

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E  
ELETROCATALÍTICAS DE MISTURAS TERNÁRIAS DE ÓXIDOS:  
O SISTEMA  $RuO_2 + PdO + TiO_2$**

MON  
544,6  
M6725  
TES/ME

***DISSERTAÇÃO DE MESTRADO***

**SISBI/UFU**



1000198365

***CÉLIO GOMES MIRANDA***

*Instituto de Química*

*Universidade Federal de Uberlândia*

*Uberlândia - MG*

**2000**

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E  
ELETROCATALÍTICAS DE MISTURAS TERNÁRIAS DE ÓXIDOS:  
O SISTEMA  $RuO_2 + PdO + TiO_2$ .***

***CÉLIO GOMES MIRANDA***

**ORIENTADOR: PROFESSOR JULIEN F. C. BOODTS**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ALUNO: CÉLIO GOMES MIRANDA**

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5981421-4

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:**

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E  
ELETROCATALÍTICAS DE MISTURAS TERNÁRIAS DE  
ÓXIDOS : O SISTEMA  $RuO_2 + PdO + TiO_2$ ”.**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. JULIEN FRANÇOISE COLETA BOODTS**

A Dissertação foi APROVADA em reunião pública, realizada no Anfiteatro do Bloco X do Campus Santa Mônica, em 19 de julho de 2000, às 09:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

**NOME:**

**Prof. Dr. Julien Françoise Coleta Boodts**

**Prof. Dr. Luiz Antônio Faria**

**Prof. Dr. Paulo Olivi**

**ASSINATURA**

(UFU)

(UFU)

**(USP/RIB. PRETO)**

Uberlândia, 19 de julho de 2000.

*Dedico esta dissertação de mestrado aos meus familiares (Alípio, Diná e Dorian)  
e a minha cônjuge (Adriane)*

## **PREFÁCIO**

O propósito desta dissertação de mestrado é apresentar e discutir os resultados das investigações realizadas em dois anos de pesquisa na área de eletroquímica, visando uma abordagem concisa e didática.

O objetivo principal desta dissertação é atingir um público específico na área de eletrocatalise heterogênea como também contribuir para estudos correlacionados neste campo de pesquisa.

A organização implantada para execução dos experimentos, foi estabelecida procurando uma seqüência científica lógica, buscando também uma interdisciplinaridade da eletroquímica com outras áreas do conhecimento.

*Uberlândia, 2000.*

*O autor.*

## AGRADECIMENTOS

O apoio técnico e financeiro do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e do Laboratório de Eletrosíntese/Eletrocatalise da FFCLRP/USP, contribuíram de forma expressiva para o êxito desta pesquisa.

Um fator preponderante foi o incentivo financeiro concedido pelas agências de fomento (*FAPEMIG/CAPES*), fornecendo bolsas de mestrado para suprir minhas necessidades básicas de sobrevivência.

Tive o imenso privilégio de poder estudar e trabalhar sob a orientação do Professor Julien, que influenciou consideravelmente para o meu amadurecimento científico e pessoal. Aproveito a oportunidade para manifestar meus votos de estima e consideração a este Professor Universitário. *É belga de nascimento e brasileiro de coração!*

Destaco um agradecimento especial aos professores Sebastião (Analítico, especialista em Quimiometria), Faria (Eletroquímico), Pavanin (Inorgânico), Nívia (Analítica), Ortellado (Orgânico), Otávio (Eletroquímico) e Silvana (Cristalográfica), pelos seus valiosos comentários no sentido de engrandecer esta dissertação.

Durante os dois anos de pesquisa, precisei abusar da boa vontade de vários professores do Instituto de Química da UFU para obter diversas informações; para evitar injustiça presto um agradecimento a todo corpo docente. Precisei também da ajuda dos competentes secretários (Isabel, Flávio e Ângela) que gentilmente me atenderam.

Expresso também minha enorme gratidão aos meus amigos de república (André “casadin”, Carlos “cara bão”, Fernando, Juvenal, Rônio e Elciovane “bang bang”), da pós-graduação (Leonardo, Mário, Karla “meu povo goiano”, Cinthia, Lélia, Chang, Adriana e Wagner “bronquinha”) e aos nobres colegas do laboratório de eletroquímica (Carla “Araguari”, Dinazélia e Delaine). Ah! não poderia esquecer dos meus amigos da Unicamp (Luciana, Vilarinho e Alex), da UFAL (José Ricardo “das alagoas”), UFSCar (Wiskrau “meu fã número 1”), USP (Cazuza “coincidência pouca é bobagem”) e tantos outros espalhados pelo Brasil.

---

## **ÍNDICE**

---

i – RESUMO.....	8
ii – ABSTRACT.....	10
iii – LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS USADOS .....	12

---

## **CAPÍTULO I**

---

I.1 – INTRODUÇÃO.....	14
I.1.1 – Revisão bibliográfica .....	14
I.1.2 – Objetivos.....	19

---

## **CAPÍTULO II**

---

II.1 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
II.1.1 – Preparação das soluções precursoras .....	21
II.1.2 – Padronização das soluções precursoras.....	22
II.1.2.1 – Padronização das soluções precursoras de $RuCl_3$ e $TiCl_4$ em HCl 1:1 (v/v).....	22
II.1.2.2 – Padronização da solução precursora de $PdCl_2$ em HCl 1:1 (v/v).....	22
II.1.3 – Preparação dos eletrodos de trabalho.....	23
II.1.4 – Célula e eletrodos utilizados nos estudos eletroquímicos .....	28
II.1.5 – Registro dos voltamogramas cíclicos, dos potenciais em circuito aberto e da carga voltamétrica .....	30
II.1.6 – Registro dos voltamogramas cíclicos em função dos potenciais de retorno anódico ( $E_{\lambda,a}$ ) e catódico ( $E_{\lambda,c}$ ) .....	31
II.1.7 – Obtenção das expressões matemáticas pela metodologia de Análise de Misturas de Componentes.....	32
II.1.8 – Preparação dos pós dos óxidos para Análise de Difração de Raios-X.....	33
II.1.9 – Equipamentos usados.....	33

---

## **CAPÍTULO III**

---

III.1 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO .....	34
III.1.1 – Estudo espectrofotométrico na região do UV-visível das soluções precursoras puras e suas misturas .....	34

<i>III.1.2 – Influência da composição e da temperatura de calcinação sobre o potencial em circuito aberto (<math>E_{ca}</math>) .....</i>	46
<i>III.1.3 – Caracterização “in situ” dos materiais eletródicos .....</i>	49
<i>III.1.4 – Influência da ciclização contínua do potencial sobre o comportamento voltamétrico .....</i>	54
<i>III.1.4.1 – Voltametria cíclica.....</i>	54
<i>III.1.4.2 – Carga voltamétrica .....</i>	58
<i>III.1.5 - Influência do potencial de retorno anódico, <math>E_{\lambda,a}</math>, sobre o comportamento voltamétrico.....</i>	61
<i>III.1.5.1 – Voltametria cíclica.....</i>	61
<i>III.1.5.2 – Carga voltamétrica .....</i>	66
<i>III.1.5.3 – Desempenho eletrocatalítico .....</i>	68
<i>III.1.6 – Influência do potencial de retorno catódico, <math>E_{\lambda,c}</math>, sobre o comportamento voltamétrico .....</i>	68
<i>III.1.6.1 – Voltametria cíclica.....</i>	68
<i>III.1.6.2 – Carga voltamétrica .....</i>	79
<i>III.1.6.3 – Desempenho eletrocatalítico .....</i>	89
<i>III.1.7 – Interpretação dos resultados do estudo matemático da Análise de Mistura de Componentes .....</i>	91
<i>III.1.8 – Análise dos Difratogramas de Raios-X.....</i>	98

---

## **CAPÍTULO IV**

---

<b>IV.1 - PRINCIPAIS CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
<i>IV.1.1 – Estudo Espectrofotométrico .....</i>	104
<i>IV.1.2 – Potencial em Circuito Aberto .....</i>	104
<i>IV.1.3 – Caracterização dos Materiais .....</i>	105
<i>IV.1.4 – Ciclização Contínua do Potencial .....</i>	105
<i>IV.1.5 – Potencial de Retorno Anódico.....</i>	106
<i>IV.1.6 – Potencial de Retorno Catódico.....</i>	106
<i>IV.1.7 – Estudo Quimiométrico .....</i>	108
<i>IV.1.8 – Difração de Raios-X .....</i>	109

---

## **CAPÍTULO V**

---

<b>V.1 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>110</b>
--	------------

## i - RESUMO

Com o intuito de contribuir no desenvolvimento de materiais eletródicos alternativos de interesse tecnológico, investigou-se o sistema ternário de óxidos: PdO + RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>. Os eletrodos foram preparados por decomposição térmica a partir de soluções precursoras dos sais de cloretos dissolvidos em HCl 1:1 (v/v). A composição dos filmes foi baseada na metodologia matemática conhecida como *Análise de Mistura de Componentes*. A estrutura dos óxidos foi determinada por Difração de Raios-X.

O estudo espectroscópico na região do UV-visível, revelou que na solução precursora pura de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O o metal se encontra nos estados de oxidação de Ru(III) e Ru(IV), sendo as espécies mais prováveis cloro/aquo complexos de rutênio. Na solução precursora pura de PdCl<sub>2</sub>, o íon metálico está presente nos estados de oxidação +2 e +4 sendo as espécies mais prováveis cloro complexos de paládio. Na solução precursora pura de TiCl<sub>4</sub> as espécies mais prováveis são hidroxo/cloro e/ou aquo/hidroxo/cloro complexos de titânio no estado de oxidação +4.

As propriedades superficiais e eletrocatalíticas dos filmes foram investigadas “*in situ*”, por medidas de potencial em circuito aberto, para eletrodos recém-preparados, e por voltametria cíclica. Visando avaliar a estabilidade dos materiais eletródicos, foram registradas até 65 curvas voltamétricas consecutivas ( $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ,  $\text{HClO}_4 1,0\text{mol.dm}^{-3}$ ), cobrindo o intervalo do potencial entre 0,4-1,4V/erh. Este estudo também permitiu estabelecer a seguinte seqüência para a área eletroquimicamente ativa dos óxidos puros:  $A_{\text{RuO}_2} > A_{\text{PdO}} > A_{\text{TiO}_2}$ . O estudo da influência do potencial de retorno anódico ( $E_{\lambda,a}$ ) sobre o comportamento voltamétrico revelou que tanto no óxido puro quanto nas misturas contendo paládio, os diversos óxidos (PdO, PdO<sub>2</sub>, etc.) são reduzidos à Pd(0) num único pico cujo  $E_{p,c}$  é função do  $E_{\lambda,a}$ . Durante a varredura do potencial em direção anódica o Pd(0) (formado durante a varredura do potencial em sentido catódico) é oxidado em duas etapas envolvendo a transferência de dois elétrons em cada etapa: (1) em potenciais mais baixos ocorre a formação de PdO, o qual é estável; (2) em potenciais mais anódicos ocorre a formação de PdO<sub>2</sub>, o qual é instável. No eletrodo de Ti/PdO a reação de desprendimento de oxigênio, R.D.O., inicia-se ao redor de 1,55V/erh apresentando um sobrepotencial de 0,10V mais anódico que o eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>. A passivação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> inicia-se em

potenciais mais anódicos que 2,2V/erh. A influência sobre o comportamento voltamétrico do potencial de retorno catódico e do tempo de condicionamento em 0,4V/erh ( $t_{cond}$ : 0", 30", 60", 120" e 300") revelou que PdO é reduzido a Pd(0) no intervalo do potencial entre 0,25 e 0,50V/erh. O Pd(0), formado a partir da redução do óxido, apresenta uma grande capacidade em adsorver (envolvendo a superfície externa do filme) e absorver (envolvendo a região mais interna do filme de Pd(0)) hidrogênio. A reação de desprendimento de hidrogênio (R.D.H.) inicia-se somente após a saturação com hidrogênio absorvido de uma certa espessura do filme. No eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> não são evidenciados picos de adsorção/desorção de hidrogênio antecedendo a R.D.H.. Não é possível excluir a possibilidade de Ru(III) ser reduzido a Ru(II) em potenciais mais catódicos que 0,4V/erh. Para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, na região do potencial entre 0,1 e 0,4V/erh, apenas o carregamento da dupla camada é observado. Em potenciais mais catódicos que -0,35V/erh ocorre a R.D.H., seguido da redução do Ti(IV) à Ti(III). A eletroquímica superficial das misturas contendo PdO é governada pela eletroquímica do paládio, sendo que a composição nominal Ti/Ru<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico global para R.D.H., com uma densidade de corrente de aproximadamente 220 mA.cm<sup>-2</sup>, em -0,100V/erh

## ii – ABSTRACT

To contribute to the development of electrode materials of technological interest we decided to investigate the PdO + RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> system. Electrode coatings were prepared by the classical thermal decomposition route of the chloride precursor salts dissolved in HCl 1:1 (v/v). Film composition was decided based on Chemiometric principles.

Based on uv-visible spectrophotometric results it was shown that the RuCl<sub>3</sub> precursor solution consisted of the Ru(III) and Ru(IV) oxidation states, mainly as aquo/cloro complexes. The PdCl<sub>2</sub> precursor solution containe paladium in the +2 and +4 oxidation states, probably as cloro complexes. The species in the TiCl<sub>4</sub> precursor solution are mainly hydroxi/cloro or aquo/hydroxi cloro complexes.

Surface and electrocatalytic properties of the electrode materials were investigated “*in situ*” by open circuit potential measurements and cyclic voltammetry. Up to 65 potential cycles were recorded (20mV.s<sup>-1</sup>; 1.0 mol.dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>) covering the 0.4-1.4V/r.h.e. potential range. The sequence for the electrochemically active surface area of the pure oxides was established: A<sub>RuO<sub>2</sub></sub> > A<sub>PdO</sub> > A<sub>TiO<sub>2</sub></sub>. The investigation of the influence of the anodic switching potential on the voltammetric behaviour showed that for both pure PdO and its mixtures with the other components, the several oxides present (PdO, PdO<sub>2</sub>) are reduced to metallic Pd in a single peak with E<sub>p,c</sub> depending on E<sub>λ,a</sub>. During the anodic sweep Pd(0), formed during the cathodic sweep, is oxidized in two two-electron steps: (1) in the low overpotential region to stable PdO is formed; (2) at higher anodic potentials to unstable PdO<sub>2</sub>. The OER starts at ~1.55V/r.h.e at the Ti/PdO electrode being shifted anodically by ~0.10V on the Ti/RuO<sub>2</sub> electrode. Ti/TiO<sub>2</sub> passivation start at 2.2V/r.h.e. The best global electrocatalytic activity was observed for the Ti/Ru<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub> nominal composition. The influence of the cathodic switching potential as well as the time of conditioning of the surface at 0.4V/r.h.e. (t<sub>cond</sub>: 0”, 30”, 60”, 120” and 300”) on the voltammetric behaviour showed PdO is reduced to Pd(0) in the potential interval comprised between 0.25 – 0.5V/r.h.e. Pd(0) showed peaks due to H<sub>ads</sub>/H<sub>desor</sub>, involving the outer surface of the coating, together with high intensi peaks due to the absorption/desorption of H, involving the bulk of the coating. The hydrogen evolution reaction, HER, only starts after the coating is saturated with H<sub>absorbed</sub>. All PdO containing films show this phenomenon. In the case of the pure Ti/RuO<sub>2</sub> film no evidence was found of H adsorption preceding the HER. The reduction of Ru(III) to Ru(II) at potentials more cathodic then 0.4V/r.h.e. cannot be excluded. In the case of the Ti/TiO<sub>2</sub> electrode, the only

event occurring in the potential region between 0.1-0.4V/r.h.e. is the charging of the double layer. The onset of the HER is observed at more cathodic potentials than  $-0.35\text{V/r.h.e}$ . At even more cathodic potentials the reduction of Ti(IV) to Ti(III) occurs. The surface electrochemistry of PdO-containing mixtures is governed by the Pd-electrochemistry. The best global electrocatalytic activity for the HER was obtained for the coating with having a  $\text{Ti/Ru}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_{1.5}$  nominal composition with a current density of  $220\text{mA.cm}^{-2}$  at  $-0.100\text{V/r.h.e}$ .

### iii – LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS USADOS

<b>A<sub>x</sub></b>	absorbância num comprimento de onda (nm) x
<b>A.D.E.</b>	ânodo dimensionalmente estável
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>E</b>	potencial
<b>E°</b>	potencial padrão
<b>E<sub>i</sub></b>	potencial inicial
<b>E<sub>λ,c</sub></b>	potencial de retorno catódico
<b>E<sub>λ,a</sub></b>	potencial de retorno anódico
<b>E<sub>ca</sub></b>	potencial de circuito aberto
<b>E<sub>p,a</sub></b>	potencial de pico anódico
<b>E<sub>p,c</sub></b>	potencial de pico catódico
<b>E<sub>cond</sub></b>	potencial de condicionamento
<b>E<sub>R.D.H.</sub></b>	potencial onde ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio
<b>E<sub>R.D.O.</sub></b>	potencial onde ocorre a reação de desprendimento de oxigênio
<b>E<sub>x</sub></b>	potencial medido a uma corrente constante de x mA
<b>ERH ou erh</b>	eletrodo reversível de hidrogênio
<b>ε</b>	coeficiente de absorvividade molar ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
<b>H</b>	hidrogênio atômico
<b>H<sub>abs</sub></b>	hidrogênio atômico absorvido
<b>H<sub>ads</sub></b>	hidrogênio atômico adsorvido
<b>I ou i</b>	corrente
<b>IR (ou iR)</b>	queda ôhmica
<b>I<sub>R.D.H.</sub></b>	corrente devido a reação de desprendimento de hidrogênio
<b>I<sub>R.D.O.</sub></b>	corrente devido a reação de desprendimento de oxigênio
<b>I<sub>x</sub></b>	corrente medida a um potencial constante de xV
<b>n</b>	número de elétrons transferidos
<b>η</b>	sobrepotencial (V)
<b>MEV</b>	Microscópia Eletrônica de Varredura
<b>q<sub>a</sub></b>	carga voltamétrica anódica
<b>q<sub>c</sub></b>	carga voltamétrica catódica
<b>R</b>	resistência ( $\Omega$ )
<b>R.D.H.</b>	reação de desprendimento de hidrogênio
<b>R.D.O.</b>	reação de desprendimento de oxigênio
<b>Ti/RuO<sub>2</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 100% mol de Ru
<b>Ti/PdO</b>	eletrodo de composição nominal de 100% mol de Pd
<b>Ti/TiO<sub>2</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 100% mol de Ti
<b>Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 50% mol Ru + 50% mol Ti
<b>Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 50% mol Pd + 50% mol Ti
<b>Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 50% mol Pd + 50% mol Ru
<b>Ti/Pd<sub>0,33</sub>Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 33% mol Pd + 33% mol Ru + 33% mol Ti
<b>Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 70% mol Pd + 15% mol Ru + 15% mol Ti

<b>Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 15% mol Pd + 70% mol Ru + 15% mol Ti
<b>Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub></b>	eletrodo de composição nominal de 15% mol Pd + 15% mol Ru + 70% mol Ti
<b>T<sub>calc</sub></b>	temperatura de calcinação utilizada na preparação dos eletrodos
<b>t<sub>cond</sub></b>	tempo de condicionamento num determinado potencial
<b>t<sub>x</sub></b>	tempo de condicionamento em xV (constante)
<b>t<sub>calc</sub></b>	tempo de calcinação
<b>t<sub>R.D.H.</sub></b>	tempo que um eletrodo é submetido à reação de desprendimento de hidrogênio
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>V<sub>cubeta</sub></b>	volume do analito na cubeta utilizado na análise espectrofotométrica (mL)
<b>v/v</b>	concentração volume por volume
<b>VC</b>	voltametria cíclica (ou voltamograma cílico)
<b>v</b>	velocidade de varredura
<b>XPS</b>	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X
<b>[ ]</b>	concentração em mol.dm <sup>-3</sup>
<b>λ</b>	comprimento de onda (nm)
<b>λ<sub>x</sub></b>	comprimento de onda da espécie x (nm)
<b>λ<sub>máx</sub></b>	comprimento de onda máximo (nm)

## I.1 – INTRODUÇÃO

---

*I.1.1 – Revisão bibliográfica*

*I.1.2 – Objetivos*

---

### I.1.1- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A descoberta que óxidos condutores de metais nobres são melhores catalisadores para certas reações que os metais nobres puros<sup>[1-4]</sup>, resultou na sua imediata aplicação na indústria eletroquímica, especialmente do cloro-álcali ( $\text{Cl}_2$  e  $\text{NaOH}$ ), sob a forma de eletrodos atualmente conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (A.D.E.). Estes eletrodos combinam uma alta resistência mecânica com excelentes propriedades elétricas e catalíticas. Vale ressaltar, que a indústria do cloro-alcali é uma das maiores do mundo no ramo eletroquímico. Basicamente é uma indústria produtora de insumos fundamentais para a área produtiva, em geral usando como tecnologia a eletrólise do  $\text{NaCl}$ , na forma de salmoura, para obter cloro e soda cáustica. O cloro é usado na preparação do cloreto de vinila para PVC, como agente lixiviente na indústria do papel, desinfetante, etc., enquanto a soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) é importante no processamento de minerais, nas indústrias de papel, têxtil, vidro, etc.

Basicamente os A.D.E. são construídos utilizando um suporte metálico, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositada, por decomposição térmica de uma mistura de sais precursores dissolvidos num solvente apropriado, uma camada de uma mistura de óxidos, tipicamente,  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ . A forte aderência da mistura de óxidos da camada ativa ao suporte de titânio metálico é assegurada pela formação, a partir do titânio metálico, de uma camada fina de  $\text{TiO}_2$  durante a etapa de calcinação da mistura precursora.

As técnicas de preparação dos eletrodos, atualmente em uso, objetivam obter a melhor combinação possível dos seguintes pré-requisitos:

- um suporte metálico o mais barato possível, porém apresentando uma excelente condutância;
- uma espessura da camada ativa a mais fina possível visando manter baixo o custo do eletrodo (gastar a menor quantidade possível de metal nobre);
- uma maneira fácil e rápida de construir o eletrodo;
- uma alta estabilidade mecânica da camada ativa.

A investigação dos aspectos fundamentais destes eletrodos é de grande importância para otimizar o desempenho destes materiais para aplicações tecnológicas. Para tal é necessário identificar os parâmetros que governam as propriedades catalíticas destes materiais, bem como as propriedades físicas e químicas dos componentes que contribuem para uma melhoria da resistência à corrosão anódica deste tipo de material eletródico. De fato, do ponto de vista tecnológico a vida útil de um eletrodo é de suma importância para a sua adoção pelo setor produtivo.

Basicamente, deve-se distinguir entre óxidos de composição estequiométrica e os óxidos não estequiométricos. Os óxidos estequiométricos, ou monocristais, são normalmente produzidos pela técnica conhecida como transporte por vapor (Chemical Vapor Transport)<sup>[5]</sup>. Consiste em aquecer, na presença de um gás transportador, o óxido ou o metal num tubo resistente a altas temperaturas e criar um gradiente de temperatura. Em consequência do gradiente de temperatura o dióxido cristaliza-se na parte mais fria do tubo na forma de monocristal. Os gases transportadores mais usados são o O<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>. A obtenção e estudo de monocristais é importante para investigar as propriedades fisico-químicas fundamentais, a sua condutância elétrica e as propriedades eletroquímicas de faces com orientação bem definida. Tal conhecimento se reveste de grande importância visto que as propriedades eletrocatalíticas freqüentemente são função da face cristalográfica exposta.

A obtenção de óxidos não-estequiométricos é bem mais simples. Podem ser obtidos por crescimento eletroquímico ou, alternativamente, a partir da mistura mecânica dos pós dos óxidos altamente purificados e formar pastilhas por pressão e sinterização. Também é possível preparar pastilhas misturando-se à mistura dos pós dos óxidos um agente aglutinante (“binder”) e evaporar o solvente<sup>[6]</sup>. Atualmente existe um certo interesse em explorar as metodologias conhecidas como sol/gel<sup>[7]</sup> (os óxidos são formados na etapa de preparação da solução precursora, visando facilitar a decomposição térmica) e o método de Pechini<sup>[8]</sup>. Neste último método, adiciona-se um complexante à solução precursora para estabilizá-la, buscando obter uma composição da camada ativa superficial real a mais próxima da composição nominal. O interesse nestes procedimentos alternativos de preparo do eletrodo se deve ao fato que ambos conduzem a uma camada ativa mais homogênea que aquela obtida pelo procedimento térmico.

A metodologia mais comumente utilizada para obter-se eletrodos revestidos por óxidos não-estequiométricos é por decomposição térmica de uma mistura de sais precursores

dissolvidos num solvente apropriado. Para estudo a nível fundamental 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<sup>[9]</sup> (por exemplo, MnO<sub>2</sub> a partir do Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[10-12]</sup>, os carbonatos<sup>[13]</sup>, os cloretos<sup>[14]</sup> (estes últimos normalmente produzindo óxidos contendo cloro em sua estrutura<sup>[15]</sup>, exemplificando: o RuO<sub>2</sub> pode ser obtido a partir de RuCl<sub>3</sub><sup>[16]</sup> e IrO<sub>2</sub> a partir de IrCl<sub>3</sub> ou IrCl<sub>4</sub><sup>[17,18]</sup>) e os acetilacetonatos<sup>[19-21]</sup>. Outros compostos, especialmente orgânicos, têm sido usados como precursores<sup>[22,23]</sup>.

A temperatura de decomposição do sal depende principalmente da natureza química do sal precursor empregado. Em princípio a temperatura deve ser suficientemente alta para obter-se a decomposição completa do sal, porém sem ultrapassar a temperatura onde ocorre uma sinterização e cristalização extensiva do óxido. A técnica analítica mais adequada para determinar a temperatura de decomposição é a análise termogravimétrica (ATG)<sup>[24]</sup>. O estudo da influencia da temperatura de calcinação sobre a rugosidade da camada ativa é de fundamental importância devido esse parâmetro estar diretamente ligado com a vida útil do eletrodo.

As vezes a escolha da temperatura de decomposição é bastante crítica. Um bom exemplo deste comportamento crítico é o caso do MnO<sub>2</sub>, o qual acima de 400°C se converte em Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[9,25-27]</sup>. As temperaturas de transformação do MnO<sub>2</sub> em Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontram-se muito próximas de modo que se obtém com certa facilidade uma camada de MnO<sub>2</sub> revestida por uma película de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tal situação tem um efeito extremamente negativo sobre a condutância elétrica da mistura, visto que o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta propriedades elétricas inferiores ao MnO<sub>2</sub>.

Tem sido demonstrado, que o metal sobre o qual é suportado a camada ativa, exerce pouco efeito sobre o comportamento eletrocatalítico do eletrodo<sup>[14,15]</sup>. O metal normalmente preferido como suporte é o titânio. Outros materiais, como Mo, Ta, Nb, Zr, Pt, etc, tem sido explorados mas foram abandonados em favor do titânio. Tal preferência para o titânio se deve a:

- seu custo relativamente baixo;
- o titânio ao ser aquecido forma TiO<sub>2</sub>, óxido que apresenta isomorfismo com outros óxidos que possuem a simetria tetragonal (estrutura rutila)<sup>[27,28]</sup>. Como consequência obtém-se uma melhor aderência destes óxidos ao suporte de titânio;

- no caso do RuO<sub>2</sub> e do TiO<sub>2</sub> os seus volumes molares são muito próximos o que resulta numa aderência máxima, explicando o sucesso industrial destes eletrodos.

De qualquer forma, mesmo para óxidos com estruturas cristalinas idênticas mas volumes molares diferentes, nunca se obterá uma aderência máxima da camada ativa ao suporte. Neste caso pode-se melhorar a aderência usando uma camada intermediária de um óxido cujo volume molar apresenta um valor intermediário aos óxidos de interesse.

Uma limitação do titânio metálico, é que o metal não pode ser usado na preparação de camadas de óxidos em temperaturas superiores a aproximadamente (~) 550°C. Nestas temperaturas mais elevadas a superfície do titânio metálico estufa tornando-se frágil<sup>[29]</sup>. Neste caso, uma alternativa como suporte para o preparo de camadas ativas a temperatura mais elevada é a platina, Pt (a qual apresenta o problema da difusão do óxido de platina, PtO<sub>x</sub>, dentro da camada ativa, ou seja, após certo tempo a camada ativa se encontra “contaminada” por PtO<sub>x</sub>), o quartzo ou a sílica. Estes dois últimos, por possuir o SiO<sub>2</sub> a estrutura rutílica, apresentam uma boa aderência para os demais óxidos<sup>[15]</sup>.

Por mais favoráveis que sejam os parâmetros físicos, sempre é aconselhável fazer um ataque químico e mecânico do suporte visando aumentar a rugosidade da superfície metálica. A aplicação da mistura precursora sobre o suporte pode ser executada por imersão, pincelamento, vaporização, etc. sendo que a metodologia escolhida influencia na rugosidade da camada ativa obtida.

A eletrocatalise é a área da eletroquímica que investiga o efeito da natureza do material eletródico sobre a velocidade dos processos eletródicos. A atividade eletrocatalítica de um material eletródico, basicamente, depende de dois fatores:

- 1 - fatores geométricos (ou morfológicos)
- 2 - fatores sinergéticos (ou eletrônicos).

Fatores geométricos são aqueles relacionados à mudanças da área superficial eletroquimicamente ativa, do material eletródico. A introdução de um novo componente num material existente freqüentemente conduz a mudanças morfológicas significativas, devido à formação de soluções sólidas, segregação de um dos componentes, diferenças nas propriedades físicas dos componentes, etc. Assim um aumento aparente da atividade catalítica pode ser obtido como consequência do aumento da rugosidade da camada ativa, não implicando necessariamente num aumento do desempenho eletrocatalítico real. Já os fatores eletrônicos ou sinergéticos são governados pelas interações a nível atômico dos componentes

da mistura de óxidos, p. ex., transição redox, efeitos eletrônicos, etc. Portanto, uma interpretação correta dos resultados experimentais, é de suma importância que se consiga separar os efeitos morfológicos dos sinergéticos, ou seja, que se separe ganhos na eficiência catalítica devido a efeitos morfológicos dos efeitos sinergéticos. A distinção entre esses efeitos, será melhor esclarecido na parte de resultados e discussão.

A aplicação tecnológica dos A.D.E.'s em processos industriais como na produção de cloro, eletrolizadores, etc. é cada vez mais intensa. Devido às pressões de natureza ambientais, a legislação ambiental impõe limites cada vez mais severos com respeito à qualidade dos efluentes industriais. Por outro lado, a eficiência industrial requer materiais eletródicos apresentando melhoria no desempenho eletrocatalítico global e na sua resistência à corrosão anódica (vida útil do sistema). Considerando que efeitos sinergéticos somente podem ser obtidos através da introdução de um novo componente num óxido puro, o estudo sistemático de misturas binárias e ternárias de óxidos condutores, campo cada vez mais explorado, se reveste de grande importância tanto do ponto de vista fundamental quanto tecnológico.

Metais nobres como Au, Ir, Os, Pd, Pt, Ru, Rh e os seus respectivos óxidos são amplamente reconhecidos pela sua importância na catálise heterogênea e são excelentes eletrocatalisadores para diversas reações<sup>[30]</sup>. O paládio e a platina são reconhecidos pela sua elevada capacidade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio, R.D.H., visando a eletrólise da água<sup>[31-33]</sup>. Um estudo do comportamento eletroquímico de adsorção de hidrogênio sobre uma superfície de negro de paládio, revelou dois processos diferentes, denominados de adsorção e absorção de hidrogênio (ou simplesmente de sorção de hidrogênio)<sup>[34]</sup>. Os processos de adsorção e absorção de hidrogênio no paládio (Pd), podem ser influenciados pela adsorção de ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) e cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), demonstrando que a interação entre o paládio e o hidrogênio é complicada<sup>[35-39]</sup>. Mesmo assim, o paládio exibe uma grande capacidade em adsorver/absorver hidrogênio<sup>[35-37]</sup>. A propriedade de paládio de adsorção/absorção de hidrogênio e de adsorção/desorção de oxigênio são explorados na eletrosíntese orgânica<sup>[35,38-40]</sup>.

A interação entre o paládio e o oxigênio adsorvido é complicada, causando algumas confusões com respeito a formação de óxidos de paládio crescidos eletroquimicamente. Hoare<sup>[41]</sup> relata que os valores dos potenciais em circuito aberto estão associados com as transições redox Pd/PdO (0,87V) e PdO/PdO<sub>2</sub> (1,47V), além do fato que PdO<sub>2</sub> decompõe-se

em PdO e  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>. El Wakkad e El Din<sup>[42]</sup> sugerem que o potencial em 1,47V descreve a transição redox Pd(OH)<sub>2</sub>/Pd(OH)<sub>4</sub>. Hickling e Vrjosek<sup>[43]</sup> propuseram a formação inicial, em 0,87V, de PdO.H<sub>2</sub>O ou Pd(OH)<sub>2</sub> a partir de Pd(0). Posteriormente esse óxido é convertido em PdO<sub>2</sub>, que é instável. Burke e colaboradores<sup>[44-47]</sup> relatam que o potencial de formação (oxidação do paládio) das espécies de paládio apresenta uma dependência com o pH. Bolzán e colaboradores<sup>[48-50]</sup> reportaram que o paládio é oxidado inicialmente a Pd(I) (PdOH) sofrendo posteriormente oxidação a Pd(II) (PdO ou PdOH<sup>+</sup>). Quando o potencial do eletrodo excede 1,2V o Pd(II) é oxidado a Pd(IV) (PdO<sub>2</sub> ou [xPd<sup>4+</sup>/yPd<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>4x+2y</sub>.nH<sub>2</sub>O]). Existem também algumas contradições com relação aos picos de redução do paládio. Burke e colaboradores<sup>[46]</sup> designam a seguinte seqüência de picos de redução: 1,2(PdO<sub>3</sub>), 0,7(PdO) e 0,3V/erh(PdO<sub>2</sub>). Jeong e colaboradores<sup>[51]</sup> propuseram outra seqüência, a saber: 1,2(PdO<sub>2</sub>), 0,7(PdO) e 0,3V/erh(PdO<sub>3</sub>).

Foi demonstrado que o comportamento eletroquímico de óxidos de paládio formado por polarização anódica é significativamente diferente dos óxidos preparados por decomposição térmica. A formação e redução do óxido e/ou hidróxido de paládio na superfície e na parte interna do filme de eletrodos de paládio preparados por decomposição térmica ocorre mais facilmente<sup>[30,31,35,52,53]</sup>.

### I.1.2 - OBJETIVOS

O objetivo da presente dissertação de mestrado é investigar as propriedades eletrocatalíticas e superficiais de um sistema ternário de óxidos térmicos (*preparados por decomposição térmica*) de: RuO<sub>2</sub> + PdO + TiO<sub>2</sub> aplicando técnicas eletroquímicas, físicas e espectroscópicas usando as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio como modelos.

Para alcançar estes objetivos foi executado um estudo espectrofotométrico, na região do UV-visível, das soluções precursoras puras, de suas misturas e da influência da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e SnCl<sub>2</sub> bem como uma investigação da influência da temperatura de calcinação. A caracterização “*in situ*” foi executada através de medidas do potencial em circuito aberto (E<sub>ca</sub>) e de curvas voltamétricas, sendo estas últimas registradas em função do potencial de retorno anódico (E<sub>λ,a</sub>), catódico (E<sub>λ,c</sub>) e cobrindo um intervalo constante do potencial. Os óxidos em

forma de pó foram analisados por Difração de Raios-X (DRX). Os resultados foram analisados baseado na metodologia matemática de *Análise de Mistura de Componentes* (Quimiometria)<sup>[54,55]</sup>.

## II.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

*II.1.1 – Preparação das soluções precursoras*

*II.1.2 – Padronização das soluções precursoras*

*II.1.2.1 – Padronização das soluções precursoras de RuCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>4</sub> em HCl 1:1 (v/v)*

*II.1.2.2 – Padronização da solução precursora de PdCl<sub>2</sub> em HCl 1:1 (v/v)*

*II.1.3 – Preparação dos eletrodos de trabalho*

*II.1.4 – Célula e eletrodos utilizados nos estudos eletroquímicos*

*II.1.5 – Registro dos voltamogramas cíclicos, dos potenciais em circuito aberto e da carga voltamétrica*

*II.1.6 – Registro dos voltamogramas cíclicos em função dos potenciais de retorno anódico ( $E_{\lambda,a}$ ) e catódico  $E_{\lambda,c}$*

*II.1.7 – Obtenção das expressões matemáticas pela metodologia de Análise de Misturas de Componentes*

*II.1.8 – Preparação dos pós dos óxidos para Análise de Difração de Raios-X*

*II.1.9 – Equipamentos usados*

### II.1.1 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

As soluções precursoras de concentração 0,2 mol.dm<sup>-3</sup> foram preparadas, pesando-se a massa desejada do cloreto do metal num bequer. Em seguida, adicionou-se o volume adequado de HCl concentrado (Reagen) para, depois de transferido a solução para um balão volumétrico de volume apropriado, completar o volume com água destilada obtendo-se uma concentração de HCl 1:1 (v/v) (~6mol.dm<sup>-3</sup>). Os reagentes precursores empregados foram: PdCl<sub>2</sub> (Carlo Erba), RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (Aldrich) e TiCl<sub>4</sub> (Ventron).

A alta acidez empregada na preparação das soluções precursoras têm por finalidade evitar a hidrólise dos precursores. A ocorrência do fenômeno de hidrólise é particularmente severa no caso do TiCl<sub>4</sub> (um líquido), o qual em contato com a umidade do ar forma HCl (vapor branco) e TiO<sub>2</sub><sup>[56]</sup>:

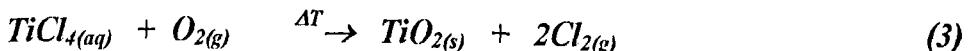


## II.1.2 - PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

### II.1.2.1 - PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS DE RuCl<sub>3</sub> E TiCl<sub>4</sub> EM HCl 1:1 (v/v)

De acordo com a literatura<sup>[4,24]</sup>, em temperatura de 600°C, os sais precursores de TiCl<sub>4</sub> e RuCl<sub>3</sub> se transformam nos respectivos dioxidos (MO<sub>2</sub>). Desta forma, adotou-se o procedimento termogravimétrico como método de padronização destas soluções precursoras.

Uma alíquota de 1,00 mL da solução precursora foi transferida para um cadinho de porcelana previamente aferido. Em seguida, evaporou-se lentamente o solvente até secura numa temperatura entre 80 - 90°C utilizando-se uma chapa de aquecimento ou um “secador de cabelos”. Finalmente, o resíduo obtido foi calcinado a 600°C durante 1 hora numa mufla pré-aquecida. A massa do dióxido foi obtida pela diferença das massas do cadinho aferido e do cadinho contendo o produto da calcinação de 1,00 mL da solução precursora tomada inicialmente. As reações globais de decomposição dos precursores são:



A partir das massas de TiO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub> obtidas e suas respectivas equações estequiométricas, calculou-se as seguintes concentrações para as soluções precursoras:

$$[RuCl_3] = 0,2360 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[TiCl_4] = 0,2216 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

### II.1.2.2 - PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE PdCl<sub>2</sub> EM HCl 1:1 (v/v)

O procedimento termogravimétrico não foi usado na padronização da solução precursora de PdCl<sub>2</sub>, por não dispormos da sua curva de decomposição termogravimétrica, obtida por ATG, a qual forneceria informações da temperatura de calcinação apropriada de conversão do PdCl<sub>2</sub> num óxido de composição bem definida. Desta forma, optamos em usar o método gravimétrico da dimetilglicoxima, DMG<sup>[57]</sup>. Esta metodologia analítica exige que a solução a ser analisada apresente uma concentração de Pd ≤ 100mg Pd/250 mL e uma acidez

de  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (HCl ou HNO<sub>3</sub>). O método também exige que 2 a 5 mL de DMG (1 % de DMG em etanol 95%) sejam adicionados para cada 10 mg de Pd.

Face às exigências do método, o seguinte procedimento analítico foi adotado. Transferiu-se para um bequer de 100 mL, os seguintes volumes: 1,00 mL da solução precursora de PdCl<sub>2</sub> + 34,00 mL de HCl 0,32 mol·dm<sup>-3</sup> + 23,00 mL de H<sub>2</sub>O destilada. Em seguida adicionou-se 10,00 mL da solução de DMG, deixando-se esta mistura em repouso por uma hora. O precipitado formado após este tempo de espera, *de cor amarelo alaranjado*, foi filtrado num cadinho “*Gooch*” (porosidade fina) previamente aferido. O precipitado foi lavado abundantemente, inicialmente com água destilada (temperatura ambiente) e posteriormente com água destilada à quente. Finalmente secou-se o precipitado a 110°C numa estufa até massa constante. A análise foi executada em triplicata. O procedimento experimental leva a um produto de composição química: *Pd(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>*. Através da diferença entre as massas do cadinho com o precipitado e o vazio obteve-se a massa do precipitado. A partir do valor médio das massas obtidas, calculou-se a concentração da solução precursora de PdCl<sub>2</sub> como sendo 0,2132 mol·dm<sup>-3</sup>.

### II.1.3 - PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

A escolha das composições dos diversos eletrodos a serem investigados, foi baseada na metodologia matemática de *Análise de Mistura de Componentes*<sup>[54,55]</sup>. Assim sendo, foi preparado um conjunto de dez eletrodos com diferentes composições nominais (3 puras, 3 binárias e 4 ternárias). Uma representação genérica da composição nominal do sistema ternário é dado pela seguinte fórmula: Ti/Ru<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>O<sub>(2-y)</sub>, onde (x+y+z=1) e o subscrito (2-y) leva em consideração o fato da decomposição do precursor de paládio, Pd, resultar no monóxido (PdO) enquanto os demais resultam nos dióxidos (RuO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>). As composições nominais dos eletrodos investigados e suas representações simbólicas podem ser vistos na lista de abreviaturas e símbolos (ver item iii, págs. 12 e 13) e nas tabelas I, II e III (págs. 27 e 28).

Os eletrodos foram preparados por decomposição térmica a partir das soluções precursoras puras e suas misturas. O método de decomposição térmica, resulta em eletrodos cujo comportamento assemelha-se aos eletrodos industriais. Decidiu-se manter constante a espessura da camada ativa em 2 µm.

A massa do óxido aplicada foi calculada levando-se em consideração: (1) o volume da camada correspondente a uma espessura de 2 µm, aplicada em ambos os lados do suporte de Ti<sup>o</sup>; (2) a fração molar de cada óxido ( $x_{RuO_2} + y_{PdO} + z_{TiO_2} = 1$ , onde  $x_{RuO_2}$ ,  $y_{PdO}$  e  $z_{TiO_2}$  representam as frações molares de cada componente) e (3) as densidades de RuO<sub>2</sub>, PdO e TiO<sub>2</sub> (ver equação 1 abaixo):

$$\text{massa}(g) = \text{volume camada}(cm^3). [x_{RuO_2}.d_{(RuO_2)} + y_{PdO}.d_{(PdO)} + z_{TiO_2}.d_{(TiO_2)}](g.cm^{-3}) \quad (4)$$

Para calcular, pela fórmula acima, a massa de óxido a ser aplicada no suporte é necessário conhecer as densidades dos respectivos óxidos. Estas foram tomadas como sendo<sup>[58]</sup>  $d_{(RuO_2)} = 6,97 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $d_{(TiO_2)} = 4,26 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $d_{(PdO)} = 8,70 \text{ g.cm}^{-3}$ . Considerando uma espessura nominal de 2 µm e tendo o suporte de Ti-metálico as dimensões de 10x10x0,125mm, o volume total de óxido (*Volume = área x espessura*), considerando-se que ambos os lados do suporte são revestidos, é portanto de  $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ .

Visando otimizar o procedimento de preparo das diversas misturas precursoras, ajustou-se a concentração das soluções precursoras puras em  $0,15 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Trabalhando desta forma e lembrando que *1 mol do sal precursor dá origem a 1 mol do óxido*, pode-se preparar camadas de óxidos de uma certa composição, simplesmente misturando-se volumes das soluções precursoras individuais nas proporções exigidas, pelas composições nominais das misturas desejadas (binárias ou ternárias).

A preparação dos eletrodos iniciou-se através do desengorduramento dos suportes de Ti-metálico (placa de 10x10x0,125mm e haste de 4 cm de comprimento) em isopropanol (imersão a frio por 10 minutos). A partir deste momento não se deve mais tocar o suporte de Ti-metálico diretamente com as mãos, sendo que todas as manipulações posteriores foram executadas com uma pinça. Após a eliminação do isopropanol por lavagem copiosa com H<sub>2</sub>O destilada, submeteu-se os suportes a um ataque químico em solução aquosa de ácido oxálico 10%, em ebulição, durante 5 minutos. Este ataque químico tem por finalidade remover a fina película de TiO<sub>2</sub> que cobre a superfície do suporte metálico. Em seguida, o suporte foi novamente lavado abundantemente com H<sub>2</sub>O de qualidade Millipore-Q ( $R \geq 18,6 \text{ M}\Omega$ ) e secado através de uma corrente de ar (secador de cabelos) com  $T < 100^\circ\text{C}$ , e depois pesado. Após esta operação, as soluções precursoras puras e suas misturas dos cloretos, dissolvidas em HCl 1:1 (v/v), foram aplicadas por pincelamento sobre as duas faces do suporte de Ti-

metálico o mais rápido possível (para evitar a formação de uma nova película de TiO<sub>2</sub> sobre o suporte). Então, evaporou-se o solvente com uma corrente de ar quente ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) e os filmes foram obtidos em diferentes temperaturas de calcinação ( $380^\circ\text{C}$ ,  $430^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ ) durante 10 minutos sob fluxo de O<sub>2</sub> de  $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Após resfriamento, pesou-se novamente o eletrodo obtendo-se, por diferença, a massa de óxido depositada. Para obter-se a massa teórica desejada, repete-se as operações de pincelamento e calcinação parcial o número de vezes que for necessário. Normalmente, para soluções precursoras puras com concentração de  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , de 3 a 4 repetições de pincelamento são suficientes para obter-se a massa teórica. Após a deposição da massa desejada, procedeu-se uma calcinação final de 1 hora sob fluxo de O<sub>2</sub> de  $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  nas temperaturas de calcinação,  $T_{\text{calc}}$ , de  $380$ ,  $430$  e  $450^\circ\text{C}$ . A figura 1 mostra um eletrodo e a área (em preto) ocupada pela camada ativa de óxido.

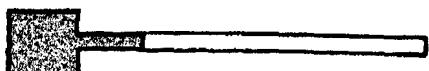


Figura 1: Eletrodo de óxido mostrando a área (negra) ocupada pela camada ativa.

Uma fase intermediária na montagem do eletrodo, consiste no estabelecimento de um contato elétrico usando um fio fino de cobre o qual é soldado na haste do suporte com *pasta de prata* (ver figura 2). Devido a dificuldade de obtenção e do alto custo desta *pasta de prata* (*HANOVIA, Inglaterra*), também efetuamos o contato elétrico entre o fio de cobre e o suporte de Ti<sup>0</sup> através de uma “*solda de ponta*” usando um aparelho de baixa potência facilmente encontrado no mercado nacional e de grande eficiência para os nossos fins.



Figura 2: Montagem do eletrodo de trabalho numa fase imediatamente posterior aquela da figura 1.

Na montagem final, o eletrodo provido do fio de Cu é inserido num tubo de vidro (comprimento: 20 cm; diâmetro interno: 4 mm e diâmetro externo: 6 mm) já contendo um pedaço de teflon numa das extremidades, fechando-se esta extremidade com cola de silicone.

Esta operação deve ser realizada com muito cuidado para evitar sujar a superfície do óxido com cola de silicone, visto que o resultado seria um eletrodo inutilizado. Ainda com a cola fresca, introduz-se dois tampos “cônicos” de teflon fechando assim completamente esta parte do tubo. Esta precaução evita a infiltração de líquido durante o uso do eletrodo. Em seguida deixa-se curar a cola durante 24 horas, tempo suficiente para obter-se um endurecimento apropriado da cola de silicone. Opcionalmente, pode-se fazer um contato elétrico rígido na outra extremidade do tubo de vidro, com solda de ponta, entre o fio fino de Cu e um pedaço mais grosso de fio de Cu. Em seguida, sela-se esta extremidade com cola de silicone obtendo-se finalmente o eletrodo de trabalho na sua forma definitiva (ver figura 3). Os eletrodos foram estocados em tubos de ensaio contendo água deionizada.

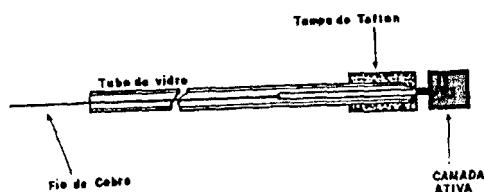


Figura 3: Desenho mostrando a configuração final do eletrodo de trabalho.

A composição nominal dos eletrodos, escolhida baseada no princípio Quimiométrico para análise de misturas de componentes, bem como as massas teóricas e experimentais são mostradas nas Tabelas I, II e III, respectivamente para eletrodos preparados em 380°C, 430°C e 450°C.

**TABELA I:** Massas experimentais e teóricas dos eletrodos de composição nominal  $\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Pd}_y\text{Ti}_z\text{O}_{(2-y)}$  ( $x+y+z=1$ ). Tempo de calcinação parcial: 10 minutos; tempo de calcinação final: 1 hora; fluxo de  $\text{O}_2$ : 5 L.min<sup>-1</sup>;  $T_{\text{calc}}$ : 380°C; espessura da camada ativa: 2 $\mu\text{m}$ .

Eletrodo	% RuO <sub>2</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% PdO	massa teórica (mg)	massa experimental (mg)
I.d	50	0	50	3,13	2,89
I.e					2,52
II.d	50	50	0	2,25	2,15
II.e					2,19
III.d	0	50	50	2,59	2,23
III.e					2,18
IV.d	33,3	33,3	33,3	2,67	1,93
IV.e					1,77
V.d	15	70	15	2,13	1,69
V.e					2,17
VI.d	15	15	70	3,11	3,43
VI.e					3,32
VII.d	70	15	15	2,73	2,30
VII.e					2,60
VIII.d	100	0	0	2,79	2,91
VIII.e					3,20
IX.d	0	0	100	3,48	4,12
IX.e					4,13
X.d	0	100	0	1,70	1,80
X.e					1,52

**TABELA II:** Massas experimentais e teóricas dos eletrodos de composição nominal  $\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Pd}_y\text{Ti}_z\text{O}_{(2-y)}$  ( $x+y+z=1$ ). Tempo de calcinação parcial: 10 minutos; tempo de calcinação final: 1 hora; fluxo de  $\text{O}_2$ : 5 L.min<sup>-1</sup>;  $T_{\text{calc}}$ : 430°C; espessura da camada ativa: 2 $\mu\text{m}$ .

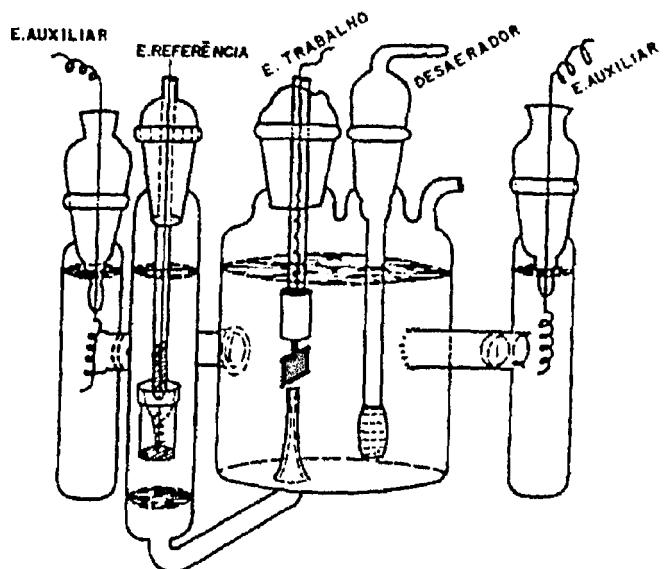
Eletrodo	% RuO <sub>2</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% PdO	Massa teórica (mg)	massa experimental (mg)
I.1	50	0	50	3,13	3,01
I.2					3,11
II	50	50	0	2,25	2,32
III	0	50	50	2,59	2,26
IV	33,3	33,3	33,3	2,67	2,62
V	15	70	15	2,13	2,16
VI	15	15	70	3,11	3,57
VII	70	15	15	2,73	2,38
VIII.1	100	0	0	2,79	2,89
VIII.2					3,16
IX	0	0	100	3,48	2,89
X	0	100	0	1,70	1,53

**TABELA III:** Massas experimentais e teóricas dos eletrodos de composição nominal  $\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Pd}_y\text{Ti}_z\text{O}_{(2-y)}$  ( $x+y+z=1$ ). Tempo de calcinação parcial: 10 minutos; tempo de calcinação final: 1 hora; fluxo de  $\text{O}_2$ : 5 L.min<sup>-1</sup>;  $T_{\text{calc}}$ : 450°C; espessura da camada ativa: 2µm.

Eletrodo	% $\text{RuO}_2$	% $\text{TiO}_2$	% $\text{PdO}$	massa teórica (mg)	massa experimental (mg)
I.d I.e	50	0	50	3,13	4,13 3,97
II.d II.e	50	50	0	2,25	2,40 1,80
III.d III.e	0	50	50	2,59	3,10 3,30
IV.d IV.e	33,3	33,3	33,3	2,67	1,90 2,00
V.d V.e	15	70	15	2,13	2,20 1,90
VI.d VI.e	15	15	70	3,11	3,10 3,00
VII.d VII.e	70	15	15	2,73	3,60 3,70
VIII.d VIII.e	100	0	0	2,79	2,80 2,90
IX.d IX.e	0	0	100	3,48	3,10 2,50
X.d X.e	0	100	0	1,70	1,90 1,80

#### II.1.4 - CÉLULA E ELETRODOS UTILIZADOS NOS ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

A figura 4 mostra a célula empregada em todos os estudos voltamétricos. Nesta célula, de 220 mL de capacidade, as duas faces do eletrodo de trabalho ficam, uma de cada lado, expostas a dois eletrodos auxiliares. Neste tipo de configuração experimental, além de otimizar as linhas de força do campo, utilizam-se durante as medidas experimentais as duas faces dos eletrodos ( $A_{\text{geométrica}} = 2,0 \text{ cm}^2$ ). Nesta dissertação, todos os resultados experimentais das cargas voltamétricas (anódica e catódica) foram normalizados de acordo com esta área geométrica, ou seja, o valor do parâmetro em apreço foi dividido por 2.



**Figura 4:** Célula de vidro empregada nos estudos eletroquímicos.

Os eletrodos auxiliares utilizados foram fios de Pt platinizados, com 15 cm de comprimento e 0,5 mm de espessura, enrolados na forma de espiral (ver figura 4). A platinização foi efetuada galvanostaticamente aplicando-se uma corrente catódica constante de 30 mA durante 10-20 minutos. A solução eletrolítica utilizada, mantida sob agitação magnética, continha por 100mL de H<sub>2</sub>O bidestilada uma grama (1 g) de ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Merck) mais uma pequena quantidade (40 mg) de acetato de chumbo (PbOAc). A função do acetato de chumbo é melhorar a aderência do negro de platina.

Todos os estudos voltamétricos foram efetuados utilizando HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup> como eletrólito de suporte. O eletrodo de referência utilizado, foi o eletrodo reversível de hidrogênio (E.R.H. ou erh) o qual é constituído, basicamente, por um fio de Pt platinizado (a platinização foi efetuada conforme o procedimento descrito acima). Este eletrodo foi construído introduzindo-se o fio de Pt platinizado num tubo de vidro de modo a isolá-lo do resto da solução. Essa parte do eletrodo deve ser preenchida com solução de HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup> e em seguida ser colocada na célula (já contendo HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>) evitando que entrem bolhas de ar. Em seguida aplica-se, galvanostaticamente, uma corrente catódica de 35 mA durante aproximadamente 350 segundos. O gás de H<sub>2</sub> formado fica preso na parte interna e superior do tubo de vidro, obtendo-se assim o E.R.H.. Vale ressaltar, que esta configuração do eletrodo de referência, quando manuseado cuidadosamente pode ser usado durante varias semanas dependendo do tipo de estudo, sem que haja necessidade de sua renovação. Por outro lado,

considerando que a precisão do potencial do eletrodo de referência é de fundamental importância e que a produção de hidrogênio envolve apenas ~350 segundos, convém renovar o hidrogênio com uma maior freqüência. Todos os potenciais citados daqui para frente são versus o eletrodo reversível de hidrogênio, erh, contendo o eletrólito de suporte utilizado no experimento e diretamente nele mergulhado.

### **II.1.5 - REGISTRO DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS, DOS POTENCIAIS EM CIRCUITO ABERTO E DA CARGA VOLTAMÉTRICA.**

Após lavagem da superfície do eletrodo de trabalho com H<sub>2</sub>O de qualidade Millipore-Q ( $R \geq 18,6 \text{ M}\Omega$ ), transferiu-se o eletrodo imediatamente para a célula já contendo o eletrólito de suporte (HClO<sub>4</sub>: 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>) previamente desaerado sob forte borbulhamento de N<sub>2</sub>. Após 5 minutos da introdução do eletrodo na célula, mediu-se o potencial em circuito aberto ( $E_{ca}$ ). Normalmente um tempo de espera de 5 minutos é suficiente para o  $E_{ca}$  se estabilizar. Este procedimento foi realizado com os eletrodos recém-preparados e no início de cada novo experimento a ser executado. Após a leitura do  $E_{ca}$  iniciou-se o registro dos voltamogramas cíclicos. No final de cada experimento a superfície eletródica foi recondicionada aplicando-se um potencial constante de 1,2V/erh durante 10 minutos.

O procedimento “*padrão*” normalmente adotado nos estudos potenciodinâmicos de eletrodos baseados em RuO<sub>2</sub>, consiste no registro da curva voltamétrica, à 20 mV.s<sup>-1</sup>, em HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> cobrindo o intervalo do potencial contido entre +0,40 e +1,40V *versus (vs ou ys) erh*. Este intervalo do potencial normalmente delineia o final da reação de desprendimento de H<sub>2</sub> (limite catódico) e o início da reação de desprendimento de O<sub>2</sub> (limite anódico). Deste modo, neste intervalo do potencial, apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais no estado sólido dos óxidos térmicos são observados. Visando verificar a estabilidade (mecânica e química) dos eletrodos recém-preparados, aplicou-se sob condições padrão, 65 ciclos consecutivos do potencial. Este procedimento também permite que a superfície do eletrodo se encontra num estado de equilíbrio.

A integração da curva i vs E resulta na carga voltamétrica, q, a qual é um parâmetro representativo do número de sítios ativos superficiais do eletrodo, ou seja, da área eletroquimicamente ativa. Assim, a carga voltamétrica foi determinada antes e depois de cada experimento de modo a permitir o monitoramento da superfície do eletrodo em função da sua

história. Para isso, a área em  $\text{cm}^2$ , obtida pela integração das curvas voltamétricas, foi convertida em carga ( $\text{mC}$ ) através da equação:

$$Q = \frac{A(\text{cm}^2).Y(\text{mV.cm}^{-1}).CR(\text{mA}).2,5(\text{s.cm}^{-1})}{2 \times 1000(\text{mV})}$$

onde:

$Q$  = carga do eletrodo,  $\text{mC.cm}^{-2}$ ;

$A$  = área do voltamograma,  $\text{cm}^2$  (obtida por integração);

$Y$  = fundo de escala do eixo da corrente do registrador;

$CR$  = sensibilidade da corrente (“current range”) do potenciómetro;

$2,5$  = fator de conversão da velocidade ( $\text{mV.cm}^{-1}$ ) em tempo ( $\text{s.cm}^{-1}$ );

$2$  = número de faces do eletrodo;

$1000$  = fundo de escala do potenciómetro.

O procedimento de obtenção da carga descrita acima se aplica quando a curva voltamétrica é registrada com um registrador XY. Atualmente, muitos equipamentos fazem uso da aquisição digital dos dados. Neste caso, a carga voltamétrica é obtida através de um programa computacional (“software”). Nesta dissertação a última metodologia foi empregada.

#### **II.1.6 - REGISTRO DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM FUNÇÃO DOS POTENCIAIS DE RETORNO ANÓDICO ( $E_{\lambda,a}$ ) E CATÓDICO ( $E_{\lambda,c}$ )**

A caracterização superficial “*in situ*” dos diversos materiais eletródicos, foi investigada por voltametria cíclica, VC ( $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ,  $\text{HClO}_4$   $1,0\text{mol.dm}^{-3}$ ). A influência do  $E_{\lambda,a}$  foi avaliada, fixando-se o potencial inicial em  $0,40\text{V/erh}$  e variando  $E_{\lambda,a}$ , a partir de  $0,80\text{V/erh}$ , com incrementos de  $50\text{mV/erh}$  até a corrente atingir  $\sim 50\text{mA}$ . Nestas correntes maiores entra-se na região do potencial da reação de desprendimento de oxigênio, R.D.O.. Foram registrados 5 ciclos consecutivos para cada intervalo do potencial examinado (direção inicial da varredura do potencial: anódica).

A influência do  $E_{\lambda,c}$  foi avaliado, mantendo-se constante o potencial inicial em  $0,40\text{V/erh}$  e variando o potencial de retorno catódico ( $E_{\lambda,c}$ ). Adotou-se como critério de finalização do experimento à observação visual de um intenso desprendimento de gás,  $\text{H}_2(\text{g})$ . Esse estudo foi executado para os seguintes tempos de condicionamentos ( $t_{\text{cond}}$ ):  $0'', 30'', 60'', 120''$  e  $300''$  num potencial constante de  $0,40\text{V/erh}$ . Em seguida, foram registrados 6 ciclos

consecutivos para cada intervalo do potencial investigado, sendo a direção inicial do registro do VC a catódica.

Estes estudos, permitem avaliar a região do potencial onde ocorrem as transições redox superficiais no estado sólido bem como as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio. Desta forma, pode-se obter informações do desempenho eletrocatalítico global e/ou intrínseco dos eletrodos.

## II.1.7 - OBTENÇÃO DAS EXPRESSÕES MATEMÁTICAS PELA METODOLOGIA DE ANÁLISE DE MISTURA DE COMPONENTES

Neste tratamento foram utilizados os resultados dos eletrodos preparados nas temperaturas de calcinação de 430°C e 450°C ( $t_{calc}$ : 1h; fluxo de O<sub>2</sub>: 5 L·min<sup>-1</sup>). O parâmetro experimental que descreve a área eletroquimicamente ativa é a carga voltamétrica anódica (q<sub>a</sub>) ou catódica (q<sub>c</sub>), a qual foi utilizada como critério para avaliar a influência da composição nominal do sistema, Ti/Ru<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>O<sub>(2-y)</sub> onde (x+y+z=1), visando maximizá-la. Neste estudo optamos em utilizar a q<sub>a</sub>. Vale ressaltar que não convém utilizar a carga voltamétrica total (q=q<sub>a</sub>+q<sub>c</sub>), visto que neste caso cada sítio ativo é contado duas vezes. Consequentemente os valores dos coeficientes das expressões matemáticas seriam simplesmente duplicados, contudo, isto não prejudicaria a interpretação dos resultados. As q<sub>a</sub> foram obtidas pela integração das curvas voltamétricas i/E registradas entre 0,4-1,4V/erh (60º ciclo).

Uma vantagem desta metodologia matemática é que ela permite avaliar dois parâmetros concomitantemente. Assim, resolveu-se investigar também a q<sub>a</sub> (60º ciclo, T<sub>calc</sub> 450°C), um parâmetro representativo da área eletroquimicamente ativa superficial, juntamente com o desempenho eletrocatalítico global frente a R.D.H.. Esse último parâmetro foi obtido tomando-se a corrente observada em -0,100V(constante) para os diversos materiais eletródicos.

Os dados foram tratados através do modelo matemático de *Análise de Mistura de Componentes*<sup>[54,55]</sup>, para obtenção das expressões matemáticas as quais fornecem as superfícies de respostas.

## **II.1.8 – PREPARAÇÃO DOS PÓS DOS ÓXIDOS PARA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Usando misturas apropriadas das soluções precursoras de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (Aldrich), TiCl<sub>4</sub> (Ventron) e PdCl<sub>2</sub> (Carlo Erba), dissolvidos em HCl 1:1 (v/v), evaporou-se lentamente o solvente em T<100°C usando um secador de cabelos. Em seguida, calcinou-se o resíduo obtido em 450°C durante 1 hora. As massas de óxido obtidas foram pulverizadas e caracterizadas por DRX usando um Difratômetro da Siemens modelo D-5005. O método de Bragg foi aplicado usando a radiação de um tubo de cobre ( $K_{\alpha}=1,54056\text{\AA}$ ) e uma potência de 40kV, 20 mA com monocromador de grafite. A identificação das fases foi feita usando as tabelas do JCPDS<sup>[59]</sup>.

## **II.1.9 - EQUIPAMENTOS USADOS**

O registro dos espectros na região do UV-visível foi executado num equipamento HITACHI U-2000 (célula de quartzo, caminho ótico de 10mm com volume útil de ~ 5mL). Os estudos eletroquímicos foram efetuados utilizando-se um sistema eletroquímico da PAR (Potencióstato/galvanostato modelo 273A). Parte dos dados foi obtido num sistema Autolab modelo PGSTAT20 da Ecochemie (Holanda).

### **III.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO**

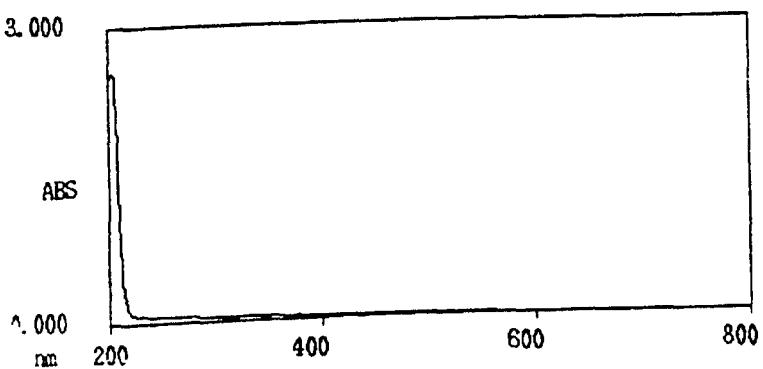
---

- III.1.1 – Estudo espectrofotométrico na região do UV-visível das soluções precursoras puras e suas misturas*
  - III.1.2 – Influência da composição e da temperatura de calcinação sobre o potencial em circuito aberto ( $E_{ca}$ )*
  - III.1.3 – Caracterização “in situ” dos materiais eletródicos*
  - III.1.4 – Influência da ciclização contínua do potencial sobre o comportamento voltamétrico*
    - III.1.4.1 – Voltametria cíclica*
    - III.1.4.2 – Carga voltamétrica*
  - III.1.5 – Influência do potencial de retorno anódico,  $E_{\lambda,a}$ , sobre o comportamento voltamétrico*
    - III.1.5.1 – Voltametria cíclica*
    - III.1.5.2 – Carga voltamétrica*
    - III.1.5.3 – Desempenho eletrocatalítico*
  - III.1.6 – Influência do potencial de retorno catódico,  $E_{\lambda,c}$ , sobre o comportamento voltamétrico*
    - III.1.6.1 – Voltametria cíclica*
    - III.1.6.2 – Carga voltamétrica*
    - III.1.6.3 – Desempenho eletrocatalítico*
  - III.1.7 – Interpretação dos resultados do estudo matemático da Análise de Mistura de Componentes*
  - III.1.8 – Análise dos Difratogramas de Raios-X*
- 

#### **III.1.1 – ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS PURAS E SUAS MISTURAS.**

Os eletrodos foram preparados por decomposição térmica a partir das soluções precursoras dos cloreto dissolvidos em HCl 1:1 (v/v). Deste modo, a natureza química do sal empregado, das espécies químicas e dos seus estados de oxidação existentes na solução precursora podem exercer uma influência significativa sobre o seu desempenho eletrocatalítico. Para verificar isso, foi realizado um estudo por espectroscopia na região do UV-visível das soluções precursoras. Registrhou-se espectros das soluções precursoras puras de RuCl<sub>3</sub> e PdCl<sub>2</sub> 1,0.10<sup>-4</sup> mol.dm<sup>-3</sup> e TiCl<sub>4</sub> 1,5.10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup>. Foi analisado também a influência da adição de um oxidante, (água oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 volumes) e um redutor (cloreto de estanho II (SnCl<sub>2</sub>) de 5,0.10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup> em HCl 1:1 (v/v)) sobre o comportamento dessas soluções.

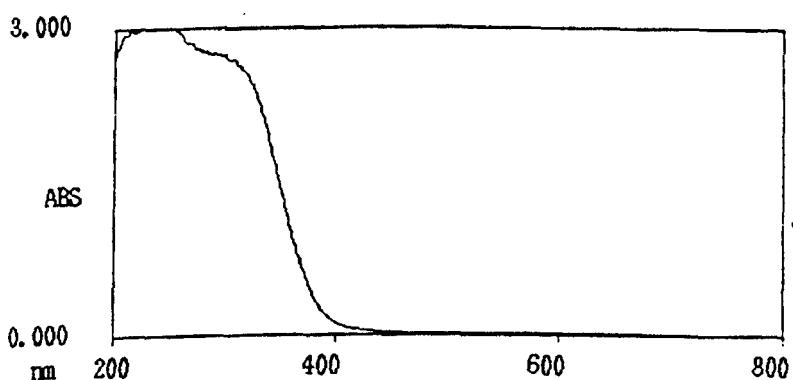
Considerando-se que as soluções precursoras puras e suas misturas foram preparadas em HCl 1:1 (v/v), registrhou-se o espectro desta solução versus H<sub>2</sub>O para servir como referência (ver figura 5).



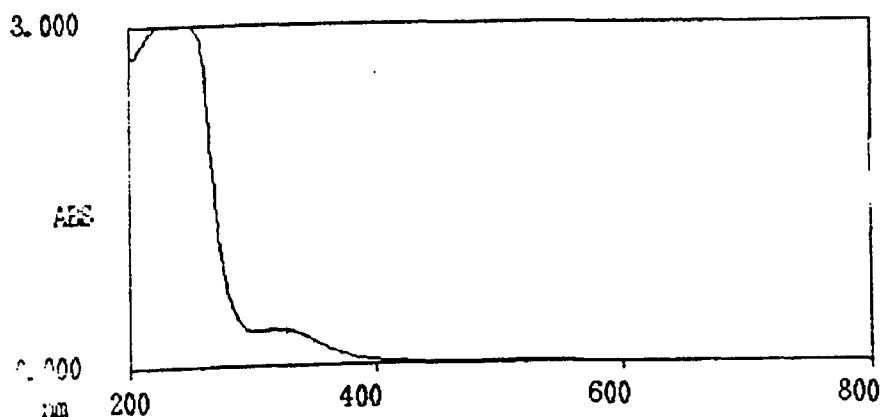
**Figura 5** - Espetro na região do UV-visível do HCl 1:1 (v/v) registrado versus H<sub>2</sub>O.

O espectro da figura 5 mostra um pico de absorbância com  $\lambda_{\text{máx}} = 205\text{nm}$  sendo que a partir de  $\lambda = 223\text{nm}$  praticamente nenhuma absorbância é observada.

Visto que a influência da adição de um oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e de um redutor (SnCl<sub>2</sub>) sobre o espectro das soluções puras dos precursores foi investigada, registrou-se também os espectros na região do UV-visível destes reagentes. Na figura 6 é mostrado o espectro da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 volumes) pura registrado versus H<sub>2</sub>O enquanto a figura 7 mostra o espectro de uma solução diluída de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,05mL/2,5mL) em HCl 1:1 (v/v).



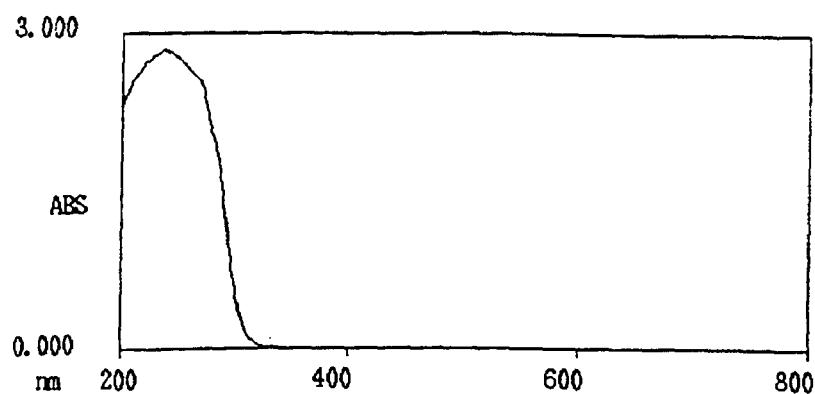
**Figura 6** – Espectro na região do UV-visível de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30vol) pura registrado versus H<sub>2</sub>O.



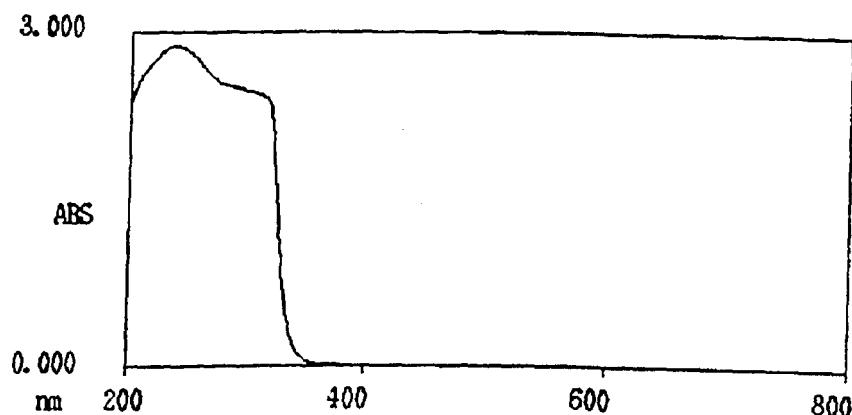
**Figura 7** - Espectro na região do UV-visível de uma gota ( $\sim 0,05$  mL) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30vol) em 2,50 mL de HCl 1:1 (v/v) registrado versus  $\text{H}_2\text{O}$ .

O espectro da  $\text{H}_2\text{O}_2$  pura (figura 6) apresenta uma banda larga e intensa com pico centrado em  $\lambda_{\text{máx}} \approx 230\text{nm}$  e um ombro em 302 - 325nm. A partir de aproximadamente 400nm o espectro não apresenta absorbância significativa. O espectro da figura 7 ( $\sim 0,05\text{mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 2,50mL de HCl 1:1 (v/v)) é mais representativo das condições experimentais usadas na investigação da influência da  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre os espectros das soluções precursoras puras. Nestas condições experimentais mais realistas, a banda larga e intensa, centrada em 230nm, continua existindo enquanto o ombro ao redor de 302 - 320nm se transforma num pico, pouco intenso, com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 321nm. Para  $\lambda > 400\text{nm}$ , o espectro não apresenta nenhuma absorbância. A adição de mais gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30vol) apenas intensificou a absorbância do pico em 321nm.

Nas figuras 8 e 9 são mostradas o espectro do  $\text{SnCl}_2$  em HCl 1:1 (v/v) para duas concentrações diferentes.



**Figura 8** - Espectro na região do UV-visível de  $\text{SnCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v) registrado versus  $\text{H}_2\text{O}$ .

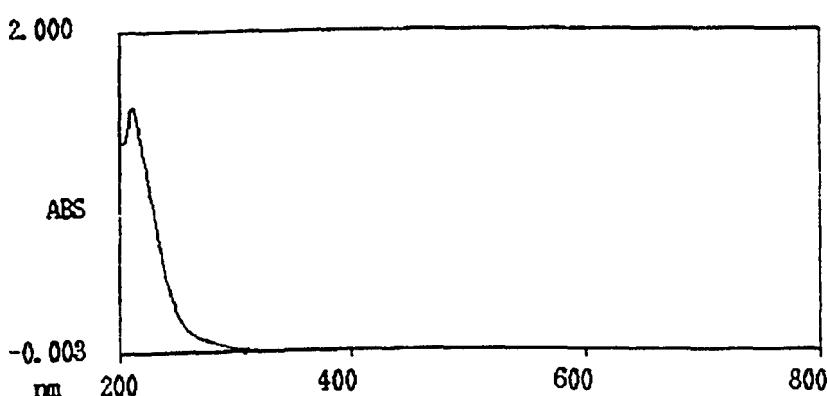


**Figura 9** - Espectro na região do UV-visível de  $\text{SnCl}_2$  0,27 mol·dm $^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v) registrado versus  $\text{H}_2\text{O}$ .

Na concentração de  $\text{SnCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$ , o espectro é caracterizado por uma banda larga e intensa com  $\lambda_{\text{máx}}$  centrado em 237 nm. Para  $\lambda \geq 350$  nm, nenhuma absorbância é observada. Vale ressaltar que o espectro da figura 8, referente ao  $\text{SnCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$  é  $\sim 50$  vezes mais diluído que o  $\text{SnCl}_2$  em 0,27 mol·dm $^{-3}$  da figura 9. Portanto, o  $\text{SnCl}_2$  em  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$  é mais representativo das condições experimentais empregadas no estudo da influência do redutor sobre os espectros das soluções dos precursores puros. Cumpre enfatizar que neste estudo a concentração real do  $\text{SnCl}_2$  é ainda menor, devido ao efeito de diluição da solução de trabalho. O espectro do  $\text{SnCl}_2$  0,27 mol·dm $^{-3}$  (figura 9) mostra, além do pico em  $\lambda_{\text{máx}} = 237$  nm, um ombro no intervalo de 300 - 320 nm, bastante intenso. A partir de 358 nm não é observado nenhuma absorbância.

Os espectros das figuras de 5 a 9 mostram que a região espectral de  $\lambda > 400\text{nm}$  é isenta de absorbância. Portanto, a região espectral compreendida entre 400 e 800nm pode seguramente ser utilizada na identificação das espécies existentes nas soluções precursoras. Em algumas situações mais favoráveis a região espectral útil se estende até comprimentos de onda menores que 400nm.

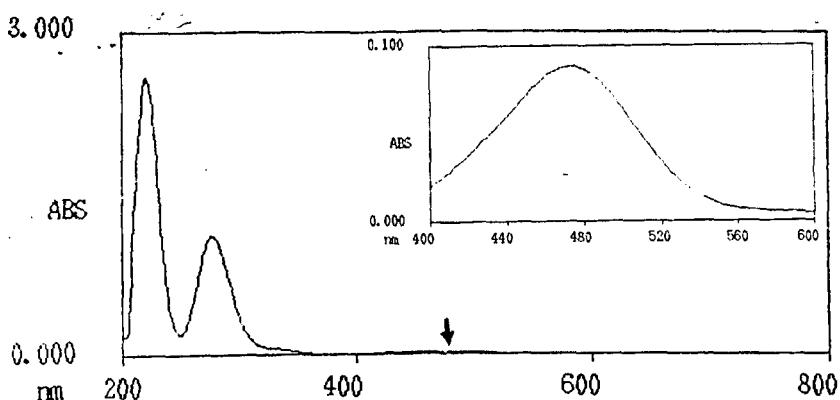
A figura 10 apresenta um espectro na região do UV-visível do  $\text{TiCl}_4 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em  $\text{HCl} 1:1 (\text{v/v})$  registrado versus  $\text{HCl} 1:1 (\text{v/v})$ . Este espectro é caracterizado por um pico com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 211nm, sendo que para  $\lambda > 300\text{nm}$  nenhuma absorbância é observada.



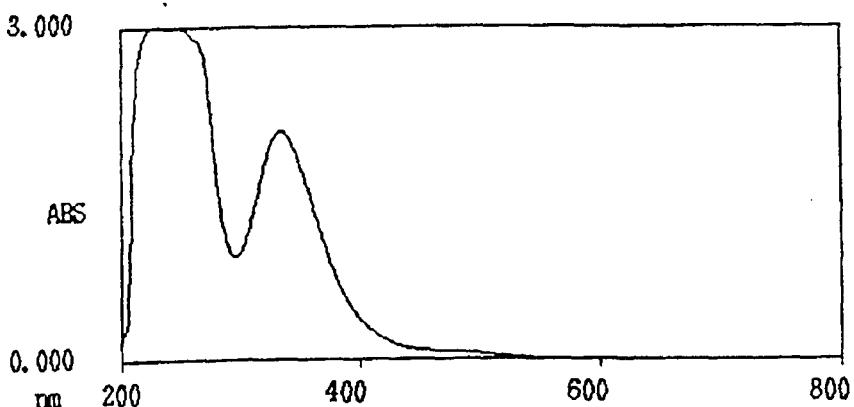
**Figura 10** - Espectro na região de UV-visível de  $\text{TiCl}_4 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em  $\text{HCl} 1:1 (\text{v/v})$  registrado versus branco de  $\text{HCl} 1:1 (\text{v/v})$ .

A ausência de um sinal na região do visível não permite a análise espectrofotométrica da solução precursora do  $\text{TiCl}_4$ . Da literatura<sup>[60]</sup> sabe-se que a espécie  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  só se forma em  $[\text{HCl}] > 12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Mesmo nesta alta acidez há indícios apoiando a formação de espécies do tipo  $[\text{Ti(OH)}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ti(OH)}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^-$ . Deste modo, o pico em 211nm é provavelmente devido a aquo/hidroxo/cloro e/ou hidroxo/cloro complexos de titânio.

A figura 11 mostra o espectro na região do UV-visível do  $\text{PdCl}_2 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em  $\text{HCl} 1:1 (\text{v/v})$  versus um branco de  $\text{HCl} 1:1 (\text{v/v})$ , enquanto na figura 12 é apresentado um espectro mostrando a influência da adição de 2 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30vol) em 2,5mL de amostra.



**Figura 11** - Espectro na região do UV-visível de  $\text{PdCl}_2$   $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v) registrado versus branco de HCl 1:1 (v/v). Inserção:  $[\text{PdCl}_2] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  e  $400 \leq \lambda \leq 600$ .



**Figura 12** - Espectro obtido após adição de 2 gotas ( $\sim 0,10$  mL) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30vol) à 2,50 mL da solução com composição idêntica a da figura 11( $[\text{PdCl}_2] = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$ ).

O espectro da solução precursora de  $\text{PdCl}_2$  pura (figura 11) mostra dois picos intensos com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 221 e 278 nm e um pico de intensidade bastante reduzida com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 473 nm, que é melhor visualizado na inserção da figura 11. Na literatura<sup>[56]</sup> é reportada a formação de  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  (amarelo) pela dissolução de  $\text{PdCl}_2$  em HCl (metodologia utilizada). Espécies do tipo  $[\text{PdCl}_5]^{3-}$  e  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  (vermelho) podem ser obtidas pela reação de  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  com  $\text{Cl}_2$ , um oxidante bastante forte. Cumpre lembrar que HCl concentrado freqüentemente contém pequenas quantidades de  $\text{Cl}_2$ . O confronto das figuras 5 e 11 exclui a possibilidade do pico em 221 nm ser do HCl. Deste modo, os picos presentes no espectro da figura 11 pertencem realmente a espécies de Pd, provavelmente uma mistura de cloro complexos dos tipos mencionados acima. A proposta de tratar-se de uma mistura de complexos se deve ao fato do

pico em 473nm localizar-se numa região espectral intermediária das cores amarela e vermelha, que é o alaranjado.

Usando-se o pico em 473nm para monitorar a estabilidade da solução, um estudo em função do tempo (96 horas) não revelou mudança no espectro da solução precursora pura de  $\text{PdCl}_2$  ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v)), demonstrando ser bastante estável neste intervalo de tempo.

A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre a solução precursora pura de Pd (figura 12), resultou na fusão dos picos em 221 e 278nm numa banda larga e intensa cobrindo integralmente a região espectral do UV. Este comportamento é devido ao excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a qual apresenta exatamente nesta região do espectro uma banda larga e intensa (ver figura 7). Um novo pico, bastante intenso, aparece com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 335nm, enquanto que o pico em 473nm agora se apresenta melhor definido na forma de um ombro no pé da banda em 335nm. A influência da adição consecutiva de gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre a absorbância dos picos é mostrada na tabela IV.

**TABELA IV** – Efeito da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre a absorbância dos picos no espectro de  $\text{PdCl}_2$ .  $[\text{PdCl}_2] = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v),  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30\text{vol}$ ,  $V_{\text{cubeta}} = 2,50\text{ mL}$ .

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{gotas}$	$A_{221}^{(c)}$	$A_{278}^{(c)}$	$A_{335}^{(c)}$	$A_{473}^{(c)}$
0	2,590	1,118	-	0,016
1	(a)	(a)	1,660 / 1,926 <sup>(b)</sup>	0,064 / 0,070 <sup>(b)</sup>
2	(a)	(a)	2,077	0,070
3	(a)	(a)	1,917	0,065
4	(a)	(a)	1,853	0,060

(a) excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta uma banda nesta região (ver figura 7).

(b) após 20 minutos.

(c) os subscritos das absorbâncias representam o comprimento de onda (nm).

A análise dos dados da tabela IV revela que as  $A_{335}$  e  $A_{473}$  apresentam valores máximos após adição de 2 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Adição de maior número de gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resulta numa pequena redução da absorbância, a qual pode ser atribuída ao fato da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultar numa pequena diluição da amostra (o volume da solução na cubeta passa a ser 2,70mL). Quanto à natureza química das espécies responsáveis pelas bandas em 335 e 473nm, várias hipóteses podem ser levantadas. Sendo a  $\text{H}_2\text{O}_2$  um oxidante, é coerente supor que o

cloro complexo  $[PdCl_4]^{2-}$  é transformado em  $[PdCl_6]^{2-}$ . No entanto, de acordo com a literatura<sup>[56]</sup> este complexo deveria absorver na região do vermelho, ou seja, talvez não se trata do hexacloro complexo de paládio puro mas de formas contendo número diferente de ligantes de  $Cl^-$  e/ou  $OH^-$ . Por outro lado, peroxy complexos são formados em soluções aquosas de  $H_2O_2$ , especialmente com metais de transição<sup>[56,61]</sup>. Qualquer que seja a espécie responsável pela banda em 335nm, seu coeficiente de absorvidade apresenta um valor da ordem de  $21.600 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (calculado para  $A_{\text{máx}}=2,077$  com correção do efeito diluição ( $\sim 0,10 \text{ mL}$ )  $[PdCl_2]=9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

O estudo da influência da adição de  $SnCl_2$  sobre o espectro de uma solução precursora pura de Pd não revelou mudanças significativas no espectro, ocorrendo apenas um leve aumento da  $A_{221}$  e uma diminuição das  $A_{278}$  e  $A_{473}$ . Os resultados experimentais foram reunidos na tabela V.

**TABELA V** – Efeito da adição de  $SnCl_2$  sobre a absorbância dos picos no espectro de  $PdCl_2$ .  $[PdCl_2] = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v);  $[SnCl_2] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v);  $V_{\text{cubeta}} = 2,50 \text{ mL}$ .

$SnCl_2$ /gotas	$A_{221}^{(a)}$	$A_{278}^{(a)}$	$A_{473}^{(a)}$
0	2,590	1,114	0,016
1	2,823	1,102	0,014
2	2,936	1,091	0,012
3	2,932	1,080	0,011
4	2,988	1,071	0,010
5	3,003	1,058	0,009
6	3,022	1,045	0,007

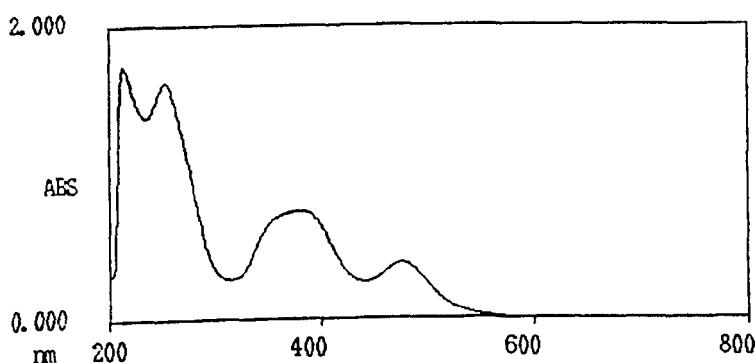
(a) os subscritos das absorbâncias representam o comprimento de onda (nm).

A pequena diminuição da absorbância observada em 278 e 473nm pode ser atribuída à diluição da amostra pela adição da solução de  $SnCl_2$ . O aumento da absorbância em 221nm é consequência do fato do  $SnCl_2$  apresentar uma banda intensa nesta região espectral (figura 8). Deste modo, devemos concluir que nas condições experimentais utilizadas nenhuma reação é evidenciada entre a solução precursora de Pd e  $SnCl_2$ .

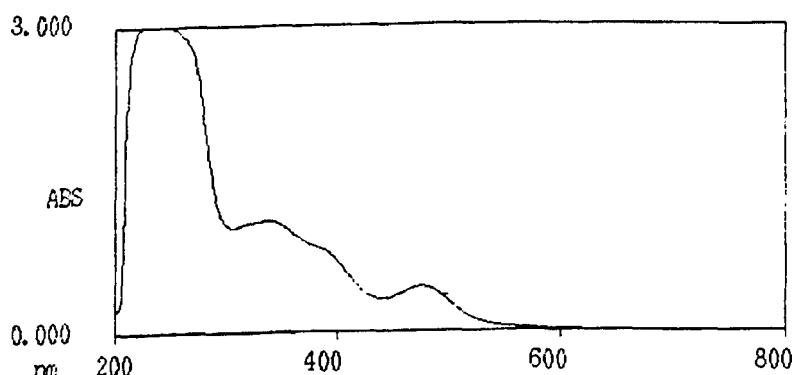
A influência da adição de  $H_2O_2$  ou  $SnCl_2$  sobre o comportamento dos picos em 335 e 473nm da solução precursora de Pd, sugere que o paládio está presente principalmente como

Pd(II) na forma de  $[PdCl_4]^{2-}$ . A presença de pequenas quantidades de  $[PdCl_6]^{2-}$  na solução precursora não pode ser totalmente descartada.

Na figura 13 é apresentado o espectro na região do UV-visível de uma solução pura de  $RuCl_3$   $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $dm^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v), registrado versus um branco de HCl 1:1 (v/v). Na figura 14 é mostrado um espectro representativo do efeito da adição de  $H_2O_2$  (30 volumes). O acompanhamento do espectro do  $RuCl_3$  puro durante 96 horas demostrou que esta solução é perfeitamente estável.



**Figura 13** - Espectro na região do UV-visível de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $dm^{-3}$   $RuCl_3$  em HCl 1:1 (v/v) versus branco de HCl 1:1 (v/v).



**Figura 14** - Influência da adição de 2 gotas de  $H_2O_2$  30vol sobre o espectro de  $RuCl_3$  ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $dm^{-3}$ ) em HCl 1:1 (v/v). O espectro foi registrado na região do UV-visível versus um branco de HCl 1:1 (v/v),  $V_{cubeta}=2,50$  mL.

Na tabela VI estão reunidos os resultados da análise do comportamento do espectro de  $RuCl_3$  em função do número de gotas de  $H_2O_2$  (30vol) adicionado.

**TABELA VI** - Efeito da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30vol) sobre a absorbância dos picos no espectro de RuCl<sub>3</sub>. [RuCl<sub>3</sub>]=1.0.10<sup>-4</sup> mol.dm<sup>-3</sup> em HCl 1:1 (v/v); V<sub>cubeta</sub> = 2,50 mL.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / gotas	A <sub>213</sub> <sup>(d)</sup>	A <sub>253</sub> <sup>(d)</sup>	A <sub>362</sub> <sup>(d)</sup> /A <sub>341</sub> <sup>(b)</sup>	A <sub>382</sub> <sup>(d)</sup>	A <sub>477</sub> <sup>(d)</sup>
0	1,754	1,644	-	0,758	0,396
1	(a)	(a)	0,798	0,782	0,431
2	(a)	(a)	1,103	0,824	0,441
3	(a)	(a)	1,052	(c)	0,434
4	(a)	(a)	0,893	(c)	0,424
5	(a)	(a)	0,761	(c)	0,403

(a) picos em 213 e 253nm se juntam numa única banda larga cuja intensidade aumenta em função da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

(b) comprimento de onda se desloca de 362nm para 341nm.

(c) o pico em 382 nm se transforma num ombro do pico em 341nm dificultando a determinação da sua absorbância.

(d) os subscritos das absorbâncias representam o comprimento de onda (nm).

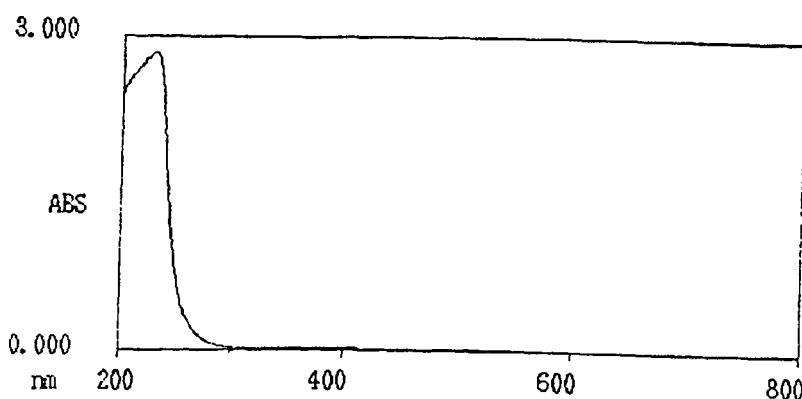
Os picos em 213, 253, 362, 382 e 477nm, observados no espectro da solução pura de RuCl<sub>3</sub> (figura 13) quando confrontados com o espectro de HCl 1:1 (v/v) (figura 5) permite concluir que estes picos são devidos exclusivamente às espécies de Ru existentes na solução. A análise do comportamento da absorbância dos diversos picos de Ru em função da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tabela VI) permite tirar algumas conclusões interessantes. A fusão, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dos picos em 213 e 253nm numa única banda larga e intensa é consistente com o espectro da figura 7 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em HCl 1:1 (v/v)) o qual mostra até 300nm uma banda larga e intensa seguida de um ombro com  $\lambda_{\text{máx}}$  centrada 321nm. Deste modo, a região espectral entre 200 e 300nm não é útil para análise, sendo que o comportamento dos picos em 362 e 382nm no espectro do RuCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve ser analisado com muita cautela devido à proximidade do pequeno pico em 321nm da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para  $\lambda > 400$ nm, a figura 7 mostra uma região espectral limpa, de modo que o pico em 477nm é o mais seguro para avaliar a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre o comportamento da solução precursora de Ru. Neste comprimento de onda, a absorbância alcança o seu valor máximo após adição de duas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aumento de ~11%), resultando num valor de  $\epsilon_{477} = 476 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . A A<sub>382</sub> apresenta o mesmo comportamento, permitindo o cálculo de um valor de  $\epsilon_{382} = 858 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , valor este provavelmente um pouco elevado devido à uma pequena contribuição do pico em 321nm proveniente da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pura. O comportamento dos picos em 382 e 477nm, sugere que ambos são representativos do mesmo estado de oxidação do Ru, provavelmente o Ru (IV), e

possivelmente da mesma espécie química. É interessante observar que o pico em 362 (341)nm apresenta uma diminuição da absorbância em função da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após adição de duas gotas, além de diminuir (para uma mesma concentração em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em função do tempo. A diminuição da A<sub>362 (341)</sub> em função do tempo é consistente com a instabilidade da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e a diminuição em função da concentração da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é coerente com a oxidação de Ru (III) à Ru (IV), e consequentemente ocorre uma diminuição de ~ 44% da absorbância do pico em 362(341)nm, ou seja, o pico em 362 (341)nm pode ser do Ru (III). Deste modo, os resultados experimentais sugerem que a solução precursora de Ru é uma mistura dos estados de oxidação III e IV. Esta conclusão é consistente com a literatura<sup>[56]</sup>, a qual relata que o sal de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O contém pequena quantidade de Ru (IV). Também é mencionado<sup>[56]</sup> que complexos de Ru (III) contendo o íon Cl<sup>-</sup> como ligante, podem ser oxidados pelo Cl<sub>2</sub> (a metodologia de preparo da solução precursora de Ru envolve o uso de HCl concentrado o qual freqüentemente contém pequenas quantidades de gás Cl<sub>2</sub> dissolvido).

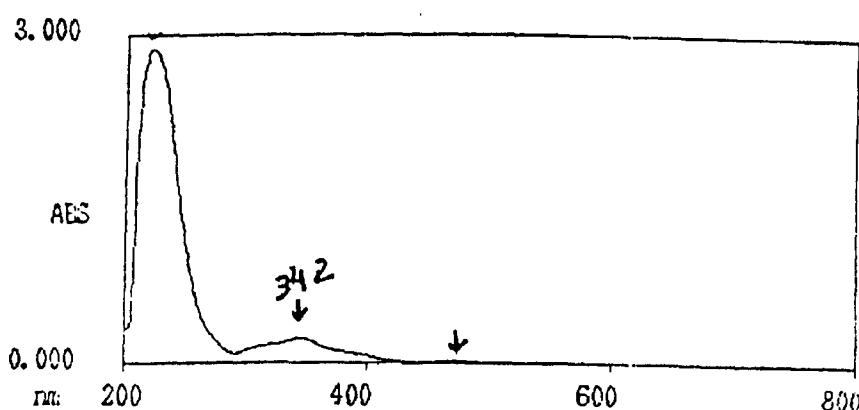
A identificação da natureza química das espécies de Ru é um pouco mais complexa. Jørgensen<sup>[62]</sup> reporta os comprimentos de onda em 307, 313, 349, 388 e 521nm como sendo característicos da espécie [RuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, ou seja, Ru (III). Os comprimentos de onda em 341 e 382nm são os únicos por nós encontrados concordante com os dados de Jørgensen<sup>[62]</sup>. A literatura<sup>[56]</sup> também informa que em altas concentrações do íon Cl<sup>-</sup> a espécie formada é [RuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> o qual, no entanto, transforma-se rapidamente (em escala de segundos) em cloro/aquo complexo de rutênio, [RuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup>. A substituição completa do íon Cl<sup>-</sup> por H<sub>2</sub>O, resultando na espécie de [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, apresenta uma velocidade de reação envolvendo uma escala de tempo de um ano<sup>[56]</sup>. Deste modo, como o sal de partida usado foi o RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (Ru(III)), o qual após adição de HCl concentrado é parcialmente oxidado, a solução precursora de Ru apresenta uma mistura de complexos, contendo íon Cl<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O como ligantes, e estando o átomo central presente nos estados de oxidação III e IV.

A existência de uma mistura dos estados de oxidação de Ru (III e IV) na solução precursora, foi confirmada pelo estudo do efeito sobre o espectro da solução precursora de Ru da adição de SnCl<sub>2</sub> (um redutor) (ver figura 16). De fato, a adição consecutiva de gotas de SnCl<sub>2</sub> 5,0.10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup> em HCl 1:1 (v/v) à solução precursora de Ru, resultou no desaparecimento dos picos em 382 e 477nm (atribuídos ao Ru(IV)) enquanto o pico em 341nm permanece constante (apresenta uma diminuição marginal nas concentrações mais altas de SnCl<sub>2</sub> adicionado devido à diluição). O pico intenso observado em 220nm é atribuído

ao excesso de  $\text{SnCl}_2$  conforme é claramente evidenciado no espectro da solução de  $\text{SnCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  (concentração comparável ao do estudo em apreço) em HCl 1:1 (v/v) mostrado na figura 15.



**Figura 15** - Espectro na região do UV-visível de  $\text{SnCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v) registrado versus um branco de  $\text{H}_2\text{O}$ .



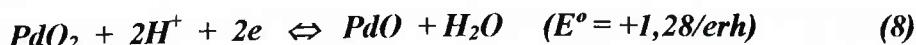
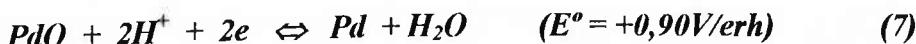
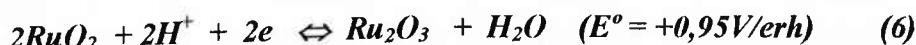
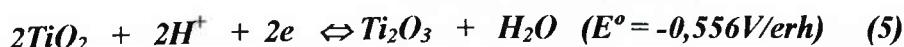
**Figura 16:** Influência da adição de 2 gotas de  $\text{SnCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v) sobre o espectro de  $\text{RuCl}_3$   $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  em HCl 1:1 (v/v). O espectro foi registrado versus HCl 1:1 (v/v);  $V_{\text{cubeta}} = 2,50$  mL.

Os espectros das diversas misturas precursoras estudadas, apresentam as bandas características dos elementos precursores de maior concentração ou então uma absorbância que é a somatória das absorbâncias individuais, quando os picos dos elementos puros se encontram próximos (p. ex. A<sub>477</sub> para Ru e A<sub>473</sub> de Pd). Importante para as propriedades

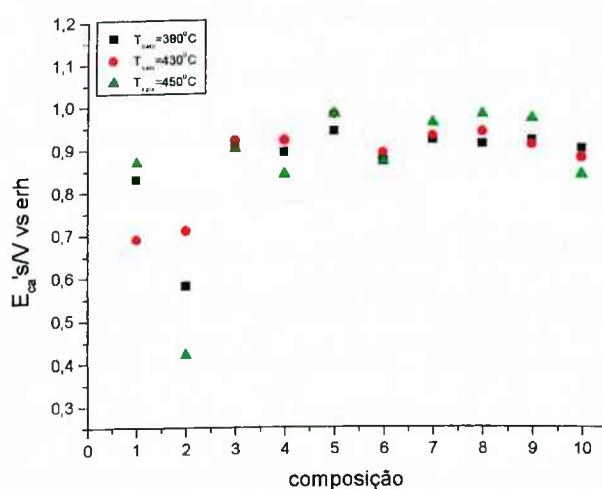
eletrocatalíticas, é que as absorbâncias dos diversos picos em função do tempo dos espectros das soluções precursoras puras e suas várias misturas são estáveis até 21 horas, sugerindo que não ocorre nenhuma reação redox entre os diversos componentes das misturas precursoras.

### III.1.2 – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO SOBRE O POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO ( $E_{ca}$ )

As caracterizações “*in situ*” dos diversos eletrodos, iniciou-se medindo o potencial em circuito aberto ( $E_{ca}$ ), o qual fornece informação da dupla redox a qual controla a electroquímica superficial do sistema. Os possíveis pares redox<sup>[63,64]</sup> dos óxidos presentes na superfície estão representados a seguir:



A figura 17 mostra as variações dos valores dos  $E_{ca}$ 's de eletrodos recém-preparados em função da temperatura de calcinação do filme: 380, 430 e 450°C.



**Figura 17** - Valores dos  $E_{ca}$ 's para os eletrodos recém-preparados em função da temperatura calcinação.  $T_{calc}$ : (■)380, (●)430 e (▲)450°C. Composição: 1(PdO), 2(TiO<sub>2</sub>), 3(RuO<sub>2</sub>), 4(Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>), 5(Ru<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>), 6(Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>), 7(Ru<sub>0,33</sub>Pd<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>), 8(Ru<sub>0,70</sub>Pd<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>), 9(Ru<sub>0,15</sub>Pd<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>) e 10(Ru<sub>0,15</sub>Pd<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub>).

Os valores dos  $E_{ca}$ 's obtidos são praticamente independente das  $T_{calc}$ , com exceção dos óxidos puros de PdO e TiO<sub>2</sub> para os quais observa-se uma variação significativa. O  $E_{ca}$  é um bom parâmetro para averiguar mudanças na composição superficial da camada do eletrodo. O valor médio do  $E_{ca}$  em função da composição para as diversas  $T_{calc}$ , exceto para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, localiza-se ao redor de +0,9V. Este valor é próximo dos potenciais padrões das transições redox Pd/PdO e Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> (ver equações 3 e 4 acima) sugerindo que a eletroquímica superficial tanto dos óxidos puros (com exceção de Ti/TiO<sub>2</sub>) quanto das misturas é governada pelas transições redox dos óxidos catalisadores (PdO e RuO<sub>2</sub>).

Os valores dos  $E_{ca}$ 's obtidos para os componentes puros, recém-preparados, nas temperaturas de calcinação em 380°C, 430°C e 450°C, foram:

$T_{calc}$	Valores do $E_{ca}$ (V/erh)		
	$Ti/RuO_2$ ( $RuO_2/Ru_2O_3$ )	$Ti/PdO$ ( $PdO/Pd$ )	$Ti/TiO_2$ ( $TiO_2/Ti_2O_3$ )
380°C	0,91	0,83	0,59
430°C	0,90	0,69	0,71
450°C	0,92	0,89	0,42

Aplicando a *equação de Nernst* ( $E_{eq}=E_{ca}$ ) no caso do Ti/RuO<sub>2</sub>, temos:

$$E_{ca} = E^o_{RuO_2/Ru_2O_3} + (0,059/2) \log(a_{RuO_2})^2 / a_{Ru_2O_3} + (0,059/2) \log(aH^+)^2 \quad (9)$$

Sendo a  $a_{H^+}=1$  (foi usado como eletrólito de suporte 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> de HClO<sub>4</sub>) e, portanto, o seu logaritmo sendo zero, a substituição dos valores de  $E^o$  e  $E_{ca}$  leva à:

$$a_{RuO_2} \approx 0,31 a_{Ru_2O_3} \quad (T_{calc}: 450^\circ C) \quad (10)$$

Com base neste resultado conclui-se que em condições de equilíbrio ( $E_{eq}=E_{ca}$ ) a espécie predominante na superfície eletródica do Ti/RuO<sub>2</sub>, é a espécie reduzida, (Ru(III)), ou seja, Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou RuO(OH). Da figura 17, verifica-se que o  $E_{ca}$  do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> não se altera significativamente em função da  $T_{calc}$ . Este resultado sugere que no intervalo da  $T_{calc}$  contido entre 380 e 450°C a composição superficial deste eletrodo é muito similar.

Cálculo similar foi aplicado para a dupla redox dos eletrodos de Ti/PdO e Ti/TiO<sub>2</sub>, obtendo-se para o eletrodo de Ti/PdO as seguintes relações, em função da temperatura de calcinação:

$$a_{\text{PdO}} \approx 4,2 \cdot 10^{-3} a_{\text{Pd}} \quad (\text{T}_{\text{calc}}: 380^\circ\text{C}) \quad (11)$$

$$a_{\text{PdO}} \approx 7,6 \cdot 10^{-8} a_{\text{Pd}} \quad (\text{T}_{\text{calc}}: 430^\circ\text{C}) \quad (12)$$

$$a_{\text{PdO}} \approx 0,46 a_{\text{Pd}} \quad (\text{T}_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}) \quad (13)$$

Os resultados obtidos em diversas  $T_{\text{calc}}$  para eletrodos recém-preparados de Ti/PdO, revelam que a composição superficial em temperaturas de calcinação menor ou igual a 430°C consiste quase que exclusivamente da espécie reduzida, Pd(0). Para a  $T_{\text{calc}}$  de 450°C, a composição superficial é composta de uma mistura de ~ 50% das espécies oxidada (PdO) e reduzida (Pd(0)). Esses resultados mostram que a composição superficial é função da temperatura de calcinação, resultando numa decomposição do precursor inicialmente à  $\text{Pd}^0$  seguida, na temperatura de calcinação maior, na formação de PdO. Wen e Hu<sup>[35,52]</sup> relataram que a camada ativa de um eletrodo de Ti/PdO preparado por decomposição térmica (450°C) e analisado por DRX e XPS consiste de uma mistura das espécies de PdO (em maior proporção) e Pd(0). Os dados destes autores são consistentes com os nossos resultados que sugeriram que a melhor  $T_{\text{calc}}$  para obtenção do PdO é 450°C. O  $E_{\text{ca}}$  do eletrodo de Ti/PdO preparado em 430°C foi 0,69V. Esse valor é ~20% menor em relação aos  $E_{\text{ca}}$ 's obtidos em 380 e 450°C. Essa variação do  $E_{\text{ca}}$  pode ser atribuída à alteração nas concentrações das espécies presentes na camada superficial.

No caso do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> as seguintes relações foram obtidas:

$$a_{\text{TiO}_2} \approx 2,6 \times 10^{19} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} \quad (\text{T}_{\text{calc}}: 380^\circ\text{C}) \quad (14)$$

$$a_{\text{TiO}_2} \approx 2,9 \times 10^{21} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} \quad (\text{T}_{\text{calc}}: 430^\circ\text{C}) \quad (15)$$

$$a_{\text{TiO}_2} \approx 3,5 \times 10^{16} a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} \quad (\text{T}_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}) \quad (16)$$

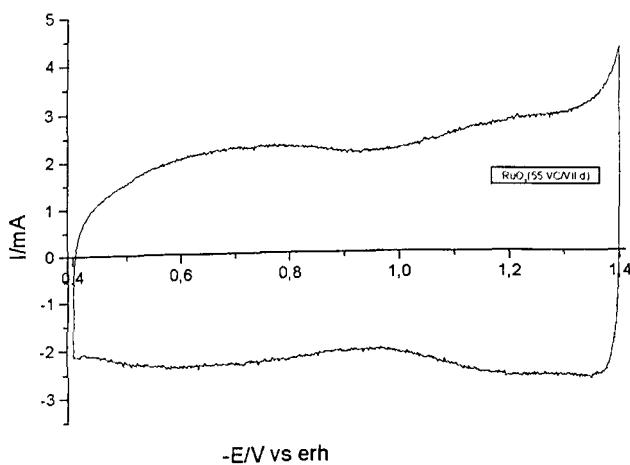
Esses resultados para eletrodos recém-preparados de Ti/TiO<sub>2</sub> mostram que a composição superficial é independente da temperatura de calcinação. Para todas as  $T_{\text{calc}}$ , a espécie predominante é a forma oxidada de TiO<sub>2</sub>. Este resultado é consistente com a bem conhecida propriedade do Ti<sup>4+</sup> em hidrolisar-se facilmente conduzindo a formação de TiO<sub>2</sub> e o fato do potencial padrão da dupla redox  $E^{\circ}_{\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2}$  ser negativo. O valor obtido do  $E_{\text{ca}}$  em 430°C, apresenta uma variação entre 20 a 40% maior em relação aos valores de  $E_{\text{ca}}$  obtidos em 380 e 450°C. Esse resultado pode ser reflexo de uma pequena variação (em valor relativo) da razão da  $a_{\text{TiO}_2}/a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$  superficial, ocorrida durante a preparação do eletrodo. No entanto, pode-se afirmar que para todas as  $T_{\text{calc}}$  investigadas a espécie superficial predominante é TiO<sub>2</sub>.

Análise similar para os valores do  $E_{ca}$  das misturas não é viável. Tal impossibilidade se deve à: (1) os  $E_{ca}$ 's das misturas são potenciais mistos podendo apresentar contribuições de no mínimo duas duplas redox, a saber, PdO/Pd e RuO<sub>2</sub>/Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cujos  $E^0$ 's são muito próximos; (2) pode ocorrer, em óxidos mistos, fenômenos como a segregação (enriquecimento superficial) de um dos componentes. Deste modo, para viabilizar uma análise do  $E_{ca}$  é necessário o conhecimento da composição da mistura.

### III.1.3 – CARACTERIZAÇÃO “IN SITU” DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS

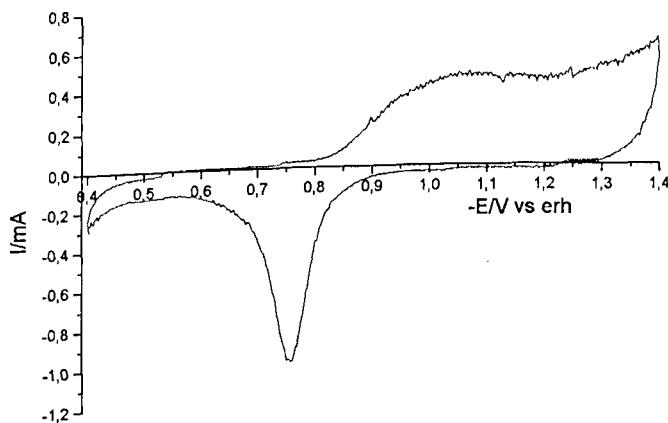
Além das medidas do  $E_{ca}$ , outro método usado na caracterização “in situ” dos diversos materiais eletródicos foi a voltametria cíclica, VC, usando como eletrólito de suporte HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>. Essa técnica fornece informações da superfície dos eletrodos numa região do potencial (0,4-1,4V/erh) onde o solvente não se decompõe eletroquimicamente. As bandas (ou picos) observadas nestas condições estão associadas com as transições redox dos sítios ativos superficiais<sup>[65]</sup>.

A figura 18 mostra um voltamograma cíclico típico do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> ( $T_{calc.}$ : 380°C) em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>), registrado no intervalo do potencial de 0,4 a 1,4V. O VC apresenta uma primeira banda anódica localizada em  $E_{p,a} \approx +0,70$ V/erh atribuída à oxidação de Ru(III) para Ru(IV). A segunda banda anódica localizada em  $E_{p,a} \approx +1,20$ V/erh, antecedente à reação de desprendimento de oxigênio (R.D.O.), representa a oxidação de Ru(IV) a Ru(VI)<sup>[66-68]</sup>. Essa última banda pode ser também devido ao processo de adsorção/desorção de oxigênio<sup>[66]</sup>. Portanto, assumimos que neste intervalo do potencial a principal contribuição à corrente voltamétrica provém da transição redox Ru(III)/Ru(IV) que envolve apenas 1 elétron.



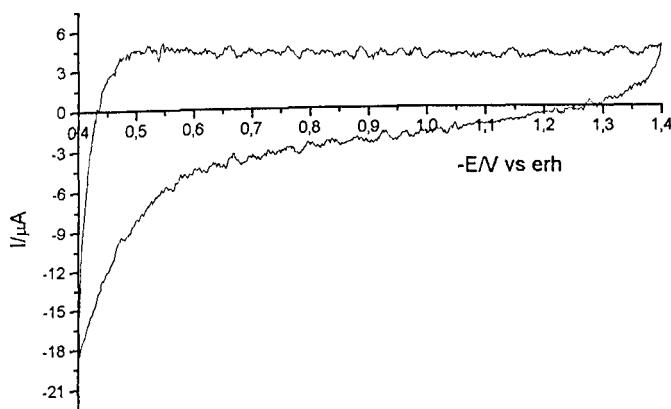
**Figura 18:** Voltamograma cíclico (55º ciclo) do eletrodo de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ .  $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ;  $\Delta E: 0,4 - 1,4 \text{ V/erh}$ ;  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ .  $T_{\text{calc}}: 380^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{geometrica}}: 2\text{cm}^2$ .

Um voltamograma cíclico (25º ciclo) representativo do  $\text{Ti}/\text{PdO}$  em meio ácido ( $\text{HClO}_4: 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), registrado nas mesmas condições experimentais da figura 18, é mostrado na figura 19. O VC apresenta um comportamento característico de Pd policristalino, apresentando a região de adsorção de O (região anódica) e um pico catódico entre 0,70 a 0,80V/erh, bastante intenso, onde todas as formas originadas do paládio, formadas na varredura em sentido anódico, são reduzidas<sup>[46]</sup>. No intervalo total do potencial estudado, as correntes voltamétricas são procedentes das transições redox de  $\text{Pd}/\text{PdO}$  e  $\text{PdO}/\text{PdO}_2$ , envolvendo um total de 4 elétrons.



**Figura 19:** Voltamograma cíclico (25º ciclo) do eletrodo de  $\text{Ti}/\text{PdO}$ .  $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ ;  $E: 0,4$  a  $1,4 \text{ V/erh}$ ;  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T_{\text{calc}}: 380^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{geometr\xedca}}: 2\text{cm}^2$ .

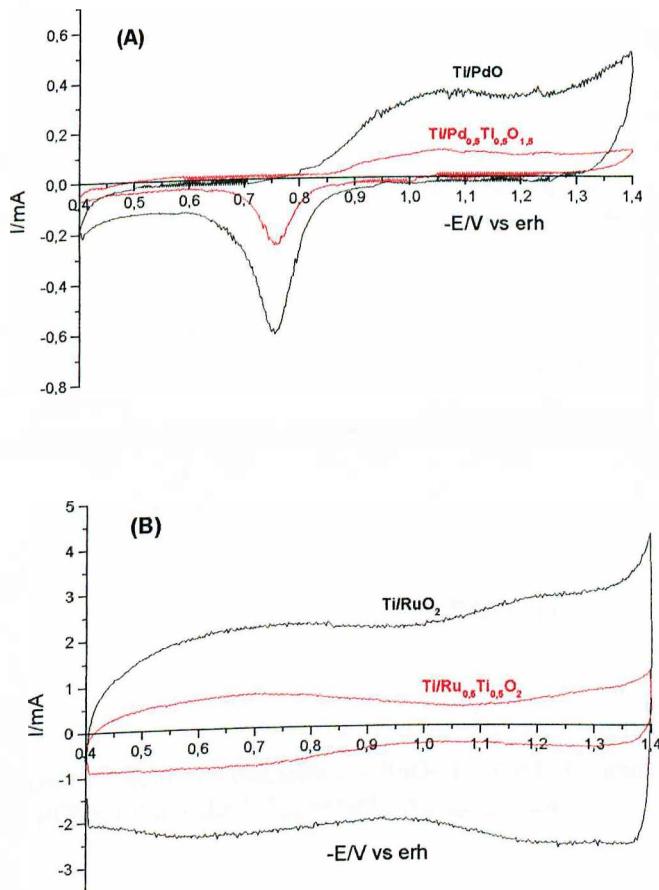
A figura 20 mostra o voltamograma cíclico (60º ciclo) representativo do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> ( $T_{\text{calc}}: 430^{\circ}\text{C}$ ), registrado em HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>, cobrindo o intervalo do potencial entre 0,4-1,4V. O VC não apresenta nenhuma particularidade, não evidenciando nenhuma transição redox na região do potencial investigado. Tal comportamento é coerente com  $E^{\circ}_{\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3} = -0,556\text{V/erh}$ <sup>[63]</sup>, o qual mostra que a transição envolvendo Ti(IV) localiza-se em valores do potencial muito negativo. A baixa corrente observada no VC, da ordem de  $\mu\text{A}$ , é representativa do carregamento da dupla camada, reforçando a ausência de transições redox no intervalo do potencial investigado.



**Figura 20** - Voltamograma cíclico (60º ciclo) do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>; v: 20mV.s<sup>-1</sup>; E: 0,4-1,4V/erh; 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> de HClO<sub>4</sub>; T<sub>calc</sub>: 430°C. A<sub>geometrica</sub>: 2cm<sup>2</sup>.

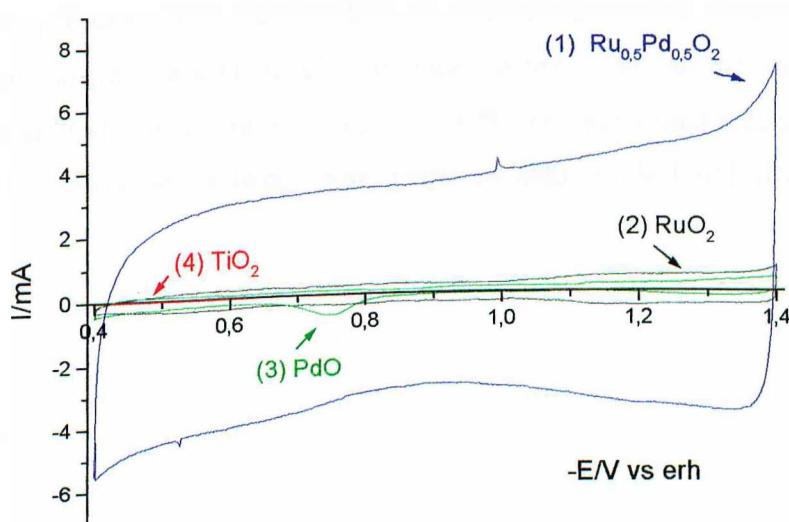
A figura 21 mostra o comportamento voltamétrico, registrado nas mesmas condições experimentais da figura 19, dos eletrodos puros e suas misturas binárias: (A)Ti/PdO e Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> e (B)Ti/RuO<sub>2</sub> e Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. As misturas apresentam voltamogramas cílicos bastante similares aos voltamogramas cílicos dos eletrodos puros, mostrando que a eletrouquímica superficial (*comportamento voltamétrico*) não é afetada pela substituição de 50%mol do catalisador por TiO<sub>2</sub>. A figura 21 também mostra que as correntes voltamétricas (anódica e catódica) das misturas binárias (Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>) são bem menores que seus respectivos óxidos puros (Ti/RuO<sub>2</sub> e Ti/PdO), sugerindo uma diminuição do número de sítios ativos superficiais dos óxidos condutores (PdO e RuO<sub>2</sub>). Esse comportamento pode ser atribuído à diluição do óxido catalisador pelo TiO<sub>2</sub> reduzindo desta

forma o número de sítios ativos superficiais dos óxidos catalisadores ( $\text{PdO}$  e  $\text{RuO}_2$ ). Kolotyrkin e colaboradores<sup>[69]</sup> reportaram que a deposição, por decomposição térmica, de uma camada de óxido de  $\text{RuO}_2$  sobre um suporte de Ti-metálico, não garante uma ausência completa do óxido de titânio na camada ativa superficial (o titânio pode difundir na camada de óxido durante a preparação do eletrodo). Portanto, o fato do valor das correntes voltamétricas nas misturas binárias contendo 50%mol de Ti ser inferior em relação aos respectivos óxidos puros de paládio e rutênio, pode ser explicado considerando: (1) uma diluição do catalisador pelo  $\text{TiO}_2$ ; (2) um enriquecimento superficial de  $\text{TiO}_2$  (que somente contribui para o carregamento da dupla camada).



**Figura 21** - Voltamogramas cíclicos (65º ciclo) dos eletrodo de (A): (—)Ti/PdO e (—)Ti/Pd<sub>0,5</sub>TiO<sub>1,5</sub>; (B): (—)Ti/RuO<sub>2</sub> e (—)Ti/Ru<sub>0,5</sub>TiO<sub>2</sub>. v: 20mV.s<sup>-1</sup>; E: 0,4-1,4V/erh; 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> de HClO<sub>4</sub>; T<sub>calc</sub>: 380°C; A<sub>geométrica</sub>: 2cm<sup>2</sup>.

A figura 22 mostra o comportamento voltamétrico dos óxidos puros ( $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ti}/\text{PdO}$ ) e a mistura binária de  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ ,  $T_{\text{calc}} = 450^\circ\text{C}$ . A figura 22 revela que o comportamento voltamétrico da mistura é principalmente caracterizada pela eletroquímica superficial do Ru (comparar também com a fig. 18), com uma pequena contribuição do Pd. Este VC também apresenta correntes bem superiores aos VC's dos óxidos puros. Este comportamento pode ser compreendido lembrando que, devido a maior dificuldade de compatibilizar as propriedades físicas de dois componentes, misturas de óxidos normalmente apresentam um aumento da área efetiva do eletrodo. Esta dificuldade de compatibilização das propriedades físicas é particularmente importante no caso de PdO e RuO<sub>2</sub> os quais não possuem a mesma estrutura cristalográfica.



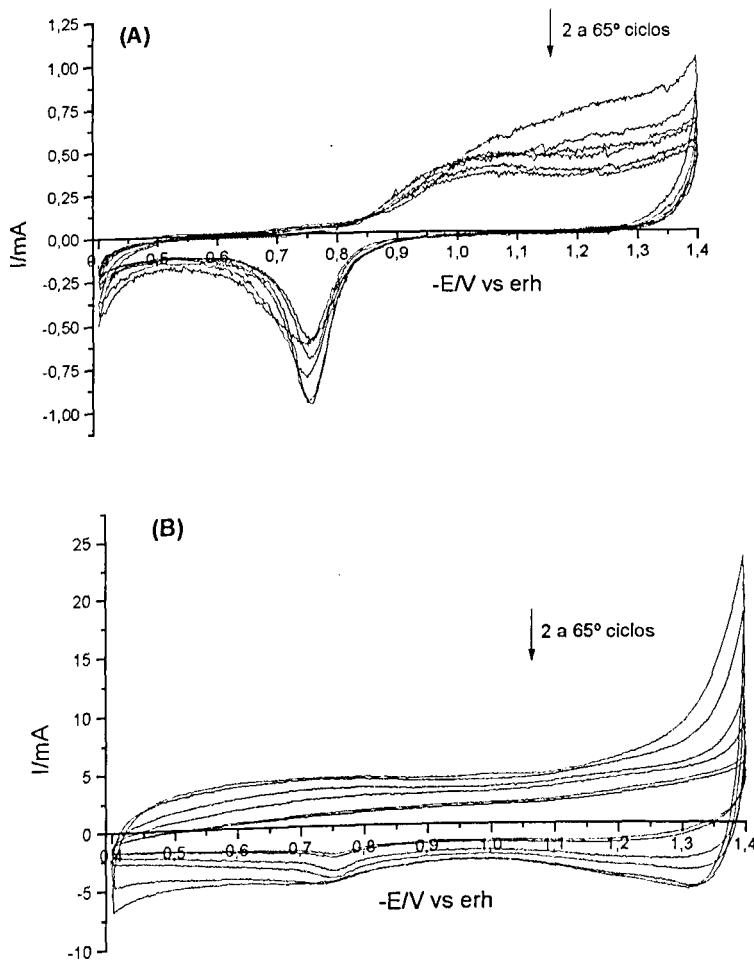
**Figura 22** - Voltamogramas cílicos (60º ciclo) dos eletrodos (—)RuO<sub>2</sub>, (—)TiO<sub>2</sub>, (—)PdO e (—)Ru<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, à  $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ , de 0,4-1,4V/erh em  $\text{HClO}_4$  1,0 mol. $\text{dm}^{-3}$ ;  $T_{\text{calc}}=450^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{geométrica}}: 2\text{cm}^2$ .

### III.1.4 – INFLUÊNCIA DA CICLIZAÇÃO CONTINUA DO POTENCIAL SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO.

#### III.1.4.1 – Voltametria cíclica

As curvas voltamétricas são muito sensíveis à pequenas modificações que possam ocorrer na estrutura superficial do óxido. Desta forma, é possível monitorar “*in situ*” ao longo do uso do eletrodo, o comportamento da camada ativa detectando processos tais como: dissolução anódica e catódica, erosão, etc.

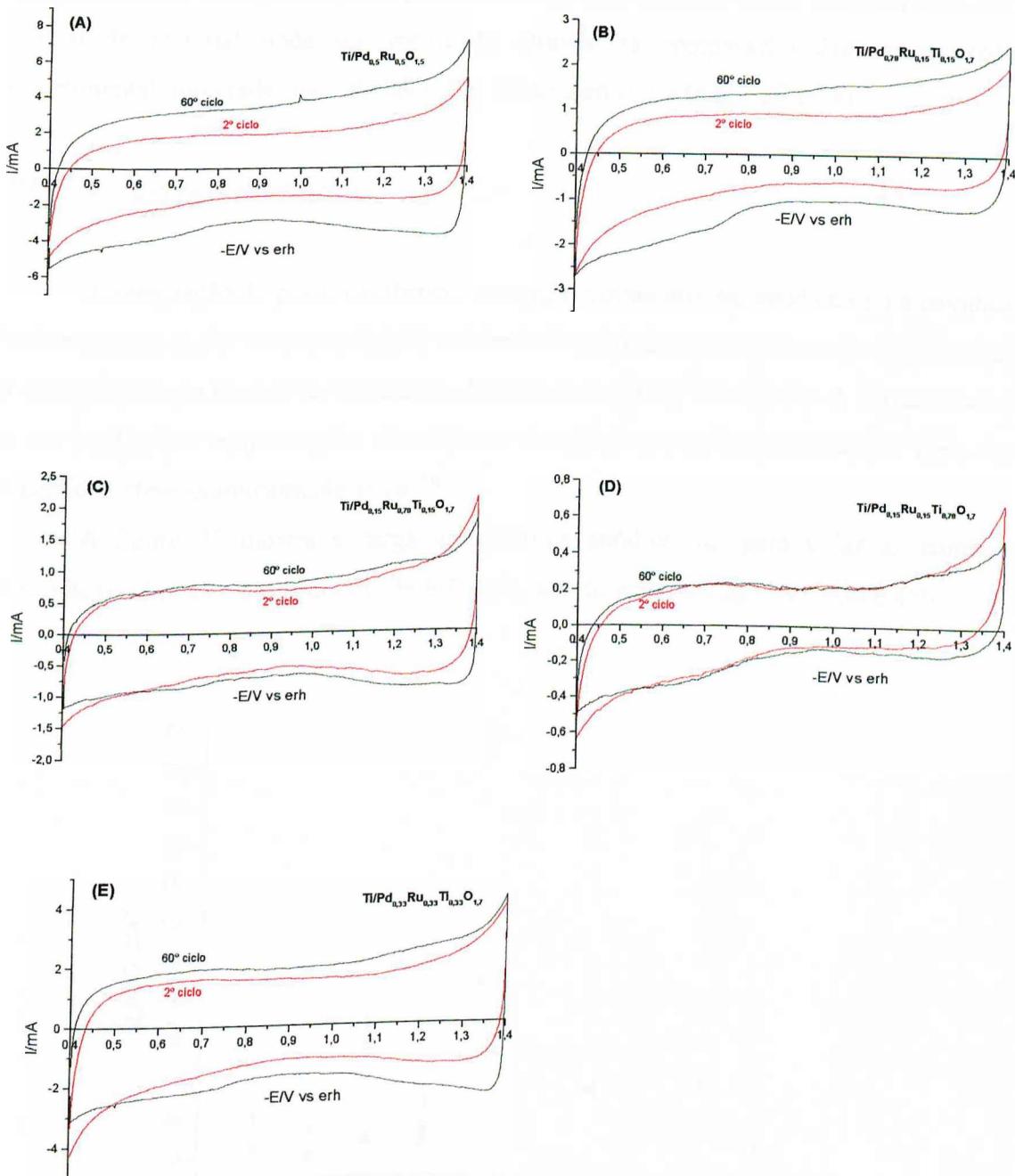
As composições eletródicas contendo Pd preparadas nas  $T_{\text{calc}}$  de 380°C e 430°C, quando guardados em H<sub>2</sub>O, resultaram numa solução amarela, sugerindo que parte da camada ativa foi dissolvida. Uma possível explicação para esta observação é que temperaturas de decomposição térmica menores ou igual a 430°C não são suficientemente altas para obter-se uma decomposição completa do precursor de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, conduzindo a uma decomposição apenas parcial do precursor. Esta instabilidade do filme é claramente observada nos VC's da figura 23, a qual mostra que a ciclização continua do potencial (até 65 ciclos) entre 0,4 e 1,4V/erh para os eletrodos preparados em  $T_{\text{calc}}$  de 380°C, conduz a uma redução da corrente (e portanto de q<sub>a</sub>). Uma exceção a este comportamento é o eletrodo de Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>.



**Figura 23** - Voltamogramas cílicos de números (2, 5, 15, 25, 55 e 65º).  $\Delta E$ : 0,4-1,4V/erh;  $v=20mV.s^{-1}$ ;  $HClO_4$  1,0 mol. $dm^{-3}$ ;  $T_{calc}=380^{\circ}C$ . Materiais eletródicos: (A)Ti/PdO e (B)Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,7</sub>.  $A_{geométrica}$ : 2cm<sup>2</sup>.

A figura 24 mostra o comportamento voltamétrico (2 e 60º ciclo) de várias composições eletródicas ( $T_{calc} = 450^{\circ}C$ ) em função da ciclização contínua do potencial entre 0,4-1,4V. A figura 24 mostra que para os eletrodos ricos em Pd (Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>, Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> e Ti/Ru<sub>0,33</sub>Pd<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>), a intensidade da corrente voltamétrica aumenta significativamente em função do número de ciclos do potencial, causando um aumento nas cargas voltamétricas, anódica e catódica (ver fig. 26). Este aumento de  $q_a$ , ou seja, da área eletroquimicamente ativa, normalmente é devido à hidratação de regiões mais internas do óxido, as quais são progressivamente hidratadas. No entanto, uma explicação alternativa é possível. Como foi mencionado anteriormente, o Pd pode migrar para a região

mais externa do filme de óxido, onde suas transições redox envolvendo um total de 4 elétrons (Pd/PdO e PdO/PdO<sub>2</sub>), passam a contribuir mais intensamente na eletroquímica superficial do filme. Portanto, o aumento da corrente voltamétrica pode ter uma contribuição do processo redox do Pd não refletindo, necessariamente, num aumento da área superficial do filme. Nos eletrodos de composição nominal Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> e Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub> praticamente não houve variações das correntes voltamétricas, ou seja, a área superficial eletroquimicamente ativa não sofreu mudança significativa. Nessas misturas, a concentração de 15%mol de PdO não foi suficiente para causar uma contribuição progressivamente maior na eletroquímica superficial do sistema. A figura 24 também revela que o aspecto voltamétrico das misturas é bastante similar ao VC do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> (ver figura 18), indicando que a eletroquímica superficial é controlada principalmente pela dupla redox do Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>, mas logicamente com contribuição das duplas redox do Pd/PdO e PdO/PdO<sub>2</sub>. A participação do Pd pode ser melhor identificado no VC, devido a presença do pico de redução localizado entre 0,6 e 0,8V/erh (ver figura 19), característico da transição Pd/PdO. Esses resultados mostram que o comportamento voltamétrico das várias misturas (Ti/Ru<sub>x</sub>+Pd<sub>y</sub>+Ti<sub>z</sub>O<sub>(2-y)</sub> com x+y+z=1), apresenta uma dependência da composição do filme.



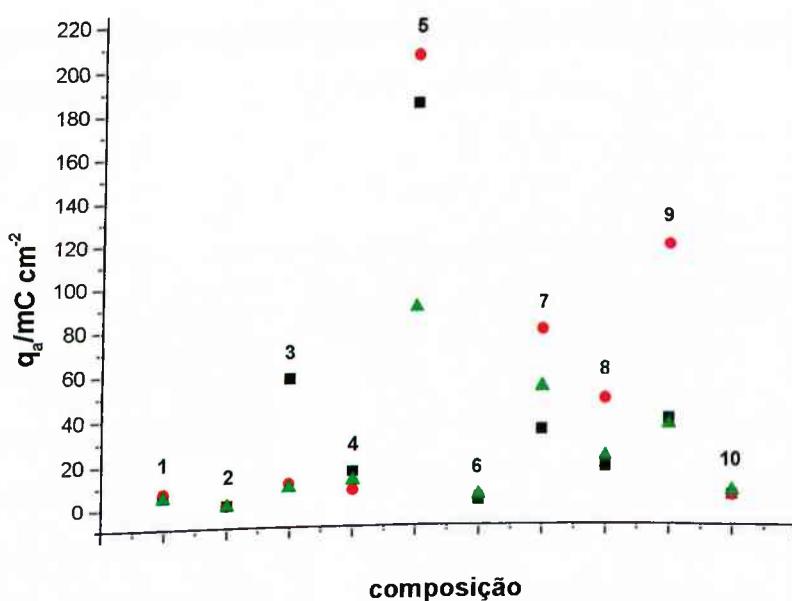
**Figura 24** – Voltamogramas cíclicos dos (—)2º c (—)60º ciclos.  $\Delta E: 0,4-1,4\text{ V/erh}; v=20\text{ mV.s}^{-1}$ ;  $\text{HClO}_4$  1,0 mol. $\text{dm}^{-3}$ ;  $T_{\text{calc}}=450^\circ\text{C}$ . Materiais eletródicos: (A)  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ , (B)  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.15}\text{Pd}_{0.70}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.7}$ , (C)  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.70}\text{Pd}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.7}$ , (D)  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.15}\text{Pd}_{0.15}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_{1.7}$  e (E)  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.33}\text{Pd}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_{1.7}$ .  $A_{\text{geométrica}}: 2\text{ cm}^2$ .

Em algumas composições contendo Pd, durante a etapa de calcinação final, houve perda parcial de material eletroativo, que pode ser devido a volatilização do  $\text{PdCl}_2$  antes de ser convertido em óxido ou alguma espécie de óxido. A comprovação experimental deste comportamento foi a presença de material aderido ao cadinho usado na calcinação. A perda parcial de material pode ser verificado através da comparação das massas teórica e experimental, mostradas nas tabelas I, II e III do item II.1.3 (págs. 27 e 28).

### **III.1.4.2 – Carga Voltamétrica**

A integração do perfil i/E fornece as cargas voltamétricas, anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ). Vale ressaltar, que o “software-M270” utilizado faz diretamente a conversão do potencial para a escala do tempo através da velocidade de varredura ( $\text{mV.s}^{-1}$ ) utilizada. A carga voltamétrica é um parâmetro representativo do número de sítios ativos superficiais, ou seja, da área superficial eletroquimicamente ativa<sup>[70]</sup>.

A figura 25 mostra a carga voltamétrica anódica,  $q_a$ , para todas as composições eletródicas, obtidas a partir do VC do 60º ciclo, em função da  $T_{\text{calc}}$ : 380, 430 e 450°C.

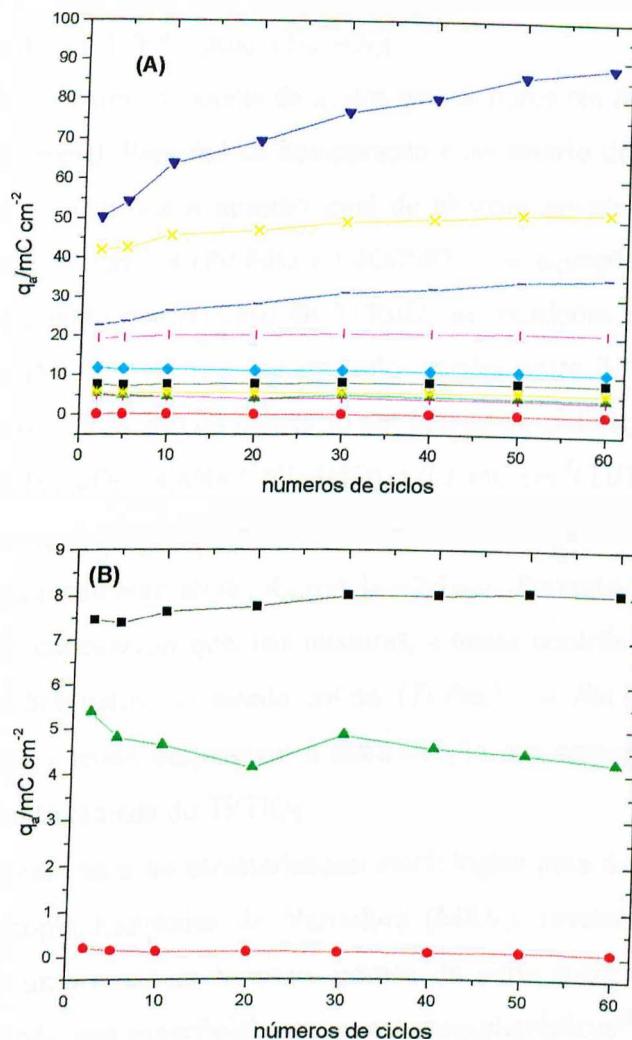


**Figura 25** - Valores das  $q_a$  (60º ciclo) para as diversas composições eletródicas em função da  $T_{\text{calc}}$ : (■)380, (●)430 e (▲)450°C. Composição: 1( $\text{PdO}$ ), 2( $\text{TiO}_2$ ), 3( $\text{RuO}_2$ ), 4( $\text{Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ ), 5( $\text{Pd}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ ), 6( $\text{Pd}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ ), 7( $\text{Ru}_{0,33}\text{Pd}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{1,7}$ ), 8( $\text{Ru}_{0,70}\text{Pd}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$ ), 9( $\text{Ru}_{0,15}\text{Pd}_{0,70}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$ ) e 10( $\text{Ru}_{0,15}\text{Pd}_{0,15}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_{1,7}$ ).

A ciclização contínua do potencial até 60 ciclos demonstrou que as composições, contendo Pd, preparadas em  $T_{calc} \leq 430^{\circ}C$  mostraram-se instáveis, ou seja, a  $q_a$  diminui com o aumento do número de ciclos. Tal comportamento pode ser atribuído a uma decomposição incompleta do precursor de  $H_2PdCl_4$  nestas temperaturas mais baixas. Para  $T_{calc}$  de  $450^{\circ}C$ , todas as composições foram estáveis. Comparando os resultados da figura 25, para  $T_{calc} \leq 430^{\circ}C$  com as de  $450^{\circ}C$ , em alguns casos observa-se que a  $q_a$  diminui  $\sim 3x$  enquanto que para outros há um aumento de  $\sim 2x$ . A redução da  $q_a$  é devido a sinterização (os cristalitos dos óxidos aumentam de tamanho tornando a área menor), enquanto o aumento da  $q_a$  é uma consequência da decomposição completa do precursor de paládio favorecendo um aumento da área. Do ponto de vista tecnológico é preferível ter eletrodos com menor área eletroquimicamente ativa porém com uma estabilidade apreciável. Portanto, a temperatura de calcinação ideal para decomposição completa do precursor de  $H_2PdCl_4$  é  $450^{\circ}C^{[71,72]}$ , sendo que o maior valor de  $q_a$  observado foi para o  $Ti/Pd_{0,5}Ru_{0,5}O_{1,5}$ .

Para  $T_{calc}=450^{\circ}C$ , estudos de ciclização contínua do potencial (entre 0,4-1,4V) revelaram para todas as composições uma razão  $q_a/q_c=1$ , demonstrando que as transições redox superficiais no estado sólido são reversíveis.

A figura 26A mostra a carga voltamétrica anódica ( $q_a$ ) em função do número de ciclos para todas as composições enquanto a figura 26B apresenta a  $q_a$  para os óxidos puros, todos preparados em  $T_{calc}$ :  $450^{\circ}C$ .



**Figura 26 –** Carga voltamétrica anódica,  $q_a$ , em função do número de ciclos do potencial.  $\Delta E$ : 0,4-1,4V/erh,  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ,  $\text{HClO}_4$  1,0 mol. $\text{dm}^{-3}$ .  $T_{\text{calc}}$ : 450°C. Composições: (A) (■)RuO<sub>2</sub>, (▲)PdO, (●)TiO<sub>2</sub>, (▼)Ru<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>, (◆)Ru<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, (+)Pd<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub>, (◀)Ru<sub>0.33</sub>Pd<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>1.7</sub>, (◆)Ru<sub>0.33</sub>Pd<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.33</sub>O<sub>1.7</sub>, (◆)Ru<sub>0.15</sub>Pd<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.70</sub>O<sub>1.7</sub>, (◆)Ru<sub>0.15</sub>Pd<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>1.7</sub> e (—)Ru<sub>0.15</sub>Pd<sub>0.70</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>1.7</sub>. (B) (■)RuO<sub>2</sub>, (▲)PdO e (●)TiO<sub>2</sub>.

A figura 26A mostra que com a ciclização contínua do potencial, os valores de  $q_a$  em função do número de ciclos de algumas misturas, inicialmente sofrem um aumento até atingir um estado de equilíbrio. Este fato, pode ser atribuído à hidratação da camada ativa. A constância de  $q_a$  após aplicação de 60 ciclos contínuos do potencial, demonstra que para  $T_{\text{calc}}=450^\circ\text{C}$  ocorreu a decomposição completa dos precursores, em particular do  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  para o qual foi demonstrado anteriormente que temperaturas inferiores a 450°C não são adequadas. A introdução de PdO na mistura (Ru+Ti)O<sub>2</sub> causa um aumento drástico no valor de  $q_a$ , sendo

os valores maiores observados para os eletrodos de composição nominal  $Ti/Pd_{0,5}Ru_{0,5}O_{1,5}$ ,  $Ti/Pd_{0,33}Ru_{0,33}Ti_{0,33}O_{1,7}$  e  $Ti/Pd_{0,70}Ru_{0,15}Ti_{0,15}O_{1,7}$ .

A figura 26B mostra os valores de  $q_a$  dos óxidos puros em função do número de ciclos consecutivos do potencial. Para fins de comparação é necessário dividir, no caso do  $Ti/PdO$ , o valor de  $q_a$  por 4, visto que o número total de elétrons envolvidos nas transições redox superficial do estado sólido é 4 ( $Pd/PdO$  e  $PdO/PdO_2$ , ver equações químicas 7 e 8 do item III.1.2 pág. 46), enquanto que no caso do  $Ti/RuO_2$  as transições redox envolvem apenas 1 elétron  $Ru(III)/Ru(IV)$ . Os valores das  $q_a$  (valor médio entre 30º e 60º ciclo, quando os eletrodos já atingiram um estado de equilíbrio em função da ciclização contínua do potencial) obtidas foram: 8,0( $Ti/RuO_2$ ),  $4,4/4=1,1(Ti/PdO)$  e  $0,1\text{ mC.cm}^{-2}(Ti/TiO_2)$  seguindo a seguinte seqüência:  $q_{a,RuO_2} > q_{a,PdO} > q_{a,TiO_2}$ , implicando assim na seguinte seqüência para a área superficial eletroquimicamente ativa:  $A_{RuO_2} > A_{PdO} > A_{TiO_2}$ . Portanto, a seqüência para a área proposta acima permite concluir que, nas misturas, a maior contribuição à carga voltamétrica provém das transições redox no estado sólido ( $Ti/RuO_2 \rightarrow RuO_2/RuO(OH)$ ) e  $Ti/PdO \rightarrow PdO/Pd$  e  $PdO/PdO_2$ ) sendo desprezível a contribuição das cargas voltamétricas devido ao carregamento da dupla camada do  $Ti/TiO_2$ .

Estudos já realizados de caracterização morfológica para óxidos de rutênio e paládio através de Microscópia Eletrônica de Varredura (MEV), revelaram o aspecto de “*barro rachado*” além de uma estrutura bastante porosa da parte mais externa da camada ativa conferindo uma grande área superficial a estes materiais eletródicos<sup>[31,73,74]</sup>.

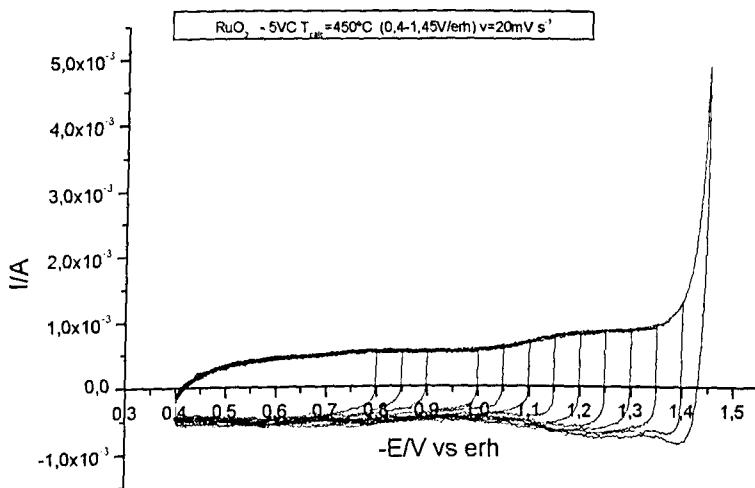
Uma comparação da área eletroquimicamente ativa das misturas, torna-se complicado devido às transições redox no estado sólido do Pd envolverem 4 elétrons enquanto no Ru envolve apenas 1 elétron. A situação é ainda mais complexa, considerando que a composição nominal raramente é idêntica à composição real superficial.

### **III.1.5 – INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE RETORNO ANÓDICO, $E_{\lambda,a}$ , SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO**

#### ***III.1.5.1 – Voltametria cíclica***

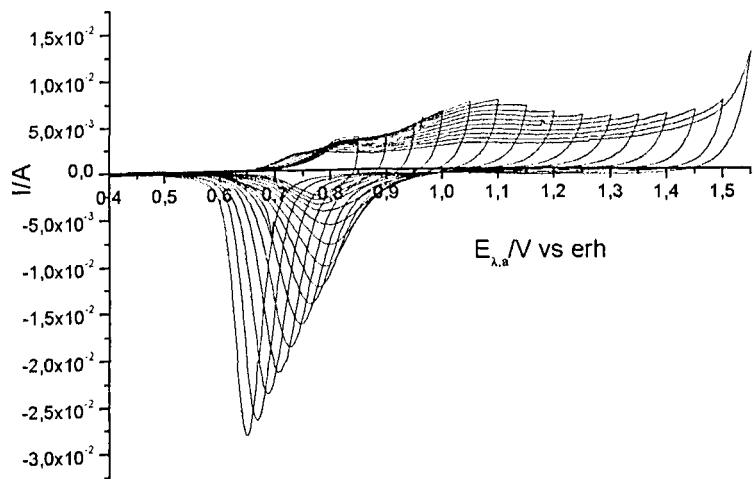
A figura 27 mostra a influência do  $E_{\lambda,a}$  sobre o comportamento voltamétrico do eletrodo de  $Ti/RuO_2$  cuja eletroquímica superficial aparentemente é controlada pela dupla

redox Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> ( $E^\circ=0,95\text{V/erh}$ ). Portanto, a transição redox no estado sólido envolve apenas a transferência de 1 elétron. O Ti/RuO<sub>2</sub> apresenta o início da R.D.O. em 1,40V/erh.



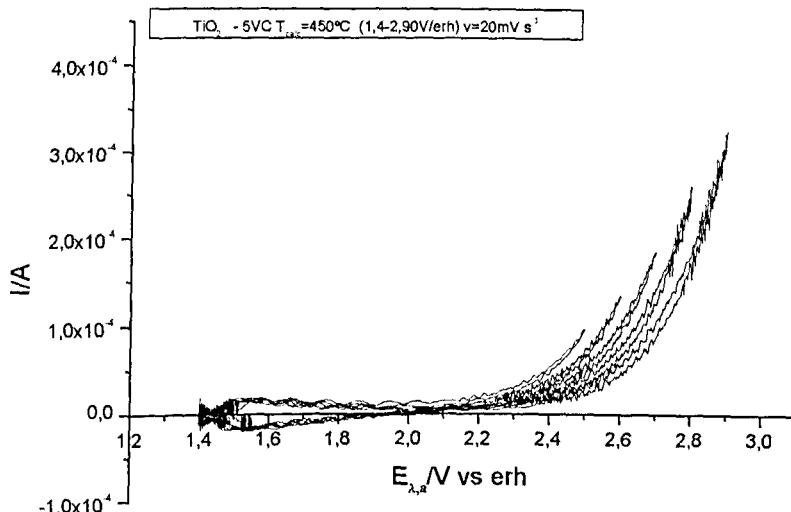
**Figura 27** - Voltamogramas cíclicos (5º ciclo) em função de  $E_{\lambda,a}$  do cíetrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.  $T_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{calc}}: 1\text{h}$ , fluxo de O<sub>2</sub>: 5 L.min<sup>-1</sup>, HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dim<sup>-3</sup>,  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ,  $E_i: 0,4\text{V/erh}$ . A<sub>geométrica</sub>: 2cm<sup>2</sup>. Direção inicial da varredura do potencial : anódica.

A influência do  $E_{\lambda,a}$  sobre o comportamento voltamétrico do eletrodo de Ti/PdO é mostrada na figura 28. Analisando a figura 28 verifica-se que o valor do potencial de retorno anódico ( $E_{\lambda,a}$ ) alcançado no registro do VC define as transições redox, ou seja, as espécies formadas dependem do  $E_{\lambda,a}$ . Já a redução de todas essas espécies ocorrem num único pico catódico. O  $E_{p,c}$  sofre um deslocamento catódico de ~0,180V, de 0,800 para 0,620V, com o aumento do  $E_{\lambda,a}$ . De acordo com a literatura<sup>[46,63]</sup>, a dupla redox Pd/PdO ( $PdO + 2H^+ + 2e \leftrightarrow Pd + H_2O$ ) tem um  $E^\circ=+0,90\text{V/erh}$  podendo ser localizado, dependendo do grau de hidratação do óxido, em 0,75V/erh. Já a transição redox superficial no estado sólido PdO/PdO<sub>2</sub> ( $PdO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow PdO + \frac{1}{2}O_2$ ) ocorre em  $E^\circ=+1,27\text{V/erh}$ <sup>[52]</sup> ou 1,47V/erh<sup>[75]</sup> sendo que o PdO<sub>2</sub> se decompõe em PdO + ½O<sub>2</sub>. As curvas voltamétricas (i/E) revelam que na varredura catódica o PdO + PdO<sub>2</sub> são reduzidos a Pd(0) entre 0,6 e 0,9V, e que no intervalo do potencial compreendido entre 0,4 e 0,5V existe apenas Pd(0). Neste material eletródico a R.D.O. inicia-se em ~1,55V.



**Figura 28** - Voltamogramas cíclicos (5º ciclo) em função de  $E_{\lambda,a}$  do eletrodo de Ti/PdO.  $T_{\text{calc}}: 450^\circ$ ;  $t_{\text{calc}}: 1\text{h}$ ; fluxo de  $O_2$ : 5 L.min $^{-1}$ ;  $HClO_4$  1,0 mol.dm $^{-3}$ ;  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ;  $E_i: 0,4\text{V/erh}$ .  $A_{\text{geométrica}}: 2\text{cm}^2$ . Direção inicial da varredura do potencial : anódica.

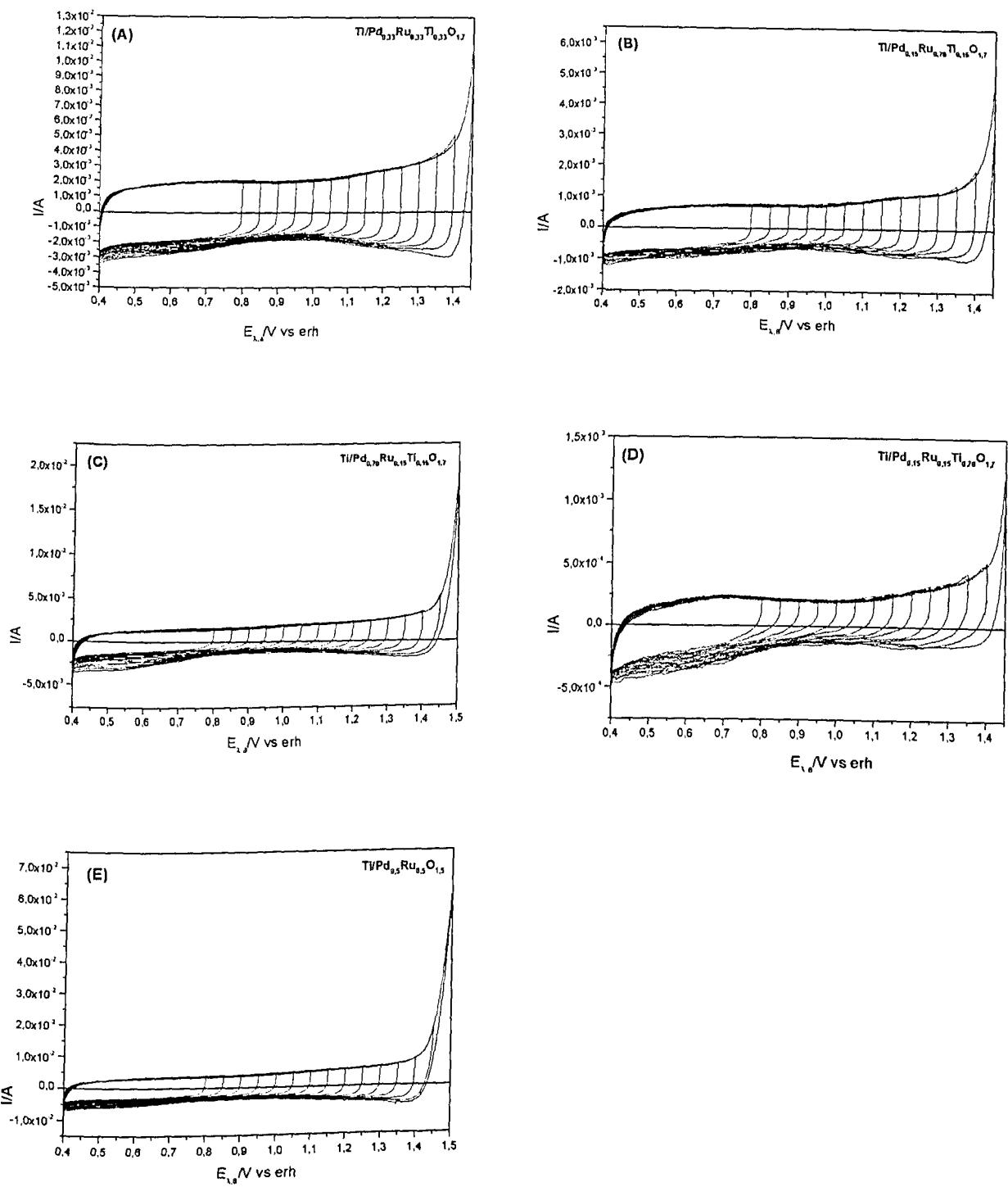
A figura 29 mostra o comportamento voltamétrico em função do  $E_{\lambda,a}$  do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>. Neste eletrodo, para  $E_{\lambda,a} > 2,2\text{V}$  os baixos valores de corrente observados (da ordem de algumas centenas de  $\mu\text{A}$ ) combinado com uma razão  $q_a/q_c \gg 1$ , sugerem que ocorre a oxidação do suporte de Ti-metálico causando a sua imediata passivação. Este processo é favorecido pela morfologia trincada do óxido. Para  $E_{\lambda,a} < 2,2\text{V}$ , ocorre apenas o carregamento da dupla camada ( $E^\circ_{Ti_2O_3/TiO_2} = -0,556\text{V/erh}$ ), justificando sua utilização como dispersante e estabilizante em misturas de óxidos.



**Figura 29** - Voltamogramas cíclicos (5º ciclo) em função de  $E_{\lambda,a}$  do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>.  $T_{\text{calc}}$ : 450º;  $t_{\text{calc}}$ : 1h; fluxo de O<sub>2</sub>: 5 L.min<sup>-1</sup>; HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>;  $v$ =20mV.s<sup>-1</sup>;  $E_i$ : 0,4V/erh. A<sub>geométrica</sub>: 2cm<sup>2</sup>. Direção inicial da varredura do potencial : anódica.

A figura 30 mostra a influência do  $E_{\lambda,a}$  sobre o comportamento voltamétrico dos eletrodos: (A)Ti/Pd<sub>0,33</sub>Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>, (B)Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>, (C)Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>, (D)Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub> e (E)Ti/Pd<sub>0,50</sub>Ru<sub>0,50</sub>O<sub>1,5</sub>. Estes eletrodos revelam um aspecto voltamétrico semelhante ao da figura 27, sugerindo que a eletroquímica superficial também é governada pela dupla redox de Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>, mas sem dúvida com uma contribuição da dupla redox do Pd/PdO. Esta contribuição do Pd na eletroquímica superficial é denunciada por um aumento progressivo da corrente catódica, especialmente na região de 0,7 – 0,4V onde se localiza a redução das espécies oxidadas de Pd, com o aumento de  $E_{\lambda,a}$ .

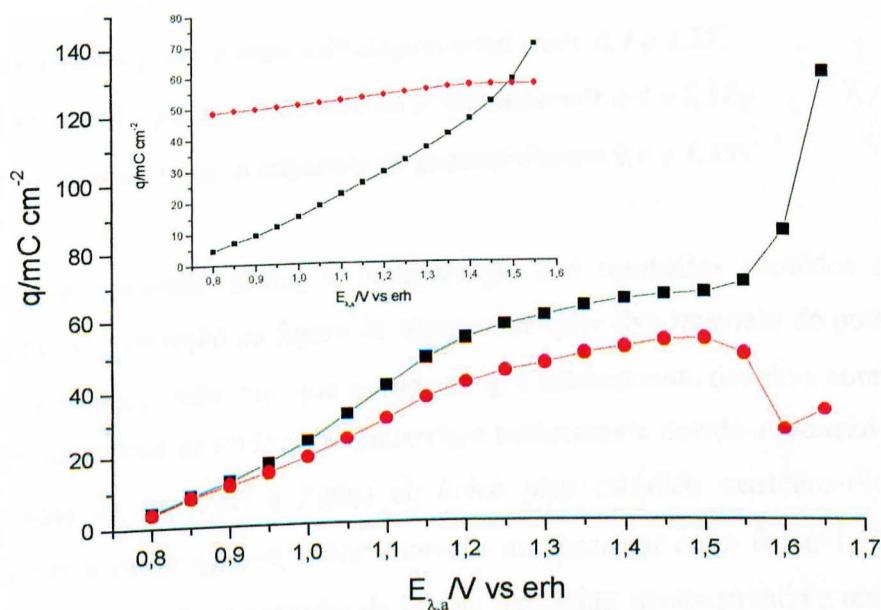
A R.D.O. nestes materiais eletródicos inicia-se ao redor de 1,40V, sugerindo serem as espécies de Ru as que governam a R.D.O..



**Figura 30** - Voltamogramas cíclicos (5º ciclo) em função de  $E_{\lambda,a}$ . Eletrodos: (A)Ti/Pd<sub>0,33</sub>Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>, (B)Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>, (C)Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>, (D)Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub> e (E)Ti/Pd<sub>0,50</sub>Ru<sub>0,50</sub>O<sub>1,5</sub>.  $T_{calc}$ : 450º,  $t_{calc}$ : 1h, fluxo de O<sub>2</sub>: 5 L.min<sup>-1</sup>, HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>, v=20mV.s<sup>-1</sup>, E<sub>i</sub>: 0,4V/erh. A<sub>geométrica</sub>: 2cm<sup>2</sup>. Direção inicial da varredura do potencial : anódica.

### III.1.5.2 – Carga voltamétrica

A figura 31 mostra, para o eletrodo de Ti/PdO, a influência do  $E_{\lambda,a}$  sobre as cargas voltamétricas (anódica e catódica) extraídas de diversos VC's registrados seqüencialmente e as cargas extraídas de um único VC registrado entre 0,40 e 1,55V (mostrado na inserção da fig. 31). Em ambos casos, a integração das cargas foram efetuadas em intervalos de 50mV.



**Figura 31** - Cargas voltamétricas anódica( $q_a$ ) e catódica( $q_c$ ) obtidas por integração das curvas i/E da fig. 28.  
**Inserção:** Integração, em incrementos de 50mV, da curva i/E registrado entre 0,4 e 1,55V/erh. (■)  $q_a$  e (●)  $q_c$ .  
Material eletródico: Ti/PdO.

A figura 31 mostra que no intervalo do potencial entre 0,4 e 0,9V a razão  $q_a/q_c \approx 1$ , indicando que todas as espécies oxidadas são reduzidas. Esse resultado é consistente com a ocorrência somente da transição redox do Pd/PdO por estar o  $E^\circ_{\text{Pd/PdO}} = 0,90\text{V}$  localizado nesta faixa do potencial estudada além de demonstrar que o processo é reversível. No intervalo do potencial entre 0,9 e 1,5V a razão  $q_a/q_c$  apresenta um valor de 1,3. Assim, as transições redox envolvidas neste intervalo do potencial são: Pd/PdO ( $E^\circ_{\text{Pd/PdO}} = 0,90\text{V}$ ) e PdO/PdO<sub>2</sub> ( $E^\circ_{\text{PdO/PdO}_2} = 1,27\text{V}$ ). Na varredura do potencial em sentido catódico, as espécies oxidadas de PdO e PdO<sub>2</sub> são reduzidas entre 0,6 e 0,9V (ver fig. 28). Uma possível explicação da  $q_a$  ser

maior que  $q_c$  ( $q_a/q_c \approx 1,3$ ), pode ser devido a decomposição parcial da espécie de  $PdO_2$  ( $PdO_2 \rightarrow PdO + \frac{1}{2}O_2$ ) em potenciais acima de  $\sim 1,45V$ , em outras palavras, nem todas as espécies formadas durante a oxidação do Pd foram reduzidas, explicando a existência de uma carga não compensada. Para  $E_{\lambda,a}$  mais anódicos que  $1,5V$ , a  $q_a$  aumenta drasticamente com uma redução simultânea de  $q_c$ . Este aumento abrupto de  $q_a$  pode ser atribuído a contribuição da R.D.O. na carga voltamétrica.

É interessante observar na inserção da figura 31, que a integração de um único VC registrado entre  $0,40$  e  $1,55V$ , resultam nos seguintes valores de  $q_a/q_c$ :

- 1)  $q_a/q_c = 0,5 \Rightarrow$  somente para o intervalo do potencial entre  $0,4$  e  $1,2V$ ;
- 2)  $q_a/q_c = 1,03 \Rightarrow$  somente para o intervalo do potencial entre  $0,4$  e  $1,5V$ ;
- 3)  $q_a/q_c = 1,23 \Rightarrow$  somente para o intervalo do potencial entre  $0,4$  e  $1,55V$ .

Baseado na discussão acima, a interpretação dos resultados extraídos de um VC completo mostrado na inserção da figura 31 torna-se simples. No intervalo do potencial entre  $0,4$  e  $1,2V$  tem-se  $q_c = 2q_a$ , indicando que o valor de  $q_a$  é praticamente devido a contribuição da transição redox superficial de  $Pd/PdO$  enquanto  $q_c$  é basicamente devido a redução de todas as espécies formadas do Pd ( $PdO$  e  $PdO_2$ ) no único pico catódico existente (ver fig. 28), justificando assim a razão  $q_a/q_c = 0,5$ . No intervalo do potencial entre  $0,4$  e  $1,50V$  a  $q_a \approx q_c$ , indicando que todas as espécies oxidadas de Pd são reduzidas, demonstrando a reversibilidade do processo. No intervalo do potencial entre  $0,4$  e  $1,55V$   $q_a > q_c$ , o comportamento observado é devido ao início da R.D.O. e a decomposição do  $PdO_2$ .

Integração dos VC's no intervalo do potencial contido entre o final da R.D.H. e o início da R.D.O. ( $0,40$ - $1,40V$ ), resultou nos seguintes valores de  $q_a$  para os óxidos puros:  $14,56(RuO_2)$ ;  $68,60(PdO)$  e  $0,10mC.cm^{-2}(TiO_2)$ . Considerando que no caso do  $Ti/PdO$  as transições redox no estado sólido envolvem 4 elétrons enquanto que no caso do  $Ti/RuO_2$  apenas um elétron é envolvido, para uma comparação da área superficial eletroquimicamente ativa de ambos materiais é necessário dividir por 4 a carga voltamétrica do eletrodo de  $Ti/PdO$ . Deste modo, obtém-se a seguinte seqüência para a área superficial eletroquimicamente ativa:  $A_{PdO} \approx A_{RuO_2} >> A_{TiO_2}$ . O eletrodo de  $Ti/RuO_2$  apresenta o início da

R.D.O. em 1,40V e  $q_a/q_c=1$  (5º ciclo) indicando que a transição redox superficial Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> no estado sólido é reversível.

Uma análise detalhada da área eletroquimicamente ativa das misturas, baseada no comportamento da carga voltamétrica, é dificultada pelas seguintes razões: (a) a composição superficial real freqüentemente difere da composição nominal; (b) o número de elétrons envolvidos nas transições redox observadas no intervalo do potencial entre 0,4-1,4V é função do óxido (Ti/PdO: n=4; Ti/RuO<sub>2</sub>: n=1).

### **III.1.5.3 – Desempenho eletrocatalítico**

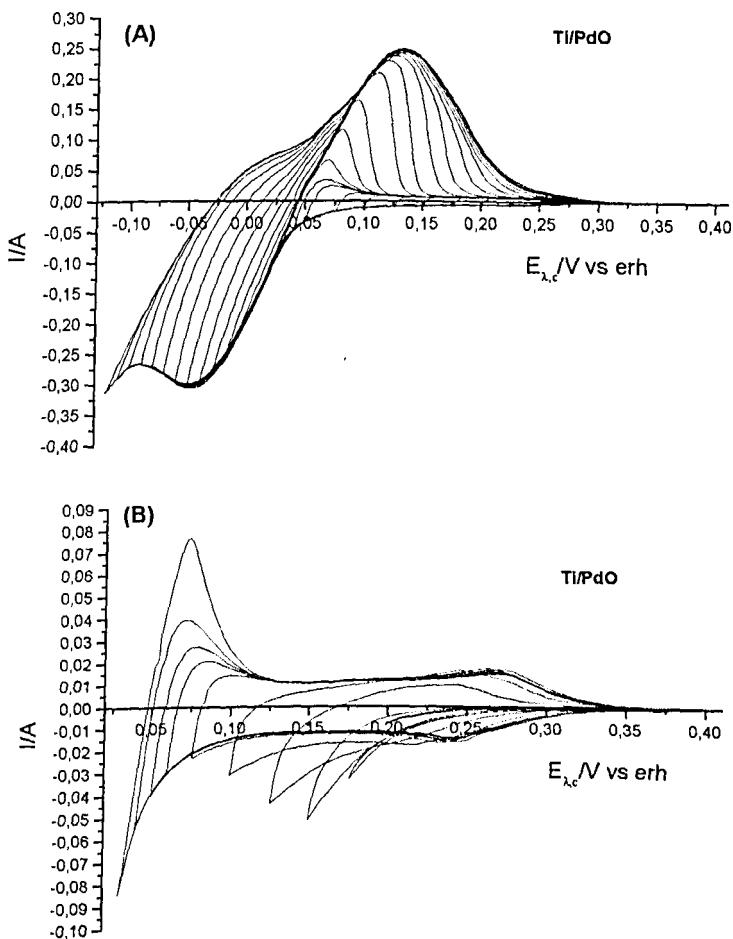
Usando como critério a corrente observada em potencial constante (1,50V) é possível estabelecer a seguinte seqüência para avaliar o *desempenho eletrocatalítico global* para os diversos materiais eletródicos: Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> >> Ti/Pd<sub>0,33</sub>Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub> > Ti/RuO<sub>2</sub> >> Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> > Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> >> Ti/PdO  $\cong$  Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> > Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub> >> Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>. Foi avaliado também para os diversos materiais eletródicos, o sobrepotencial necessário para alcançar uma corrente de 50mA (constante). Verificou-se que a R.D.O. em Ti/PdO apresenta um sobrepotencial de ~0,15V maior frente ao Ti/RuO<sub>2</sub>. A introdução de RuO<sub>2</sub> em PdO ou suas misturas com TiO<sub>2</sub>, diminui significativamente o sobrepotencial onde a R.D.O. é observada. O uso de PdO em combinação com RuO<sub>2</sub>, especialmente na composição nominal de Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>, a qual apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico global, apresenta potencialidades de aplicações tecnológicas, em particular na eletrólise da água (eletrolisadores).

## **III.1.6 – INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE RETORNO CATÓDICO, E<sub>λ,c</sub>, SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO.**

### **III.1.6.1 – Voltametria cíclica**

A figura 32 mostra a influência do E<sub>λ,c</sub> sobre o comportamento voltamétrico do eletrodo de Ti/PdO. A análise do comportamento voltamétrico em meio ácido do Ti/PdO em função de E<sub>λ,c</sub> e dos vários tempos de condicionamentos, revela que o PdO é reduzido a Pd(0)

no intervalo do potencial entre 0,25 a 0,5V/erh. Este resultado está de acordo com o trabalho de Wen e Hu<sup>[52]</sup>. Os VC's da figura 32A revelam que a banda observada durante a varredura anódica do potencial sofre um deslocamento anódico de ~ 90mV ( $E_{p,a}$ : ~ 0,04 → 0,13V) em função de  $E_{\lambda,c}$ . Simultaneamente observa-se um alargamento do pico anódico com o aparecimento de um ombro localizado mais catodicamente, sugerindo a ocorrência de mais de um processo de oxidação. Resultado similar foi observado por Wen e Hu<sup>[31,52]</sup>. Estes autores atribuíram os dois picos catódicos respectivamente à: (1) adsorção de hidrogênio e formação da fase  $\alpha$ -PdH, envolvendo a região mais externa do filme, caracterizado pelo pico com  $E_{p,c} \approx 0,22V$ ; (2) absorção de hidrogênio com a transformação da fase  $\alpha$ -PdH para  $\beta$ -PdH envolvendo a região mais interna do filme de Pd (formado a partir da redução do PdO). Este processo é caracterizado pelo pico com  $E_{p,c} \approx -0,04V$ . A R.D.H. inicia-se em potenciais mais negativos que -0,15V somente após saturação do filme por hidreto de paládio, PdH. A formação da espécie PdH é função da quantidade de hidrogênio adsorvido/absorvido, a qual é controlada pela difusão de H na rede cristalina do Pd(0) (formado a partir do PdO) e pela interação do Pd com o H.



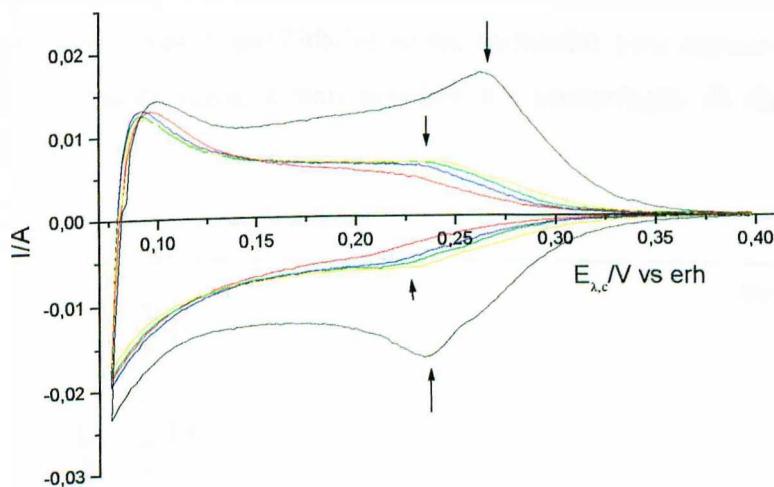
**Figura 32** - Voltamogramas cíclicos (6º ciclo) em função de  $E_{\lambda,c}$  do eletrodo de Ti/PdO. 1,0 mol. $\text{dm}^{-3}$  de  $\text{HClO}_4$ ;  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}$ . Direção inicial da varredura do potencial: catódica.  $A_{\text{geométrica}}: 2\text{ cm}^2$ . (A)  $t_{\text{cond}}: 300\text{s}$  e (B)  $t_{\text{cond}}: 0\text{s}$ .

A figura 32A mostra que o potencial de pico anódico ( $E_{p,a}\approx 0,13\text{V}$ ) apresenta uma dependência com o  $E_{\lambda,c}$ , deslocando-se anodicamente acompanhado de um aumento na intensidade da corrente conforme o  $E_{\lambda,c}$  torna-se mais catódico. Situação similar foi reportada por Wen e Hu<sup>[31]</sup> em suas investigações em meio ácido e básico, de eletrodos de Pd preparados por decomposição térmica, *óxido térmico*, do Ti/PdO pré-condicionados durante 30 minutos em 0,0V/erh. Esse pico principal ( $E_{p,a}\approx 0,13\text{V}$ ) localizado no intervalo do potencial entre 0,05 e 0,20V na varredura do potencial em sentido anódico, representa a oxidação do H

absorvido envolvendo um certo volume do filme de Pd. É interessante observar que o processo de absorção de H aumenta em função do  $E_{\lambda,c}$ . Após a saturação do interior do filme de Pd com  $H_{abs}$ , o pico de oxidação do  $H_{abs}$  mascara o pico da oxidação do  $H_{ads}$  ( $E_{p,a} \approx 0,27V$ ). Tal comportamento é consequência da conhecida capacidade do Pd em estocar grande quantidade de H fazendo que as correntes de oxidação de  $H_{abs}$  sejam bem maiores que as de oxidação de  $H_{ads}$  ( $I_{H,abs} \approx 20xI_{H,ads}$ ). Na varredura do potencial em sentido anódico aparece um ombro (localizado entre -0,025 e 0,05V) antes do pico de desorção do hidreto de paládio (PdH).

A figura 32B mostra com mais detalhes os VC's (6º ciclo) do eletrodo de Ti/PdO cobrindo o intervalo do potencial de 0,4 a 0,03V para o  $t_{cond}$  0s. Somente neste tempo de condicionamento do eletrodo e no intervalo de 0,4 a 0,10V os VC's mostram valores de corrente catódica maiores que aquelas observadas na região anódica. Tal comportamento, sugere que para  $t_{cond}=0''$  e no intervalo do potencial entre 0,4 e 0,1V nem todo PdO superficial foi reduzido ao Pd(0), ou seja, a corrente catódica é maior que a anódica nesta faixa do potencial devido a redução do PdO a Pd(0). Por outro lado, para  $E_{\lambda,c}$  mais catódico que 0,10V é observada uma perfeita sobreposição dos VC's. O pico anódico,  $E_{p,a} \approx 0,27V$ , pode ser atribuído ao processo de oxidação do H adsorvido envolvendo a região mais superficial do Pd (formado a partir da redução do PdO).

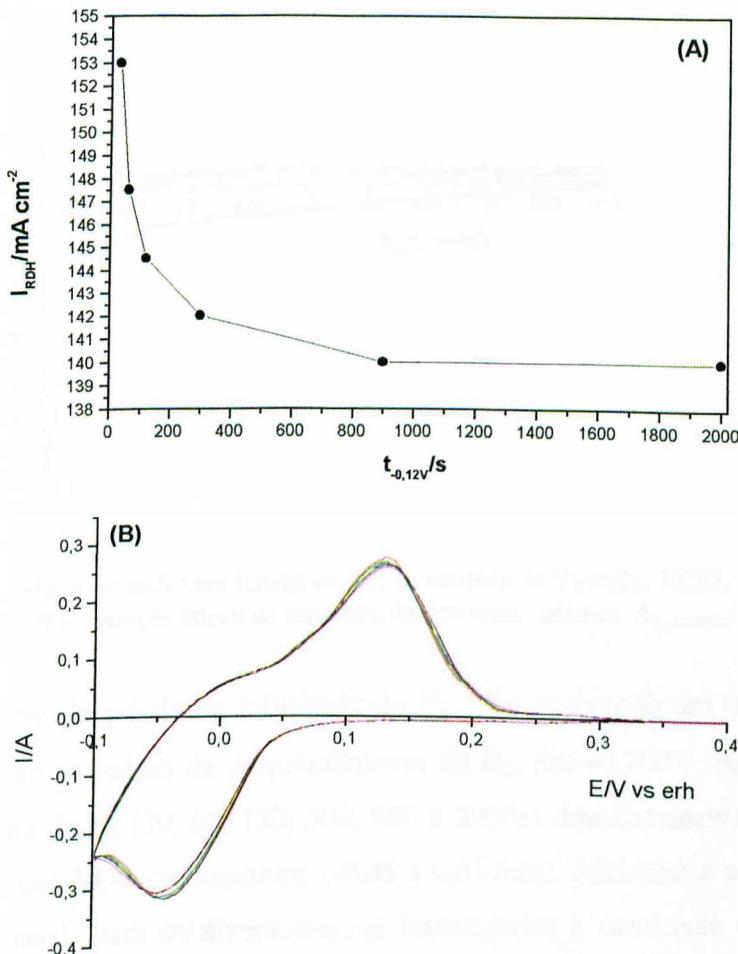
A figura 33 mostra, em função dos vários tempos de condicionamento investigados, os VC's (6º ciclo) do eletrodo de composição nominal Ti/PdO cobrindo o intervalo do potencial entre 0,400-0,075V. Observa-se que o VC no  $t_{cond}: 0''$  apresenta um par de picos bem definido no intervalo do potencial entre 0,30-0,20V com  $E_{p,a} \approx 0,27V$  e o  $E_{p,c} \approx 0,22V$ . Além disto, a figura 33 mostra que o aumento no tempo de condicionamento torna o par de picos menos bem definido além de causar um deslocamento para a região do potencial entre 0,30-0,20V. O  $E_{p,a}$  sofre um deslocamento catódico em função do  $t_{cond}$ , enquanto o  $E_{p,c}$  é praticamente independente do  $t_{cond}$ . Os valores de  $q_a$  extraídos dos VC's da figura 33 são: 73,8(0s), 33,1(30s), 37,4(60s), 36,3(120s) e 38,3mC.cm<sup>-2</sup>(300s). Isto implica que a área superficial eletroquimicamente ativa atinge um estado de equilíbrio a partir do  $t_{cond}: 30s$ . A diminuição da área superficial efetiva pode ser atribuída a uma acomodação da camada ativa devido à redução do PdO → Pd(0).



**Figura 33** - Voltamogramas cíclicos (6º ciclo) do eletrodo de Ti/PdO em função do tempo de condicionamento em 0,40V, 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> de HClO<sub>4</sub>, v=20mV.s<sup>-1</sup>, T<sub>calc.</sub>: 450°C. E<sub>i</sub>: 0,40V. Direção inicial da varredura do potencial: catódica. A<sub>geométrica</sub>: 2 cm<sup>2</sup>. t<sub>cond</sub>: (—)0, (—)30, (—)60, (—)120, (—)300s. Intervalo do E: 0,4-0,075V.

A figura 34 mostra a influência do t<sub>R.D.H.</sub> do eletrodo de Ti/PdO sobre a corrente da R.D.H. medida em potencial constante localizado em -0,12V. A figura 34A mostra que a densidade de corrente devida a R.D.H., após um decréscimo inicial, atinge um valor constante em ~ 140mA.cm<sup>-2</sup> para um t<sub>R.D.H.</sub> de 900s. Vale ressaltar que a A<sub>geométrica</sub> do eletrodo é 2 cm<sup>2</sup>, assim a densidade de corrente mencionada foi normalizada referente a esta área geométrica. A variação inicial da densidade de corrente está ligada a acomodação da camada ativa até atingir um estado de equilíbrio, não podendo ser excluído uma pequena redução da área efetiva do filme devido ao bloqueio de áreas referentes à poros, rachaduras, micro-rachaduras, etc, por inclusão de bolhas de H<sub>2</sub>(g). Outra explicação cabível é que o ciclos consecutivo de sorção/desorção de H danifica a estrutura cristalina do Pd (obtido a partir do PdO), levando a redução da corrente. A figura 34B mostra os VC's (6º ciclo) registrados entre -0,1 a 0,4V após cada t<sub>R.D.H.</sub>. Os VC's revelaram que a camada ativa praticamente não sofre modificação ( $q_a \approx \text{cte}$ ) em função do tempo de desprendimento de H<sub>2</sub>(g) em E = -0,12V, sugerindo que o eletrodo de Ti/PdO apresenta boa estabilidade química e mecânica. Esta conclusão também encontra apoio no fato que VC's registrados entre 0,4-1,4V/erh (6º ciclo) antes e após todo o estudo discutido acima, somente apresentam uma pequena variação (~9%) das q<sub>a</sub>, ou seja, a área superficial eletroquimicamente ativa varia pouco.

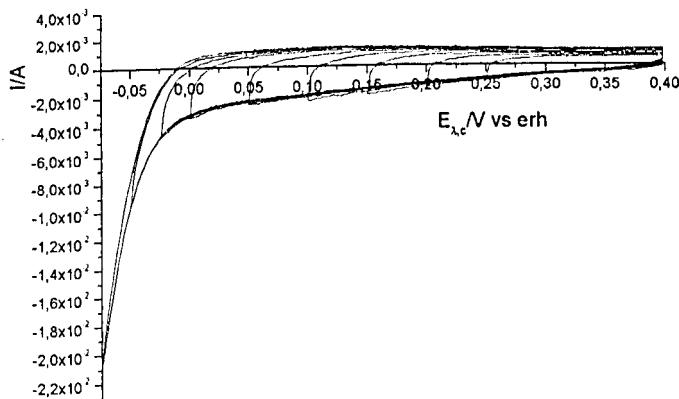
O comportamento dos VC's registrados na região de sorção/desorção (0,4 e -0,1V, fig. 34B) sugere que entre as várias possibilidades acima apontadas para explicar a diminuição inicial da  $i_{R,D,H}$  em função do  $t_{R,D,H}$ , a mais provável é a acomodação da camada ativa até alcançar um equilíbrio.



**Figura 34 – (A)** Densidades de correntes medidas em função do  $t_{R,D,H}$  do eletrodo de Ti/PdO. Estudo realizado após investigação da influência do  $E_{\lambda,c}$ .  $t_{R,D,H}$ : 30, 60, 120, 300, 900 e 2000s.  $E=-0,12\text{V}$  ( $c^{\text{te}}$ );  $T_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}$ . **(B)** VC's (6º ciclo) registrado entre -0,1 a 0,4V após cada  $t_{R,D,H}$ : (—)30, (—)60, (—)120, (—)300, (—)900 e (—)2000s. Direção inicial de varredura do E: anódica;  $A_{\text{geométrica}}: 2 \text{ cm}^2$ .

A figura 35 mostra os VC's (6º ciclo) do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> ( $T_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}$ ) em função de  $E_{\lambda,c}$  para o  $t_{\text{cond}}: 300\text{s}$ . Nos VC's mostrados na figura 35 não é possível identificar, na região do potencial antecedendo a R.D.H., picos os quais podem ser claramente atribuídos a um processo de adsorção/desorção de H. Wen e Hu<sup>[66]</sup> alegam que em meio ácido um VC

típico do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, apresenta um pico catódico, mal definido, em ~0,0V/erh atribuído ao processo de adsorção de hidrogênio<sup>[66,76]</sup>. Estes autores<sup>[66]</sup>, bem como Kötz e colaboradores<sup>[68,77]</sup> também afirmaram que nesta mesma região do potencial ocorre uma redução parcial do óxido (Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO).

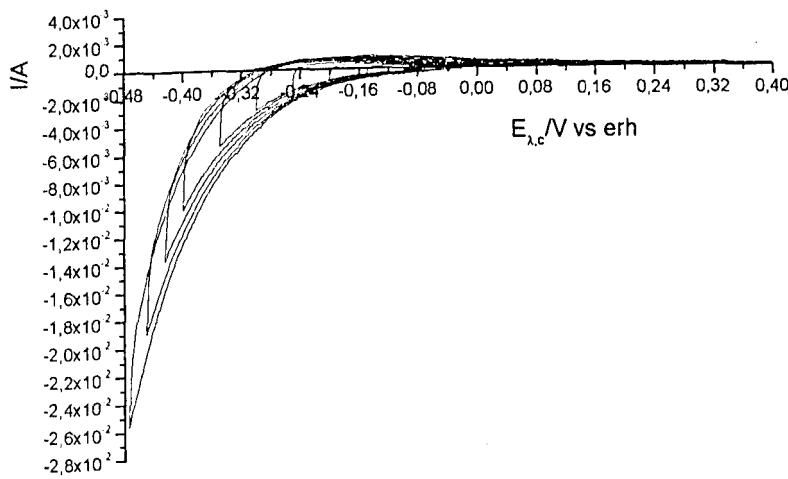


**Figura 35** - Voltamogramas cíclicos (6º ciclo) em função do  $E_{\lambda,c}$  do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>. HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>,  $T_{\text{calc.}}: 450^\circ\text{C}$ ,  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ,  $t_{\text{cond.}}: 300\text{s}$ . Direção inicial da varredura do potencial: catódica.  $A_{\text{geométrica}}: 2\text{cm}^2$ .

Após a investigação do estudo da influência do  $E_{\lambda,c}$ , foi executado um experimento com o potencial localizado na região de desprendimento de H<sub>2</sub>, em -0,200V, para diversos tempos de desprendimento de H<sub>2</sub> (30, 60, 120, 300, 900 e 2000s). Imediatamente após cada t<sub>R.D.H.</sub>, foram registrados seis VC's consecutivos (-0,05 a 0,4V/erh), iniciando a varredura na direção anódica do potencial. Para os diversos t<sub>R.D.H.</sub> investigados a densidade de corrente apresentou um valor aproximadamente constante ao redor de 106 mA.cm<sup>-2</sup>.

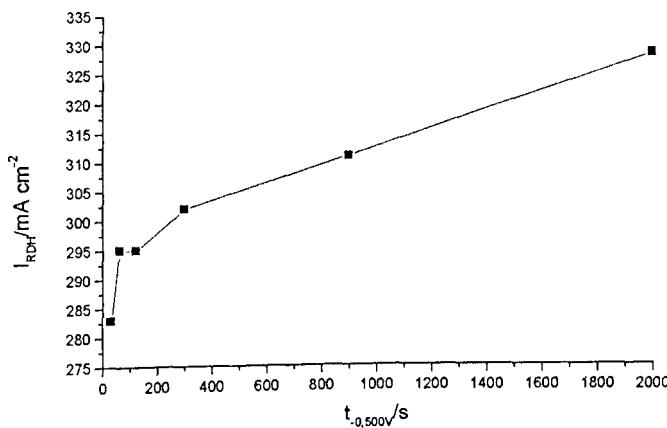
A figura 36 mostra os VC's (6º ciclo) do Ti/TiO<sub>2</sub> em função do  $E_{\lambda,c}$  no t<sub>cond.</sub>: 0". Os VC's do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, registrados na região do potencial contido entre 0,1 e 0,4V, apresentam correntes da ordem de 80μA, as quais seguramente podem ser atribuídas ao carregamento da dupla camada. Os VC's apresentam na região do potencial entre 0,1 e -0,35V, valores de correntes catódicas bem superiores às correntes na varredura anódica e uma razão de q<sub>a</sub>/q<sub>c</sub> próximo de zero (q<sub>c</sub>>q<sub>a</sub>), indicando um processo de carga não compensado. Para potenciais mais catódicos que -0,35V é possível observar visualmente a

formação de H<sub>2</sub>, podendo ocorrer também a redução do TiO<sub>2</sub> a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E^{\circ}_{\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3} = -0,55\text{ V/erh}$ ).



**Figura 36** - Voltamogramas cíclicos (6º ciclo) em função do  $E_{\lambda,c}$  do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>; HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>;  $T_{\text{calc.}}: 450^\circ\text{C}$ ;  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ;  $t_{\text{cond.}}: 0\text{s}$ . Direção de varredura do E: catódica.  $A_{\text{geométrica}}: 2\text{cm}^2$ .

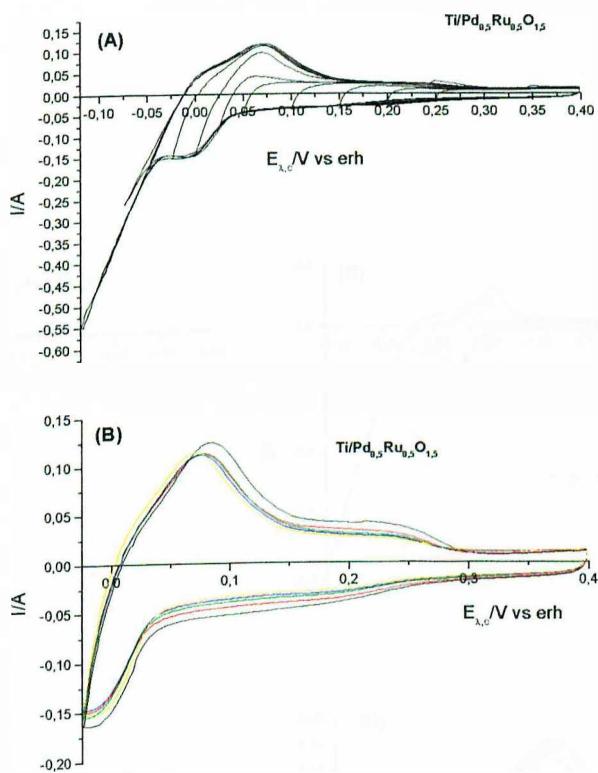
A figura 37 mostra o comportamento da densidade de corrente do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> em função do tempo de desprendimento de hidrogênio em -0,500V (estudo executado após investigação do  $E_{\lambda,c}$ ). É evidenciado na figura 37 que a densidade de corrente aumenta com o t<sub>R.D.H.</sub> em -0,500V. A densidade de corrente apresenta uma variação de ~ 46mA.cm<sup>-2</sup>, um valor significativo, podendo ser explicado por uma ativação do eletrodo devido a superfície conter cada vez mais Ti(III), demonstrando que este estado de oxidação é um melhor eletrocatalisador para a reação de desprendimento de hidrogênio que o Ti(IV). Uma explicação alternativa, a qual pode ocorrer conjuntamente com a anterior, é que sob a influência do forte desprendimento de gás de hidrogênio ocorreu a hidratação de regiões de difícil acesso do filme (não alcançadas em densidades de corrente menores).



**Figura 37** – Densidades de correntes observadas em função do tempo de desprendimento de hidrogênio em  $-0,500V$ . Estudo executado após ter finalizado toda investigação do  $E_{\lambda,c}$ . Depois de cada leitura da densidade corrente foi executado o registro de 6VC entre  $-0,2$  a  $0,4V$  (direção inicial de varredura do potencial: anódica).  $HClO_4$   $1,0\ mol\cdot dm^{-3}$ ,  $T_{calc}$ :  $450^{\circ}C$ . Eletrodo:  $Ti/TiO_2$ .

Para as misturas binárias (p. ex.  $Ti/Pd_{0,5}Ti_{0,5}O_{1,5}$  e  $Ti/Ru_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ ) somente é possível reconhecer no comportamento voltamétrico a contribuição dos óxidos catalisadores. O  $TiO_2$  não influência no comportamento voltamétrico das misturas, devido sua transição redox no estado sólido e a R.D.H. estarem localizados numa região do potencial muito catódica, nestes materiais eletródicos.

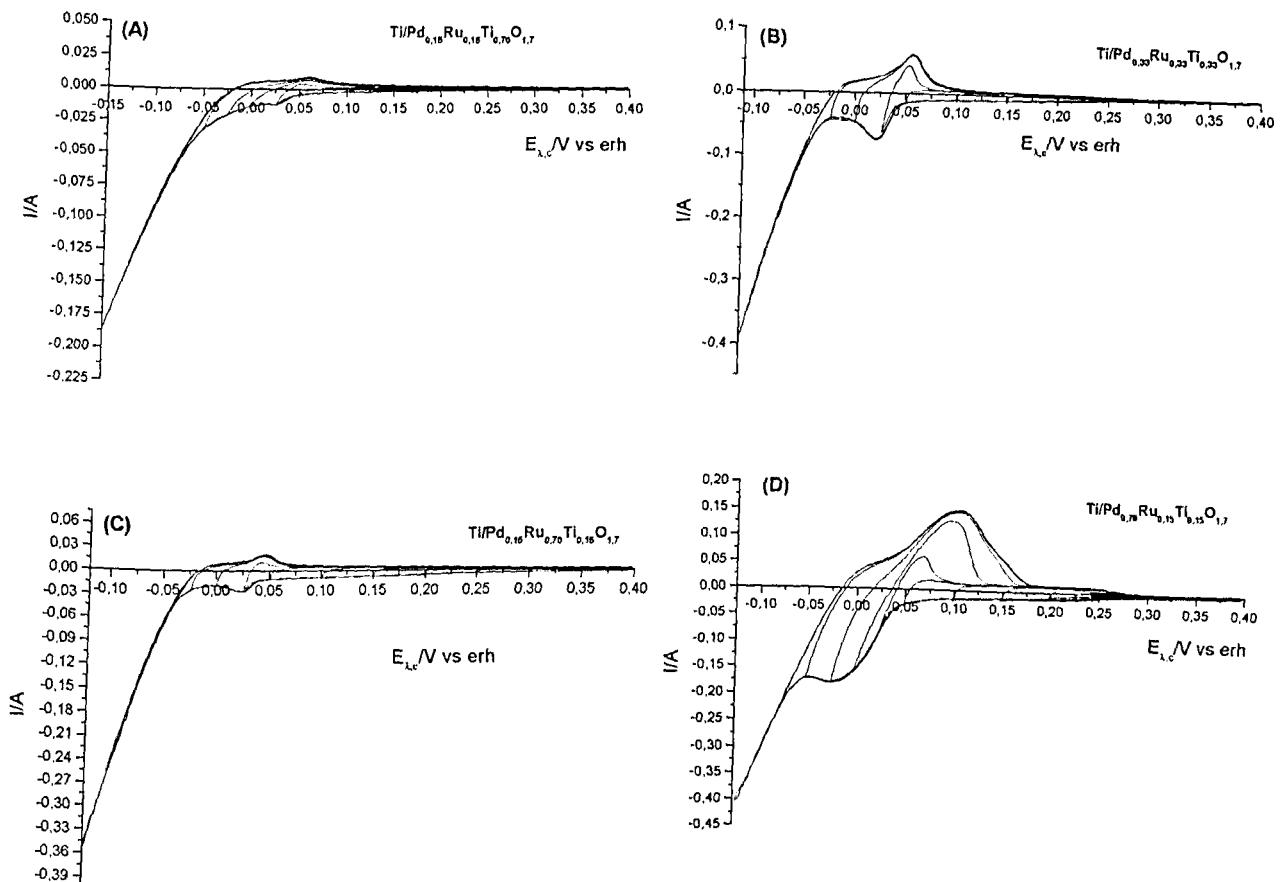
A figura 38 mostra o comportamento voltamétrico do eletrodo de composição nominal  $Ti/Pd_{0,5}Ru_{0,5}O_{1,5}$  em função do  $E_{\lambda,c}$  para  $t_{cond}: 300''$  (**38A**) e em função do  $t_{cond}$  (**38B**). A figura 38A mostra que para  $E_{\lambda,c} < 0,15V$  o comportamento voltamétrico é caracterizado por um par de picos, bastante intenso, característico do processo de absorção/desorção de H em Pd, envolvendo regiões mais internas do filme do eletrodo de  $Ti/Pd_{0,5}Ru_{0,5}O_{1,5}$ . Em seguida é observada a R.D.H. ( $E_{\lambda,c} \leq -0,015V$ ). A figura 38B mostra que no intervalo do potencial entre  $0,2$  e  $0,3V$  existe uma banda anódica mal definida ( $E_{p,a} \approx 0,23V$ ), característica do processo de desorção de H do Pd envolvendo a região mais externa do  $Ti/Pd_{0,5}Ru_{0,5}O_{1,5}$ . A banda catódica mal definida localizada entre  $0,15$  e  $0,25V$  ( $E_{p,c} \approx 0,22V$ ) pode ser atribuída a adsorção de H em Pd. A figura 38B também mostra, que nessa região do potencial o  $t_{cond}$  influencia muito pouco a área superficial, exceto para  $t_{cond} 0''$ . A pequena variação da área superficial pode ser atribuída a uma acomodação da superfície eletródica.



**Figura 38 – (A)** Voltamogramas cíclicos (6º ciclo) em função de  $E_{\lambda,c}$  do eletrodo de Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> para um tempo de condicionamento de 300" em 0,40V. HClO<sub>4</sub> 1,0 mol·dm<sup>-3</sup>; T<sub>calc</sub>: 450°C; v=20mV.s<sup>-1</sup>; E<sub>i</sub>: 0,4V. Intervalo do potencial investigado: -0,120 a 0,400V. **(B)** VC's registrados entre -0,025 a 0,400V. t<sub>cond</sub>: (—)0, (—)30, (—)60, (—)120 e (—)300s. A<sub>geométrica</sub>: 2cm<sup>2</sup>.

A figura 39 mostra a influência do  $E_{\lambda,c}$  sobre o comportamento voltamétrico (6º ciclo) dos eletrodos de composição nominal: (39A)Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub>, (39B)Ti/Pd<sub>0,33</sub>Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>, (39C)Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> e (39D)Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> em t<sub>cond</sub>: 300". O comportamento eletroquímico das misturas contendo PdO é dominado pela eletroquímica superficial do Pd, comprovado pela presença nos VC's de um par de picos característico da absorção/desorção de H em Pd. Este resultado sugere que o Pd migra (ou segraga) para regiões mais externas do filme, de forma similar ao comportamento da Pt observada em misturas ternárias de IrO<sub>2</sub>/PtO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub><sup>[73]</sup>, onde dados de XPS comprovaram sua segregação, na forma de uma mistura de IrO<sub>2</sub>+PtO<sub>x</sub> com forma globular, sendo que a superfície dos glóbulos é composta exclusivamente de PtO<sub>x</sub> ( $x \leq 0,18$ )<sup>[78]</sup>. No caso da mistura

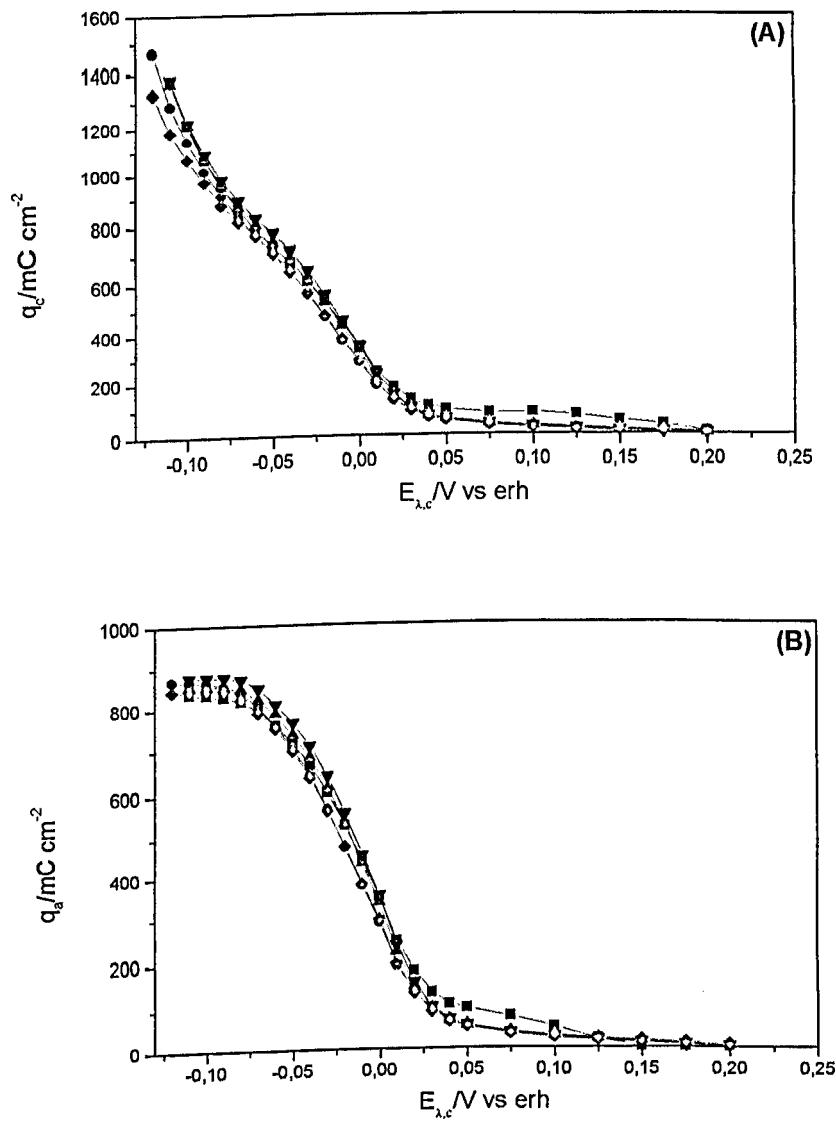
com composição nominal  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ , a eletroquímica superficial é característica do  $\text{RuO}_2$ .



**Figura 39** - Voltamogramas cíclicos (6º ciclo) em função de  $E_{\lambda,c}$  dos eletrodos: (A)  $\text{Ti}/\text{Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_{1,7}$ , (B)  $\text{Ti}/\text{Pd}_{0,33}\text{Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{1,7}$ , (C)  $\text{Ti}/\text{Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,70}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$  e (D)  $\text{Ti}/\text{Pd}_{0,70}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$  para um tempo de condicionamento de 300'' em 0,40V.  $\text{HClO}_4$  1,0 mol. $\text{dm}^{-3}$ ;  $T_{\text{calc.}}$ : 450°C;  $v$ =20mV.s $^{-1}$ ;  $E_i$ : 0,4V.  $A_{\text{geométrica}}$ : 2cm $^2$ .

### ***III.1.6.2 – Carga voltamétrica***

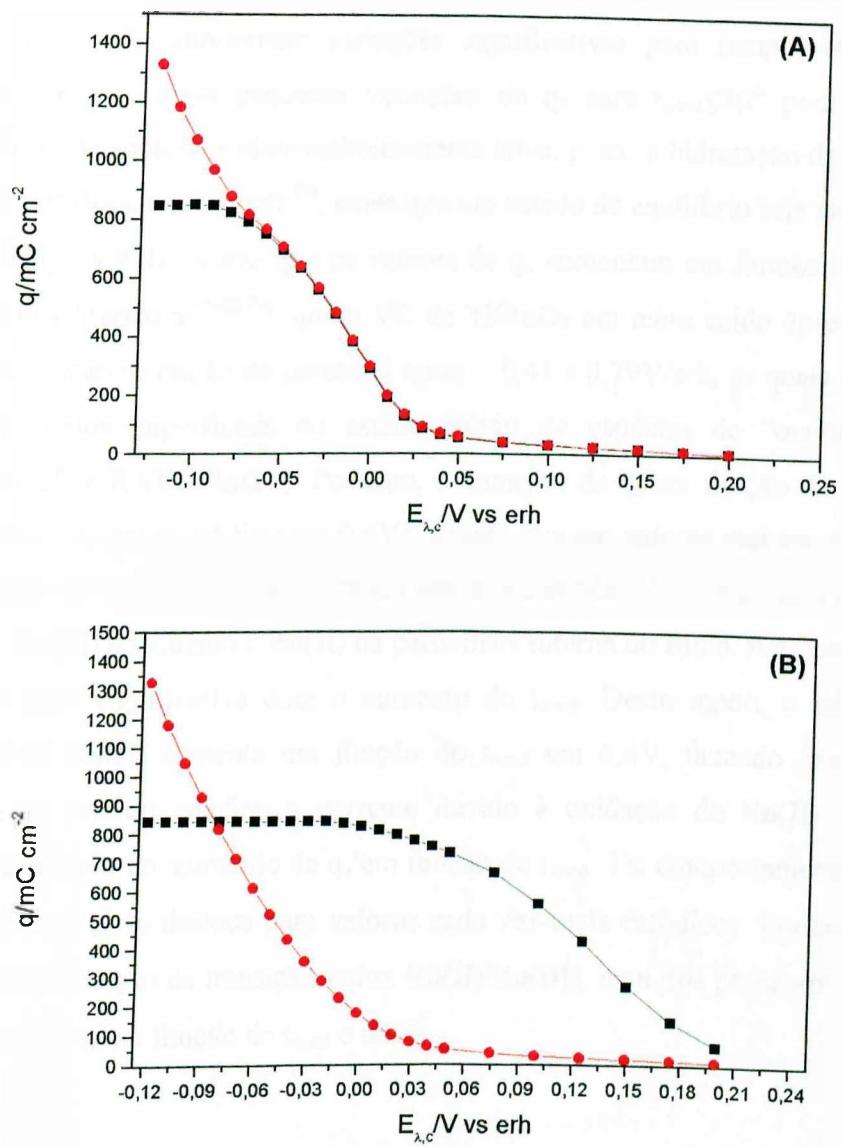
A figura 40 mostra as cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) (6º ciclo) do Ti/PdO em função do  $E_{\lambda,c}$  e do tempo de condicionamento. A figura 40A mostra que no intervalo do potencial de 0,40 a 0,20V  $q_c$  ( $\sim 3,91 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) apresenta pouca dependência com o  $E_{\lambda,c}$  e o tempo de condicionamento. Este valor relativamente baixo da  $q_c$  está relacionado ao carregamento da dupla camada. Para valores mais catódicos do potencial  $q_c$  aumenta em função do  $E_{\lambda,c}$  observando-se apenas pequenas flutuações de  $q_c$  em relação ao  $t_{\text{cond}}$  para um mesmo intervalo do potencial considerado. Situação semelhante é observada para  $q_a$ , porém a partir de  $E_{\lambda,c} \approx -0,09 \text{ V}$  seu valor permanece constante. Estes resultados estão ligados a propriedade característica do Pd<sup>[31]</sup> em dissolver (absorver) H, fazendo que antes de ocorrer a R.D.H. ocorre a absorção de H. Tal interpretação é reforçada pelo comportamento do VC's da figura 32 onde se observa o início da R.D.H. somente após a formação completa do pico catódico de absorção de H em  $E_{p,c} = -0,04 \text{ V}$ . De fato, visualmente, o início do desprendimento de hidrogênio foi observado ao redor de -0,06V. Considerando que a variação do  $E_{\lambda,c}$  foi realizado seqüencialmente, sendo iniciado o estudo de um novo tempo de condicionamento somente após a finalização do tempo de condicionamento anterior, e assumindo-se que na varredura do potencial em direção anódico nem todo H<sub>abs</sub> foi oxidado, tem-se que parte da área ativa não está mais disponível nas varreduras catódicas subsequentes, explicando desta forma as pequenas flutuações nas cargas voltamétricas com o aumento no tempo de condicionamento.



**Figura 40** - Cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) (6º ciclo) em função de  $E_{\lambda,c}$  e do  $t_{\text{cond}}$  em  $E_{\text{cond}}$ : 0,40V;  $T_{\text{calc}}$ : 450°C;  $t_{\text{cond}}$ : (■)0, (○)30, (▲)60, (▽)120, (◇)300s. Material eletródico: Ti/PdO. (A) $q_c$  e (B) $q_a/\text{mC.cm}^{-2}$ .

A figura 41 mostra as cargas voltamétricas,  $q_a$  e  $q_c$ , extraídas dos diversos VC's do Ti/PdO em função do  $E_{\lambda,c}$  (fig. 41A) e extraídas de um único VC registrado entre -0,12 e 0,40V (fig. 41B). As cargas voltamétricas são referentes ao  $t_{cond}$  de 300s (6º ciclo). Os resultados apresentados na figura 41A, mostram que no intervalo do potencial entre -0,07 a 0,4V a razão  $q_a/q_c \approx 1$ , sugerindo que as transições redox superficiais no estado sólido nesta faixa do potencial são reversíveis, além de mostrar que todo o  $H_{abs}$  é oxidado na varredura do potencial no sentido anódico. Para  $E_{\lambda,c}$  mais catódicos que -0,070V observa-se que  $q_c > q_a$ . O aumento da carga catódica é explicado pelo fato da R.D.H. se iniciar neste potencial, sendo que a carga catódica não compensada é devido ao  $H_2(g)$  formado, o qual escapa da superfície eletródica, não podendo dar origem a uma carga anódica na varredura em sentido anódico. A figura 41A também mostra que a reação  $H^+ + e \leftrightarrow H_{ads}$  inicia-se em  $\sim 0,025V$  o que está de acordo com o valor de  $E=0,048-0,0591pH$  para o processo  $Pd_2H \leftrightarrow 2Pd + H^+ + e$  reportado por Pourbaix<sup>[63]</sup>. A absorção de H pelo Pd é acompanhado pela mudança na estrutura cristalina do Pd, envolvendo a transição de fase de  $\alpha$ -PdH para  $\beta$ -PdH. Wen e Hu<sup>[31]</sup> afirmaram também que a R.D.H. somente inicia-se após saturação da fase  $\beta$ -PdH por  $H_{abs}$ .

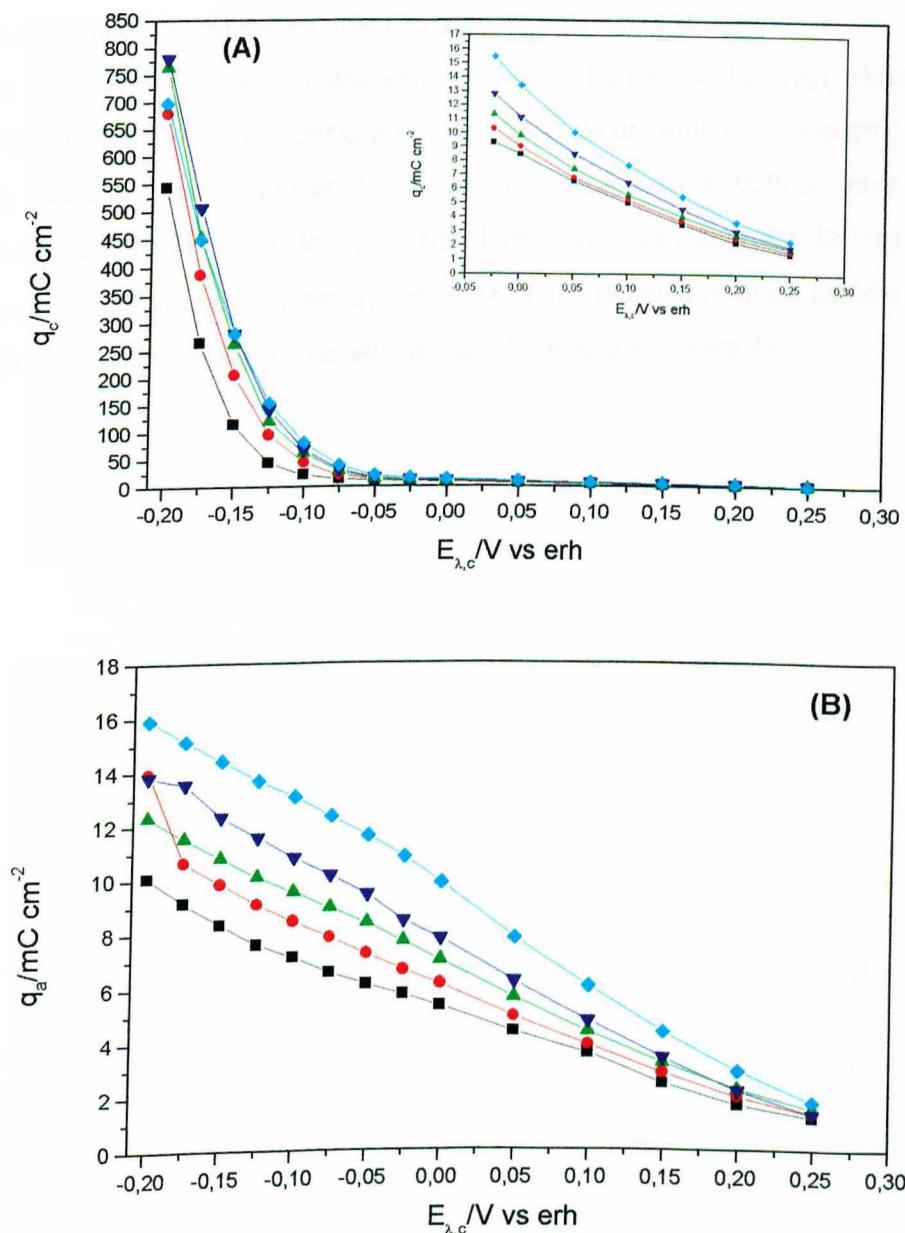
A figura 41B mostra as cargas voltamétricas,  $q_a$  e  $q_c$ , extraídas de um único VC registrado entre -0,12 e 0,40V. A  $q_a$  é bem maior que  $q_c$  para potenciais mais anódicos que -0,08V. Em potenciais mais catódicos que 0,04V a  $q_c$  começa a aumentar abruptamente devido a estocagem de H no interior (“bulk”) do filme e a partir de -0,08V também devido a ocorrência da R.D.H.. Neste último potencial,  $q_a$  atinge um patamar devido a saturação no interior do filme, ou seja, ocorre oxidação do  $H_{abs}$  e do  $H_2$  estocados no interior e na micro-estrutura do filme do eletrodo de Ti/PdO. A saturação do “bulk” do filme de Pd(0) com  $H_{abs}$  é atingida em -0,08V, quando a  $q_a = q_c$ .



**Figura 41** - Cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) (6º ciclo) do eletrodo Ti/PdO em função de  $E_{\lambda,c}$  para  $t_{cond}$ : 300s em 0,40V.  $\text{HClO}_4$  1,0 mol.dm<sup>-3</sup>;  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ;  $E_i$ : 0,4V;  $T_{calc}$ : 450°C. (■) $q_a$  e (●) $q_c/\text{mC.cm}^{-2}$ . (A) Cargas voltamétricas extraídas dos diversos VC's registrados seqüencialmente; (B) Cargas voltamétricas extraídas de um único VC registrado entre -0,12 a 0,40V.

Na figura 42 são mostrados, para o eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, os valores de q<sub>a</sub> e q<sub>c</sub> em função de E<sub>λ,c</sub> e do t<sub>cond</sub>. Os valores de q<sub>c</sub> (figura 42A) apresentam uma dependência com o E<sub>λ,c</sub> e o t<sub>cond</sub>, especialmente para t<sub>cond</sub> superior a 60'', no intervalo do potencial entre 0,4 e -0,025V (ver inserção da fig. 42A). Para valores mais negativos que -0,025V, os valores de q<sub>c</sub> não apresentam variações significativas para tempos de condicionamento maiores que 30''. Estas pequenas variações de q<sub>c</sub> para t<sub>cond</sub>≤30'' podem ser atribuídas à acomodação da superfície eletroquimicamente ativa, p. ex. a hidratação dos sítios ativos como sugerido por Boodts e Trasatti<sup>[79]</sup>, antes que um estado de equilíbrio seja alcançado.

A figura 42B mostra que os valores da q<sub>a</sub> aumentam em função do E<sub>λ,c</sub> e do t<sub>cond</sub>. É reportado na literatura<sup>[66-68,80]</sup>, que o VC de Ti/RuO<sub>2</sub> em meio ácido apresenta dois pares de picos de redução na região do potencial entre ~ 0,41 a 0,79V/erh, os quais foram atribuídos as transições redox superficiais no estado sólido de espécies de “oxyruthenium”, isto é, Ru(II)/Ru(III) e Ru(III)/Ru(IV). Portanto, o aumento de q<sub>a</sub> em função do t<sub>cond</sub> (0'', 30'', 60'', 120'' e 300'', no potencial fixo em 0,4V), sugere que em valores maiores do t<sub>cond</sub> ocorre uma participação de sítios ativos localizados em sub-camadas do óxido, isto é, uma quantidade maior de Ru(III) é reduzido a Ru(II) na parte mais interna do filme. Esta contribuição se torna cada vez mais significativa com o aumento do t<sub>cond</sub>. Deste modo, o número de espécies reduzidas de Ru(II) aumenta em função do t<sub>cond</sub> em 0,4V, fazendo que na varredura do potencial no sentido anódico a corrente devido à oxidação do Ru(II) a Ru(III) também aumenta causando um aumento de q<sub>a</sub> em função do t<sub>cond</sub>. Tal comportamento é intensificado à medida que o E<sub>λ,c</sub> se desloca para valores cada vez mais catódicos. Portanto, não é possível excluir a contribuição da transição redox Ru(II)/Ru(III), nem dos processos de desorção de H no aumento de q<sub>a</sub> em função do t<sub>cond</sub> e do E<sub>λ,c</sub>.

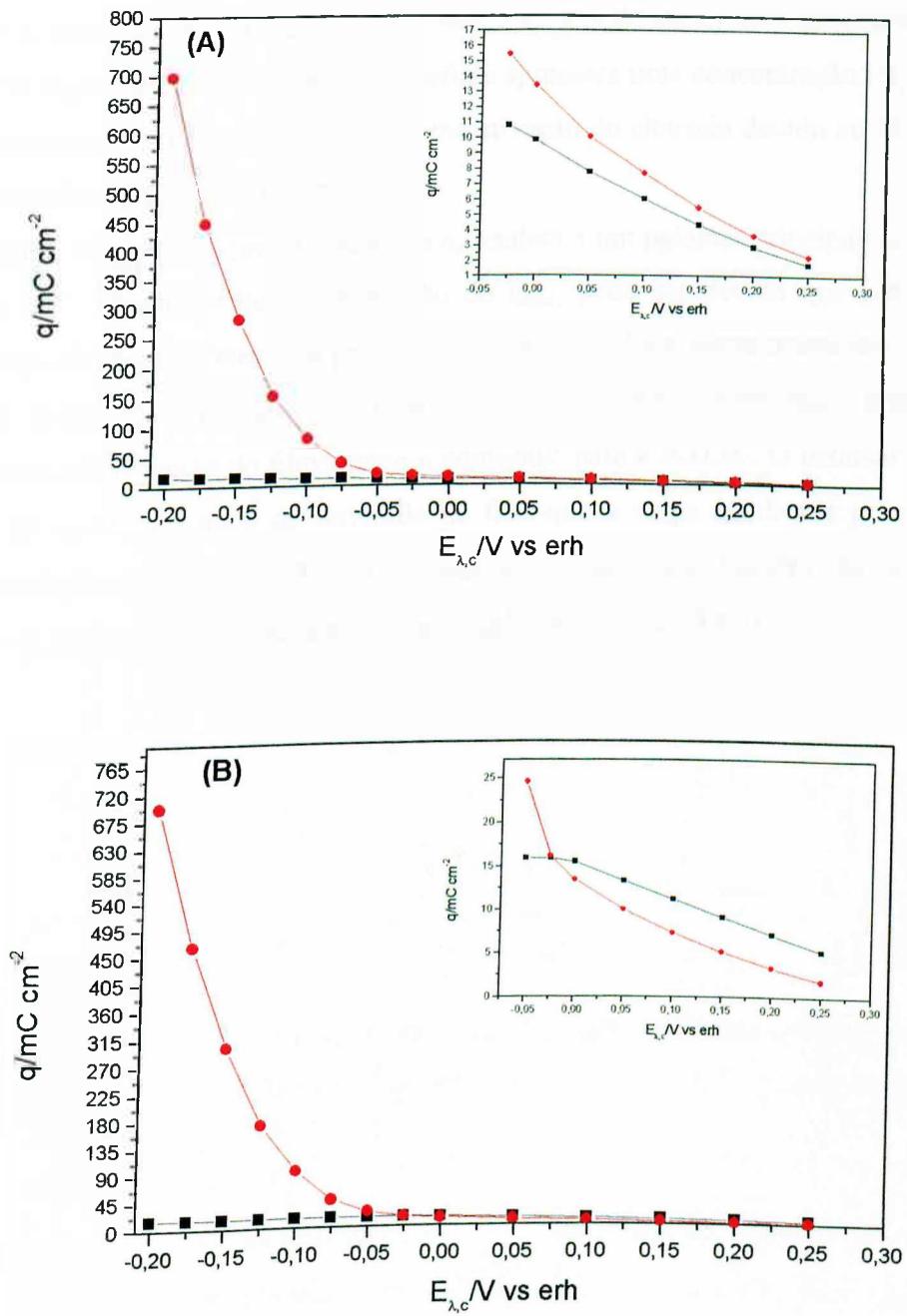


**Figura 42** - Cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) (6º ciclo) do eletrodo de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  em função de  $E_{\lambda,c}$  e do tempo de condicionamento em 0,40V.  $\text{HClO}_4$  1,0 mol. $\text{dm}^{-3}$ ;  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}$ ;  $E_i: 0,40\text{V}$ .  $t_{\text{cond}}:$  (■)0, (●)30, (▲)60, (▼)120, (◆)300s. (A) $q_c$ . Inserção: Intervalo do E: -0,025 c 0,25V e (B) $q_a/\text{mC.cm}^{-2}$ .

A figura 43 mostra a influência do  $E_{\lambda,c}$  sobre as cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) para o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  no  $t_{\text{cond}}:300\text{s}$ . A análise da figura 43A revela que para  $E_{\lambda,c}$  mais anódicos que 0,05V,  $q_a \approx q_c$  sendo  $q_a/q_c$  ao redor de 0,78. Este comportamento sugere

que os sítios localizados nas sub-camadas do óxido não são totalmente oxidados durante a varredura em sentido anódico. Para potenciais mais catódicos que -0,05V,  $q_c \gg q_a$  sugerindo um processo de carga não compensado a qual obviamente é devido a R.D.H..

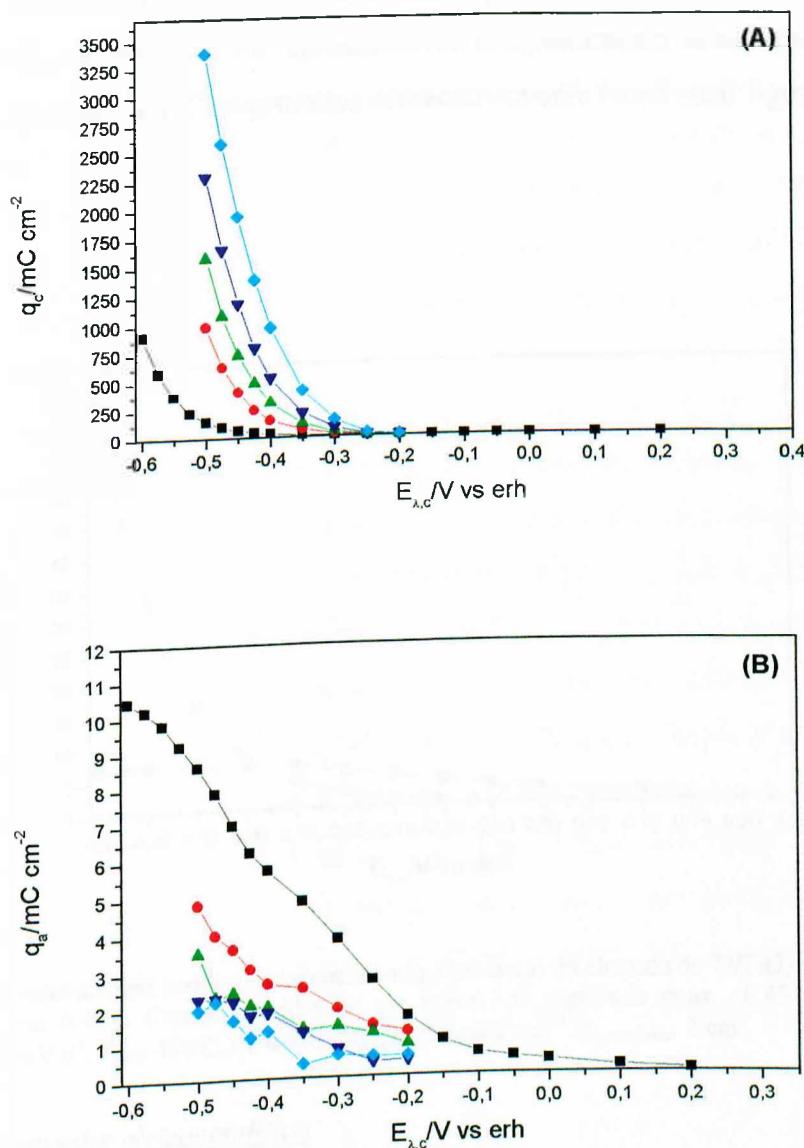
A figura 43B mostra as cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ), obtidas por integração em etapas do potencial (idênticas ao da fig. 43A) de um único VC registrado entre -0,2 e 0,4V/erh, para o  $t_{cond}$ : 300s. A razão de  $q_a/q_c$  resultou num valor de 0,99 no intervalo do potencial entre -0,025 e 0,4V, indicando que as transições redox no estado sólido localizadas neste intervalo do potencial ocorrem reversivelmente. Para potenciais mais catódicos que -0,05V ( $q_c \gg q_a$ ) esse comportamento é semelhante ao observado na figura 43A.



**Figura 43** - Cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) (6º ciclo) do eletrodo de  $Ti/RuO_2$  em função de  $E_{\lambda,c}$ .  $HClO_4$  1,0 mol.dm<sup>-3</sup>;  $v=20mV.s^{-1}$ ;  $T_{calc}$ : 450°C;  $E_i$ : 0,40V;  $t_{cond}$ : 300s. (■)  $q_a$  e (●)  $q_c$ /mC.cm<sup>-2</sup>. (A) Cargas voltamétricas extraídas dos diversos VC's registradas consecutivamente em função de  $E_{\lambda,c}$ ; (B) Cargas voltamétricas extraídas de um único VC registrado entre -0,20 e 0,40V/erh. Inserção: Intervalo do E: -0,05 a 0,25V.

A figura 44 mostra o comportamento das cargas voltamétricas catódica (44A) e anódica (44B) em função do tempo de condicionamento do Ti/TiO<sub>2</sub> em 0,40V. A figura 44A mostra que  $q_c$  aumenta com o  $E_{\lambda,c}$  e o  $t_{cond}$ , sendo a variação da  $q_c$  com  $t_{cond}$  especialmente acentuado na região do potencial onde a superfície apresenta uma concentração importante de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E^\circ_{Ti(III)/Ti(II)} = -0,56V/erh$ ), sugerindo uma ativação do eletrodo devido ao Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ser um melhor catalisador para R.D.H. que o TiO<sub>2</sub>.

A figura 44B mostra que os valores de  $q_a$  tendem a um patamar principalmente a partir do  $t_{cond}$  em 60''. A redução de  $q_a$  em função do  $t_{cond}$ , pode ser devido que um estado de equilíbrio seja alcançado somente a partir do  $t_{cond}$  em 60''. Este comportamento sugere que ocorre uma progressiva exclusão da área eletroquimicamente ativa mais interna, onde somente a área mais externa do filme passa a contribuir para a R.D.H.. O patamar observado nas curvas de  $q_a$  vs  $E_{\lambda,c}$ , pode ser atribuído ao fato que a carga anódica é principalmente devido a oxidação de Ti(III) a Ti(IV), a qual é limitada pelo número de sítios ativos superficiais os quais encontram-se, em  $E_{\lambda,c}$ , no estado de oxidação Ti(III).



**Figura 44** - Cargas voltamétricas catódica ( $q_c$ ) e anódica ( $q_a$ ) do 6º ciclo do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> em função do  $E_{\lambda,c}$  e do  $t_{\text{cond}}$  em 0,40V. HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>;  $T_{\text{calc.}}$ : 450°C;  $v=20\text{mV.s}^{-1}$ ;  $E_i$ : 0,4V.  $t_{\text{cond.}}$ : (■)0, (●)30, (▲)60, (▼)120, (◆)300s. (A)  $q_c$  e (B)  $q_a/\text{mC.cm}^{-2}$ .

A figura 45 mostra a influência do  $E_{\lambda,c}$  sobre as cargas voltamétricas ( $q_a$  e  $q_c$ ) (6º ciclo) obtidas a partir da integração, em etapas, de um único VC (-0,45 a 0,4V) para o  $t_{\text{cond.}}$ : 0", do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>. Observa-se na figura 45 que, em potenciais mais anódicos que 0,10V, o valor de  $q_c$  é próximo de zero ( $0,57\text{mC.cm}^{-2}$ ). Esse baixo valor de  $q_c$  reflete o carregamento da dupla camada na região do potencial entre 0,1 e 0,4V, reforçando a discussão anterior. Em potenciais mais anódicos que -0,30V (início da R.D.H.) a  $q_a$  é um pouco maior que  $q_c$ . Este

comportamento reflete uma acomodação da camada superficial. As cargas voltamétricas ( $q_a$  e  $q_c$ ) em função de  $E_{\lambda,c}$  de um único VC, apresentou um comportamento bastante similar com as cargas extraídas de diversos VC's registrados consecutivamente (confrontar figuras 44 e 45).

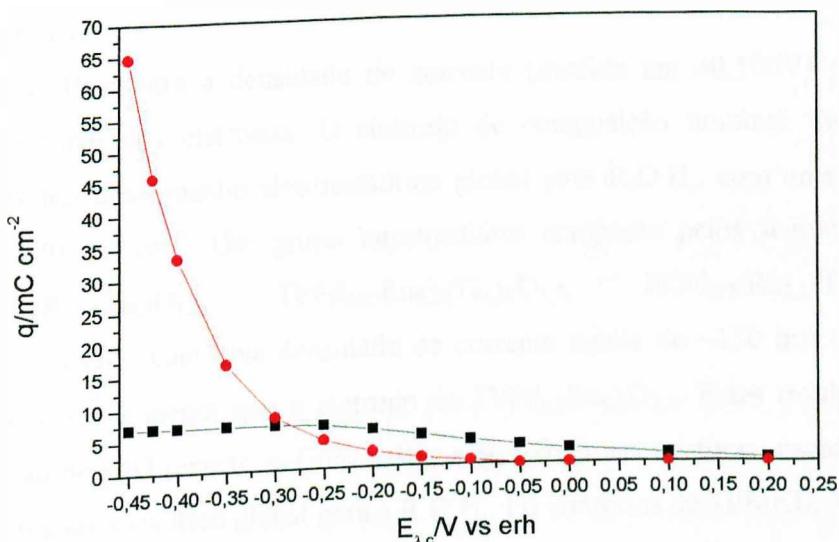


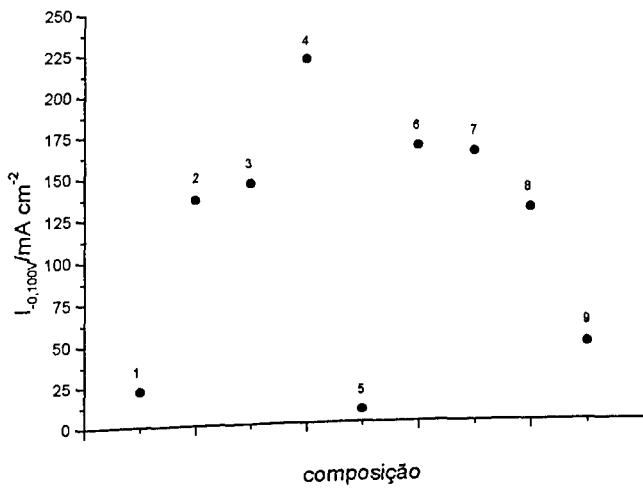
Figura 45 - Cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) (6º ciclo) do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> em função do  $E_{\lambda,c}$  para um  $t_{cond}$ : 0" em 0,40V. Cargas extraídas de um único VC registrado entre -0,45 a 0,40V. HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>, v=20mV.s<sup>-1</sup>, T<sub>calc</sub>: 450°C, E<sub>i</sub>: 0,4V. (■)q<sub>a</sub> e (●)q<sub>c</sub>/mC.cm<sup>-2</sup>. A<sub>geométrica</sub>: 2 cm<sup>2</sup>.

### III.1.6.3 – Desempenho eletrocatalítico

Um critério para avaliar e comparar o *desempenho eletrocatalítico global* dos vários materiais eletródicos frente a R.D.H., é comparar o potencial necessário para obter-se uma determinada corrente. Uma alternativa é medir a corrente devido a R.D.H. num potencial fixo localizado dentro da região de desprendimento de hidrogênio. Estes critérios não permitem uma avaliação das *propriedades eletrocatalíticas intrínsecas*. Para comparar os vários materiais eletródicos visando avaliar as suas propriedades eletrocatalíticas intrínsecas, deve-se lembrar que tanto a área superficial, eletroquimicamente ativa, quanto efeitos sinergéticos afetam a corrente medida. Deste modo, para comparar as propriedades eletrocatalíticas intrínsecas é imprescindível normalizar a corrente medida (num E=cte) pela carga

voltamétrica,  $i/q^*$ . Para que a carga voltamétrica seja um parâmetro relativo da área eletroquimicamente ativa, é necessário registrar e integrar o VC numa região do potencial onde as únicas reações que ocorrem são as transições redox no estado sólido dos sítios ativos (este tipo de carga é conhecida como *pseudocapacitância*). No caso dos óxidos térmicos, essa região do potencial está compreendida entre 0,4-1,4V/erh em meio de  $\text{HClO}_4$ , em outras palavras, depois da reação de desprendimento de hidrogênio e antes do início da reação de desprendimento de oxigênio. Deste modo, o parâmetro  $i/q^*$  descreve a corrente (atividade) por sítio ativo superficial.

A figura 46 mostra a densidade de corrente (medida em -0,100V) em função da composição nominal dos eletrodos. O eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Pd}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_{1,5}$  apresenta o melhor desempenho eletrocatalítico global para R.D.H., com uma densidade de corrente de  $\sim 220 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Um grupo intermediário composto pelos seguintes eletrodos:  $\text{Ti/PdO}$ ,  $\text{Ti/Pd}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ ,  $\text{Ti/Pd}_{0,33}\text{Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{Ti/Pd}_{0,70}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$  e  $\text{Ti/Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,70}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$ , com uma densidade de corrente média de  $\sim 150 \text{ mA.cm}^{-2}$  apresenta um desempenho  $\sim 31\%$  menor que o eletrodo de  $\text{Ti/Pd}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ . Estes resultados revelam que a introdução de PdO (exceto o  $\text{Ti/Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_{1,7}$ ) nas misturas, causa um aumento no desempenho eletrocatalítico global para a R.D.H.. Os eletrodos de  $\text{Ti/RuO}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_{1,7}$ , apresentam o menor desempenho eletrocatalítico global, com densidades de correntes inferiores a  $45 \text{ mA.cm}^{-2}$ . O eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  não apresenta efeito catalítico global significativo, enfatizando o uso de  $\text{TiO}_2$  como dispersante e estabilizante dos eletrocatalisadores.



**Figura 46** - Desempenho catalítico global para R.D.H. das diversas composições, medido em  $E = -0,100\text{V/erh}$  ( $\text{C}^{\text{te}}$ ).  $t_{\text{cond}}: 300\text{s}$ , 6VC,  $T_{\text{calc}}: 450^\circ\text{C}$ . (1)RuO<sub>2</sub>, (2)PdO, (3)Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>, (4)Ru<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>, (5)Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, (6)Ru<sub>0,33</sub>Pd<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>, (7)Ru<sub>0,15</sub>Pd<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>, (8)Ru<sub>0,70</sub>Pd<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> e (9)Ru<sub>0,15</sub>Pd<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub>.

Uma comparação das propriedades eletrocatalíticas intrínsecas ( $i/q^*$ ) em função da composição nominal, usando a carga voltamétrica ( $q^*$ ) para descrever a área superficial eletroquimicamente ativa, é prejudicada pelos seguintes fatores: (1) a composição nominal superficial dificilmente é a mesma da composição real; (2) as transições redox envolvendo o Pd utilizam 4 elétrons enquanto as demais apenas 1 elétron (na região do potencial entre 0,4 e 1,4V); (3) os resultados experimentais sugerem a ocorrência de um enriquecimento superficial com Pd dentre os materiais eletródicos contendo este óxido. Deste modo, seria necessário efetuar uma análise física superficial, p. ex. XPS, para determinar a composição superficial exata.

### III.1.7 – INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS DO ESTUDO MATEMÁTICO DA ANÁLISE DE MISTURA DE COMPONENTES

A composição nominal dos eletrodos a serem investigados normalmente é representada, genericamente, por  $M_{0,3}Ti_{(0,7-x)}N_xO_2$ , onde  $M$  representa o óxido catalítico e  $N$  o óxido modulador, sendo  $0 \leq x \leq 0,7$ . Esta metodologia, baseia-se em estudos que comprovaram que 30%mol do catalisador normalmente é o suficiente para modular tanto as propriedades catalíticas quanto elétricas de uma mistura ternária. O uso de uma maior proporção do

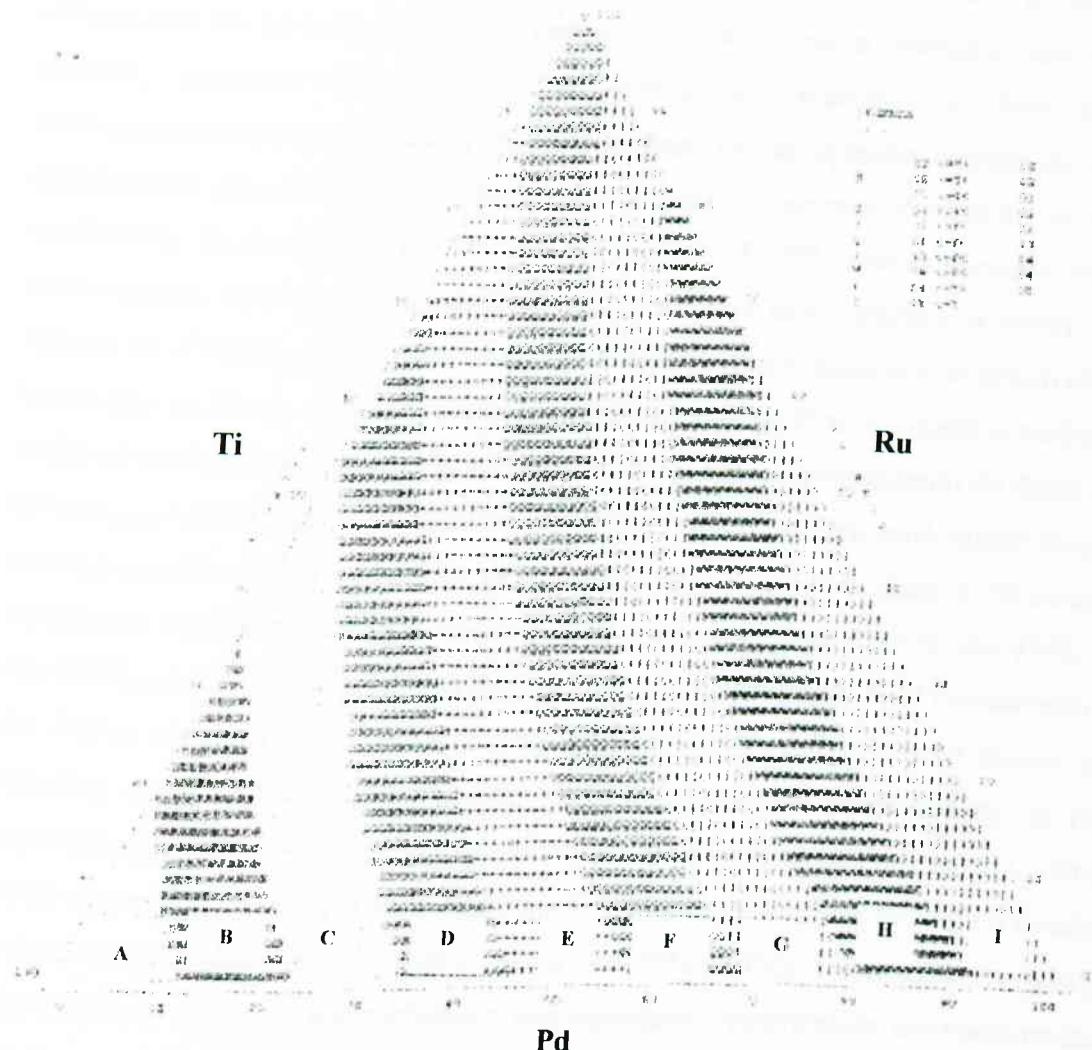
catalisador, freqüentemente, não se justifica visto que o ganho na eficiência catalítica não compensa o maior custo do metal nobre. A vantagem desta forma clássica de preparação dos eletrodos é que a interpretação dos dados experimentais não é complicada, não exigindo o conhecimento de métodos estatísticos mais sofisticados.

Do ponto de vista fundamental e tecnológico a área eletroquimicamente ativa é um parâmetro de fundamental importância. Para o tipo de material eletródico em estudo, devido a sua elevada rugosidade, a área real sempre é muito maior que a área geométrica. A indústria objetiva obter eletrodos com a maior área possível, eletroquimicamente ativa, para melhorar o desempenho eletrocatalítico global sem, no entanto, diminuir a vida útil do eletrodo. Nesta dissertação, objetivamos em otimizar a área eletroquimicamente ativa e o desempenho eletrocatalítico global, optamos também por uma abordagem mais moderna (o que não significa necessariamente a melhor) usando o método de *Análise de Mistura de Componentes*<sup>[54,55]</sup> para decidir as composições dos eletrodos a serem investigadas. Apesar de pouco explorado na literatura e portanto a sua utilidade ainda não estar totalmente estabelecida, julgamos que para a otimização desses parâmetros o método valia a pena ser explorado.

Os dados de  $q_a$  (60º ciclo) foram analisados para as temperaturas de calcinação em 430 e 450°C (ver tabela VII), enquanto a  $q_a$  e  $i$  ( $E = -0,1V$ ,  $c^{te}$ ) foram investigados, simultaneamente, para a  $T_{calc}$  em 450°C. Desta maneira, visamos estabelecer a influência dos componentes individuais e suas misturas sobre a resposta do sistema, buscando maximizar a área eletroquimicamente ativa superficial e o desempenho eletrocatalítico global para a R.D.H..

**TABELA VII** - Cargas voltamétricas anódicas,  $q_a$ , (60º ciclo) obtidas para as diversas composições eletródicas preparadas baseado na *Análise de Mistura de Componentes*.  $T_{calc}$ : 430°C e 450°C. Condições experimentais idênticas às da figura 24.

Composição			$q_a, \text{mC.cm}^{-2}$	
% Ru	% Pd	% Ti	430°C	450°C
100	0	0	9,8	8,0
0	100	0	6,7	4,3
0	0	100	0,11	0,10
50	50	0	205,0	88,3
0	50	50	4,0	3,8
50	0	50	6,7	10,9
33	33	33	78,0	51,6
70	15	15	47,0	21,0
15	70	15	117,0	35,1
15	15	70	3,8	5,6



**Figura 47** - Superfície de Resposta obtida da *Análise de Mistura de Componentes* para  $T_{\text{calc}}: 450^{\circ}\text{C}$ . Regiões de máximos:  $A < B < C < D < E < F < G < H < I$

A figura 47 mostra uma superfície de resposta obtida usando os dados da Tabela VII, nesta figura também é evidenciado várias regiões de contorno. Onde a região de máximo determinado matematicamente esta localizado na região I. As expressões matemáticas fornecidas pela metodologia de *Análise de Mistura de Componentes* foram:

$$q_a/430^{\circ}\text{C} = 0,0006Ru + 0,1903Pd - 0,0141Ti - 0,0040RuTi + 0,0760RuPd - 0,0013PdT_i - 432,57RuPdT_i$$

$$q_a/450^{\circ}\text{C} = 0,0280Ru + 0,0466Pd - 0,0350Ti + 0,0019RuTi + 0,0320RuPd + 0,0006PdT_i + 194,40RuPdT_i$$

Nas representações das equações acima os símbolos representam um componente, uma mistura binária ou uma mistura ternária. Lembrando que  $q_a$  é um parâmetro que descreve a

área eletroquimicamente ativa do eletrodo, um sinal negativo deve ser interpretado com o componente em apreço apresentando uma contribuição negativa (redução) para a área do eletrodo, enquanto um sinal positivo indica um aumento da área superficial eletroquimicamente ativa. Convém enfatizar também, que as equações obtidas são altamente significativas do ponto de vista estatístico, visto que as mesmas apresentam os seguintes coeficientes de correlação:  $r^2=0,94$  ( $430^\circ\text{C}$ ) e  $0,93$  ( $450^\circ\text{C}$ ), respectivamente, resultados extremamente satisfatórios considerando que geralmente são considerados como aceitável valores de  $r^2>0,80$ , nestes casos mais complexos. Ambas equações demonstram que a introdução de Ti nas misturas resulta numa redução da  $q_a$ . Este resultado é perfeitamente aceitável considerando que o  $\text{TiO}_2$  somente contribui para o carregamento da dupla camada ( $E^\circ_{\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3} = -0,55\text{V/erh}$ )<sup>[63]</sup> sendo que este óxido apenas confere estabilidade mecânica e química ao sistema. As expressões mostram que individualmente tanto o Pd como o Ru contribuem no aumento da  $q_a$ . A relação das contribuições Ru/Pd é 0,31% em  $430^\circ\text{C}$  e 60% em  $450^\circ\text{C}$ , ou seja, nesta última temperatura o Ru passa a contribuir mais intensamente que o Pd. Talvez esta seja uma explicação pelo qual em  $430^\circ\text{C}$  a contribuição binária RuTi é negativa, enquanto que em  $450^\circ\text{C}$  esta combinação contribui positivamente. A equação reportada para a  $T_{\text{calc}}$ :  $450^\circ\text{C}$  mostra que as combinações binárias de PdT e RuTi contribuem positivamente, sugerindo que nesta  $T_{\text{calc}}$  mais Ti pode ser introduzido na mistura ternária. De acordo com o modelo matemático esse valor é de  $\sim 10\%$  de  $\text{TiO}_2$ . É interessante observar que alguns valores numéricos dos coeficientes que expressam a contribuição dos componentes são menores para  $T_{\text{calc}}$  mais elevada. Este fato é consistente com a realidade física, pois o aumento da  $T_{\text{calc}}$  acarreta um aumento no grau de sinterização e consequentemente uma redução da área eletroquimicamente ativa. Outra particularidade relevante é que a redução da área com aumento da temperatura (de  $430^\circ\text{C}$  para  $450^\circ\text{C}$ ), pode resultar numa alteração das proporções das espécies superficiais existentes. Esta argumentação pode ser uma das explicações das variações dos  $E_{\text{ca}}$ 's dos eletrodos de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  e  $\text{Ti}/\text{PdO}$  (ver item III.1.2, pág. 46). No caso da contribuição do Ru puro o valor do seu coeficiente aumentou  $\sim 47$  vezes com aumento de  $20^\circ\text{C}$  na  $T_{\text{calc}}$ , sendo esperado uma diminuição deste coeficiente, uma vez que em  $T_{\text{calc}} \geq 400^\circ\text{C}$  o  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  apresenta uma decomposição térmica completa. Portanto, essa anomalia pode estar relacionado a uma limitação do modelo matemático (*Análise de Mistura de Componentes*). Uma explicação alternativa seria que a interação entre o Ru e o suporte seja mais propício em  $450^\circ\text{C}$  (p. ex.: formação de solução sólida).

As expressões estatísticas mostram que o Pd e Ru (puros) contribuem para aumentar o valor de  $q_a$ , porém a contribuição do PdO é ~350 (430°C) e ~2 (450°C) vezes maior que a contribuição do RuO<sub>2</sub>. Este fato pode estar relacionado a decomposição completa do precursor de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> em 450°C. Uma contribuição significativa também é fornecida pela mistura binária PdO+RuO<sub>2</sub>. Nesta mistura, as diferenças nas propriedades físicas dos componentes individuais e o efeito da temperatura de calcinação normalmente afetam a  $q_a$ <sup>[81]</sup>. Após ciclização contínua do potencial o perfil voltamétrico, i/E, apresenta simultaneamente características das transições redox superficiais no estado sólido do Pd/PdO e Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> para misturas contendo Pd e Ru. No caso de óxidos do tipo PdO e PtO<sub>x</sub> ( $x \leq 0,18$ ), pode existir uma situação onde ocorre migração do Pd para a superfície das misturas de óxidos. Uma situação idêntica foi observada com o sistema PtO<sub>x</sub>+IrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> onde análise por XPS revelou a migração do PtO<sub>x</sub> para a superfície da camada eletródica<sup>[82]</sup>. O RuPdTi apresenta uma contribuição negativa para temperatura em 430°C, enquanto que na temperatura de 450°C demonstra uma contribuição favorável para o aumento da área superficial. Este fato, pode ser decorrente da decomposição completa do precursor de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> em 450°C. O modelo matemático prevê para ambas temperaturas, que para obter um ganho significativo da área superficial é necessário no mínimo ~85% de paládio na mistura.

Os dados de  $q_a$  (60º ciclo) e da i (E= -0,1V, c<sup>tc</sup>) obtidos para as diversas composições em 450°C, visando análise simultânea da área ( $q_a$ ) com o desempenho eletrocatalítico global (i) na região da R.D.H., estão reunidos na tabela VIII.

**TABELA VIII** - Carga voltamétrica anódica,  $q_a$ , (60º ciclo) e corrente, i, obtida a partir de um potencial constante em -0,1V (6º ciclo) para o  $t_{cond}$  de 300s em 0,4V (condições experimentais idênticas a da figura 32). Os valores das diversas composições eletródicas preparadas foram baseada na *Análise de Mistura de Componentes*. T<sub>calc</sub>: 450°C.

Composição			450°C	
% Ru	% Pd	% Ti	$q_a/\text{mC.cm}^{-2}$	$i/\text{mA.cm}^{-2}$
100	0	0	8,0	21,8
0	100	0	4,3	136,0
0	0	100	0,10	0,8
50	50	0	88,3	220,5
0	50	50	3,8	145,0
50	0	50	10,9	7,3
33	33	33	51,6	166,0
70	15	15	21,0	128,0
15	70	15	35,1	162,0
15	15	70	5,6	47,1

A expressão matemática obtida foi:

$$i/q_a(450^\circ C) = 0,3000Ru + 1,2723Pd - 0,0567Ti + 0,0584RuPd + 0,0005RuTi + 0,0303PdTi + 484,20RuPdTi$$

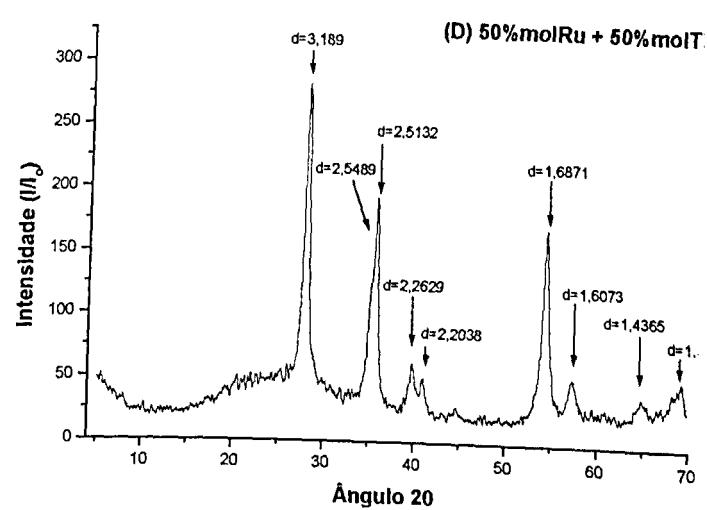
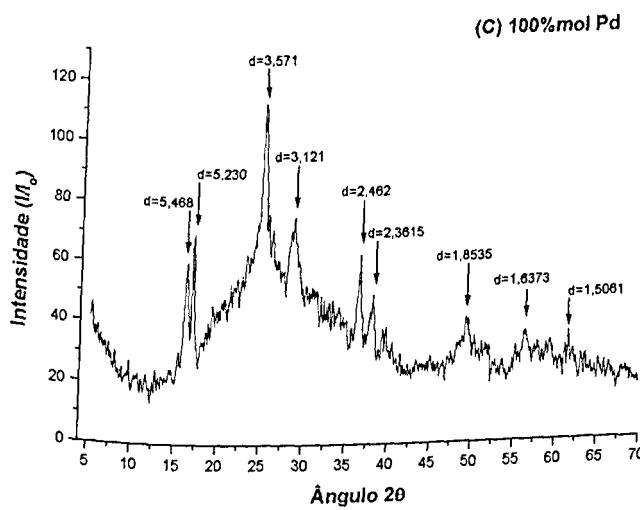
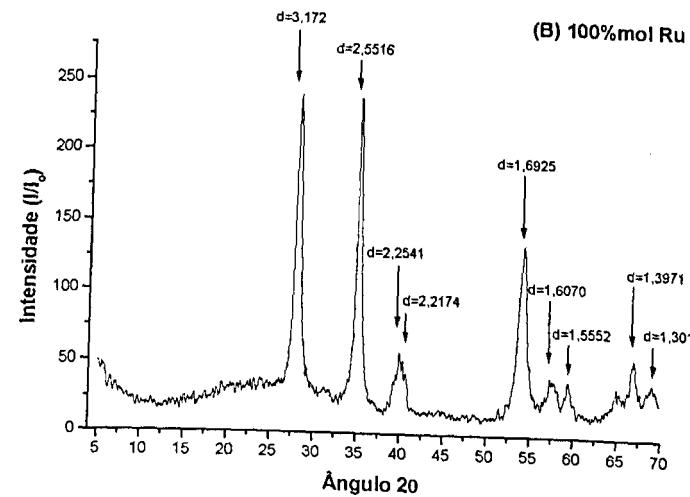
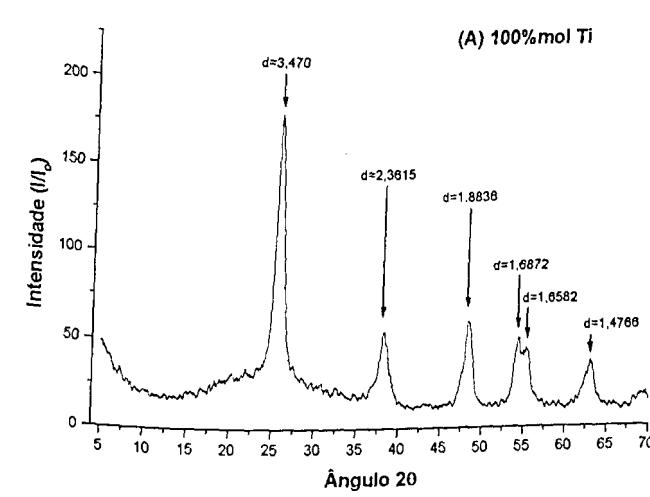
Os símbolos desta equação são analisados de forma semelhante as expressões matemáticas anteriores, enquanto os sinais indicam: aumento(+) ou redução(-) da área eletroquimicamente ativa superficial juntamente com o desempenho eletrocatalítico global para a R.D.H.. O coeficiente de correlação da equação acima foi  $r^2$ : 0,97.

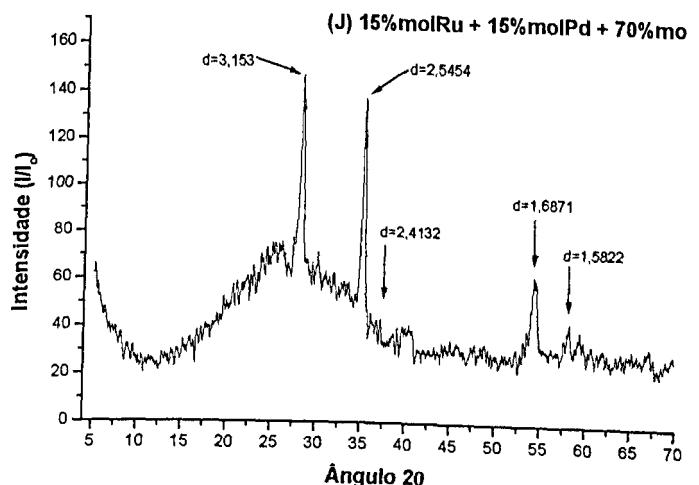
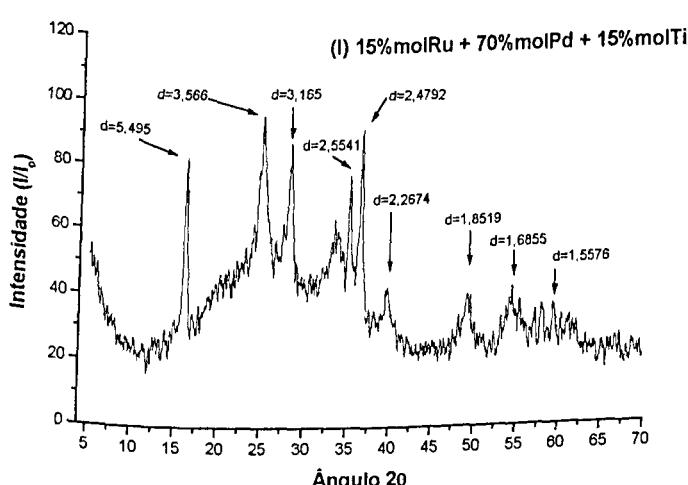
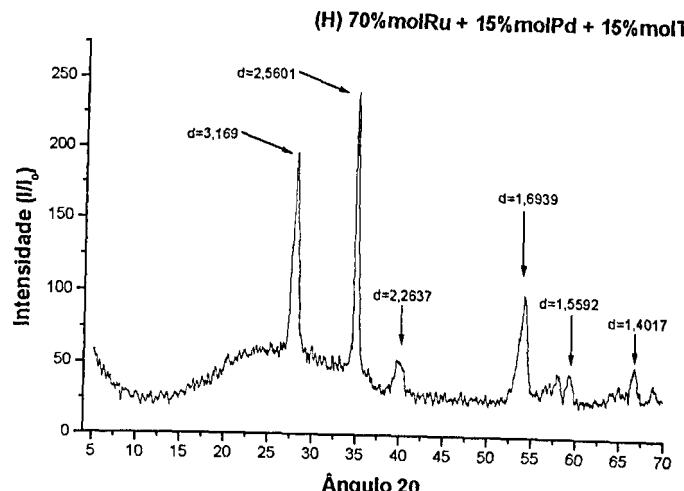
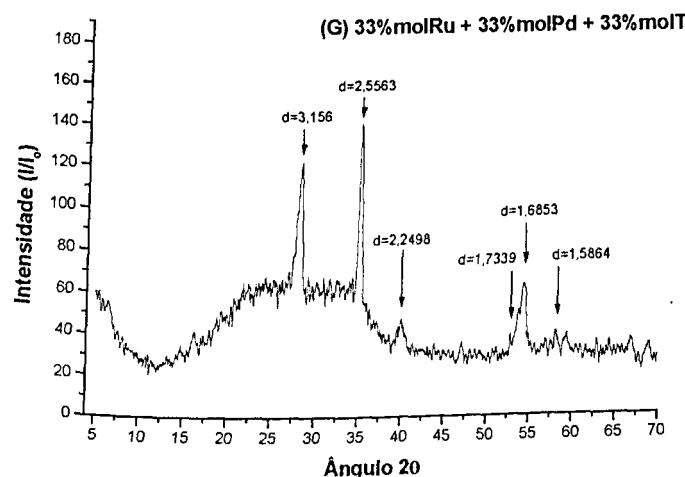
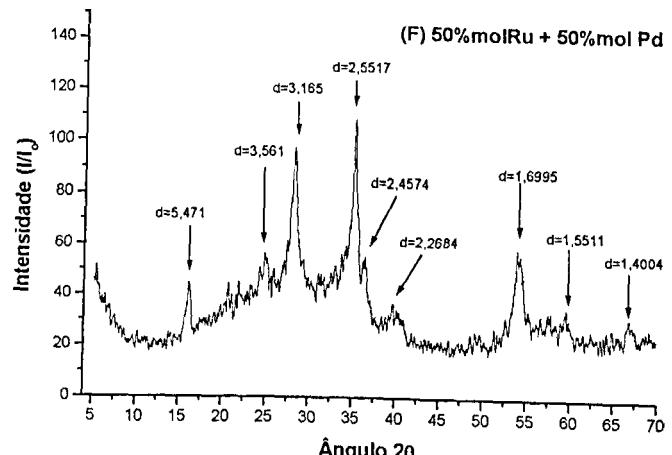
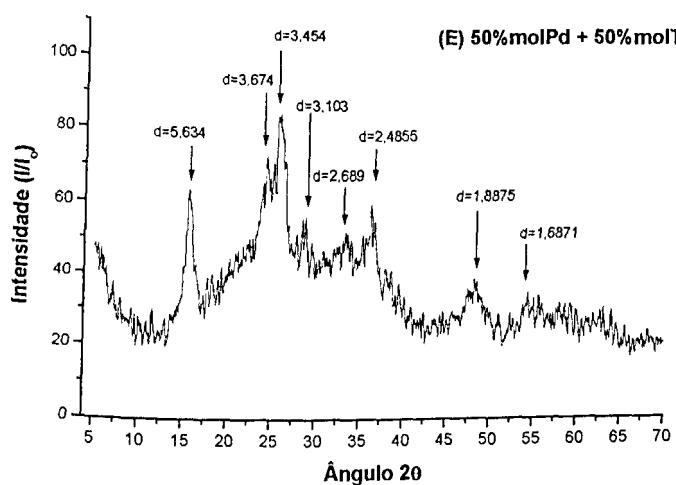
O aumento da área superficial favorece o desempenho eletrocatalítico global para R.D.H.. O Pd apresenta uma contribuição bem superior que o Ru, RuTi, PdTi e PdRu. Isto ocorre pelo fato do Pd ser capaz de adsorver/absorver grande quantidade de hidrogênio além de ser conhecido como um excelente catalisador para a R.D.H.. O Ti contribui para a redução da área juntamente como o desempenho eletrocatalítico. O Ru apresenta uma contribuição positiva, porém é  $\sim 4x$  menor que o Pd. Deste modo, uma mistura de Pd contendo Ti e/ou Ru, causa uma redução da área eletroquimicamente ativa assim como no desempenho eletrocatalítico global da R.D.H.. Este comportamento é devido ao fato do Ti apresentar o maior sobrepotencial para a R.D.H., enquanto o Ru é um eletrocatalisador para a R.D.H. com propriedades um pouco inferior quando comparado ao Pd. A combinação RuPdTi favorece o aumento da área e o desempenho eletrocatalítico global para a R.D.H.. Para obter um melhoramento desses dois parâmetros é necessário uma mistura com no mínimo  $\sim 90\%$  de paládio, previsto pelo método matemático.

Nestas análises não se deve esquecer que as transições redox envolvendo o Pd se processam com a transferência de 4 elétrons além do fenômeno de migração deste elemento, modificando a composição superficial, complicando a interpretação dos resultados. Também o fato do  $TiO_2$  diminuir a área do eletrodo deve ser usada com muita cautela, visto que é este componente que confere a estabilidade mecânica e química à mistura. Estes resultados sugerem que além de analisar os dados usando os parâmetros de  $q_a$  e o desempenho eletrocatalítico global, a análise deve ser também executada usando outro parâmetro de interesse tecnológico, como p. ex. a vida útil dos eletrodos obtida sob condições de corrosão acelerada. De qualquer forma, os resultados revelam uma grande potencialidade da metodologia de *Análise de Mistura de Componentes* e uma excelente relação entre o modelo matemático e a realidade eletroquímica.

### III.1.8 – ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

A caracterização estrutural dos diversos materiais eletródicos foi executado pela técnica de Difração de Raios-X, usando amostras na forma pulverizada preparadas por decomposição térmica a 450°C. Os difratogramas das várias composições estão representados na figura 48.





**Figura 48:** Difratogramas de Raios-X das diversas composições nominais: (A)100%molTi, (B)100%molRu, (C)100%molPd, (D)50%molRu+50%molTi, (E)50%molPd+50%molTi, (F)50%molRu+50%molPd, (G)33%molRu+33%molPd+33%molTi, (H)70%molRu+15%molPd+15%molTi, (I)15%molRu+70%molPd+15%molTi, (J)15%molRu+15%molPd+70%molTi. Amostras preparadas com  $T_{\text{calc}}$  de 450°C.

O  $\text{TiO}_2$  (sistema tetragonal) cristaliza-se em duas formas cristalográficas diferentes que são a anatase e rutila. Na tabela IX estão listados as distâncias interplanares com as respectivas intensidades relativas ( $I/I_o$ ) das formas anatase e rutila do  $\text{TiO}_2$ <sup>[59]</sup>.

**TABELA IX** – Principais picos padrão de raios-x derivados do  $\text{TiO}_2$  para as estruturas rutila e anatase em relação aos dados do difratograma da figura 48A.

		JCPDS			
Rutila		Anatase		Experimental	
$d/\text{\AA}^{(a)}$	$I/I_o \times 100^{(b)}$	$D/\text{\AA}^{(a)}$	$I/I_o \times 100^{(b)}$	$d/\text{\AA}^{(a)}$	$I/I_o \times 100^{(b)}$
3,245	100	3,514	100	3,478	100
2,489	41	2,379	22	2,361	33
2,188	22	1,891	38	1,883	35
1,687	50	1,699	21	1,688	30
1,624	16	1,665	19	1,661	25
1,360	16	1,480	13	1,477	24

(a) distância interplanar em angstrom ( $\text{\AA}$ )

(b) razão da intensidade de pico

Analizando os dados da tabela IX, podemos concluir que o  $\text{TiO}_2$  cristaliza preferencialmente na forma anatase, demonstrando que esta é a forma cristalina predominante para a amostra pura de titânio na temperatura de calcinação em 450°C.

Os principais picos padrão de raios-x e intensidades relativas ( $I/I_o$ ) do  $\text{RuO}_2$ <sup>[59]</sup> estão representadas na tabela X, juntamente com os dados experimentais extraídos do difratograma da figura 48B. A análise dos dados da tabela X mostra que, em 450°C, o  $\text{RuO}_2$  cristaliza-se na forma rutila, ou seja, no sistema tetragonal.

**TABELA X** – Principais picos padrão de raios-x pertencentes ao RuO<sub>2</sub> (sistema tetragonal) em relação aos dados obtidos do difratograma da figura 48B.

JCPDS		<i>Experimental</i>	
d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> × 100 <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> × 100 <sup>(b)</sup>
3,183	100	3,172	100
2,558	77	2,552	98
2,251	12	2,254	25
2,223	6	2,217	22
1,689	39	1,692	57
1,591	9	1,606	18

(a) distância interplanar em angston (Å)

(b) razão da intensidade de pico

Na tabela XI estão listados as distâncias interplanares com as suas respectivas intensidades relativas ( $I/I_o$ ) para diversas formas cristalinas do óxido de paládio, paládio puro e PdCl<sub>2</sub> (usado como sal precursor) bem como os dados experimentais extraídos da figura 48C.

**TABELA XI** – Principais picos padrão de Raios-X derivados do paládio<sup>[59]</sup> em relação ao difratograma da figura 48C.

JCPDS												<i>Experimental</i>	
PdCl <sub>2</sub> ortorrômbico		PdO cúbico		PdO tetragonal		PdO <sub>2</sub> tetragonal		Pd cúbico					
d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>	d/Å <sup>(a)</sup>	I/I <sub>o</sub> <sup>(b)</sup>
5,30	100	3,26	80	2,67	22	3,18	50	2,25	100	5,47	52		
3,29	24	2,82	100	2,65	100	2,54	75	1,95	60	5,23	62		
3,11	28	1,99	90	2,15	14	2,24	16	1,37	42	3,57	100		
2,39	80	1,73	5	1,68	20	1,68	100	1,17	55	3,12	64		
1,87	10	1,63	70	1,54	15	1,58	35	1,12	15	2,46	55		
1,77	24	1,41	10	1,52	11	1,42	30	0,97	13	2,36	38		
1,64	40	1,26	10	1,32	15	1,39	50	0,89	40	1,85	37		

(a) distância interplanar em angston (Å)

(b) razão da intensidade de pico ( $I/I_o \times 100$ )

Comparando os dados da tabela XI, chega-se a conclusão que a estrutura cristalina para a amostra de paládio puro está predominantemente na forma de PdCl<sub>2</sub>, revelando que nas

condições experimentais usadas o  $\text{PdCl}_2$  não foi totalmente transformado em óxido. Portanto, este resultado demonstra que, no caso de pós, a temperatura de calcinação de 450°C não é suficiente para uma decomposição completa do precursor de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . Wen e Hu<sup>[52]</sup> relataram que uma análise de DRX feita para o eletrodo de Ti/PdO preparado em 450°C, revelou que a superfície eletródica é composta de uma mistura de PdO e Pd(0) (ou  $\text{Pd}^0$ ). Portanto, os nossos resultados aparentemente discordam dos dados apresentados acima. Esta contradição é apenas aparente visto que nós realizamos análise de DRX de pós, enquanto Wen e Hu<sup>[52]</sup> analisaram por EDX um filme de óxido de paládio depositado sobre o suporte de titânio metálico. A diferença de obtenção de pós e filmes explica a aparente discordância entre os resultados. De fato, ao formar um grão, a sua decomposição leva inicialmente a uma película do produto da decomposição a qual dificulta a decomposição do restante do precursor localizado no interior do grão. Sendo a radiação usada em DRX bastante penetrante, o espectro de DRX acaba refletindo predominantemente a composição do interior do grão (conteúdo abaixo da película superficial), ou seja, no nosso caso o  $\text{PdCl}_2$  usado como precursor.

A análise do difratograma da figura 48D, revela que na mistura binária de Ru+Ti, o  $\text{TiO}_2$  provavelmente está na forma rutila visto que as distâncias interplanares do  $\text{RuO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  (rutila) são muito próximas (ver tabelas IX e X). Uma comprovação que o  $\text{TiO}_2$  não está na forma anatase é a ausência dos picos característicos de raios-x em 3,514, 2,379, 1,891 e 1,480 Å. Este comportamento está ligado ao fato do  $\text{RuO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  apresentarem isomorfismo na fase rutila formando soluções sólida. Apesar da forma anatase de  $\text{TiO}_2$  ser a mais estável, freqüentemente em misturas com outros óxidos que possuem a estrutura rutila, a forma tetragonal (rutila) do  $\text{TiO}_2$  é estabilizada<sup>[83]</sup>.

Analisando os difratogramas das misturas binárias e a mistura ternária contendo 70%mol de paládio (ver figura 48E, F, I), podemos afirmar que nem todo precursor de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  foi convertido em óxido. Esta conclusão é apoiada principalmente devido a presença do pico intenso de raios-x ao redor de 5,3 Å, característico do  $\text{PdCl}_2$ . Nos difratogramas das misturas ternárias de composição nominal 33%mol Ru + 33%mol Pd + 33%mol Ti, 70%mol Ru + 15%mol Pd + 15%mol Ti e 15%mol Ru + 15%mol Pd + 70%mol Ti (ver figura 48G, H e J), os picos característicos de  $\text{PdCl}_2$  (~2,4 e 5,3 Å) desaparecem, indicando uma decomposição mais completa do precursor de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . Esse resultado pode ser explicado pela menor concentração do precursor de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  nestas misturas, favorecendo a sua decomposição.

Usando a fórmula de Scherrer ( $0,9\lambda/B \cdot \cos\theta$ ) para estimar o tamanho dos cristalitos, obteve-se a seguinte seqüência:  $3,55(\text{TiO}_2) \cong 3,56(\text{Pd}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,5}) < 4,73(\text{Pd}_{0,70}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}) \cong 4,78(\text{Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,70}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}) \cong 4,78(\text{Pd}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_{1,5}) < 5,95(\text{RuO}_2) < 6,46(\text{PdO}) < 7,15(\text{Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2) \cong 7,15(\text{Pd}_{0,33}\text{Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{1,7}) < 11,0\text{nm}(\text{Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_{1,7})$ . Analisando-se esta seqüência verifica-se que o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Pd}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,5}$  apresentam os menores cristalitos, ou seja, apresentam o menor grau de sinterização. Comparando-se estes resultados com a figura 26A (pág. 60) verifica-se a existência de uma aparente contradição. De fato, baseado nos resultados da análise pela equação de Scherrer, espera-se, para a mistura de composição nominal  $\text{Pd}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ , a maior área, e consequentemente uma área superficial eletroquimicamente ativa bastante elevada. O fato da figura 26A não confirmar esta hipótese é compreensível considerando que o  $\text{PdO}$  está disperso numa matriz de  $\text{TiO}_2$ . De acordo com os resultados da equação de Scherrer, os filmes com composição nominal  $\text{Pd}_{0,70}\text{Ru}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$ ,  $\text{Pd}_{0,15}\text{Ru}_{0,70}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{1,7}$  e  $\text{Pd}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_{1,5}$  apresentam um grau de sinterização praticamente igual, sugerindo áreas aproximadamente iguais. No entanto, a figura 26A (pág. 60) não apoia esta conclusão, sendo a diferença significativa observada para a área eletroquimicamente ativa explicável baseada: (1) nas diferentes concentrações em  $\text{PdO}$  e  $\text{RuO}_2$ ; (2) no enriquecimento superficial em  $\text{PdO}$ . As demais composições (exceto a  $\text{Pd}_{0,33}\text{Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{1,7}$ ) apresentam o maior grau de sinterização (cristalitos maiores), sugerindo áreas menores e consequentemente áreas superficiais eletroquimicamente ativa menores. Esta conclusão está concordante com os dados da figura 26A. O fato da composição nominal  $\text{Pd}_{0,33}\text{Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_{1,7}$  apresentar uma área superficial eletroquimicamente ativa das mais elevadas, apesar da equação de Scherrer apontar para uma área menor, é devido ao fato que misturas de óxidos complexos tendem a apresentar uma área eletroquimicamente ativa elevada devido à dificuldade de compatibilização das propriedades físicas dos componentes individuais.

## **IV.1 - PRINCIPAIS CONCLUSÕES**

*IV.1.1 – Estudo Espectrofotométrico*

*IV.1.2 – Potencial em Circuito Aberto*

*IV.1.3 – Caracterização dos Materiais*

*IV.1.4 – Ciclização Contínua do Potencial*

*IV.1.5 – Potencial de Retorno Anódico*

*IV.1.6 – Potencial de Retorno Catódico*

*IV.1.7 – Estudo Quimiométrico*

*IV.1.8 – Difração de Raios-X*

### ***IV.1.1 – Estudo Espectrofotométrico***

O comportamento dos espectros na região do UV-visível em função da composição da solução e do tempo permite chegar a algumas conclusões de interesse para o preparo dos óxidos e de suas misturas. Baseada na estabilidade em função do tempo (até 96 horas) da absorbância dos diversos picos pode-se afirmar que as soluções precursoras puras são estáveis. Na solução precursora de  $TiCl_4$  em  $HCl$  1:1 (v/v) as prováveis espécies presentes são aquo/hidroxo/cloro e/ou hidroxo/cloro complexos do tipo  $[Ti(OH)_2Cl_4]^{2-}$  e  $[Ti(OH)(H_2O)Cl_4]^-$ . A solução precursora de  $PdCl_2$  em  $HCl$  1:1 (v/v) deve conter uma mistura de cloro complexos do tipo  $[PdCl_4]^{2-}$  (amarelo),  $[PdCl_6]^{2-}$  (vermelho) e  $[PdCl_5]^{3-}$ , estando o átomo central nos estados de oxidação II e IV. Os diversos picos existentes no espectro na região do UV-visível da solução precursora de  $RuCl_3$  em  $HCl$  1:1 (v/v) e as mudanças observadas em função da adição de  $H_2O_2$  30 volumes (oxidante) e  $SnCl_2$  (redutor), permitem concluir que o Ru se encontra presente na solução como uma mistura dos estados de oxidação III e IV. As espécies mais prováveis presentes na solução são cloro/aquo complexos do tipo  $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ . Os espectros das misturas apresentam picos característicos das espécies puras (quando bem separados) ou uma banda que representa a somatória de bandas individuais (quando próximos). A estabilidade dos espectros, por pelo menos 21 horas, não só apoia a estabilidade das misturas como também sugere que não ocorre nenhuma reação redox entre os diversos componentes.

### ***IV.1.2 – Potencial em Circuito Aberto***

Os valores dos  $E_{ca}$ 's obtidos dos componentes puros, referentes aos eletrodos de  $Ti/PdO$ ,  $Ti/RuO_2$  e  $Ti/TiO_2$ , são característicos das transições redox superficiais no estado

sólido de Pd(II)/Pd(0), Ru(IV)/Ru(III) e Ti(IV)/Ti(III), respectivamente. Os  $E_{ca}$  dos materiais eletródicos recém-preparados apresentam um valor médio de 0,9V, exceto o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>, em função da  $T_{calc}$  demonstrando que a eletroquímica superficial é controlada pelas duplas redox Ru(IV)/Ru(III) e Pd(II)/Pd(0). Independente da  $T_{calc}$  (380-450°C), a espécie predominante na superfície eletródica do Ti/RuO<sub>2</sub> é a espécie reduzida de Ru(III). Resultado semelhante foi obtido para o Ti/TiO<sub>2</sub>, cuja composição superficial também independe da  $T_{calc}$ , sendo a espécie predominante superficial a forma oxidada, Ti(IV). Para o eletrodo de Ti/PdO, a composição superficial é função da  $T_{calc}$ , sendo que 450°C é a melhor temperatura para a formação do PdO. Os valores de  $E_{ca}$  do eletrodo de Ti/PdO sofreram variações em função da  $T_{calc}$ . Este fato pode ser atribuído a uma alteração nas proporções das espécies presentes na camada superficial. Uma análise similar para as misturas não é exequível devido: (1) os valores do  $E_{ca}$ 's refletem contribuições de no mínimo duas duplas redox (Pd/PdO e Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>); (2) os  $E^\circ$  destas duplas redox são próximos; (3) os resultados experimentais sugerem a segregação de Pd para a região superficial durante a preparação do eletrodo.

#### IV.1.3 – Caracterização dos Materiais

O comportamento voltamétrico (0,4-1,4V) do Ti/PdO é característico de Pd policristalino, envolvendo as transições redox Pd/PdO e PdO/PdO<sub>2</sub>. As misturas binárias de composição nominal Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> apresentam um comportamento voltamétrico análogo aos eletrodos puros de Ti/RuO<sub>2</sub> e Ti/PdO, respectivamente, porém, os valores das correntes voltamétricas dessas misturas binárias são, no mínimo, 50 vezes menores. Este resultado pode ser atribuído a diluição causada pela introdução de TiO<sub>2</sub> no catalisador. Normalmente é esperado um aumento da corrente voltamétrica para uma mistura, devido a dificuldade de compatibilizar as propriedades físicas de vários componentes.

#### IV.1.4 – Ciclização Contínua do Potencial

A ciclização continua do potencial até 65 ciclos (0,4-1,4V) revela que o eletrodo de Ti/PdO e as misturas contendo este componente (exceção para Ti/Pd<sub>0,50</sub>Ru<sub>0,50</sub>O<sub>1,5</sub>) são instáveis para  $T_{calc} \leq 430^\circ\text{C}$ . Esta instabilidade é atribuída a uma decomposição incompleta do precursor de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. O aumento da temperatura de calcinação em 20°C resultou numa melhora substancial, alcançando uma estabilização completa das misturas contendo Pd, ou seja, a temperatura de calcinação adequada é 450°C para que ocorra uma decomposição

completa dos precursores, em particular do  $H_2PdCl_4$ . Para eletrodos preparados com  $T_{calc}$  de 450°C, a carga voltamétrica dos componentes puros apresentam a seguinte seqüência:  $q_a,RuO_2 > q_a,PdO > q_a,TiO_2$  (estes resultados já foram normalizados:  $Ti/PdO$ :  $n=4$ ;  $Ti/RuO_2$ :  $n=1$ ), implicando assim na seguinte seqüência de área superficial eletroquimicamente ativa:  $A_{RuO_2} > A_{PdO} > A_{TiO_2}$ . Portanto, esta seqüência de área descrita permite concluir que a maior contribuição à carga voltamétrica é proveniente das transições redox superficiais no estado sólido dos óxidos catalisadores ( $Ti/RuO_2$ :  $RuO_2/Ru_2O_3$  e  $Ti/PdO$ :  $PdO/Pd$  e  $PdO_2/PdO$ ) sendo desprezível a contribuição oriunda do carregamento da dupla camada ( $TiO_2/Ti_2O_3$ ). Uma comparação da área eletroquimicamente ativa das misturas é dificultada devido: (1) as transições redox no estado sólido do Pd envolvem 4 elétrons enquanto no Ru envolve apenas 1 elétron; (2) a composição nominal dificilmente é idêntica a composição superficial real; (3) o Pd pode segregar para camadas mais externas do filme. A introdução de PdO na mistura ( $Ru+Ti$ )O<sub>2</sub> causa um aumento significativo no valor de  $q_a$ , sendo os valores máximos observados para os eletrodos de composição nominal  $Ti/Pd_{0,50}Ru_{0,50}O_{1,5}$ ,  $Ti/Pd_{0,33}Ru_{0,33}Ti_{0,33}O_{1,7}$  e  $Ti/Pd_{0,70}Ru_{0,15}Ti_{0,15}O_{1,7}$ . A ciclização contínua do potencial (entre 0,4-1,4V) revelou para todas as composições uma razão  $q_a/q_c=1$ , demonstrando que as transições redox superficiais no estado sólido são reversíveis.

#### IV.1.5 – Potencial de Retorno Anódico

A oxidação do Pd ocorre em duas etapas: (i) em potenciais mais baixos é formado o PdO, que é estável; (ii) o PdO<sub>2</sub> se forma em potenciais mais anódicos e se decompõe ( $PdO + \frac{1}{2}O_2$ ) dando origem a uma carga não compensada. Um único processo de redução é observado cujo  $E_{p,c}$  sofre um deslocamento catódico de 0,18V em função de  $E_{\lambda,a}$ . O Ti/TiO<sub>2</sub> em  $E_{\lambda,a} < 2,2V$  apenas contribui para o carregamento da dupla camada enquanto para  $E_{\lambda,a} > 2,2V$  ocorre a passivação do suporte metálico. A mistura  $Ti/Pd_{0,50}Ru_{0,50}O_{1,5}$  apresenta o melhor desempenho eletrocatalítico global enquanto a introdução de RuO<sub>2</sub> nas misturas diminui o sobrepotencial onde a R.D.O. é observada. O PdO apresenta em relação ao RuO<sub>2</sub> um sobrepotencial maior para a R.D.O..

#### IV.1.6 – Potencial de Retorno Catódico

Os VC do eletrodo de Ti/PdO, revela que o PdO é reduzido a Pd(0) no intervalo do potencial entre 0,25 e 0,50V. Também são observados dois pares de picos, sendo o primeiro

par de picos (0,2 e 0,3V) atribuído a adsorção/desorção de H e a formação da fase  $\alpha$ -PdH ambos processos envolvendo a região mais externa do filme. O segundo par de picos (-0,075 e 0,200V) é atribuído a absorção/desorção de H e a transição da fase  $\alpha$ -PdH para  $\beta$ -PdH. Estes processos envolvem a parte mais interna do filme de Pd formado por redução do PdO. A R.D.H. somente é observada após a saturação de uma certa espessura do filme por  $H_{ads}$  (após a formação completa do pico em  $\sim -0,04V$ ). Na varredura anódica do potencial, o pico principal (0,13V) sofre um deslocamento anódico, de aproximadamente 90mV, em função de  $E_{\lambda,c}$  com o aparecimento simultâneo de um ombro localizado mais anodicamente (-0,025-0,050V), sugerindo a ocorrência de mais de um processo de oxidação. Uma explicação alternativa é a adsorção do íon  $ClO_4^-$  sobre a superfície de Pd(0) de modo que as moléculas de  $H_{2(g)}$  e  $H_{ads}/H_{abs}$ , aprisionadas na micro-estrutura do filme, são oxidadas (na faixa do potencial mencionado acima) dando origem ao ombro.

No caso do eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> não são observados picos de adsorção/desorção de H antecedendo a R.D.H.. Para potenciais mais anódico que -0,025V a  $q_c$  é praticamente independente do  $E_{\lambda,c}$  e do  $t_{cond}$  maiores que 30°. Este comportamento é uma consequência da acomodação da superfície eletródica atingindo um estado de equilíbrio. Os valores de  $q_a$  aumentam em função do  $E_{\lambda,c}$  e do  $t_{cond}$ . Esse aumento da carga anódica é devido a oxidação do Ru(II) a Ru(III) incluindo à participação de sítios ativos presentes em sub-camadas.

Para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> seus VC's apresentam correntes de  $\sim 80\mu A$  na região do potencial entre  $0,1 \leq E \leq 0,4V$  as quais certamente podem ser atribuídas ao carregamento da dupla camada. Na região do potencial entre 0,1 e -0,4V a intensidade da corrente catódica é bem superior que a anódica, este fato pode ser atribuído ao processo de adsorção/desorção de H, porém, mais provavelmente, a uma retenção de H<sub>2</sub> na micro-estrutura do óxido. Em potenciais mais catódicos que -0,4V ocorre a R.D.H. (verificado visualmente em -0,35V) seguido da redução do TiO<sub>2</sub> a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para as misturas binárias (p. ex. Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> e Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>) somente é possível reconhecer no comportamento voltamétrico a contribuição dos óxidos catalisadores. O TiO<sub>2</sub> não influencia no comportamento voltamétrico das misturas devido sua transição redox no estado sólido e a R.D.H. estarem localizados numa região do potencial muito catódica.

A eletroquímica das misturas contendo PdO é dominada pela eletroquímica do Pd. Tal comportamento pode ser comprovado pela morfologia dos VC's que apresenta um par de

picos característico da absorção/desorção de H. Este resultado sugere que o Pd migra para regiões mais externas do filme.

Comparando a densidade de corrente medida em -0,100V, das várias composições eletródicas investigadas, foi comprovado que o eletrodo de Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub> apresenta o melhor desempenho eletrocatalítico global para R.D.H., com uma densidade de corrente de ~220 mA.cm<sup>-2</sup>. Um grupo intermediário composto pelos seguintes eletrodos: Ti/PdO, Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>, Ti/Pd<sub>0,33</sub>Ru<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,33</sub>O<sub>1,7</sub>, Ti/Pd<sub>0,70</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub> e Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,70</sub>Ti<sub>0,15</sub>O<sub>1,7</sub>, com uma densidade de corrente média ~ 150 mA.cm<sup>-2</sup> apresentam um desempenho global ~31% menor que o eletrodo de Ti/Pd<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>O<sub>1,5</sub>. Estes resultados revelam que a introdução de PdO nas misturas (exceto o Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub>) causa um aumento no desempenho eletrocatalítico global para a R.D.H.. Os eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/Ru<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Pd<sub>0,15</sub>Ru<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,70</sub>O<sub>1,7</sub>, apresentam o menor desempenho eletrocatalítico global, com densidades de correntes inferiores a 45 mA.cm<sup>-2</sup>. O eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> não apresenta efeito catalítico global significativo enfatizando o seu uso como dispersante e estabilizante dos eletrocatalisadores.

Uma comparação das propriedades eletrocatalíticas intrínsecas ( $i/q^*$ ) em função da composição, usando a carga voltamétrica ( $q^*$ ) para descrever a área superficial eletroquimicamente ativa relativa, é prejudicada pelos seguintes fatores: (1) a composição nominal superficial dificilmente é igual a composição real; (2) as transições redox envolvendo o Pd utiliza 4 elétrons enquanto o Ru apenas 1 elétron (na região do potencial entre 0,4-1,4V); (3) o Pd segraga para camadas mais externas do filme.

#### **IV.1.7 – Estudo Quimiométrico**

A análise dos resultados experimentais pela metodologia de *Análise de Mistura de Componentes* mostra que existe uma relação entre o modelo matemático e a realidade eletroquímica, demonstrando uma boa potencialidade desta metodologia de análise e otimização do sistema experimental. Contudo, algumas ressalvas mencionadas inspiram cuidados na aplicação do modelo estatístico visto que, por se tratar de um modelo matemático, as condições limitantes do sistema real devem ser incluídas na interpretação do modelo. Assim, a condição óptimal sugerida pelo modelo matemático pode não ser aplicável ao sistema real ou é necessário operar o sistema real em condições que apenas se aproxima do ótimo previsto matematicamente.

#### **IV.1.8 – Difração de Raios-X**

O TiO<sub>2</sub> puro cristaliza-se na forma anatase. Na presença de rutênio apresenta-se na forma rutila. Esse comportamento pode ser devido à compatibilidade das propriedades físicas destes dois componentes, como o volume molar próximos e estrutura cristalina idênticas (rutila), os quais são muito similares na caso particular destes óxidos. O difratograma do paládio puro é característico da estrutura cristalina do PdCl<sub>2</sub>. Para algumas misturas de paládio, onde sua proporção é igual ou maior a 50%mol, ocorre decomposição parcial do precursor de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> na temperatura de calcinação de 450°C. Em misturas ternárias contendo uma proporção igual ou inferior a 33%mol de paládio, há fortes indícios que o PdCl<sub>2</sub> é convertido em PdO. A decomposição incompleta do precursor de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, mesmo em 450°C, observado quando os óxidos são sintetizados na forma de pó, é atribuído às peculiaridades da decomposição deste método sintético.

## V.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H.B. Beer, US Appl. 549194(1966), US 3632498(1972), US 3711385(1973).
- [2] O.De Nora, A. Nidola, G. Trisoglio and G. Bianchi Brit, Pat. 1399576(1973).
- [3] CH. Comninellis and G.P. Vercesi, J. Appl. Electrochem. **21**(1991)335.
- [4] S. Trasatti, "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part A & B, Elsevier, Amsterdam, 1980 - 1981.
- [5] H. Schafer, "Chemical Transport Reactions", Academic Press, New York, 1964.
- [6] C. Iwakura, K. Hirao e H. Tamura, Electrochim. Acta **22**(1977)335.
- [7] Y. Marapeimi, K. Miwa, M. Ueno, M. Ito, K. Yahikozawa e Y. Takasu, J. Electrochem. Soc. **141**(1994)118.
- [8] M.P. Pechini e N.A. Adams, US Patent 3, 330, 697 (1967)
- [9] A.J. Hegedus, Acta Chim. Hung. **46**(1965)311.
- [10] M. Morita, C. Iwakura e H. Tamura, Electrochim. Acta **22**(1977)325.
- [11] E.A. Kalinovskii, V.A. Shustov, V.M. Chaikovskaya e O.L. Prusskaya, Elektrokhimiya **12**(1976)1573.
- [12] K. Koziol, K.H. Sieberer e H.C. Rathjen, US 4,086,157 (1978).
- [13] T. Homma e T. Yamada, Kitami Kogyo Daigaku Kenkyu Hokku **9**(1978)181, C.A. **89**(1978)98929.
- [14] A.E. Newkirk e D.W. McKee, J. Catal. **11**(1968)370.
- [15] G. Lodi, C. Bighi e C. de Asmundis, Mater. Chem. **1**(1976)177.
- [16] O. De Nora, A. Nidola, G. Bianchi e G. Trisoglio, Fr. Demande 2,185,014(1974).
- [17] J.A. Peterson, US 4,032,417(1977).
- [18] C. Iwakura, H.Tada e H. Tamura, Denki Kagaku **45**(1977)202.
- [19] I.A. Serbinov, L.A. Ryabova e Ya S. Savitskaya, Thin Solid Films **27**(1975)171.
- [20] L.A. Ryabova, I.A. Serbinov e A.S. Darevsky, J. Electrochem. Soc. **119**(1972)427.
- [21] E. Plumat e R. Posset, Ger. Offen. 2,233,594(1973).
- [22] E. Asada, S. Kawasuni e A. Ueno, Japan Kokai 77,119,478(1977).
- [23] C.J. Pukaite, US 4,006,278(1977).
- [24] C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier, Amsterdam, 1963.
- [25] A.A. Abdul Azim, G.A. Kolta e M.H. Askar, Electrochim. Acta. **17**(1972)291.

- [26] J. Brenet, G. Cieffier e J.P. Gabano, *Electrochim. Acta*. **8**(1963)273.
- [27] J. Brenet, P. Chartier, M.T. Dott, M. Gross, K. Le Tran e K. Traore, *Electrochim. Acta*. **13**(1968)2167.
- [28] D.B. Rogers, R.D. Shannon, A.W. Sleight e J.L. Gillson, *Inorg. Chem.* **8**(1969)841.
- [29] D. Galizziolia, F. Tandardini e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **4**(1974)57.
- [30] C.-C. Hu and T.-C. Wen, *Electrochim. Acta* **41**(1996)1505.
- [31] C.-C. Hu and T.-C. Wen, *J. Electrochem. Soc.* **141**(1994)2996.
- [32] D. Pletcher, *A First Course Electrode Processes*, The Electrochemical Consultancy Ltd. (1991).
- [33] L.D. Burke e D.P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.* **162**(1984)121.
- [34] J.-P. Chevillot, J. Farcy, C. Hinnem e A. Rousseau, *J. Electroanal. Chem.* **64**(1975)39.
- [35] C.-C. Hu e T.-C. Wen, *Electrochim. Acta* **40**(1995)495.
- [36] J. Horkans, *J. Electroanal. Chem.* **106**(1980)245.
- [37] J. Horkans, *J. Electroanal. Chem.* **209**(1986)371.
- [38] K. Ohkawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, Y. Noguchi e S. Nakayama, *J. Electroanal. Chem.* **345**(1993)445.
- [39] S.J.C. Cleghorn e D. Pletcher, *Electrochim. Acta* **38**(1993)425.
- [40] R.R. Adzic, M.D. Spasojevic e A.R. Despic, *J. Electroanal. Chem.* **92**(1978)31.
- [41] J. Hoare, *J. Electroanal. Chem.* **111**(1964)611.
- [42] S.E.S. El Wakkad e A.M.S. El Din, *Electrochim. Acta* **17**(1972)3094.
- [43] A. Hickling e G.G. Vrjosek, *Trans. Faraday Soc.* **57**(1961)123.
- [44] L.D. Burke e M.B.C. Roche, *J. Electroanal. Chem.* **159**(1983)89.
- [45] L.D. Burke, M.M. McCarthy e M.B.C. Roche, *J. Electroanal. Chem.* **167**(1984)291.
- [46] L.D. Burke e M.B.C. Roche, *J. Electroanal. Chem.* **186**(1985)139.
- [47] L.D. Burke e K.J. O'Dwyer, *Electrochim. Acta* **37**(1992)43.
- [48] A.E. Bolzán, M.E. Martins and A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **157**(1983)339, *ibid* **207**(1986)279
- [49] A.E. Bolzán, A.C. Chialvo e A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **179**(1984)71.
- [50] A.E. Bolzán e A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **322**(1992)247.
- [51] M.-C.G. Jeong, C.H. Pyun e I.-H. Yeo, *J. Electrochem. Soc.* **140**(1993)1986.
- [52] T.-C. Wen e C.-C. Hu, *J. Electrochem. Soc.* **140**(1993)988.
- [53] C.-C. Chang, T.-C. Wen e H.-J. Tien, *Electrochim. Acta* **42**(1997)557.

- [54] J.A. Cornell, "Experiments with Mixtures", John Wiley & Sons, New York (1981).
- [55] B.B. Neto, I.S. Scarminio e R.E. Bruns, "Planejamento e Otimização de Experimentos", Ed. UNICAMP, 1995, Campinas-SP.
- [56] F.A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, 1988, pags. 468,654,885,919,920,927.
- [57] A.I. Vogel, J. Basset, R.C. Denney, J. Mendham e G.H. Jeffer, "Análise Inorgânica Quantitativa", quarta edição; Ed. Guanabara S.A., Rio de Janeiro/RJ, 1981, pag. 350,358.
- [58] "Handbook of Chemistry and Physics" 55<sup>th</sup> Edition (1974-1975), CRC Press, INC, Cleveland, Ohio.
- [59] JCPDS ICDD, Card: 4-0563, 4-0479, 1-228, 46-1043, 34-1101, 41-1107 and 46-1211.
- [60] L. Ciavatta, Polyhedrons 4(1985)15.
- [61] W.P. Griffith, J. Chem. Soc. Chem. Commun (1986)555.
- [62] Ch.K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 10(1956)518.
- [63] M. Pourbaix "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions", NACE, Houston, Texas (1974), p. 187; Pergamon Press, Oxford (1996), p. 358.
- [64] F. Colom in A.J. Bard, R. Parsons e J. Jordan (Eds), Standard Potential in Aqueous Solution, Marcel Dekker, New York, 1987, p. 339.
- [65] D. Galizzioli, F. Tantardini e S. Trasatti, J. Appl. Electrochem. 4(1974)57.
- [66] T.-C. Wen e C.-C. Hu, J. Electrochem. Soc. 139(1992)2158.
- [67] S. Ardizzone, G. Fregonara e S. Trasatti, Electrochim. Acta 35(1990)263.
- [68] R. Kötz, H.J. Lewerenz e S. Stucki, J. Electrochem. Soc. 130(1983)825.
- [69] Ya.M. Kolotyrkin, V.V. Losev e A.N. Chemodanov, Mat. Chem. Phy. 19(1988)1.
- [70] L.D. Burke e O.J. Murphey, J. Electroanal. Chem. 96(1979)19.
- [71] C.-C. Hu and T.-C. Wen, Electrochim. Acta 40(1996)1506.
- [72] V.S. Sorokenolya e R.U. Bondar, Elektrokhimiya 25(1989)1553.
- [73] L.A. da Silva, V.A. Alves, M.M.P. da Silva, S. Trasatti e J.F.C. Boodts, Electrochim. Acta 41(1996)1279.
- [74] L.A. da Silva, V.A. Alves, M.A.P. da Silva, S. Trasatti e J.F.C. Boodts, Electrochim. Acta 42(1997)271.
- [75] J.P. Hoare, J. Electrochem. Soc. 140(1964)610.
- [76] T. Hepel, F.H. Pollak e W.E. O'Grady, J. Electrochem. Soc. 131(1984)2094.
- [77] R. Kötz e S. Stucki, J. Appl. Electrochem. 17(1987)1190.

- [78] L.A. da Silva, V.A. Alves e J.F.C. Boodts, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **170**(2000)119.
- [79] J.F.C. Boodts e S. Trasatti, J. Appl. Electrochem. **19**(1989)255.
- [80] R. Kötz e S. Stucki, Electrochim. Acta **31**(1986)1311.
- [81] L.A. da Silva, V.A. Alves, S. Trasatti e J.F.C. Boodts, J. Electroanal. Chem. **427**(1997)97.
- [82] L.A. da Silva, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1995.
- [83] L.A. de Faria e S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. **340**(1992)145.

FU-00011737-e