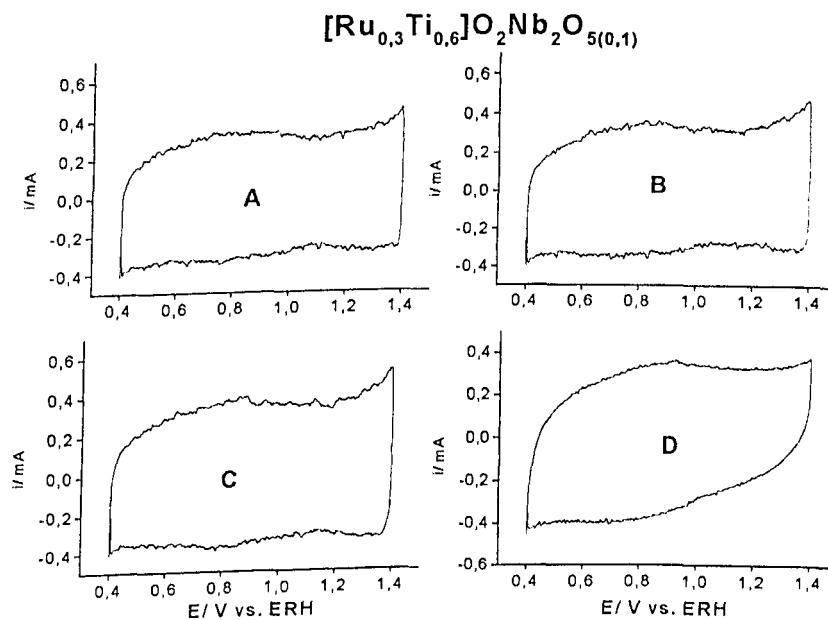
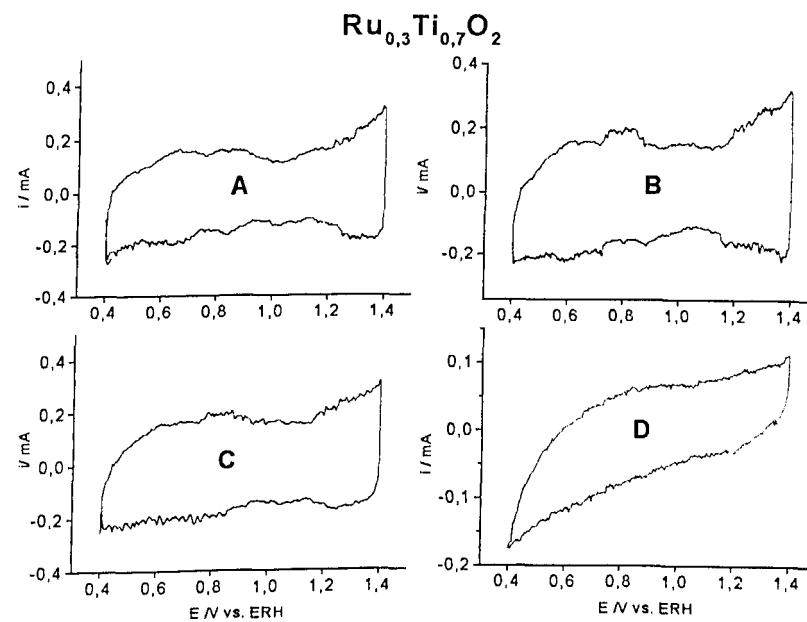


Figura 33: Curvas voltamétricas em função do tempo de corrosão; A- 0,2 t_v ; B- 0,4 t_v ; C- 0,7 t_v ; D- t_v (após desativado); composições indicadas na figura; H_2SO_4 0,5 mol. dm^{-3} ; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

Independentemente da composição nominal e do tempo de vida útil dos eletrodos mistos, as curvas voltamétricas apresentaram “espectros” eletroquímicos com um perfil constante com o decorrer da corrosão (até $0,8 t_v$), sugerindo uma distribuição uniforme das espécies constituintes da mistura de óxidos no “bulk” do filme. Em outro estudo^[60], análises de DRX e MEV efetuados em eletrodos de Ti/RuO₂ – Nb₂O₅ (70:30 % mol), revelaram que não houve alterações na morfologia do eletrodo durante a corrosão e que os sítios de RuO₂ presentes no “bulk” do filme estão “protegidos” pelo Nb₂O₅. Consequentemente, não sofrem oxidação durante a evolução de O₂.

Mesmo após a desativação da camada ativa (condição assumida quando potencial do eletrodo alcança 6 V vs. ERH), as curvas voltamétricas, para algumas composições, apresentaram evidências da existência de um processo redox. Isto sugere que um resíduo de óxido condutor ainda está presente na superfície do eletrodo desativado. A figura 34 mostra voltamogramas cíclicos obtidos após a desativação total dos eletrodos

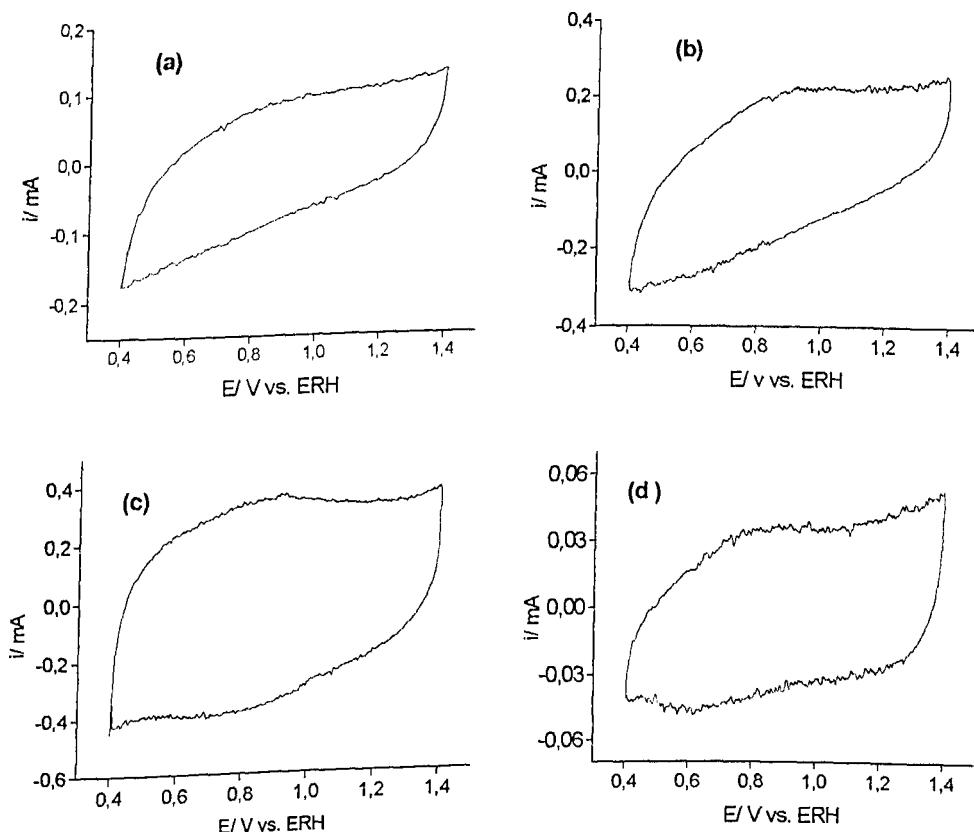


Figura 34: Voltamogramas cíclicos obtidos após desativação total dos eletrodos
(a) [Ru_(0,3)Ti_(0,7)]O₂; (b) 5 % mol de CeO₂ + 5 % mol de Nb₂O₅; (c) 10 % mol de
Nb₂O₅; (d) 10 % mol de CeO₂ em H₂SO₄ 0,5 mol.m⁻³; v = 20 mV.s⁻¹.

Novamente aqui, foi incluído o voltamograma cíclico de $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,7)}]O_2$ para efeito de comparação. O voltamograma do eletrodo $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,7)}]O_2$ é típico de um filme passivante, indicando que boa parte do material eletroativo foi consumido. À medida que se aumenta a concentração de Nb_2O_5 , o voltamograma vai se modificando lentamente, deixando de ser típico de um filme passivante para exibir um comportamento característico de processo redox para o eletrodo de $[Ru_{(0,3)}Ti_{(0,6)}]O_2Nb_2O_{5(0,1)}$ (figura 34-C).

Este resultado confirma a hipótese de que Nb_2O_5 estabiliza os sítios ativos de RuO_2 no “bulk” do filme e que estes sítios mantém a condutividade do eletrodo até um valor crítico. Neste caso, pode estar havendo a sobreposição de dois mecanismos: a oxidação de RuO_2 na superfície da camada e a passivação do suporte metálico, formando uma espessa camada de TiO_2 ^[60].

O eletrodo contendo 10 % mol de CeO_2 , sem nenhum conteúdo de Nb_2O_5 , apresenta uma carga voltamétrica anódica muito baixa. A desativação deste eletrodo é devido à perda de material eletroativo (causada pela erosão e corrosão) com consequente crescimento da camada de TiO_2 entre o suporte e a camada ativa.

IV – CONCLUSÕES

IV.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

IV.1.1 – ESTUDO “EX SITU”

Difração de Raios-X (DRX): Todas as composições apresentaram picos característicos devido aos componentes presentes em maior porcentagem, ou seja, RuO₂ e TiO₂. Os estudos de DRX revelaram que os óxidos mistos são constituídos de uma mistura de fases finamente divididas com uma pobre sinterização. A baixa cristalinidade observada é atribuída à pobre interação existente entre as estruturas rutílica (RuO₂ e TiO₂), cúbica (CeO₂) e polimórfica (Nb₂O₅).

IV.1.2 – ESTUDO “IN SITU”

Potencial em circuito aberto (E_{ca}): Não houve variação do E_{ca} com a composição. O valor obtido de +0,93 V vs. ERH demonstra que a eletroquímica superficial é controlada pela dupla redox Ru^{III}/Ru^{IV}.

Caracterização Voltamétrica : Em todas as composições, as curvas voltamétricas apresentaram um formato típico do eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂. A análise da morfologia dos voltamogramas reforça a conclusão de que a eletroquímica superficial é controlada pela dupla redox Ru^{III}/Ru^{IV}.

A carga voltamétrica anódica (q_a^*) e a capacidade diferencial têm uma relação linear entre si e variam da mesma forma com a composição. A presença de CeO₂ aumenta a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, mas torna-o instável com o aumento do número de ciclos voltamétricos. Esta instabilidade, a qual é devida às condições termodinâmicas empregadas (pH e potenciais baixos), provoca a dissolução catódica de CeO₂. Este comportamento é eliminado com a

presença de Nb_2O_5 . Assim, a q_a^* passa por um máximo para o eletrodo de composição nominal $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,6)}\text{Ce}_{(0,07)}]\text{O}_2\text{Nb}_2\text{O}_{5(0,03)}$.

A razão carga anódica/catódica foi constante e aproximadamente igual a um (1,0) para todos os eletrodos, sugerindo que as transições redox superficiais são reversíveis.

IV.2 – ESTUDO CINÉTICO

IV.2.1 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO (RDO)

O desvio da linearidade, observado em altas densidades de corrente, é atribuído a uma combinação de fatores de natureza ôhmica e cinética. Após correção para queda ôhmica, as curvas de Tafel apresentaram dois segmentos lineares, demonstrando assim, que o mecanismo eletródico da RDO é função do sobrepotencial. Em baixos sobrepotenciais, o coeficiente de Tafel assume dois valores: 30 mV para os eletrodos que contêm CeO_2 na camada de óxidos e 40 mV para os eletrodos que não contêm este óxido nas suas composições. Desta forma, a RDO também é função da composição dos eletrodos. Assim, a RDO tem sua velocidade determinada por processos de transferência eletrônica (mecanismo eletroquímico) para as composições não contendo CeO_2 e por processos químicos (mecanismo químico) para as demais composições.

O segundo coeficiente de Tafel, obtido em altos sobrepotenciais, apresenta valores em torno de 120 mV para todas as composições. Este comportamento indica que, em altas densidades de corrente, a descarga primária de água passa a ser a etapa determinante da velocidade da reação.

A resistência ôhmica não varia sistematicamente com a composição da camada ativa. Os seus valores estão de acordo com os encontrados para óxidos condutores e são atribuídos à resistência da solução.

Os valores da ordem de reação obtidas experimentalmente com respeito aos íons H^+ foram concordantes com aqueles preditos pelo mecanismo proposto.

Atividade eletrocatalítica: Os valores de corrente normalizada (j/q_a^*) são consistentes com o mecanismo proposto, sendo que o máximo na atividade localiza-se no mesmo intervalo de composição onde se observa os menores coeficientes de Tafel. Da análise das atividades eletrocatalíticas global e intrínseca, conclui-se que o melhor desempenho eletrocatalítico apresentado pelos óxidos mistos é devido a uma associação de efeitos eletrônicos e morfológicos.

Estabilidade do eletrodo: Apesar da presença de CeO_2 aumentar a carga anódica e a atividade eletrocatalítica, após sucessivos experimentos, quanto maior o conteúdo de CeO_2 (e menor o conteúdo de Nb_2O_5), menor a estabilidade dos eletrodos. Desta forma, a presença de CeO_2 dá origem a uma estrutura mais porosa e frágil da camada ativa, tornando-se mais suscetível à erosão mecânica provocada pelo desprendimento de gases.

IV.2.2 – REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO (RDCl)

As curvas de polarização, após a correção para a queda ôhmica, revelaram somente uma única reta de Tafel em toda a faixa de potencial investigada para todos os eletrodos estudados. Os resultados do estudo dos coeficientes de Tafel e das ordens de reação mostraram que a RDCl, ao contrário da RDO, é independente do pH da solução, da composição dos eletrodos investigados e do sobrepotencial aplicado. Os dados cinéticos, acompanhados de uma análise teórica, permitiram propor o mecanismo de Krishtalik para representar a RDCl nas condições experimentais investigadas.

Atividade eletrocatalítica: A maior atividade eletrocatalítica aparente para a RDCl foi obtida para o eletrodo contendo 10 % de CeO_2 . Após a normalização pela carga voltamétrica, não houve mudança na atividade eletrocatalítica real em função da composição. Isto indica que os efeitos eletrônicos predominam sobre os geométricos na atividade dos eletrodos para a RDCl.

Estabilidade do eletrodo: Os valores das cargas voltamétricas anódicas, q_a^* , após sucessivos experimentos (voltametria, Tafel e ordem de reação), mostram

que as condições empregadas na RDCI não desestabilizam a camada ativa de todos os eletrodos investigados.

IV.3 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL E MECANISMO DE DESATIVAÇÃO DOS ELETRODOS EM CONDIÇÕES DE CORROSÃO ACELERADA.

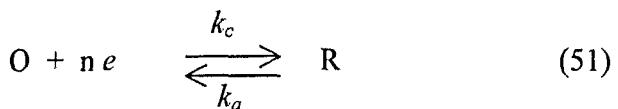
Uma análise global do estudo de corrosão em condições aceleradas mostrou que o tempo de vida útil, t_v , tem uma forte dependência com o conteúdo de Nb_2O_5 . Assim, pode-se perceber diferentes processos de desativação dos eletrodos, segundo a composição deles:

- a) eletrodo de $[\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)}]\text{O}_2$: durante a maior parte do processo de corrosão acelerada, até $0,7 t_v$, a camada ativa foi lentamente eliminada por corrosão. A desativação ocorreu abruptamente, quando a corrosão de RuO_2 e principalmente a formação de uma camada de TiO_2 tornaram-se intensas.
- b) eletrodo contendo 10 % mol de CeO_2 e sem Nb_2O_5 : foi o que apresentou o menor t_v . Do início até o fim do estudo, ocorreram corrosão e “erosão” mecânica da camada ativa com consequente formação de espessa camada de TiO_2 . Este processo de desativação é resultado da estrutura mais frágil e porosa desta composição.
- c) eletrodos contendo Nb_2O_5 : são os que sofreram corrosão mais lentamente. À medida que se aumenta a concentração de Nb_2O_5 , este óxido parece estabilizar os sítios de RuO_2 no “bulk” do filme, mantendo a sua condutividade. A desativação se dá pela formação de espessa camada de TiO_2 entre o suporte metálico e a camada ativa próximo ao final da vida útil do eletrodo.

APÊNDICE

RELAÇÕES MATEMÁTICAS DA CINÉTICA ELETRÓDICA

Para uma reação eletroquímica genérica,



onde O e R representam as espécies oxidada e reduzida respectivamente.

A velocidade da reação no sentido catódico é dado por :

$$v_c = k_c [O]_S \quad (52)$$

e no sentido anódico por :

$$v_a = k_a [R]_S \quad (53)$$

onde k_c e k_a são as respectivas constantes de velocidade e $[O]_S$ e $[R]_S$, as concentrações de O e R, respectivamente, na superfície do eletrodo.

A velocidade líquida da reação é dada por:

$$v = k_c [O]_S - k_a [R]_S \quad (54)$$

Baseados nos princípios da Termodinâmica e da Cinética, é possível deduzir a seguinte expressão para a velocidade da reação (densidade de corrente) :

$$j = j_o \left[\exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (55)$$

A equação (55) é conhecida como equação de Butler-Volmer, onde :

j = densidade de corrente;
 j_o = densidade de corrente de troca;
 α = coeficiente de transferência ($0 \leq \alpha \leq 1$);
 n = número de elétrons envolvidos na reação;
 F = constante de Faraday ($\equiv 96500$ C);
 R = constante universal dos gases ($8,314$ J.mol $^{-1}$.K $^{-1}$);
 T = temperatura absoluta;
 η = sobrepotencial.

O sobrepotencial é definido, com respeito ao potencial reversível (E_{rev}), como:

$$\eta = E - E_{rev} \quad (56)$$

Para $|\eta| \gg \frac{RT}{\alpha F}$, a relação η vs. j , na sua forma logarítmica, é denominada equação de Tafel:

$$\eta = a + b \log j \quad (57)$$

Em baixos sobrepotenciais, $|\eta| \ll \frac{RT}{\alpha F}$, a equação (55) torna-se linear, similar à lei de Ohm,

$$j = j_o \left(\frac{\eta F}{RT} \right) \quad (58)$$

a qual mede a resistência do processo faradáico.

ORDEM DE REAÇÃO:

De forma genérica, a equação (52) pode ser descrita como:

$$j = nFk^o[O]^v \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \quad (59)$$

Mantendo-se η e todas as atividades constantes, exceto a atividade da espécie de interesse (no caso, O), a ordem de reação, v , com respeito à espécie (O) é definida como:

$$v_o = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln [O]} \right) \quad (60)$$

V - BIBLIOGRAFIA

1. Hokker, A.H.; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1919**, 34, 212.
2. Price, E.H.; *Commercialization of ion-exchange membranes to produce chlorine and caustic-soda*; in Extended Abstracts, Electrochemical Society, Fall Meeting, Atlanta, Georgia, 1977.
3. Horacek, S.; Puschaver, S.; *Chem. Eng. Progr.*, **1971**, 67, 71.
4. Hass, K.; Schmittinger, P.; *Electrochim. Acta*, **1976**, 21, 1115.
5. Beer, H.B.; *Neth. Pat. Appl.* **1957**, 216, 199; U.S. Pat. 3,236,756 (1966).
6. De Craene, D.F.; Diamond Shamrock Corp. Brit. Pat. 1,370,529 (1972).
7. Trasatti, S. (Ed) in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides 1980/1981*, Parts A and B.
8. O'Grady, W.E.; Iwakura, C.; Huang, J.; Yeager, E., in; *Electrocatalysis, Electrochemical Society*, M.W. Breiter (Ed); 1977, p. 286.
9. Tamura, H.; Iwakura, C.; *J. Hydrogen Energy*, **1982**, 7, 857.
10. Boodts, J.F.C.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 255.
11. Trasatti, S., em *Electrochemistry of Novel Materials*; Lipkowski, J.; Ross, P.N. (Eds), 1994, p. 207.
12. Hine, F.; Tilak, B.V.; Denton, J.M.; Lisius, J.D. (Eds); “*Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes*”; The Electrochemical Society, Pennington, N.J., 1989.
13. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H.J.; Kotz, R.; *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, 17, 773.
14. Noufi, R.; *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, 130, 2126.
15. Pleskov, Yu.V.; Kolbasov, G.Ya.; Kraitsberg, A.M.; Taranenko, N.I.; Lipyavka, V.G.; *Elektrokhimiya*, **1990**, 26, 366.
16. De Faria, L.A.; Boodts, J.F.C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1992**, 37 (13), 2511.
17. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 225.
18. Trasatti, S.; *Croat. Chem. Acta* **1990**, 63, 313
19. De Nora, V.; Nidola, A.; *Extd. Abstrs. Electrochem. Soc. Meeting*, Los Angeles, **1970**, paper nº 270.

20. Kötz, R.; Stucki, S.; *Electrochim. Acta* **1986**, 31, 1311.
21. Spasojevic, M.; Krstajic, N.; Jaksic, M.; *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ. **1984**, 32, 29.
22. Iwakura, C.; Inai, M.; Uemura, T.; Tamura, H.; *Electrochim. Acta* **1981**, 26, 579.
23. Hegedus, A.J.; *Acta Chim. Hung* **1965**, 46, 311
24. Homma, T.; Yamada, T.; *Kitami Kogyo Daigaku Ken Kyu Hokku* **1978**, 9, 181; C.A.- **1978**, 89, 98929.
25. Newkirk ,A.E.; McKee, D.W.; *J. Catal.* **1968**, 11, 370.
26. Serbinov, I.A.; Ryabova, L.A.; Savistskaya, Ya S.; *Thin Solid Films* **1975**, 27, 171.
27. Ryabova, L.A.; Serbinov, I.A.; Darevsky, A.S.; *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, 427.
28. Plumat, E.; Posset, R.; *Ger. Offen* 2,233,594, 1973.
29. Asada, E.; Kawasuni, S.; Ueno, A.; *Japan Kokai* 77,119,478, 1977.
30. Pukaite, C.J.; U.S. 4,006,278, 1977.
31. Kakihana, M.; *Journal of sol-gel Science and Technology* **1996**, 6, 7-55.
32. Ito, M.; Murakami, Y.; kaji, H.; Ohkawauchi, H.; Yahikoza, K.; Takasu, Y.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 1243.
33. Takasu, Y.; Onove, S.; Kameyama, K.; Murakami, Y.; Hokozawa, K.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1991.
34. Pechini, P.M.; *Unites States Patent Office*, 3 330 697, 1967.
35. Lodi, G.; Bighi, C.; de Asmundis, C.; *Mater. Chem.* **1976**, 1, 177.
36. Duval, C. em *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1963.
37. Boggio, R.; Carugati, A.; Lodi, G.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1985**, 15, 335.
38. Angelinetta, C.; Trasatti, S.; Atanasoska, Lj.D.; Minevski, K.S.; Atanasoski, R.T.; *Mater. Chem. Phys.* **1989**, 22, 57.
39. Ardizzone, S.; Falciola, M.; Trasatti, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1545.
40. Lodi, G.; Asmundis, C.De; Ardizzone, S.; Sivieri, E.; Trasatti, S.; *Surf. Technol.* **1981**, 14, 335.
41. Margrave, J.L.; Refractory Materials A; series of monographs; *High Temperature Oxides*; 5-II, Academic Press, 1970.

42. Ahuja, L.D.; Brar, A.S.; *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, 50, 197.
43. Pizziny, S.; Buzzanca, G.; Mari, C.; Rossi, L.; Torchio, S.; *Mater. Res. Bull.* **1972**, 7, 449.
44. Halder, N.C.; *Electrocomp. Sci. Technol.* **1983**, 11, 21.
45. Lodi, G.; Daghetti, A.; Trasatti, S.; *Matter. Chem. Phys.* **1983**, 8, 1.
46. Kötz, R.; Neff, H.; Stucki, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 72.
47. Augustynski, J.; Koudelka, M.; Sanchez, J.; Conway, B.E.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 160, 233.
48. Vegetti, E.; Kodintsev, I.M.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 339, 255.
49. Angelinetta, C.; Falciola, M.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 205, 247.
50. Doblholfer, K.; Metikos, M.; Ogumi, Z.; Gerischer, H.; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1978**, 82, 1046.
51. Galizzioli, D.; Tantardini, F.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1974**, 4, 57.
52. Boggio, R.; Carugati, A.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 828.
53. Bockris, J.O'M.; Otagawa, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 290.
54. Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111, 125.
55. Rasiyah, P.; Tseung, C.C.; *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 803.
56. Krishtalik, L.I.; *Electrochim. Acta* **1981**, 26, 329.
57. De Faria, L.A.; Boodts, J.F.C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 3525.
58. De Faria, L.A.; Boodts, J.F.C.; Trasatti, S.; *Colloids Surfaces*, **1998**, 132, 53.
59. De Faria, L.A.; Tese de Doutorado, USP-São Carlos, 1993.
60. Terezo, A.J.; Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 1997.
61. Tanabe, K.; Okazakis, S.; *Applied Catalysis A* **1995**, 133, 191.
62. Oliveira, S.; Faria, R.C.; Terezo, A.J.; Bulhões, L.O.S.; Pereira, E.C.; *Electrochemical Soc.* **1996**, VIII, 106.
63. "Handbook of Chemistry and Physics", 55th Edition (1974-1975), CRC Press, INC, Cleveland, Ohio.
64. JCPDS ASTM, File 21-1276.
65. JCPDS ASTM, File 18-1139.
66. Pizzini, S.; Buzzanca, G.; Mari, C.; Rossi, L.; Torchio, S.; *Materials Res. Bulletin* **1972**, 7, 449.

67. Pourbaix, M.; *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, Texas, 1974, p. 187 e 247.
68. De Faria, L.A.; Boodts, J.F.C.; Trasatti, S.; *J. Applied Electrochemistry* **1996**, 26, 1195.
69. Levine, S.; Smith, A.; *Discussion Faraday Soc.* **1971**, 52, 290.
70. Damjanovic, A. in *Modern Aspects of Electrochemistry*; Bockris, J.O'M. and Conway, B.E. (Eds); Vol. 5, Butterworths, London, 1969, p. 369.
71. Shub, D.M.; Reznick, M.F.; *Elektrokhimiya* **1985**, 21, 859.
72. Bockris, J.O'M.; *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 817.
73. Parsons, R.; *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1053.
74. Parsons, R.; *Pure Appl. Chem.* **1979**, 52, 233.
75. Santana, M.H.P.; De Faria, L.A.; *Electrochim. Acta*, submetido para publicação.
76. Drossbach, P.; *Electrochim. Acta* **1966**, 11, 667.
77. Arikado, T.; Iwakura, C.; Tamura, H.; *Electrochim. Acta* **1977**, 22, 229.
78. Alves, V.A.; Da Silva, L.A.; Boodts, J.F.C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 1585.
79. Parsons, R. in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Delahay, P. and Tobias, C.W. (Eds), Vol. 1, 1961, p.1.
80. Erenburg, R.G.; Krishtalik, L.I.; Rogozhina, N.P.; *Elektrokhimiya* **1984**, 20, 1183.
81. Erenburg, R.G.; Krishtalik, L.I.; Yaroshevskaya, I.P.; *Elektrokhimiya* **1975**, 11, 1236.
82. Krishtalik, L.I.; *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 1045.
83. Krishtalik, L.I. in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J.O'M.; Conway, B.E.; Yeager, E.; White, R.E. (Eds); Vol. 7, 1981, p. 126 e 127.
84. Da Silva, L.M.; Dissertação de Mestrado, USP- FFCLRP, 2000.
85. Comninellis, C.H.; Vercesi, G.P.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 335.
86. Kokoulina, D.V.; Ivanova, t.V.; Krasovitskaya, Yu.I.; Kudryavtseva, Z.I. e Krishtalik, L.I.; *Soviet Electrochem.* **1977**, 13, 1293.

VI – PRODUÇÃO CIENTÍFICA SOBRE A DISSERTAÇÃO

•Trabalhos publicados em periódicos indexados

* M.H.P. Santana e L.A. De Faria, "Superficial and Electrochemical Characterization of Ru-based Oxides Containing Ti, Ce and Nb", *Electrochim. Acta*, em preparação.

* M.H.P. Santana e L.A. De Faria, "Oxygen Evolution on RuO₂-based Electrodes Containing Ti, Ce and Nb from Acidic Solution", *Electrochim. Acta*, em preparação.

Trabalhos publicados em periódicos não indexados

* M.H.P. Santana e L.A. De Faria, "Propriedades Eletrocatalíticas de Óxidos de Composição Nominal [Ru_(0,3)Ti_(0,6)Ce_(0,1-x)]O₂Nb₂O_{5(x)}", 23^a R.A. SBQ

Trabalhos apresentados em congressos internacionais

"Caracterização Superficial dos Óxidos de Ru + Ti + Ce + Nb"

XIV SIBAE – de 07 a 12 de maio de 2000

Oaxaca – México