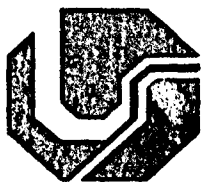


64
F3632
TES/MEM



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**"INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E
ELETROCATALÍTICAS DO SISTEMA $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ce}+\text{Ti})\text{O}_2$ PARA A REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO EM MEIO ALCALINO"**

KARLA CARVALHO FERNANDES

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio De Faria

SISBI/UFU



1000215481

Uberlândia - MG
2003

*Aos meus pais,
João Fernandes e Helena.*

Esta dissertação é o resultado de um trabalho em equipe, inclusive o meu, onde várias pessoas puderam colaborar, cada uma a seu modo, mas exercendo um papel de importância fundamental para transformar este projeto em realidade. Portanto, apesar de não conseguir expressar o meu agradecimento em palavras gostaria que esta página, pelo menos, fizesse com que vocês recebam o meu MUITO OBRIGADO!

Em primeiro lugar eu quero agradecer a Deus, que me gratificou com o dom da Vida, e me presenteou ao colocar pessoas tão especiais em meu caminho. Obrigado Senhor, por ter me concedido mais esta vitória.

Agradeço aos meus pais e meus irmãos por terem me incentivado, me apoiado, e por acreditarem em mim.

Agradeço ao Philipppo, meu namorado, pelo amor, carinho e paciência, com que me suportou esses últimos meses.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Antonio De Faria, pela paciência, amizade, compreensão e pela confiança que depositou em mim ao me conceder esta oportunidade. Obrigada Prof. Faria, pela orientação e pelo crescimento pessoal e profissional que me proporcionou nestes anos de mestrado, onde aprendi que um orientador é mais que um mestre, é um amigo.

Agradeço ao meu amigo Leonardo Morais da Silva, doutorando da FFCLRP/USP, pelo auxílio dado no decorrer desta dissertação relacionado à execução dos estudos de corrosão acelerada, e pelo suporte teórico dado na interpretação dos dados desta dissertação, principalmente nos estudos cronopotenciométricos e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Aos meus amigos do Laboratório de Eletroquímica da UFU, Delaine, Madalena, Mário, Débora, Vanessa e Lucas (o mais novo papai do DEQUI), vou sentir saudades. Valeu, vocês são o máximo!

Aos funcionários do DEQUI: Ildo, Ângela e Izabel, pela boa vontade e pela ajuda que ofereceram sempre que precisei.

Aos professores do DEQUI/UFU, que eu admiro e respeito: Julien F. C. Boodts, Yaico D. T. Albuquerque e Otávio L. Bottecchia. Obrigado por contribuírem na minha formação.

E finalmente, agradeço a oportunidade de trabalhar no Instituto de Química da UFU e a bolsa de mestrado concedida pela CAPES.



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
e-mail: cpqquimica@ufu.br
Fone: 3239-4385 – Fax: 3239-4208

ALUNA: KARLA CARVALHO FERNANDES

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5011452-0

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA : NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E
ELETROCATALÍTICAS DO SISTEMA $Ti/(Ru+Ce+Ti)O_2$
PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE
OXIGÊNIO EM MEIO ALCALINO”**

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ ANTÔNIO FARIA

A Dissertação foi APROVADA em reunião pública realizada no Anfiteatro do Bloco X do Campus Santa Mônica, em 15 de outubro de 2003, às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA

Prof. Dr. Luiz Antônio Faria (IQ/UFU)

Prof. Dr. Otávio Luiz Bottecchia (IQ/UFU)

Prof. Dr. Luiz Antônio da Silva (FAFEOD)

Uberlândia, 15 de outubro de 2003.

ÍNDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II

I – INTRODUÇÃO

I.1. OS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS E OS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS.....	1
I.2. ÓXIDOS MISTOS.....	2
I.3. A BUSCA DE NOVOS MATERIAIS.....	3
I.4. ESCOLHA DOS MATERIAIS.....	5
I.4. METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DE UM ADE.....	6
I.5. ELETROCATÁLISE: DEFINIÇÃO E APLICAÇÃO PRÁTICA.....	7
I.6. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E SUPERFICIAL DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.....	9
I.6.1. A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD).....	9
I.6.2. A TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	10
I.6.3. A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS).....	10
I.6.4. A TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	11
I.6.4.1. A metodologia de caracterização superficial <i>in situ</i> proposta por S. Trasatti <i>et al</i>	12
I.6.4.2. A metodologia de caracterização superficial <i>in situ</i> proposta por L. M. Da Silva <i>et al</i>	13
I.6.5. A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	16
I.6.5.1. Determinação do ângulo de fase para elementos de circuito ideais.....	18
I.6.5.2. Fundamentos teóricos do emprego da análise no domínio da frequência em sistemas eletroquímicos utilizando-se perturbações de baixa amplitude.....	20
I.6.5.3. Análise da resposta em frequência de circuitos idealizados empregados na representação da resposta em frequência de sistemas eletroquímicos.....	25
I.6.5.4. Verificação da qualidade dos dados da EIE empregando-se as transformações de Kramers-Kronig, K-K: linearidade, causalidade e estabilidade.....	29
I.6.5.5. Os sistemas não-ideais: o fenômeno da dispersão da frequência em eletrodos sólidos e o elemento de fase constante (EFC).....	30
I.8. OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	33

II – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PRECURSORAS.....	34
II.2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	35
II.3. APARELHAGEM E VIDRARIA (CÉLULAS E ELETRODOS) UTILIZADAS NOS ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	37
II.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	

II.4.1. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS ÓXIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	38
II.4.2. OBTENÇÃO DO POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E O REGISTRO DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS.....	38
II.5. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DIFERENCIAL E O CÁLCULO DO FATOR DE MORFOLOGIA.....	39
II.6. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES QUASE ESTACIONÁRIAS.....	40
II.7. DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON OH ⁻	40
II.8. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS SOB CONDIÇÕES DE CORROSÃO ACELERADA.....	43

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA <i>EX SITU</i> E <i>IN SITU</i> DOS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO NOMINAL Ti/(Ru+Ti+Ce)O ₂	
III.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA <i>EX SITU</i>	
III.1.2. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS ÓXIDOS MISTOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	44
III.1.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA SUPERFICIAL <i>IN SITU</i> DOS ÓXIDOS MISTOS	
III.1.4. O POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO.....	47
III.1.5. ANÁLISE DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS.....	48
III.1.6. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NOMINAL DOS ÓXIDOS MISTOS SOBRE A CARGA VOLTAMÉTRICA.....	50
III.1.7. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DIFERENCIAL INTERFACIAL.....	52
III.2. ESTUDO CINÉTICO DA RDO.....	58
III.2.1. ANÁLISE DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA A RDO.....	60
III.2.2. DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO AO ÍON OH ⁻	65
III.2.3. PROPOSTA DE MECANISMO PARA A RDO.....	66
III.3. ANÁLISE DA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DOS ÓXIDOS MISTOS PARA A RDO.....	70
III.4. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DOS ELETRODOS DURANTE OS ESTUDOS CINÉTICOS ATRAVÉS DA EVOLUÇÃO DOS VALORES DA DENSIDADE SUPERFICIAL DA CARGA VOLTAMÉTRICA ANÓDICA.....	72
III.5. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS EM CONDIÇÕES GALVANOSTÁTICAS DE ELEVADA DENSIDADE DE CORRENTE	
III.5.1. ANÁLISE DAS CURVAS CRONOPOTENCIOMÉTRICAS.....	73
III.5.2. ANÁLISE DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO.....	82

III.5.3. PROPOSTA DE MODELO PARA O SISTEMA	
Ti/(Ru+Ti+Ce)O ₂ /SOLUÇÃO.....	87
III.5.4. ANÁLISE NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E	
ESTRUTURAIS DOS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO.....	89
III.5.4.1. ANÁLISE QUALITATIVA DO COMPORTAMENTO DA INTERFACE	
SÓLIDO/SÓLIDO/SÓLIDO {Ti°/TiO ₂ /(Ru+Ti+Ce)O ₂ } NO DOMÍNIO DAS ALTAS	
FREQUÊNCIAS.....	89
III.5.4.1.1. Análise do comportamento capacitivo em função de <i>t</i>	94
III.5.4.1.2. Análise do comportamento resistivo em função de <i>t</i>	94
III.5.4.2. ANÁLISE QUALITATIVA DO COMPORTAMENTO DA INTERFACE	
SÓLIDO/LÍQUIDO {(Ru+Ti+Ce)O ₂ /SOLUÇÃO} NO DOMÍNIO DAS BAIXAS FREQUÊNCIAS	
III.5.4.2.1. Análise do comportamento resistivo potencial dependente em função de <i>t</i>	95
III.5.4.2.2. Proposta de um modelo para a dependência da resistência interfacial com <i>t</i>	97
III.5.4.2.3. Análise do comportamento capacitivo em função de <i>t</i>	100
III.5.4.3. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS DADOS DE EIE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE	
ANODIZAÇÃO	
III.5.4.3.1. Análise teórica do circuito equivalente proposto para representar a interface porosa	
Ti/(Ru+Ti+Ce)O ₂ /solução.....	102
III.5.4.3.2. O ajuste baseado no CNLS.....	107
III.5.4.3.3. Caracterização superficial <i>in situ</i> em tempo de anodização zero.....	108
III.5.4.3.4. Análise quantitativa do comportamento resistivo/capacitivo exibido pela interface	
sólido/sólido.....	109
III.5.4.3.5. Proposta de mecanismo para o processo de passivação do substrato de titânio com o tempo	
de anodização.....	111
III.5.4.3.6. Análise do comportamento capacitivo/resistivo exibido pela interface sólido/líquida.....	113
III.5.4.3.7. Análise da atividade eletrocatalítica real em função do tempo de anodização e da composição	
nominal dos eletrodos.....	115
III.5.4.3.8. Análise do comportamento indutivo exibido pela interface porosa eletrodo/solução em	
função do tempo de anodização.....	118
III.5.4.3.9. Análise crítica dos estudos efetuados.....	120

IV - CONCLUSÕES

IV.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA <i>EX SITU</i> E <i>IN SITU</i> DOS ELETRODOS.....	122
IV.2. ESTUDO CINÉTICO DA RDO.....	122
IV.3. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS EM CONDIÇÕES	
GALVANOSTÁTICAS DE ELEVADA DENSIDADE DE CORRENTE.....	123
IV.4. ANÁLISE NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E	
ESTRUTURAIS DOS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO.....	123

RESUMO

Eletrodos de $\text{Ti/RuO}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$, preparados por decomposição térmica, $T = 450^\circ\text{C}$, foram caracterizados por difração de raios-x, medidas do potencial em circuito aberto, E_{ca} , e por voltametria cíclica. Os difratogramas de raios-x revelaram que os óxidos mistos apresentam uma baixa cristalinidade em decorrência da baixa interação existente entre a estrutura rutila e cerianita. Os valores do E_{ca} mostraram que a eletroquímica superficial dos óxidos é governada pela dupla redox Ru(III)/Ru(IV) . O aumento da carga anódica, q^*_a , com o conteúdo nominal de CeO_2 , $[\text{CeO}_2]_N$, revelou que a baixa cristalinidade dos óxidos mistos resultou no aumento da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos. Os valores da capacidade diferencial interfacial, C_d , e do fator de morfologia, ϕ , revelaram que o aumento da $[\text{CeO}_2]_N$ resulta no aumento da rugosidade sem afetar significativamente a porosidade eletroquímica do eletrodo.

O estudo cinético para a RDO em meio básico revelou uma dependência do coeficiente de Tafel com o sobrepotencial e com a $[\text{CeO}_2]_N$. A elevação na $[\text{CeO}_2]_N$ provocou uma diminuição nos valores de b , especialmente no domínio dos elevados sobrepotenciais. O estudo da ordem de reação com respeito ao íon OH^- , $\zeta(\text{OH}^-)$, revelou um valor unitário de $\zeta(\text{OH}^-)$, independentemente da $[\text{CeO}_2]_N$ e do sobrepotencial. Os resultados experimentais obtidos no estudo cinético apoiaram o mecanismo eletródico proposto por Yeager para a RDO.

A análise da atividade eletrocatalítica aparente revelou que $[\text{CeO}_2]_N$ influencia a RDO, somente $[\text{CeO}_2]_N \geq 60\%\text{mol}$. Os valores de j/q^*_a revelaram que a atividade eletrocatalítica para $[\text{CeO}_2]_N \geq 60\%\text{mol}$ é devido a fatores de natureza química e geométrica. Os eletrodos contendo $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}+\text{Ti}_{(0,7)})\text{O}_2$ e $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}+\text{Ce}_{(0,7)})\text{O}_2$ apresentaram a melhor atividade eletrocatalítica real para a RDO.

Estudos sob condições de corrosão acelerada mostraram que o tempo de vida dos eletrodos, t_{6V} , e o grau de instabilidade, Λ , são dependentes da $[\text{CeO}_2]_N$. Foi verificado que todos os eletrodos contendo CeO_2 foram desativados pela passivação do substrato de Ti^0 e não pelo consumo total da camada ativa. Foram propostas três interpretações para a interface porosa ADE/solução em função do grau de instabilidade dos eletrodos. Baseando nestas interpretações e na análise qualitativa dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, foi apresentado um conjunto de equações representativas dos diferentes fenômenos ocorrendo na interface porosa eletrodo/solução.

A análise da atividade eletrocatalítica verdadeira dos eletrodos para a RDO a partir do estudo de EIE revelou que a performance dos eletrodos para este processo varia com o tempo de anodização dos eletrodos.

Os dados obtidos neste trabalho permitem concluir que, embora os eletrodos investigados neste estudo sejam rugosos/porosos, durante a RDO, a superfície ativa destes eletrodos se comporta próxima ao caso idealizado para superfícies planas, já que o fenômeno da dispersão da frequência foi muito baixo.

ABSTRACT

Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)CeO₂ electrodes were prepared by thermal decomposition (450°C, air), and characterised by XRD, open-circuit potential (E_{oc}) and CV measurements. XRD measurements revealed mixed oxides present a low degree of crystallinity, which is attributed to the low interaction between the rutile (RuO₂, TiO₂) and cerianite (CeO₂) crystallographic structures. E_{oc} -data support surface electrochemistry of mixed oxides is governed by the Ru(III)/Ru(IV) redox couple. The increase in q_a -values with increasing CeO₂-content reveals partial substitution of TiO₂ by CeO₂ increases the electrochemically active surface area. Extensive (interfacial capacities: C_T , C_E and C_I) and intensive surface parameters (the morphology factor, ϕ) support substitution of CeO₂ with TiO₂ increases roughness while not affecting significantly electrode porosity.

The kinetic study revealed a Tafel slope depends on overpotential and oxide composition: introduction of CeO₂ decreases Tafel slope values, especially in the high overpotential domain. A unitary reaction order with respect to OH⁻-ion was obtained for all electrodes. Tafel slope and the reaction order data support the OER electrode process is adequately described, in alkaline medium, by Yeager's mechanism. According to this mechanism changes in Tafel slope find their origin in changes in the affinity between the active surface site, $\equiv S$, and the adsorbed OH⁻-ion (low overpotential domain) and in the bond strength of the active surface complex site $\equiv S^Z--OH$ (high overpotential domain). From an electronic point of view such changes affects electron transfer process modifying the apparent electronic transfer coefficient, α . Calculation of α , showed the values to reach a maximum of 0.8 with decreasing CeO₂-content, denouncing a decrease in the electric component of the energy barrier of the electron transfer.

The apparent electrocatalytic activity was dependent on CeO₂ for films having $[CeO_2]_N \geq 60\%$ mol which is attributed to the chemical nature of the electrode and its geometry. Best real electrocatalytic activity was observed for the Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ and Ti/Ru_{0.3}Ce_{0.7}O₂ compositions.

Service life tests under conditions of accelerated corrosion revealed service life, t_{6v} , and degree of instability, Λ , are both dependent on $[CeO_2]_N$. Final electrode deactivation occurs by Ti-support passivation before total coating consumptions is observed, especially for CeO₂-rich films. A mathematical model is proposed to describe the degree of instability,

Λ , which is capable to explain the electrochemical impedance spectroscopic, EIS, data. EIS-data support the real electrocatalytic OER performance of the electrodes depends on anodization time and that the rugous/porous films behave close to ideal as supported by the low frequency dispersion.

I – INTRODUÇÃO

I.1. OS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS E OS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A produção de cloro, Cl_2 , é uma das mais antigas explorações comerciais de uma reação eletroquímica sob escala industrial [1]. Este processo usa como tecnologia, a eletrólise de soluções de cloreto de sódio (NaCl), na forma de salmoura, para obter cloro (Cl_2) e soda cáustica (NaOH). Para este fim utiliza-se células de amálgama de mercúrio, células de diafragma ou células de membrana Nafion[®], as quais são as mais recentes [2]. Vale ressaltar também, que a indústria cloro-álcali, chamada assim devido à produção simultânea de cloro e soda cáustica, é uma das maiores do mundo, por ser basicamente produtora de insumos fundamentais para a área produtiva. Dentre as diversas aplicações do cloro em processos químicos, vale a pena destacar a preparação do cloreto de vinila para PVC, como agente lixiviante na indústria do papel, desinfetante, etc., enquanto a soda cáustica é importante no processamento de minerais, nas indústrias de papel, têxtil, vidro, etc. [3]

Inicialmente, a indústria cloro-álcali utilizava ânodos de grafite (1900 – 1960) [4-6], que apresentavam algumas desvantagens, como por exemplo: alto sobrepotencial (η) para a reação de desprendimento de cloro; desgaste causado pela ação do gás O_2 , que é um produto anódico secundário na produção do Cl_2 [7] etc. Neste processo pode-se destacar também que, entre outros fatores a corrosão do material aumentava a distância entre o anodo e o catodo, provocando um aumento no valor da queda ôhmica do eletrólito e, conseqüentemente num maior consumo de energia. Assim sendo, estes eletrodos tinham que ser substituídos periodicamente, tornando indispensável a parada da produção para troca dos anodos gastos, o que implicava em altos custos de manutenção.

Estes inconvenientes apresentados pela grafite intensificou a busca por eletrodos com melhores propriedades eletrocatalíticas e maior estabilidade. Iniciando-se assim a história dos estudos com os Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE's) [8].

Antes dos eletrodos revestidos de óxidos condutores, a tecnologia disponível hoje passou primeiro pelos eletrodos de metais nobres (ligas) depositados sobre placas de Ti [8-12]. Isto introduziu duas novidades: (i) Ti como um material de suporte que pode ser facilmente modulado em diferentes formas, e (ii) o conceito de ativação do eletrodo utilizando materiais caros em pequenas quantidades, que se tornou uma prática comum, especialmente no campo de eletrodos gasosos de difusão [11].

As ligas metálicas depositadas sobre suporte de Ti eram ativas, mas instáveis para serem utilizados nas condições de trabalho das celas da indústria cloro-álcali. Os problemas apresentados despertaram Beer [12] para a investigação e a introdução dos eletrodos preparados por decomposição térmica a partir de precursores metálicos apropriados que resultassem na formação de óxidos de metais nobres. Os estudos foram realizados no início da década de 60, e a patente foi registrada em 1965 com o nome comercial de DSA[®], Dimensionally Stable Anodes [13].

As importantes potencialidades dos ânodos dimensionalmente estáveis, ADE's, em relação aos anodos de grafite, revelaram-se imediatamente, como por exemplo: (i) diminuição do sobrepotencial anódico, (ii) maior estabilidade dimensional, (iii) melhor estabilidade química, resultando assim num maior tempo de vida útil dos eletrodos, (iv) diminuição dos custos operacionais de manutenção, e, finalmente, (v) uma maior versatilidade na fabricação do eletrodo. Em 1968 os ADE's foram então aplicados em celas industriais provocando uma revolução tecnológica na indústria eletroquímica de base [14].

Do ponto de vista industrial, o sucesso dos ADE's foi extraordinário. Entretanto, o estudo das propriedades fundamentais destes materiais pela comunidade científica só começou alguns anos depois, sendo o primeiro artigo, descrevendo as propriedades fundamentais dos DSA's, publicado somente em 1971 [15]. A partir dos estudos iniciais, as pesquisas nesta área aumentaram consideravelmente e se estenderam para vários processos eletródicos, onde destacam-se, as reações de desprendimento de H₂ e O₂ (eletrólise da água), a redução de O₂, a ionização do H₂ e a oxidação de compostos orgânicos [16].

1.2. ÓXIDOS MISTOS

Geralmente, os óxidos puros não têm aplicações práticas em processos eletroquímicos e, portanto, utilizam-se óxidos mistos nas formas binárias, ternárias, e até mesmo quaternários [17-19]. O emprego de óxidos mistos visa a obtenção de uma maior estabilidade dimensional associada a um melhor desempenho eletrocatalítico. Atualmente, o objetivo principal da pesquisa fundamental sobre ADE's baseia-se na seleção e no *design* de novos materiais de modo que possa ser identificado e separado os fatores responsáveis pelo bom desempenho eletrocatalítico dos ADE's [20].

Numa mistura de óxidos, a ação de cada componente depende da estrutura eletrônica, cristalina e do grau de mistura com os outros componentes. Por exemplo, os eletrodos

industriais são formados por duas diferentes misturas: (i) 30% mol de dióxido de Rutênio (RuO_2) + 70% mol de dióxido de Titânio (TiO_2), onde o rutênio é o catalisador (óxido ativo) e o titânio é responsável pela estabilidade mecânica do filme (agente estabilizante) [14], ou (ii) 15% mol de dióxido de RuO_2 + 15% mol de dióxido de Iridio (IrO_2) + 70% mol de dióxido de TiO_2 , neste caso o irídio diminui a atividade eletrocatalítica do rutênio, deslocando o potencial de formação das espécies instáveis (RuO_4^{2-} , RuO_4^-) para valores mais anódicos tornando a superfície do eletrodo mais estável [21]. A esta mistura pode-se adicionar outros óxidos com a finalidade de aumentar a seletividade e a estabilidade mecânica dos mesmos. A estabilidade dimensional pode ser aumentada através do uso de metais como: titânio, tântalo, zircônio, nióbio, etc., e a seletividade através do emprego de óxidos moduladores como é o caso do SnO_2 , CeO_2 , etc. [16,22].

I.3. A BUSCA DE NOVOS MATERIAIS

O principal interesse da pesquisa fundamental é encontrar novos materiais, ou a combinação dos mesmos (óxidos mistos), que alcancem características específicas e apresentem bons resultados, como por exemplo:

- 1- boa atividade eletrocatalítica das reações desejadas;
- 2- pequena atividade eletrocatalítica das reações indesejadas;
- 3- estabilidade química e mecânica;
- 4- baixo custo e grande disponibilidade (troca dos metais nobres por metais não-preciosos);
- 5- alta área superficial;
- 6- baixa resistência ôhmica;
- 7- não ser poluente.

Sabe-se que é tarefa difícil encontrar metais para dar origem aos eletrodos com desempenho eletrocatalítico superior aos industriais, mas vários óxidos simples, mistos e vários metais de transição têm sido intensamente investigados [16-22]. Dentre os diferentes óxidos investigados, pode-se separar as classes mais importantes, de acordo com a sua estrutura cristalográfica:

- óxidos do tipo rutilo (dióxidos): simetria tetragonal.

Fórmula química: MO_2 . Ex: RuO_2 , TiO_2 , IrO_2 , etc.

- óxidos do tipo espinélio: estrutura cúbica de face centrada.

Fórmula química: NM_2O_4 (N pode ser igual a M, ou seja, o mesmo elemento com dois estados de oxidação diferentes.) Ex: Co_3O_4 ($CoO + Co_2O_3$); $NiCo_2O_4$ ($NiO + Co_2O_3$); etc.

- óxidos do tipo perovskitas: estrutura cúbica de corpo centrado.

Fórmula química: ABO_3 onde A é um cátion grande, B é um metal de transição (cátion pequeno), a soma total dos estados de oxidação é igual a 6. Ex: $KTaO_3$, $CaMnO_3$, etc.

Os óxidos do tipo rutila, em particular RuO_2 , IrO_2 e TiO_2 , são os principais componentes utilizados em eletrodos para modular a sua atividade eletrocatalítica para as reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e de cloro (RDCI). No entanto, além de ser um material caro, o RuO_2 também apresenta a inconveniência de ser instável em soluções alcalinas, devido à formação de complexos solúveis (rutenatos, perrutenatos) que resultam na corrosão do material [23-25].

Deste modo, diversos óxidos mistos têm sido estudados intensamente, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, onde na maioria das pesquisas utiliza-se uma combinação do RuO_2 ou o IrO_2 com um ou mais componentes (aditivos) a fim de se obter uma boa estabilidade e/ou seletividade do eletrodo para um dado processo eletrolítico. Por exemplo, ao realizar estudos envolvendo a introdução de dióxido de estanho (SnO_2) em óxidos mistos, observou-se que além de aumentar a estabilidade anódica dos óxidos de metais preciosos, o estanho também eleva o sobrepotencial para a RDO, aumentando a pureza do cloro produzido nas células de cloro-álcali [26]. Estudos do sistema quaternário: $RuO_2 + CeO_2 + TiO_2 + Nb_2O_5$, mostram que um aumento na quantidade de nióbio na camada ativa, resulta em maior estabilidade do eletrodo e aumento da área eletroquimicamente ativa [19].

Estudos na literatura [27], também relatam a influência do meio eletrolítico (ácido ou alcalino) sobre o desempenho de sistemas constituídos de óxidos ternários ($IrO_2 + TiO_2 + CeO_2$), onde se observa que estes eletrodos são estáveis tanto em meio ácido quanto alcalino. Contrariamente, a literatura [28] mostra que o sistema análogo contendo PtO_x ao invés de CeO_2 produz ânodos instáveis sob as mesmas condições de eletrólito.

1.4. ESCOLHA DOS MATERIAIS

Os eletrodos industriais são constituídos basicamente por misturas binárias de RuO_2 + TiO_2 , cuja atividade catalítica é fornecida pelo RuO_2 enquanto o TiO_2 confere estabilidade química ao sistema. Para aplicações mais específicas, são necessários aditivos ou para aumentar a seletividade ou para aumentar a estabilidade [14, 26].

Assim sendo, é de grande interesse tanto para a indústria do cloro-álcali como do ponto de vista fundamental, a investigação de novos materiais, ou mesmo a modificação dos atuais, visando desenvolver camadas ativas com melhor desempenho eletrocatalítico, maior seletividade e maior resistência à corrosão anódica.

O dióxido de Cério, CeO_2 , é em princípio um material interessante para ânodos, devido seu elevado potencial do par redox, $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$, pode provocar um aumento da atividade do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$, tornando-se um forte candidato para favorecer a RDO e conceder inércia ou estabilidade química a uma mistura de óxidos [18, 19].

Além disso, o CeO_2 já encontra alguma aplicação na catálise como suporte ou como catalisador, nos campos da separação química e energia nuclear devido à habilidade de troca iônica de sua forma hidratada e na eletroquímica com um aditivo para estabilizar o consumo de anodos baseados em óxidos e para substituir ânodos de carbono na eletro-obtenção de alumínio [19,20, 82].

De Faria *et al* [29], investigaram sistematicamente as propriedades superficiais e eletrocatalíticas de eletrodos de RuO_2 + TiO_2 + CeO_2 . Os autores observaram que o máximo de atividade eletrocatalítica foi apresentado pelo eletrodo contendo 30%mol RuO_2 + 60%mol TiO_2 + 10%mol CeO_2 . Entretanto estes eletrodos apresentaram uma ligeira instabilidade em meio ácido devido à dissolução catódica de CeO_2 . Também foi observada, uma diminuição na atividade eletrocatalítica deste eletrodo, para a RDCl . Apesar disto, a atividade eletrocatalítica aparente foi sempre superior para os eletrodos contendo CeO_2 , devido à maior área superficial apresentada pelos eletrodos de composição ternária.

Por outro lado, estudos preliminares [29] revelaram que óxidos mistos de composição $(\text{Ti}+\text{Ru}+\text{Ce})\text{O}_2$ apresentam uma grande estabilidade em meio alcalino. Portanto, em face destes resultados, este estudo investigará a influência da composição nominal dos eletrodos ternários constituídos de $\text{Ti}/\text{RuO}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$, com $0 \leq x \leq 0,7$ no comportamento cinético da RDO em meio alcalino.

1.5. METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DOS ADE's

A pesquisa fundamental visa a preparação de eletrodos com a melhor combinação possível entre as propriedades químicas e físicas desejadas de acordo com as necessidades tecnológicas. Dentre estas podemos citar: (1) suporte metálico de baixo custo; (2) pequena espessura da camada ativa; (3) rapidez e facilidade na construção do eletrodo e (4) alta estabilidade mecânica e química da camada ativa. Este resultado pode ser alcançado pela combinação das matérias primas e das técnicas de preparação dos eletrodos.

O método mais utilizado para se obter eletrodos revestidos por óxidos policristalinos é a decomposição térmica de um sal apropriado, que pode ser nitratos, cloretos, carbonatos, etc. Foi demonstrado [30], que o suporte metálico sobre o qual é depositada a camada ativa exerce pouco efeito sobre o comportamento eletrocatalítico do eletrodo. Entretanto, a escolha da temperatura de decomposição do sal não depende apenas do sal de partida, mas também do tipo de suporte escolhido. Em princípio, a temperatura deve ser suficientemente alta para se obter a decomposição do sal, porém não deve ultrapassar o ponto onde ocorre a sinterização e cristalização extensiva do óxido. Assim sendo, o único inconveniente apresentado pela utilização do suporte de titânio é que a temperatura não deve ultrapassar a 550°C, pois neste caso a resistência mecânica do filme diminui devido ao 'estufamento' do suporte metálico [16].

Estudos mostram que um aumento na área superficial ativa resulta num aumento das propriedades eletrocatálíticas dos eletrodos constituídos de óxidos [31]. Assim, a variação da temperatura de calcinação é um parâmetro que pode ser empregado para modular a área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Normalmente, o emprego de temperaturas mais elevadas resulta numa maior sinterização do óxido, originando assim eletrodos menos rugosos/porosos [32].

Burke *et al.* [33] investigaram as propriedades de eletrodos de RuO_2 obtidos por decomposição térmica do cloreto precursor (RuCl_3), em diferentes temperaturas de calcinação. Os estudos foram realizados com variação do pH, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. De acordo com os resultados obtidos foi observado que a área superficial diminui com o aumento da temperatura de calcinação do óxido. Porém, não foi possível estender estas investigações a temperaturas abaixo de 280°C, porque nestas condições o RuCl_3 não se decompõe totalmente e não forma uma camada de óxido estável. Em

temperatura superior a 700°C formou-se um óxido frágil que se ‘soltava’ facilmente do suporte.

De Faria *et al.* [18] investigaram a temperatura adequada para preparar eletrodos ternários de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$ e observaram que eletrodos mais estáveis podem ser obtidos em temperaturas superiores a 500°C com tempos de decomposição superiores há 1 hora. Concluiu-se também neste estudo que a otimização da estabilidade não implica em otimização da atividade eletrocatalítica. Pelo contrário, o aumento da temperatura e do tempo de calcinação produz uma área superficial menor e cria problemas ôhmicos na interface suporte/camada ativa, diminuindo assim a atividade dos eletrodos.

Outra possibilidade em melhorar a atividade eletrocatalítica é a utilização de solventes específicos para dissolver os precursores antes da decomposição sobre o suporte metálico [34]. De acordo com a literatura, o RuO_2 obtido a partir do precursor nitrato possui uma área eletroquimicamente ativa maior do que o óxido obtido a partir do precursor cloreto, ambos obtidos por decomposição térmica em uma mesma temperatura [35].

1.6. ELETROCATÁLISE: DEFINIÇÃO E APLICAÇÃO PRÁTICA

O termo eletrocatalise tem um significado muito amplo podendo ser definido como a dependência da velocidade do processo eletroquímico com a natureza do material eletródico empregado [20,36]. Apesar da controversa na sua origem, pode-se dizer que a eletrocatalise “nasceu” por volta de 1963, com o lançamento das células a combustível, onde se observou que o processo eletródico era afetado pela natureza do material eletródico empregado [37,38].

Atualmente, a indústria eletroquímica trata a eletrocatalise como um veículo que permita a redução no consumo de energia elétrica nos processos eletrolíticos e um aumento na eficiência dos acumuladores de energia elétrica (baterias) [20]. A eletrocatalise desperta grande interesse tanto na área acadêmica quanto na área industrial. A pesquisa fundamental pode ser utilizada para resolver os problemas aplicados ao estabelecer um guia para a seleção e o modelo de novos materiais de interesse tecnológico.

Deste modo, deve-se ressaltar que a influência das propriedades intrínsecas dos materiais eletródicos sobre os processos eletroquímicos podem ser classificados como primários e secundários [39]. Os efeitos primários são aqueles envolvendo a interação dos reagentes e produtos e/ou intermediários com a superfície do eletrodo que afeta diretamente o processo de transferência eletrônica (efeitos eletrocatalíticos verdadeiros). Já os efeitos

secundários são aqueles relacionados a fatores de natureza geométrica (rugosidade e porosidade) que produzem variações na área eletroquimicamente ativa do eletrodo (efeitos eletrocatalíticos aparentes)

A eletrocatalise pode ser utilizada para identificar a variável primária que afeta a velocidade da reação química e reduz os custos com o desenvolvimento tecnológico. Sabendo que o consumo de energia elétrica é proporcional ΔVI , onde ΔV é a voltagem (diferença de potencial) aplicada à cela e I é a corrente que atravessa a cela. Para que haja uma redução no consumo de energia é necessário, para um dado valor de I , minimizar o ΔV . A queda de potencial num reator eletroquímico pode ser representada de acordo com a eq. 1:

$$\Delta V = \Delta E + \Delta \eta + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_i \quad (1)$$

onde, ΔE é a diferença de potencial padrão para uma dada reação; $\Delta \eta$ é a soma dos sobrepotenciais anódicos e catódicos; ΔV_{Ω} é a queda ôhmica (IR) devido à resistência não compensada e ΔV_i é chamado de estabilidade, ou seja, é a dependência temporal do potencial ΔV com a degradação do eletrodo. Para eletrodos recém-preparados $\Delta V_i = 0$ [36].

Fundamentalmente, $\Delta \eta$ é o termo que mede diretamente a eletrocatalise, sendo que uma redução de $\Delta \eta$ implica em melhorias na atividade eletrocatalítica do material eletródico. Assim, os estudos fundamentais geralmente são executados não levando em conta o termo ΔV_{Ω} , sendo este valor corrigido por diferentes procedimentos apenas para que o termo $\Delta \eta$ seja isolado [40]. Além disso, dependendo da escala de tempo de execução do experimento e da densidade de corrente empregada nenhum desgaste ou alteração nas propriedades superficiais do material eletródico são observados, e, portanto tem-se que $\Delta V_i \approx 0$.

Na indústria eletroquímica o objetivo é reduzir e manter ΔV em um valor mínimo. Assim, na avaliação de materiais eletródicos o ΔV é considerado como um todo, considerando os efeitos da queda ôhmica e da estabilidade.

Face ao exposto acima, a eletrocatalise tem sido uma das áreas da eletroquímica que mais tem se desenvolvido tanto qualitativamente quanto quantitativamente nos últimos 20 anos, e vem proporcionando uma melhoria no entendimento da estrutura das superfícies e na preparação e controle de qualidade de novos materiais. A quantidade de reações eletródicas investigadas é muito ampla, mas aquelas em que o impacto na eletrocatalise é maior são: a reação de desprendimento de H_2 e O_2 (eletrólise da água), a redução de O_2 , a eletrosíntese de compostos orgânicos, etc.

1.7. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E SUPERFICIAL DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

O desempenho eletrocatalítico aparente de um dado material eletródico para um processo eletroquímico qualquer depende de fatores de natureza química e morfológica. Na tentativa de se avaliar as causas reais que afetam este desempenho, tem-se a necessidade da investigação das propriedades superficiais sobre o processo faradáico.

Estudos *ex situ* e *in situ*, que serão abordados a seguir são ferramentas poderosas na investigação das propriedades fundamentais dos ADE's, permitindo elucidar os fatores que afetam o desempenho eletrocatalítico de um ADE frente a um processo eletroquímico.

1.7.1. A TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A análise por XRD permite avaliar distorções ocorridas na estrutura cristalina do material eletródico, o processo de formação de diferentes fases cristalográficas e o grau de cristalinidade do óxido. A análise da estrutura destes óxidos, através da técnica de XRD mostra que a decomposição térmica dos respectivos precursores, geralmente, resulta em uma decomposição parcial do mesmo. De acordo com a literatura [30], tem-se encontrado cloreto residual em RuO_2 obtido por decomposição térmica do RuCl_3 , fato que também ocorre com o IrO_2 obtido a partir do IrCl_3 , cuja quantidade diminui com o aumento da temperatura e/ou tempo de calcinação [41]. Alves et al. [42] mostraram que óxidos mistos de composição $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$, ambos de estrutura rutila, apresentam a evidência da formação de uma solução sólida entre o IrO_2 e o TiO_2 , denominada $(\text{Ir}, \text{Ti})\text{O}_2$. Ao adicionar nesta mistura, CeO_2 que se cristaliza como cerianita (estrutura cúbica), não ocorre a formação de solução sólida do CeO_2 com IrO_2 e/ou TiO_2 [27], o que torna o CeO_2 neste caso um agente dispersante dos cristalitos de IrO_2 e/ou TiO_2 , resultando num aumento da área superficial ativa dessas misturas.

I.7.2. A TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A técnica SEM é bastante empregada na investigação topográfica de filmes rugosos, e serve como ferramenta para a visualização da morfologia (grau de rugosidade/porosidade) da superfície dos ADE's. A literatura [43] mostra que filmes de óxidos podem ser rachados ou compactos, dependendo de fatores de preparação do eletrodo como: (i) temperatura e tempo de calcinação; (ii) o procedimento de preparação empregado; (iii) a natureza do precursor e o solvente utilizado. O conhecimento da morfologia da camada de óxido é de grande importância, já que tanto o desempenho eletrocatalítico aparente como o tempo de vida útil de um ADE é afetado pelo seu grau de rugosidade/porosidade [44].

Freqüentemente utiliza-se a técnica SEM acoplada a técnica EDX para efetuar simultaneamente uma análise “visual” e química da superfície do óxido, a fim de se investigar a distribuição não uniforme de um dos componentes da mistura decorrente dos fenômenos de enriquecimento superficial e de segregação [28,45-49].

I.7.3. A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

A técnica XPS, a qual se baseia na baixa penetração dos raios-x incidente sobre a amostra, fornece a composição química das primeiras monocamadas atômicas que constituem a superfície do óxido, permitindo que efeitos de segregação e/ou enriquecimento superficial ocorridos durante a preparação do óxido possam ser detectados [27,28]. Este tipo de estudo é muito importante do ponto de vista aplicado e fundamental, já que havendo uma dependência da concentração da espécie eletroativa com o perfil de profundidade do filme, tem-se que a performance do eletrodo (a sua atividade eletrocatalítica) torna-se dependente do tempo de anodização, ou seja, do seu tempo de uso (ver discussão no item III.5.4.8.7).

I.7.4. A TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Contrariamente às técnicas *ex situ*, as quais são em sua grande maioria efetuadas sob condições de alto vácuo, as técnicas de análise *in situ* baseiam-se na investigação das propriedades superficiais do material eletródico no meio eletrolítico. No caso particular dos ADE's, estes estudos são baseados na análise por voltametria cíclica (VC) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), onde uma combinação destas duas técnicas permite investigar a natureza química superficial do eletrodo (baseando-se no par redox que governa a eletroquímica superficial) e a estrutura interfacial *sólido/sólido* substrato/camada de óxidos [47-49].

A literatura [16,20] mostra que o registro de voltamogramas cíclicos em soluções aquosas, ácidas ou básicas, para um ADE um intervalo de potencial pseudo-capacitivo permite a obtenção do perfil voltamétrico, às vezes também chamado de *espectro eletroquímico*, o qual pode fornecer uma espécie de impressão digital ("finger print") da dupla redox dominante da eletroquímica superficial. Além disso, com bases nos valores da carga voltamétrica, q^* , (anódica ou catódica) é possível investigar processos de dissolução catódica e anódica do material eletroativo num dado meio eletrolítico empregado e o grau de reversibilidade do processo de transição redox superficial no estado sólido [20,50].

Tais considerações se devem ao fato de que a carga voltamétrica, q^* , pode ser utilizada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa do ADE [20], devido à interação do óxido com o eletrólito constituir uma espécie de *capacitor protônico*. Neste caso, o número de elétrons envolvidos no processo, ou seja, os valores de q^* são diretamente proporcionais à concentração superficial dos sítios ativos e está de acordo com a seguinte reação:



onde M é o metal constituinte do sítio ativo e δ é o número de elétrons e prótons envolvidos no processo. Deve-se mencionar que este processo sendo pseudo-capacitivo, o valor de q^* é um somatório das cargas "estáticas" estocadas na dupla camada elétrica porosa com os elétrons envolvidos no processo de oxidação, representados pela eq.2.

Uma análise da literatura [20,44,51-55] mostra que a técnica de voltametria cíclica pode ser usada para se efetuar um estudo de caracterização superficial *in situ* dos ADE's

empregando-se as metodologias desenvolvidas por Trasatti et al. [51-53] e por Da Silva et al. [44,54,55].

O principal destaque destas duas metodologias é a obtenção da contribuição individual das diferentes regiões que constituem a microestrutura interna e externa da camada de óxido (“inner” e “outer surface”) sobre a resposta eletroquímica do eletrodo, o que permite, além de obter informações sobre a rugosidade do eletrodo, calcular a “porosidade eletroquímica” [51-53] e o fator de morfologia [44,54,55] do filme de óxido.

Recentemente Da Silva *et al.* [56] mostraram através da aplicação de sua metodologia que eletrodos do tipo ADE com camadas de óxidos bastante compactas podem ser obtidos empregando-se uma taxa de resfriamento lento ($\sim 2^\circ\text{C min}^{-1}$). Neste estudo observou-se que este tipo de tratamento diminui o número de rachaduras do filme e, portanto reduz a sua rugosidade e a sua porosidade.

1.7.4.1 A metodologia proposta por S. Trasatti *et al.*

Esta metodologia baseia-se no princípio de que a carga voltamétrica, q^* , depende da velocidade de varredura do potencial, ν , devido à existência de regiões do filme de óxido de mais difícil acesso (“inner surface”) (p.ex. rachaduras, fundo dos poros, etc.) as quais tornam-se progressivamente excluídas da resposta eletroquímica à medida que a velocidade da reação dada pela eq.2 é acentuada pela elevação da velocidade de varredura [51]. De acordo com estas considerações, estes autores propõem que a carga voltamétrica total, q^*_T , é o somatório das cargas pertinentes às regiões da camada de óxido de mais fácil (superfície externa), q^*_E , e de mais difícil acesso (superfície interna), q^*_I , de acordo com a seguinte equação [51]:

$$q^*_T = q^*_I + q^*_E \quad (3)$$

Na aplicação desta metodologia os valores de q^* são graficados em função da velocidade de varredura, ν , onde extrapolando-se para $\nu \rightarrow 0$ e $\nu \rightarrow \infty$ obtêm-se os valores de q^*_T e de q^*_E , respectivamente. Tal consideração é sustentada por estes autores se é assumida a condição de difusão linear semi-infinita dos prótons no interior da microestrutura do óxido (ver eq.2). Assim, q^* é esperado ser linear com $1/\sqrt{\nu}$ de acordo com a seguinte expressão [51]:

$$q(v) = q^*_{\infty} + \text{const}(1/\sqrt{v}) \quad (4)$$

onde $q^*_{\infty} \equiv q^*_{\text{E}}$ na eq.3.

Já que q^* aumenta linearmente com $1/\sqrt{v}$, $1/q^*$ é também esperado diminuir linearmente com \sqrt{v} de acordo com a seguinte expressão [51]:

$$1/q^*(v) = (1/q^*_0) + \text{const}\sqrt{v} \quad (5)$$

onde $q^*_0 \equiv q^*_{\text{T}}$ na eq.3.

Conforme mencionado acima, os valores das densidades da carga voltamétrica obtidos por extrapolação permitem calcular os valores de q^*_{T} e q^*_{E} , onde a partir da eq.3 obtém-se o valor de q^*_1 . De acordo com estes autores, a “porosidade eletroquímica” do filme de óxido, P , é calculada a partir da definição $P \equiv q^*_1/q^*_{\text{T}}$ [51-53].

Uma análise da literatura envolvendo os trabalhos de Trasatti et al. [51-53] mostra que o ponto fraco desta metodologia reside no fato de que as eqs.4 e 5 nem sempre apresentam uma boa correlação linear, ou mesmo um amplo domínio onde haja a presença de linearidade, o que torna os valores de q^*_{T} e de q^*_{E} obtidos por extrapolação (a partir do coeficiente *linear*) pouco precisos para coeficientes de correlação inferiores a 0,998.

1.7.4.2 A metodologia proposta por L. M. Da Silva et al.

Nesta metodologia, a partir da dependência linear da densidade de corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, j_c , com a velocidade de varredura, v , observada nos domínios dos baixos e elevados v , é possível determinar as capacidades diferencial interna (superfície interna) e externa (superfície externa) de filmes constituídos de óxidos puros ou de misturas [44,54,55].

Conforme demonstrado por Da Silva et al. [44], a influência de v sobre o perfil voltamétrico pseudo-capacitivo E vs. j_c pode ser compreendida representando-se a interface eletrodo/solução por uma combinação RC em série, onde C é a capacidade interfacial e R é o somatório de todas as possíveis resistências ôhmicas envolvidas no processo interfacial ($= R_{\Omega} + R_{\text{filme}} + R_{\text{poro}}$) [57].

Assim, aplicando-se a Lei de Kirchhoff ao circuito RC para uma varredura linear de potencial, $E = \nu t$, para um curto intervalo de potencial pseudo-capacitivo ΔE ($\approx 100\text{mV}$), onde C possa ser considerado constante, tem-se que o perfil voltamétrico em função das variáveis C , R e ν é dado pela seguinte expressão [44]:

$$j_c = C \nu [1 - \exp(-\Delta E / RC \nu)] \quad (6)$$

onde $\Delta E = E - E_{\lambda,c}$ para o caso de uma varredura linear de potencial no sentido anódico.

De acordo com a eq.6 para $\Delta E \gg RC \nu$, ou seja, quando $E \gg E_{\lambda,c}$, no sentido anódico o transiente voltamétrico é desprezível, resultando assim em valores de j_c aproximadamente estacionários. Portanto, visto que nestas condições $j_c \cong C \nu$, o valor de C pode ser calculado a partir do coeficiente angular presente no resultado experimental j_c vs. ν , onde o valor de j_c deve ser lido em $E \gg E_{\lambda,c}$ [44].

Considerando-se que a densidade de carga voltamétrica se distribui uniformemente sobre a superfície rugosa do filme de óxido, tem-se que a densidade superficial de corrente voltamétrica total, j_T , é dada pelo somatório das correntes que fluem através das regiões de mais fácil (superfície externa), j_E , e de mais difícil (superfície interna), j_I , acesso do filme:

$$j_T = j_I + j_E \quad (7)$$

Portanto, diferenciando-se a eq.7 com respeito à velocidade de varredura, tem-se que [44]:

$$C_T = C_I + C_E \quad (8)$$

Uma análise da eq.8 revela que do ponto de vista estrutural da superfície rugosa/porosa do ADE (ver modelo de interface na Fig.31) que as capacidades C_I e C_E se comportam como se estivessem associadas em paralelo. Tal comportamento faz com que à medida que a velocidade de varredura de potencial aumenta que $C_I \rightarrow 0$ devido à corrente elétrica fluir preferencialmente pelo caminho de mais fácil acesso (superfície externa), excluindo, portanto, da resposta eletroquímica o carregamento das regiões superficiais de mais difícil acesso (superfície interna). Contrariamente, em baixas velocidades de varredura de potencial têm-se que a corrente flui através de todas as regiões da superfície permitindo

assim o cálculo de C_T . Frente a estas considerações, o valor de C_I pode então ser calculado a partir da eq.8.

De acordo com a proposta de Da Silva *et al.* [44] a “porosidade eletroquímica” do óxido pode ser representada pelo *Fator de Morfologia*, φ , a partir da definição $\varphi \equiv C_I/C_T$.

Uma comparação entre as metodologias propostas por Trasatti *et al.* [51-53] e por Da Silva *et al.* [44,54,55] revela que embora estas metodologias provenham de diferentes premissas, a sua essência é a mesma já que a única diferença reside no fato de uma trabalhar com os valores da carga voltamétrica [51-53] enquanto a outra faz uso dos valores da capacitância interfacial [44,54,55].

Uma análise dos trabalhos de Da Silva *et al.* [44,54,55,56,58] envolvendo a aplicação desta metodologia na caracterização de diferentes filmes rugosos/porosos, em diferentes eletrólitos, mostra que em alguns casos o valor de C_T pode ser difícil de ser calculado devido ao fato de que o primeiro segmento linear no gráfico j_c vs. ν se localizar em um curto domínio de ν . No entanto, uma vez bem distribuídos os segmentos lineares, esta metodologia apresenta a grande vantagem de apresentar retas com uma excelente correlação ($r \geq 0,998$), o que valida consideravelmente a precisão dos valores de C , já que estes valores são calculados a partir do coeficiente *angular* da curva j_c vs. ν . A sensibilidade desta metodologia frente à natureza da interface ADE/solução foi verificada por Da Silva *et al.* [44], onde constatou-se, para eletrodos constituídos de Ti/RuO₂, uma relação linear entre os valores de φ e o raio iônico dos ânions presentes no eletrólito de suporte. Recentemente Franco *et al.* [58], investigando a influência da adsorção competitiva de ânions sobre o processo da reação de formação de ozônio, RFO, aplicaram a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [44] na caracterização de eletrodos constituídos de β -PbO₂, e constataram que há uma dependência dos valores de φ com a natureza química do eletrólito de suporte.

Um fato interessante que ocorre entre as metodologias propostas por Trasatti *et al.* e por Da Silva *et al.* relaciona-se com a dependência de q^* com ν . De acordo com Trasatti *et al.* [51], os valores de q^* diminuem com a elevação dos valores de ν de acordo com a eq.4 em virtude da ocorrência da difusão linear semi-infinita dos prótons trocados no processo redox superficial (veja a eq.2) nas regiões de mais difícil acesso do filme (p.ex. rachaduras profundas, fundos dos poros, regiões inter-granulares). No entanto, de acordo com a proposta de Da Silva *et al.* [44], a diminuição dos valores de q (os quais não correspondem exatamente aos valores de q^* designado por Trasatti *et al.* [51] devido ao estreito intervalo de potencial considerado neste caso não incluir as bandas correspondentes ao processo redox superficial no

estado sólido) com a elevação da velocidade de varredura é simplesmente uma consequência da dependência do transiente voltamétrico com a velocidade de varredura, a qual é dada pela seguinte equação [44]:

$$q = C\Delta E - C^2 \nu R [1 - \exp(-\Delta E / \nu RC)] \quad (9)$$

A referência [44] mostra o decaimento teórico dos valores de q calculados a partir da eq.9 para diferentes valores de R e de ν , para um valor de $C = 100\text{mF}$ e $\Delta E = 100\text{mV}$.

Fazendo analogia ao trabalho de Xianbo e Juntao [57], constata-se que a eq.6 é realmente válida no que diz respeito ao cálculo dos valores de C , que é o objetivo da metodologia proposta por Da Silva *et al.* [44]. Isto se deve ao fato que, independentemente do modelo considerado para a interface porosa [57,59,60], para valores de $E \gg E_{\lambda,c}$ tem-se $j_c \cong C\nu$.

No entanto, devido ao comportamento não-ideal exibido pelas interfaces porosas eletrodo/solução, tem-se que a eq.9 é significativa somente do ponto de vista qualitativo, pois a obtenção precisa dos valores de q em função de R , C e ν requer o aprimoramento deste tipo de modelo através da introdução de parâmetros eletroquímicos ajustáveis que levem em consideração os desvios da idealidade introduzida pelo elevado grau de rugosidade e porosidade do eletrodo que são refletidas na porção transiente do VC [57,59,60,57]. Visto estas considerações, o comportamento não-linear observado na aplicação das eqs.4 e 5 nos estudos de Trasatti *et al.* [52,53] sugere que o termo “*const*” presente nestas equações, cujo significado físico é desconhecido, pode ser dependente de ν e, provavelmente, está relacionado com os diferentes graus de rugosidade e porosidade apresentados por estes filmes constituídos de óxidos condutores.

1.7.5. A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica, *EIE*, que é um caso particular das diferentes técnicas de *EI* existentes [61], é uma técnica onde o parâmetro essencial é o tempo ou a frequência, sendo o seu grande destaque o fato desta técnica ser essencialmente de estado estacionário, o que permite o acesso ao fenômeno de relaxação sobre muitas ordens de magnitude no domínio de frequência. O estado estacionário permite o uso da amostragem do

sinal resposta dentro de um único experimento, permitindo assim um ganho de alto nível na precisão da medida. Tais características permitem que diferentes processos físicos e químicos, caracterizado por diferentes constantes de tempo, possam ser detectados individualmente com grande precisão em diferentes domínios da frequência.

Um método bastante genérico para a investigação da dinâmica de um sistema físico ou químico consiste no estudo de sua resposta frente a uma perturbação de pequena excitação. Considerando-se o exemplo de uma excitação senoidal expressa na forma polar complexa em uma frequência $\omega/2\pi$, tem-se que [62]:

$$\Delta A = \text{Re}[\Delta A_o \exp(j\omega t)] \quad (10)$$

$$\Delta B = \text{Re}[\Delta B_o \exp(j\omega t)] \quad (11)$$

onde a razão $\chi_{BA}(\omega) = \Delta B_o / \Delta A_o$ é a função resposta de B para a perturbação A (ou susceptibilidade generalizada, ou admitância). Esta é uma função complexa ($\chi = \chi' + j\chi''$), e a sua definição pode ser estendida para todos os valores reais de ω . A impedância generalizada, Z , é a função $1/\chi_{BA}(\omega)$, ou seja, $Z = [\chi_{BA}(\omega)]^{-1}$.

Considerando-se pequenas perturbações, estas podem ser sobrepostas (*teoria da resposta linear*), e daí, efetuando-se a decomposição de Fourier, a resposta para toda forma de excitação pode ser prevista do conhecimento de $\chi_{BA}(\omega)$. Isto é especialmente verdadeiro para um pulso de excitação unitário, onde δ é a função de Dirac, de onde obtém-se que [62]:

$$\Delta A(t) = \Delta A_o \delta(t) = \Delta A_o \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(j\omega t) d\omega / 2\pi \quad (12)$$

dai,

$$\Delta B(t) = \Delta A_o \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{BA}(\omega) \exp(j\omega t) d\omega / 2\pi \quad (13)$$

$$\Delta B(t) = \Delta A_o \times f_{BA}(t) \quad (14)$$

A resposta $f_{BA}(t)$ para um pulso de excitação neste caso é a transformada de Fourier de $\chi_{BA}(\omega)$, a qual é deduzida de $f_{BA}(t)$ pela transformada inversa de Fourier. Isto significa que informações equivalentes podem ser obtidas de medidas senoidais (como uma função de ω) ou de medidas do transiente (como uma função de t).

O uso das perturbações senoidais de potencial (ou corrente) para o estudo de processos eletródicos cresce a cada dia, e dentre as diversas contribuições vale a pena destacar os trabalhos pioneiros de J. H. Sluyters [63], D. D. Macdonald [64], R. D. Armstrong [65], H. Gerischer [66] e I. Epelboin e M. Keddam [67].

Uma das maiores vantagens da *EIE* é que a impedância da cela eletroquímica pode ser medida com muita precisão empregando-se diferentes métodos. Além disso, o emprego de perturbações senoidais de baixa amplitude ($\Delta E < 10\text{mV}$ (p/p)) resulta em um tratamento matemático dos dados experimentais relativamente simples, por ser possível representar os dados de *EIE* na forma de diagrama no plano complexo. Esta característica se baseia no fato das baixas amplitudes senoidais da perturbação conferirem linearidade na relação corrente-potencial, ou seja, $\Delta E/\Delta I = Z(j\omega)$, garantindo que uma perturbação em uma frequência fundamental, ω , resulte em uma única resposta em corrente de mesma frequência ω , sem a interferência indesejável de respostas harmônicas que aparecem em frequências $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ [64].

Diferentes técnicas experimentais já foram empregadas na análise da resposta *ac* de sistemas eletroquímicos [64]: (i) técnica da ponte *ac*, (ii) detecção sensível de fase (*lock-in amplifier*), (iii) medida direta da impedância (*Lissajous figures*). No entanto, com o avanço da eletrônica a aquisição dos dados de impedância normalmente tem sido feita empregando-se um equipamento digital chamado analisador de reposta em frequência (*FRA*) interfaciado a um microcomputador. Estes equipamentos permitem a amostragem num dado valor de f dos valores da resposta ΔI frente à perturbação senoidal, e , de amplitude ΔE no estado estacionário da onda no domínio do tempo. Assim, através da escolha arbitrária prévia dos valores de f a serem explorados, obtém-se os dados de *EIE*, ou seja, os respectivos valores de $Z(=\Delta E/\Delta I)$ e do ângulo de fase, φ , relacionado ao deslocamento relativo das ondas de perturbação e resposta para cada valor de f . Normalmente, o intervalo de f explorado nos equipamentos modernos é de $\sim 5\text{ mHz}$ - 100kHz .

1.7.5.1 Determinação do ângulo de fase para elementos de circuito ideais

O emprego de uma perturbação *ac* num sistema eletroquímico leva ao aparecimento de um importante parâmetro chamado ângulo de fase, φ . O cálculo do ângulo de fase para um elemento de circuito pode ser demonstrado empregando como exemplo o caso do capacitor.

Considerando-se que a capacidade de um capacitor em estocar carga seja dada pela seguinte expressão:

$$C = \frac{dq}{de}, \quad (15)$$

e que a corrente instantânea, i , seja dada por:

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (16)$$

Substituindo-se a eq.15 na eq.16, e considerando-se a dependência senoidal do potencial instantâneo, e , de acordo com $e = \Delta E \text{sen}(\omega t)$, tem-se:

$$i = C \left(\frac{de}{dt} \right) = C \frac{d[\Delta E \text{sen}(\omega t)]}{dt} = \omega C \Delta E \cos(\omega t) \quad (17)$$

Considerando-se a identidade trigonométrica: $\cos x = \text{sen}(x - \pi/2)$, obtém-se:

$$i = \omega C \Delta E \text{sen}(\omega t - \pi/2) \quad (18)$$

Portanto, de acordo com a eq.18 constata-se que um comportamento capacitivo ideal é caracterizado por um “atraso” no ângulo de fase da corrente, em relação ao potencial de $\pi/2$.

Definindo-se a impedância capacitiva (reatância capacitiva) X_c , como sendo:

$$X_c = \frac{1}{\omega C} \quad (19)$$

tem-se que:

$$i = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen}(\omega t - \pi/2) \quad (20)$$

Como pode ser observado na eq.20, a reatância X_c possui dimensão de resistência (Ω) e é função da velocidade angular, ω , ou seja, da frequência f . Analogamente, é possível demonstrar os demais ângulos de fase e as respectivas reatâncias para os elementos indutores e resistores, os quais encontram-se dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Ângulos de fase e as respectivas reatâncias para os elementos de circuito.

Elementos de circuito	Ângulo de fase ϕ , em radianos	Reatância X , Ohm
Resistor ôhmico	0	$X = R$
Capacitor	$-\pi/2$	$X_c = \frac{1}{-j\omega C}$
Indutor	$\pi/2$	$X_L = j\omega L$

Valores intermediários do ângulo de fase ϕ aos apresentados na Tabela 1 são representativos de uma combinação qualquer em série e/ou em paralelo destes elementos. Vale a pena mencionar que a introdução do número complexo $j = \sqrt{-1}$ nas reatâncias não possui nenhuma base física, e serve simplesmente como uma artifício matemático para permitir separar as impedâncias real (resistências ôhmicas) e imaginária (as reatâncias) de forma que os dados de *EIE* possam ser representados na forma de diagrama no plano complexo.

A análise de circuitos *ac* no plano complexo (Diagrama de Argand-Gauss), que é um plano vetorial, simplifica de forma considerável o tratamento matemático dos dados de impedância [61-64,68]. Contrariamente, no método de análise envolvendo a aplicação direta da Lei de Kirchhoff (Lei de conservação do potencial aplicado) normalmente trabalha-se com equações diferenciais que às vezes são de difícil manipulação [68].

I.7.5.2 Fundamentos teóricos relacionados à análise no domínio da frequência de sistemas eletroquímicos utilizando-se perturbações de baixa amplitude

Na análise dinâmica de um sistema qualquer procura-se o estabelecimento das relações causa e efeito, ou seja, das relações entrada-saída que caracterizam o sistema. Um sistema dinâmico é aquele que possui alguma característica temporal (que varia com o tempo). Na análise dinâmica de um sistema é essencial a determinação do seu comportamento

a partir do conhecimento dos parâmetros que o caracterizam e das perturbações a que é submetido. Assim, no estudo de sistemas dinâmicos adota-se o emprego de certas entradas (perturbações) específicas para se obter a resposta correspondente. A entrada deve ser de fácil representação analítica e realizável do ponto de vista prático [68]. Normalmente, emprega-se a função senoidal ($f(t) = A \sin \omega t$) e a função impulso unitário, ou função delta de Dirac ($f(t) = \delta(t)$) que por definição, tem duração nula, amplitude infinita, área unitária e é aplicada no instante $t = 0^+$.

Segundo os conceitos estabelecidos para os sistemas elétricos, a função impedância é definida estritamente no domínio da frequência para sistemas que satisfaçam as restrições impostas pela teoria linear de sistemas (TLS) [68], ou seja, um sistema é dito linear quando se aplica o *princípio da sobreposição* de sinais (cada causa corresponde a um único efeito, sendo estes aditivos). A maioria dos sistemas físicos, devido a sua complexidade, exibem um comportamento não-linear, o que dificulta a sua análise dinâmica. No entanto, com uma margem de erro pequena, a maioria dos sistemas não-lineares podem ser investigadas no domínio da frequência, a partir do tratamento dos coeficientes lineares obtidos a partir da expansão do modelo não linear em séries de Taylor [68].

Para um sistema qualquer no seu estado estacionário tem-se que a razão entre a *transformada de Laplace de saída* $C(s)$ e a *transformada de entrada* $R(s)$ é definida como sendo a *função de transferência do sistema* $G(s)$ [61,68]. Tal definição se deve ao fato de no caso da análise no domínio do tempo o plano (s) de Laplace ter a dimensão de frequência devido a definição $L[f(t)] = \int_0^\infty f(t) \exp(-st) dt$. A função de transferência contém toda a informação sobre a dinâmica do sistema. No caso dos sistemas elétricos a designação de uma função de transferência como uma “impedância”, de acordo com a TLS, requer não somente a satisfação da condição de linearidade, mas também uma concordância com as condições de causalidade e de estabilidade. Enquanto que a linearidade pode sempre ser assegurada através da escolha de perturbações de baixa amplitude, as restrições de causalidade e de estabilidade são de difícil acesso tanto do ponto de vista teórico como experimental [61,68].

Conforme já mencionado, as perturbações de baixas amplitudes fazem com que somente os termos de primeira ordem da resposta do sistema sejam considerados (*isto significa que a resposta é linearizada*) [69]. Desse modo, de acordo com a TLS, o comportamento dinâmico do sistema pode ser descrito por sua impedância tanto no domínio

do tempo quanto no domínio da frequência. O tempo e a frequência neste caso são interligados pelas respectivas transformadas de *Fourier* e de *Laplace*.

No domínio do tempo a função de transferência $\tilde{H}(s)$ é dada por [61]:

$$\tilde{H}(s) = \frac{\tilde{R}(s)}{\tilde{P}(s)} \quad (21)$$

onde “s” é a frequência de Laplace e $\tilde{P}(s)$ e $\tilde{R}(s)$ são as respectivas transformadas da perturbação e resposta no domínio do tempo.

No domínio da frequência a função de transferência $\tilde{H}(j\omega)$ é dada por [61]:

$$\tilde{H}(j\omega) = \frac{FR(t)}{FP(t)} = \frac{\tilde{R}(j\omega)}{\tilde{P}(j\omega)} \quad (22)$$

onde “F” significa a transformada de Fourier e $\tilde{R}(j\omega)$ e $\tilde{P}(j\omega)$ são as respectivas funções resposta e perturbação senoidais.

Considerando-se que as restrições da *TLS* sejam obedecidas, as funções de transferência podem ser identificadas como sendo as respectivas impedâncias $Z(s)$ e $Z(j\omega)$ no domínio de Laplace e de Fourier. Visto que estas quantidades são vetoriais, $\tilde{H}(j\omega)$ e $\tilde{Z}(j\omega)$ são números complexos caracterizados por um módulo e um ângulo de fase.

Finalmente, do ponto de vista prático tem-se, que os dados de *FIE* no domínio de Fourier da impedância Z podem ser representados na forma de diagrama no plano complexo de acordo com a seguinte expressão [61]:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (23)$$

onde $j = \sqrt{-1}$ (fazer analogia com o item I.6.5.1). Concordantemente, a magnitude (ou módulo) da impedância Z está relacionada com o ângulo de fase φ de acordo com a seguinte expressão:

$$Z(j\omega) = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (24)$$

onde

$$\varphi = \arctg(-Z'' / Z') \quad (25)$$

Os dados de impedância podem ser representados de várias formas, entre elas a mais conhecida é o diagrama no *plano complexo* (Z' vs. Z''), também conhecido como diagrama de *Argand-Gauss*, *Nyquist* ou *Sluyters*. Outra representação bastante empregada é o diagrama de Bode ($|Z|$ e ϕ vs. $\log(\omega)$). A Fig.1 mostra algumas das representações empregadas para representar a resposta em frequência de um sistema.

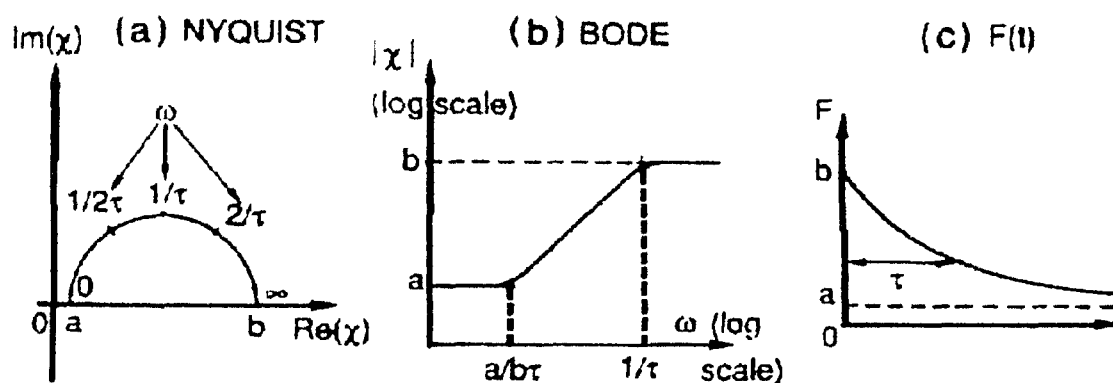


Figura 1 - Representações equivalentes para a função resposta geral $\chi(\omega) = (a + jb\omega\tau)/(1 + j\omega\tau)$, onde no caso da *EIE* $Z = \chi$. Figuras extraídas da ref.[62].

A análise dos resultados de *EIE* depende do conhecimento prévio das características da perturbação introduzida ao sistema eletroquímico sob investigação e da sua correlação com o respectivo sinal de resposta obtido. Assim, visto que as características da perturbação de entrada são conhecidas ($\Delta E, \omega$), e considerando-se que o sistema mantenha uma resposta linear, tem-se que a resposta em corrente (ΔI) irá fornecer as informações sobre o sistema investigado através de sua função de transferência $Z(j\omega) = \Delta E / \Delta I$. Portanto, como pode ser constatado nos estudos de *EIE*, o sistema eletródico sob investigação é uma “caixa preta” cujo comportamento dinâmico pode ser investigado à partir da análise de sua respectiva função de transferência.

Uma análise teórica da resposta dinâmica [68] no domínio de f pode ser efetuada considerando-se um sistema de primeira ordem (linear) do tipo $a_1 Dc + a_0 c = b_0 r$, e uma função de transferência genérica dada por $G(s) = y(s)/F(s) = k/(\tau s + 1)$, onde τ^* é a constante

de tempo do sistema (no caso da EIE $\tau = RC$) e $k (= b_0/a_0)$ é definido como sensibilidade estática. Assim, aplicando-se neste sistema uma perturbação senoidal dada por $f(t) = A \sin \omega t$, após as manipulações algébricas necessárias, obtém-se a seguinte função resposta $y(t)$, a qual é representativa de qualquer sistema linear que respeite as restrições impostas pela TLS [68]:

$$y(t) = \frac{kA\omega\tau}{\tau^2\omega^2 + 1} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) - \frac{kA\omega\tau}{\tau^2\omega^2 + 1} \cos \omega t + \frac{kA}{\tau^2\omega^2 + 1} \sin \omega t \quad (26)$$

A função $y(t)$ revela que quando um sistema causal é perturbado, que nos instantes iniciais ($t \ll \tau$), a onda senoidal de resposta não é estacionária, e portanto, a amplitude senoidal não é constante e apresenta um decaimento exponencial com t (período de relaxação). No entanto, conforme mostra a eq.26 para $t \gg \tau$ tem-se que $\exp(-t/\tau) \rightarrow 0$, e o primeiro termo da eq.26 (*termo transiente*) desaparece. Assim, após um certo tempo a resposta do sistema em *condições estacionárias* é dada por:

$$y(t) = -\frac{kA\omega\tau}{\tau^2\omega^2 + 1} \cos \omega t + \frac{kA}{\tau^2\omega^2 + 1} \sin \omega t \quad (27)$$

a qual é característica de uma onda senoidal de amplitude $kA/(\tau^2\omega^2 + 1)^{1/2}$.

Empregando-se a seguinte identidade trigonométrica:

$$a_1 \cos b + a_2 \sin b = a_3 \sin(b + \varphi), \text{ onde } a_3 = \sqrt{a_1^2 + a_2^2} \text{ e } \varphi = \tan^{-1}(a_1/a_2) \quad (28)$$

tem-se, portanto, que a função resposta (onda senoidal) no *estado estacionário* é dada por:

$$y(t) = \frac{kA}{\sqrt{\tau^2\omega^2 + 1}} \sin(\omega t + \varphi) \quad (29)$$

*A constante de tempo é definida como sendo a medida da velocidade da resposta de um sistema frente a uma dada perturbação. Os termos transitórios de uma resposta possui a forma $A \exp(\tau\lambda)$, onde λ é raiz da equação característica que descreve o sistema. Para λ real, define-se τ como sendo o instante onde o termo $\tau\lambda = 1$, ou seja, $\tau = 1/\lambda$.

onde:

$$\varphi = \tan^{-1}(-\omega\tau) \quad (30)$$

Uma análise das eqs. 29 e 30 revelam importantes características a respeito da dinâmica de um sistema linear perturbado por uma senóide como é o caso da EIE:

(i) A resposta do sistema no *estado estacionário* para uma *entrada senoidal* é também *senoidal* e com a *mesma frequência angular* ω .

(ii) A razão entre a amplitude senoidal de saída e a amplitude senoidal de entrada chamada de razão de amplitude (ou argumento) é função da frequência, sendo dada por:

$$Arg = \frac{k}{\sqrt{\omega^2\tau^2 + 1}} \quad (31)$$

(iii) A senóide de saída (resposta) é *atrasada* em relação a senóide de entrada (perturbação) por um *ângulo de fase* φ , que é também *função da frequência* ω :

$$\varphi = \tan^{-1}(-\omega\tau) \quad (32)$$

Portanto, conforme demonstrado acima, aplicando-se uma perturbação senoidal a um sistema eletroquímico com linearidade forçada ($\Delta E < 10\text{mV}$), tem-se que a análise dos dados de *EIE* pode ser feita a partir dos valores do $Arg(=Z(j\omega))$, φ e ω , de onde pode-se construir tanto o diagrama no plano complexo como o de Bode, e interpretá-los à luz da função de transferência que o representa.

1.7.5.3. Análise da resposta em frequência de circuitos idealizados empregados na representação da resposta em frequência de sistemas eletroquímicos

Conforme mencionado anteriormente, os dados de *EIE* podem ser representados de várias formas, sendo que a mais conhecida é o diagrama no *plano complexo* (Z' vs. Z''), também conhecido como diagrama de *Argand-Gauss*, *Nyquist* ou *Sluyters*. Portanto,

utilizaremos esta forma de representação para investigar a resposta no domínio da frequência de dois casos de interesse fundamental em eletroquímica, dos quais um será de particular interesse neste estudo (Caso 2).

CASO 1: Análise da resposta, em diferentes frequências, para um processo eletroquímico, puramente capacitivo, representativo da polarização ideal de um eletrodo plano num domínio de potencial *dc* situado na região da dupla camada elétrica. A Fig.2 mostra o diagrama no plano complexo para este caso e o seu circuito equivalente.

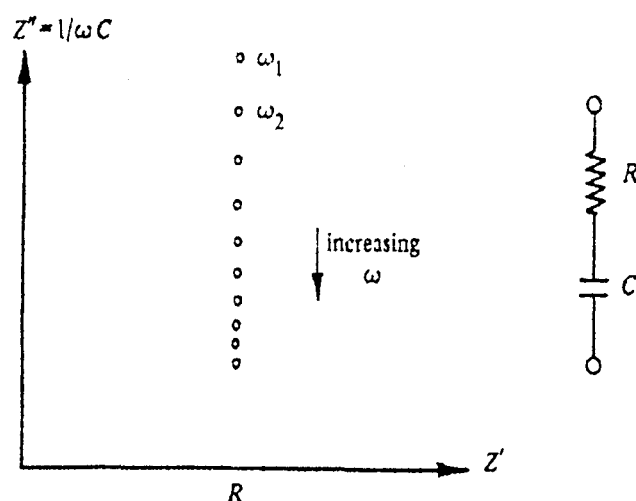


Figura 2 - Diagrama no plano complexo para a resposta em frequência de um processo puramente capacitivo e o seu circuito equivalente [69].

No circuito mostrado na Fig.2, o resistor, R , representa a resistência ôhmica do eletrólito localizada entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar de Luggin contendo o eletrodo de referência. O capacitor, C , representa o comportamento capacitivo da dupla camada elétrica originária da separação de cargas na interface eletrodo/solução.

Aplicando-se a Lei de Kirchhoff ao circuito equivalente mostrado na Fig.2, tem-se a seguinte equação de impedância característica do Caso 1:

$$Z = R + j\left(\frac{1}{\omega C}\right) = Z' + jZ'' \quad (33)$$

Discussão: Como pode ser observado na Fig.2, para valores da frequência entre $0 < \omega < \infty$ a resposta em frequência do eletrodo na ausência de processos faradâicos é caracterizada por

uma reta no primeiro quadrante do plano complexo paralela ao eixo imaginário, a qual tende a cortar o eixo real no respectivo valor da resistência R . Assim, o valor da capacitância, C , pode ser calculado projetando-se o componente imaginário do vetor impedância em um dado valor da frequência ($\omega = 2\pi f$) de acordo com $|Z''| = 1/\omega C$.

Em sistemas reais constituídos por eletrodos sólidos (rugosos/porosos) observa-se um desvio do comportamento ideal mostrado na Fig.2, o qual é caracterizado por uma curvatura acentuada no domínio das altas frequências [27,28]. Este comportamento indica uma dependência de C com f , caracterizando assim o fenômeno conhecido como dispersão da frequência [70]. A variação da condutividade nas diferentes regiões que constituem a interface eletrodo/eletrólito [71], e uma dependência da penetração da frequência com a dimensão dos poros e rachaduras [70], têm sido atribuídos como a provável origem de tais desvios.

CASO 2: Análise da resposta em frequência envolvendo a transferência eletrônica (faradáico) na interface eletrodo/solução, desprezando a resistência não compensada da solução e o transporte de massa. A Fig.3 mostra o diagrama no plano complexo para este caso e o seu circuito equivalente.

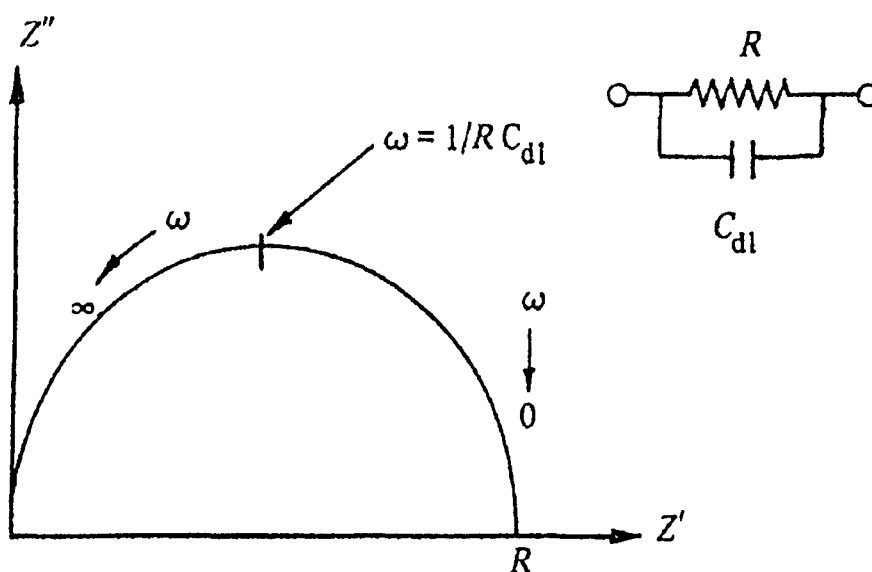


Figura 3 - Diagrama no plano complexo para a resposta em frequência envolvendo a transferência eletrônica (faradáico) na interface eletrodo/solução, desprezando-se a influência do processo de transporte de massa, e o seu circuito equivalente [69].

Na Fig.3 a combinação em paralelo RC representa a distribuição da corrente total no processo de carregamento da dupla camada elétrica (capacitivo) e no processo de

transferência de carga (faradáico) que ocorre entre o eletrodo e alguma espécie eletroativa. A equação característica da impedância neste caso é dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) = Z' + jZ'' \quad (34)$$

Discussão: Na prática um semicírculo pode não estar completamente centralizado sobre o eixo real. Neste caso, a não idealidade pode ser devida ao tempo de relaxação τ característico da combinação RC (ver item I.6.5.2) não apresentar um valor único, mas sim uma distribuição ao redor de um valor médio τ_m [72]. Em eletrodos rugosos/porosos, distorções (achatamento) no semicírculo podem ser observadas, e são normalmente atribuídas ao fenômeno da dispersão da frequência sobre a superfície não uniforme. Nestes casos o elemento capacitor é substituído por um elemento de fase constante, *EFC*, o qual é um elemento de circuito teoricamente definido para se obter o grau de desvio da idealidade [73].

Para casos onde há o aparecimento de mais de um semicírculo (mais de uma combinação RC) o sistema sob investigação será caracterizado por mais de uma constante de tempo. Cada combinação RC característica de um semicírculo possui uma constante de tempo particular $\tau (=RC)$, ou tempo de relaxação, que é dado pela seguinte equação:

$$\omega_o \tau = \omega_o RC = 1 \quad (35)$$

onde ω_o é a velocidade angular dada por:

$$\omega_o = 2\pi f_o \quad (36)$$

sendo f_o a frequência de relaxação.

A determinação da frequência de relaxação característica f_o ocorre no ponto de máximo do semicírculo e permite calcular o valor da capacitância C (ver Fig.3):

$$C = \frac{1}{2\pi f_o R} \quad (37)$$

I.7.5.4. Verificação da qualidade dos dados da EIE empregando-se as transformações de Kramers-Kronig, K-K: linearidade, causalidade e estabilidade

Um grande problema enfrentado na análise dos resultados da EIE envolve a validação dos dados experimentais no sentido destes poderem ser interpretados em termos de modelos linearizados. Conforme discutido por Macdonald e Urquidi-Macdonald [74], este problema pode ser solucionado usando as transformações de Kramers-Kronig (K-K) (ou de Bayard-Bode) [75,76]. As transformadas K-K são artifícios puramente matemáticos que não refletem nenhuma característica física particular do sistema. Sua base é o teorema de Cauchy, e define, um sistema causal onde cada perturbação caracteriza uma única resposta, ou seja, elas representam o *princípio da sobreposição de sinais* dado pela TLS [68].

Portanto, se a resposta de um sistema eletroquímico é linear, os dados de EIE devem ser transformáveis via K-K, de acordo com as seguintes transformadas nas formas *real* e *imaginária* [61]:

Transformadas K-K da impedância real:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (38)$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{dx}{x^2 - \omega^2} \quad (39)$$

Transformadas K-K da impedância imaginária:

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (40)$$

$$\phi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (41)$$

Além da linearidade, as condições de maior interesse verificadas pelas transformações $K-K$ são a causalidade e a estabilidade. O termo causalidade implica que a resposta não pode preceder a perturbação, enquanto que a estabilidade demanda que o sistema perturbado relaxe ao seu estado original após a remoção da perturbação.

Do ponto de vista prático, a aplicação do teste de $K-K$ via eqs.38-41 nos estudos da EIE é feita através do emprego de um software que ajuste os dados de EIE através de uma combinação aleatória de elementos de circuito R , L e C , onde o número de elementos está relacionado com o número de pontos experimentais. Visto que tal circuito é linear, um bom ajuste deste circuito aos dados experimentais de EIE implica na satisfação das condições de linearidade, reciprocidade e de causalidade requeridos pela TLS . A qualidade dos dados de EIE é verificada neste caso em termos do *chi-quadrado* (χ^2), onde, na maioria dos casos, os valores de $\chi^2 \leq 10^{-4}$ são indicativos de um bom ajuste. O teste de $K-K$ implica em $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$ que a impedância do sistema seja finita.

1.7.5.5. Os sistemas não-ideais: o fenômeno da dispersão da frequência em eletrodos sólidos e o elemento de fase constante (EFC)

A não idealidade dos sistemas eletroquímicos frente aos sistemas elétricos passivos, é normalmente refletida em um deslocamento da frequência frente à impedância medida. Tais desvios da idealidade são normalmente atribuídos à rugosidade e a heterogeneidade superficial do eletrodo, o que normalmente resulta em uma distribuição não uniforme da frequência sobre a superfície do eletrodo [70,73].

O elemento de circuito, ajustado empiricamente, que leva em consideração a dispersão da frequência é conhecido como elemento de fase constante, EFC , cuja impedância Z_{EFC} é definida pela seguinte expressão [70]:

$$Z_{EFC}(\omega) = y_o(j\omega)^{-n} \quad (42)$$

onde “ n ” é definido como sendo $n = \phi/(\pi/2)$ e apresenta valores entre $-1 \leq n \leq 1$. De acordo com a eq.42 tem-se os seguintes casos limites representados pelo EFC :

(I) $n = 1$ (comportamento capacitivo ideal), $y_o = C^{-1}$.

(II) $n = 0,5$ (impedância de Warburg), $y_o = W/(j\omega)$.

(III) $n = -1$ (comportamento indutivo ideal), $y_o = L$.

(IV) $n = 0$ (resistor ôhmico), $y_o = R$.

O procedimento de ajuste de um circuito equivalente, empregando-se ou não os *EFC*'s, aos dados de *EIE* consiste basicamente no uso dos softwares desenvolvidos por B. A. Boukamp (*EQUIVCRT*) [77] e por J. R. Macdonald (*LEVIM*) [78]. Tais programas baseiam-se no ajuste do circuito equivalente aos dados experimentais empregando-se o método dos mínimos quadrados complexos não-lineares ("complex non-linear least square fitting", *CNLS*), de onde obtém-se o valor do chi-quadrado, χ_v^2 , correspondente ao ajuste e o erro relativo referente a cada elemento de circuito empregado. O objetivo do *CNLS* é encontrar valores dos parâmetros de ajuste que minimize a soma com peso estatístico, w , da função dos quadrados de acordo com a seguinte expressão [70]:

$$\chi_v^2 = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^N \left\{ w_i^R [y_i' - Y'(\omega_i)]^2 + w_i^I [y_i'' - Y''(\omega_i)]^2 \right\} \quad (43)$$

onde:

$\nu = N - M - 1$.

w_i^R = fatores da parte real.

w_i^I = fatores da parte imaginária.

y_i' = parte real dos dados.

Y' = função de ajuste real.

y_i'' = parte imaginária dos dados.

Y'' = função de ajuste imaginária.

ν = grau de liberdade.

N = número de dados experimentais.

M = número de parâmetros empregados no ajuste.

A eq.43 mostra que os valores de χ_v^2 obtidos no *CNLS* são normalizados pelo grau de liberdade fornecido pela relação existente entre o número de dados experimentais e o número

de elementos empregados no ajuste. Isto revela que o grau de desvio dos dados experimentais frente ao circuito considerado, além de ser caracterizado pelo erro relativo referente a cada elemento, w , é normalizado por M , já que um aumento em M resulta na elevação dos valores de χ_v^2 . Isto explica o fato do emprego de *EFC*'s resultar em valores inferiores (melhores) de χ_v^2 .

O procedimento de ajuste envolvendo a *CNLS* é normalmente feito empregando-se o algoritmo desenvolvido por Levenberg-Marquardt [79]. Este algoritmo permite a combinação de um melhor desempenho na aplicação dos recursos matemáticos disponíveis frente ao método de linearização da função de ajuste empregada. Este procedimento proporciona uma melhor convergência quando emprega-se valores iniciais dos parâmetros de circuito (valores de C , R e L) a serem ajustados distantes do ponto de ótimo real, e uma rápida convergência para os valores que se localizam aos arredores do ponto de ótimo.

Para o caso da *EIE* tem-se que valores de $\chi_v^2 \leq 10^{-3}$ são indicativos de um bom ajuste, ou seja, da representatividade do modelo empregado.

1.8. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a investigação do desempenho eletroquímico dos eletrodos mistos de composição nominal $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$, preparados por decomposição térmica à 450°C , empregando-se como processo eletródico modelo, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) em meio básico ($[\text{OH}^-] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$).

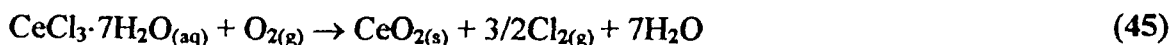
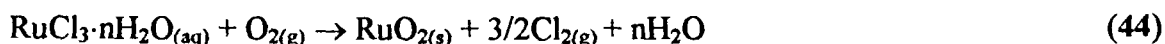
A estabilidade dos eletrodos será determinada a partir de estudos cronopotenciométricos efetuados em elevadas densidades de corrente ($j = 0,75 \text{ A cm}^{-2}$; $T = 25^\circ\text{C}$), onde será determinado o tempo de vida útil dos eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$ em relação ao eletrodo modelo de referência constituído de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2(0,3)+\text{TiO}_2(0,7))$. O comportamento dinâmico da camada ativa e das características do eletrodo com o tempo de anodização serão acompanhados através do monitoramento *in situ* em intervalos de tempo regulares, empregando-se as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de voltametria cíclica (VC).

II – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PRECURSORAS DOS ÓXIDOS

As misturas precursoras dos óxidos foram preparadas a partir das soluções estoques de $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ dos sais de cloreto ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Chemie) e TiCl_3 (Vetec) onde os mesmos foram dissolvidos em HCl concentrado (1:1, v/v)).

As soluções estoque foram previamente padronizadas por gravimetria à 450°C . Para isto, uma alíquota de $1,00 \text{ cm}^3$ da solução estoque foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. Em seguida, evaporou-se o solvente utilizando-se uma chapa de aquecimento numa temperatura de $80 - 90^\circ\text{C}$. O resíduo obtido foi levado à mufla pré-aquecida numa temperatura de 450°C e calcinado durante 1 hora. Este procedimento foi repetido 3 vezes para cada solução e a partir das massas obtidas foram calculadas as concentrações das soluções precursoras. O processo de formação dos óxidos a partir das misturas precursoras pode ser representado de acordo com as seguintes reações:



A partir das massas de RuO_2 , TiO_2 e CeO_2 calculou-se as concentrações das soluções precursoras, cujo resultado foi: $[\text{RuCl}_3] = 0,16 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{CeCl}_3] = 0,21 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[\text{TiCl}_3] = 0,22 \text{ mol dm}^{-3}$. A fim de facilitar o preparo das diversas misturas precursoras, ajustou-se a concentração das soluções precursoras de CeCl_3 e TiCl_3 para $0,16 \text{ mol dm}^{-3}$, idêntica à do RuCl_3 . Desta forma pode-se preparar camadas de óxidos com a composição nominal desejada simplesmente misturando-se os volumes das soluções precursoras individuais nas proporções exigidas pela composição nominal da camada ativa.

II.2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$, com $0 \leq x \leq 1$ (onde x varia em etapas de 0,1%mol) foram preparados em duplicata por decomposição térmica dos sais precursores, onde a espessura nominal da camada ativa foi mantida em 2 μm de acordo com a eq.47:

$$\text{Massa(g)} = V (\text{cm}^3) \times [\% \text{I.d(I)} + \% \text{II.d(II)} + \% \text{III.d(III)}] (\text{g cm}^{-3}) \quad (47)$$

onde: $d(\text{I})$ = densidade do RuO_2 ($6,970 \text{ g cm}^{-3}$); $d(\text{I})$ = densidade do TiO_2 ($4,170 \text{ g cm}^{-3}$); $d(\text{I})$ = densidade do CeO_2 ($7,130 \text{ g cm}^{-3}$) [80]. Considerando-se a espessura do filme e as dimensões do eletrodo, o volume da camada ativa é, de $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$.

A preparação dos eletrodos iniciou-se através do desengorduramento dos suportes de Ti (placas de $1 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}$; haste de 5 cm de comprimento) em isopropanol. A partir deste momento, para evitar contaminação, os suportes foram manipulados com o auxílio de uma pinça. Após a eliminação do isopropanol por lavagem com bastante água destilada, os suportes foram submetidos a um ataque químico com ácido oxálico (10%) em ebulição durante 5 minutos, com a finalidade de remover a fina película de TiO_2 que cobre a superfície dos suportes.

Em seguida os suportes foram novamente lavados abundantemente com água destilada e secos, submetendo-os a uma corrente de ar (secador de cabelo), com a temperatura variando entre $60 - 80^\circ\text{C}$. Posteriormente, os suportes foram pesados e pincelados com a mistura precursora desejada. Evaporou-se o solvente e levou-se os suportes ao forno (mufla) com $T = 450^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Pesou-se novamente os eletrodos e obteve-se, por diferença, a massa de óxido já depositada. Para se obter a massa teórica desejada, repetiu-se a operação de pincelamento e cozimento o número de vezes que for necessário. Após a deposição da massa desejada procedeu-se o cozimento final à 450°C durante 1 hora.

A Fig. 4 representa a camada de óxido depositada sobre a superfície de Ti enquanto que a Tabela 2 apresenta as massas experimentais e teóricas para todos os eletrodos preparados.

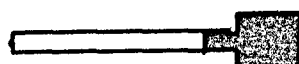


Figura 4 - Camada de óxido depositada sob o suporte de Ti.

Tabela 2 - Massas experimentais e teóricas dos eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$.

Eletrodo	[RuO ₂] %mol	[TiO ₂] %mol	[CeO ₂] %mol	Massa Teórica / mg	Massa Experimental* / mg
1	30	70	0	2,0	2,0
2					2,1
1	30	65	5	2,0	2,1
2					2,1
1	30	60	10	2,1	2,3
2					2,3
1	30	60	20	2,2	2,3
2					2,4
1	30	40	30	2,3	2,4
2					2,4
1	30	30	40	2,4	3,1
2					2,4
1	30	20	50	2,5	2,5
2					2,9
1	30	10	60	2,7	3,2
2					2,8
1	30	0	70	2,8	2,8
2					3,0

*Tempo de cozimento parcial e final de 10 minutos e 01 hora, respectivamente. $T = 450^\circ\text{C}$.

Uma vez depositada a camada ativa do óxido, procedeu-se à montagem final do eletrodo. Para tal, furou-se a haste do suporte de Ti e introduziu-se um fio de cobre. Posteriormente, aplicou-se uma pasta de carbono na junção fio-suporte a qual foi então, envolvida com papel parafilme. A configuração desta montagem é mostrada na Fig. 5.



Figura 5 - Configuração do contato elétrico entre o fio de cobre e a haste do suporte de Ti.

Finalmente, o conjunto mostrado na Fig. 5 foi inserido num tubo de vidro, fechando-se a extremidade em contato com o suporte de Ti com cola de silicone. Esta operação foi efetuada com cuidado para evitar o bloqueio da superfície ativa do eletrodo com a cola de silicone. Após um tempo de cura da cola de 24 horas, os eletrodos de trabalho foram colocados em descanso em tubos de ensaio preenchidos com água ultrapura. A configuração final dos eletrodos de trabalho é mostrada na Fig. 6.

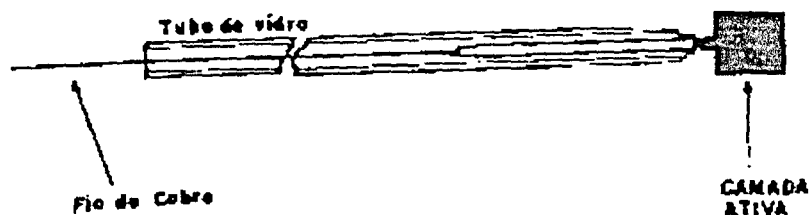


Figura 6 - Configuração final do eletrodo de trabalho.

II.3. APARELHAGEM E VIDRARIA (CELAS E ELETRODOS) UTILIZADAS NOS ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Os estudos eletroquímicos foram efetuados com o auxílio de uma cela de três compartimentos com capacidade de 220 cm³, a qual se encontra descrita na figura 7. Nesta cela as duas faces do eletrodo de trabalho ficam frontalmente direcionadas rumo aos contra eletrodos constituídos de fios de platina platinizados. Tal posicionamento tem a finalidade de proporcionar uma distribuição uniforme da corrente elétrica em ambas faces do eletrodo.

A platinização dos contra eletrodos foi efetuada galvanostaticamente, aplicando-se sobre o fio de platina ($\phi = 0,2\text{mm}$; $l = 10\text{cm}$) uma corrente elétrica de 30 mA durante 10 minutos. A solução eletrolítica, mantida sob agitação, continha um grama de ácido hexacloroplátinico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Merck) dissolvidos em 100 cm³ de água bidestilada, purificada no sistema Millipore-Q. Uma pequena quantidade (40mg) de acetato de chumbo, PbOAc , foi adicionada à solução com a finalidade de melhorar a aderência da platina eletrodepositada.

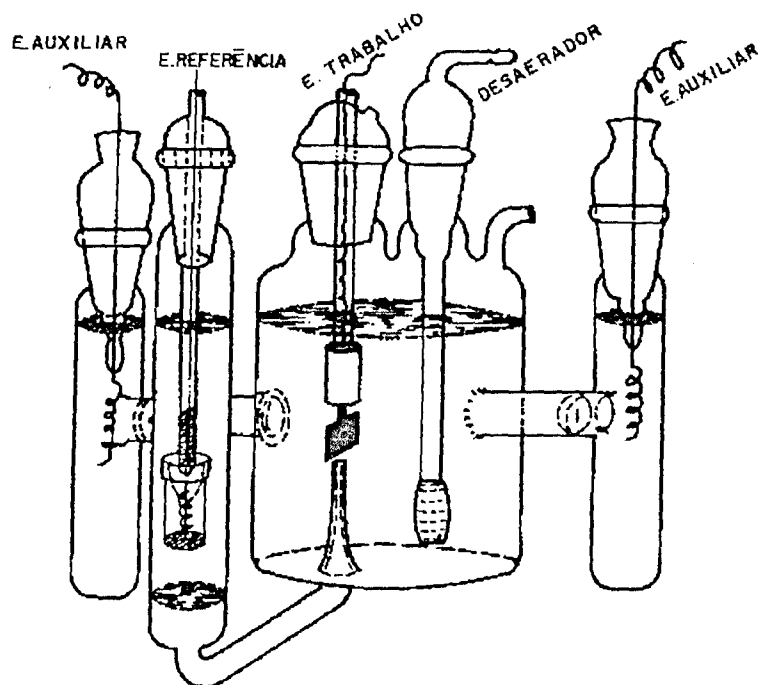


Figura 7 - Cela de vidro empregada nos estudos eletroquímicos.

II.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

II.4.1. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS ÓXIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os óxidos suportados em chapas de titânio metálico foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-x, sob condições de ângulo rasante, com o auxílio de um difratômetro da Siemens modelo D5005 com radiação Cu ($K\alpha$) = 1,54056 nm.

II.4.2. OBTENÇÃO DO POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E O REGISTRO DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS

Os estudos eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da PAR, modelo 273A, e de um sistema eletroquímico AUTOLAB da Eco Chemie, modelo PGSTAT20 (GPES/FRA), ambos interfaciados a um microcomputador. Em todos os estudos eletroquímicos o valor do potencial do eletrodo de trabalho foi registrado em relação ao eletrodo de Hg/HgO, NaOH (1,0 mol dm⁻³).

Depois de lavar repetidamente a superfície do eletrodo com água bidestilada e purificada no sistema Millipore-Q ($R \geq 18,2 \text{ M}\Omega$), o eletrodo foi transferido para a célula contendo o eletrólito de suporte previamente desaerado sob forte borbulhamento de N_2 . Após 5 minutos de imersão do eletrodo mediu-se o potencial em condições de circuito aberto, E_{ca} , dos eletrodos recém-preparados.

Após a leitura do E_{ca} , iniciou-se ao registro dos voltamogramas cíclicos empregando-se o procedimento “padrão”, baseado no registro das curvas corrente/potencial, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em um intervalo de potencial pseudo capacitivo de $-0,60$ a $0,50\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). Neste intervalo de potencial, em meio básico ($\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), não é observado o desprendimento de gases devido à oxidação ou redução da água, sendo observado, portanto, apenas o carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox superficiais no estado sólido.

Os valores da carga voltamétrica, q^* , foram obtidos por integração das curvas j vs. E antes e depois de cada experimento com o intuito de monitorar o estado da superfície do eletrodo em função do seu uso.

II.5. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DIFERENCIAL E O CÁLCULO DO FATOR DE MORFOLOGIA

Os valores da capacidade diferencial interfacial, C_d foram calculados de acordo com a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [44]. As curvas voltamétricas foram registradas no intervalo de potencial pseudo-capacitivo de $0,1$ a $0,2 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), em valores da velocidades de varredura de potencial, ν , variando de 5 a 200 mV s^{-1} .

A partir dos valores da densidade de corrente voltamétrica, j_c , quase-estacionários presentes no gráfico E vs. j_c , os valores de C_d foram calculados considerando os coeficientes angulares das curvas j_c vs. ν . Seguindo as recomendações da literatura [44], os valores de j_c foram lidos próximo ao potencial de retorno anódico para que a contribuição do transiente voltamétrico $\exp(-E/C_d\nu R)$, na relação $j_c = C_d\nu[1 - \exp(-E/C_d\nu R)]$, seja desprezível.

De acordo com a análise efetuada por da Silva *et al.* [44], a inclinação no domínio das baixas velocidades de varredura de potencial corresponde à capacidade interfacial total, C_T , enquanto que a inclinação observada no domínio das elevadas velocidades de varredura de potencial é atribuída à capacidade interfacial externa, C_E , a qual é representante das regiões de

mais fácil acesso do filme de óxidos (superfície externa). Os valores da capacidade interfacial interna, C_I , a qual é correspondente às regiões superficiais de mais difícil acesso do filme (superfície interna), foram calculados de acordo com a relação $C_I = C_T - C_E$ [44]. Os valores da “porosidade eletroquímica” definida como fator de morfologia, φ , foram calculados de acordo com a razão C_I/C_T [44].

O eletrólito de suporte utilizado em todas as medidas foi uma solução de NaOH 1,0 mol dm⁻³, padronizada com água bidestilada e purificada no sistema Millipore-Q ($R \geq 18,2 \text{ M}\Omega$).

II.6. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES QUASE ESTACIONÁRIAS

O registro das curvas de polarização, E vs. j , sob condições quase estacionárias (0,5 mV s⁻¹), foi realizado em solução de NaOH 1,0 mol dm⁻³, mantida sob forte borbulhamento de N₂. Antes do registro de cada curva de polarização, condicionou-se a superfície do eletrodo de trabalho, aplicando-se um potencial de em 0,4V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³) durante 15 minutos.

O registro da curva de polarização no sentido anódico (varredura de ida) e no sentido catódico (varredura de volta) foi registrado duas vezes de forma interrompida, até a corrente alcançar um valor máximo da densidade de corrente de 100mA cm⁻². No final do experimento, a superfície do eletrodo foi condicionada aplicando-se durante 15 minutos um potencial de 0,4 V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³).

II.7. DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO AO ÍON OH⁻

Um processo eletródico idealizado pode ser representado pela transferência eletrônica elementar da seguinte forma:



onde S^{red} é a espécie reduzida, S^{oxi} é a espécie oxidada e k é a constante de velocidade.

Considerando-se a dependência exponencial da constante de velocidade, k , com o sobrepotencial [69], η , a velocidade de reação do processo eletródico, em termos da densidade de corrente, j , é dada pela seguinte expressão:

$$j = k_f[S^{\text{red}}]^{\zeta} \exp(\alpha n F \eta / RT) - k_b[S^{\text{oxi}}]^{\gamma} \exp(-(1-\alpha)n F \eta / RT) \quad (49)$$

Em condições de alto campo ($\eta \geq 0,1V$) o componente catódico da curva de polarização desaparece, e a eq.49 reduz-se a expressão conhecida como *Lei de Tafel* [69] para um processo de transferência eletrônica irreversível, têm-se:

$$j \equiv k_f[S^{\text{red}}]^{\zeta} \exp(\alpha n F \eta / RT) \quad (50)$$

onde k_f é a constante de velocidade no sentido anódico, α é o coeficiente de transferência (ou *fator de simetria*, no caso particular de transferência eletrônica elementar), η é o sobrepotencial, $[S^{\text{red}}]$ é a concentração superficial da espécie eletroativa, e ζ é a ordem de reação correspondente à espécie S^{red} . Os demais símbolos possuem os seus significados usuais.

Linearizando-se a eq.50 tem-se:

$$\ln j = \ln k_f + \zeta \ln[S^{\text{red}}] + \alpha n F \eta / RT \quad (51)$$

Considerando-se que j é função de $[S^{\text{red}}]$, η e T , ou seja, $j = f([S^{\text{red}}], \eta, T)$, tem-se que a ordem de reação ζ deve ser calculada a partir da dependência de j com a $[S^{\text{red}}]$, mantendo-se as demais concentrações das espécies relevantes, a temperatura e o potencial do eletrodo constantes. Portanto, em termos da derivada parcial tem-se:

$$\zeta \equiv (\partial \log j / \partial \log[S^{\text{red}}])_{\eta, T} \quad (52)$$

Assim, a partir da definição apresentada na eq.52, os valores da ordem de reação com respeito ao íon OH^- , $\zeta(\text{OH}^-)$, para a RDO podem ser calculados considerando a dependência da densidade de corrente faradáica estacionária, j , com a $[\text{OH}^-]$ de acordo com a seguinte relação:

$$\zeta(\text{OH}) = (\partial \log j / \partial \log [\text{OH}]) \eta_{\tau} \quad (53)$$

Portanto, do ponto de vista gráfico, os valores de $\zeta(\text{OH})$ são obtidos a partir do coeficiente angular da reta $\log j$ vs. $\log [\text{OH}]$.

Para evitar a influência de efeitos da dupla camada elétrica difusa [81] sobre os valores de $\zeta(\text{OH})$, a força iônica foi mantida constante com Na_2SO_4 . A concentração de OH^- foi variada em um intervalo de 0,10 a 1,00 mol dm⁻³, misturando-se volumes apropriados das soluções estoques, conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3 - Soluções de trabalho preparadas para a determinação da ordem de reação em relação ao íon OH^- para a RDO.

$[\text{OH}^-]$ mol dm ⁻³	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ mol dm ⁻³	Vol. de Na_2SO_4^* cm ³	Vol. de NaOH^* cm ³	pOH
0,10	0,30	120	20	13,00
0,20	0,27	108	41	13,30
0,35	0,22	88	71	13,55
0,55	0,15	60	112	13,74
1,00	0	0	200	14,00

*Concentrações das soluções estoques são de: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Volume total = 200 cm³.

Para a obtenção dos valores de j em condições estacionárias, efetuou-se o registro das curvas cronoamperométricas, j vs. t , aplicando-se um potencial de 0,50 e 0,80V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³) durante 15 min. A escolha destes valores de potencial do eletrodo ocorreu devido a localização dos mesmos na parte linear, nos baixos e elevados domínios do sobrepotencial, respectivamente. Este procedimento assegura, do ponto de vista prático, que as condições de alto campo sejam atendidas, e permite, portanto, o cálculo de $\zeta(\text{OH})$ em função do sobrepotencial do eletrodo (ver eq.50).

II.8. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS SOB CONDIÇÕES DE CORROSÃO ACELERADA

O tempo de vida útil dos eletrodos foi calculado galvanostaticamente a partir de experimentos cronopotenciométricos, E vs. t , onde, aplicando-se uma densidade de corrente de $0,75 \text{ A cm}^{-2}$, o tempo de vida útil do eletrodo, t_{6V} , foi considerado como sendo aquele correspondente ao valor do potencial do eletrodo, E , de $6,0V$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), ou seja, quando ocorre a completa desativação do eletrodo pelo consumo da camada ativa e/ou pela passivação do suporte de Ti^0 .

As curvas E vs. t foram interrompidas periodicamente, em intervalos de tempo apropriados para cada eletrodo, para se efetuar o registro de curvas voltamétricas ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $-0,6$ a $0,5 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$)) e dos espectros de EIE . Tal procedimento visa monitorar *in situ* modificações ocorridas, de natureza química e morfológica da interface porosa $\text{Ti}^0/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$, bem como as modificações ocorridas na atividade eletrocatalítica da camada ativa para o processo da RDO em função do tempo de anodização, t .

As medidas de EIE foram efetuadas em diferentes valores de potencial dc ($0,53$ a $0,67V$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$)) localizados no domínio da RDO. O domínio de frequência explorado foi de 10mHz – 100kHz . Para impor linearidade à resposta de corrente do sistema, empregou-se uma perturbação senoidal do potencial com amplitude de 5 mV (p/p). A aquisição dos dados de EIE (Z , ϕ , ω) foi efetuada com o módulo FRA do sistema AUTOLAB da Eco Chemie. O ajuste dos dados experimentais a um circuito equivalente apropriado foi efetuado através do programa EQUIVCRT [77], também disponível no sistema AUTOLAB.

A validação da qualidade dos dados de EIE (linearidade, reciprocidade e estabilidade) foi efetuada aplicando-se o teste de Kramers-Kronig [75,76] através do software disponível no sistema AUTOLAB.

A solução empregada nestes estudos foi o $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Durante os experimentos cronopotenciométricos e de EIE a solução foi mantida sob forte agitação através do borbulhamento de N_2 ultrapuro ($> 99,99\%$). Todos os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à excelente reprodutibilidade obtida nos dados experimentais para os conjuntos de eletrodos I e II. Serão apresentados e discutidos somente os resultados correspondentes ao conjunto I.

III.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA *EX SITU* E *IN SITU* DOS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO NOMINAL $Ti/(Ru+Ti+Ce)O_2$.

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

III.1.1.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS ÓXIDOS MISTOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os espectros de raios-x foram registrados, sob ângulo rasante, para os filme de óxidos mistos suportados em chapas de titânio preparados sob as mesmas condições dos eletrodos de trabalho.

A figura 8 mostra difratogramas de raios-x para diferentes composições nominais dos óxidos mistos. Pode-se constatar a presença de picos de base estreita e de alta intensidade devido ao substrato metálico, Ti^0 . Esta característica é também observada para sólidos cristalinos. Ao contrário, observa-se para os filmes de óxido apenas a presença de picos de baixa intensidade indicando, o baixo grau de cristalinidade dos óxidos. A origem deste resultado pode estar relacionada com a temperatura de calcinação e a pressão parcial do oxigênio no interior da mufla, já que ambos fatores podem afetar o grau de cristalinidade do óxido devido ao processo incompleto de calcinação (ver eqs.44-46) resultar em uma não-estequiometria dos óxidos. A presença de cloreto residual e a deficiência de oxigênio, também favorecem a má formação dos cristais.

Para as misturas ternárias, há um fator agravante adicional de origem cristalográfica, que pode induzir a redução do grau de cristalinidade dos óxidos. Isto se deve ao fato das estruturas rutila (tetragonal, RuO_2+TiO_2) e cerianita (cúbica, CeO_2) possuírem parâmetros de rede diferentes [42], o que ocasiona na formação de cristalitos pequenos e mal formados devido à baixa interação existente entre estas estruturas durante o processo de sinterização (crescimento dos cristais), ocasionando assim na formação de fases mistas ao invés de soluções sólidas bem cristalizadas [27,42,82]. Esta diferença nos parâmetros de rede

normalmente resulta na obtenção de óxidos mistos pouco densos e possuidores de uma elevada área superficial. Recentemente Da Silva *et al.* [50] observaram que óxidos mistos constituídos de RuO_2 (Rutila)+ Co_3O_4 (espinel) apresentam um elevadíssimo grau de amorfismo, o que resultou em filmes pouco densos possuidores de uma grande instabilidade mecânica e de uma elevada rugosidade. Apesar do baixo grau de cristalinidade dos óxidos mistos, caracterizado pela baixa intensidade dos picos e bandas, as suas posições na escala 2θ estão de bom acordo com os valores da literatura [42,82-84].

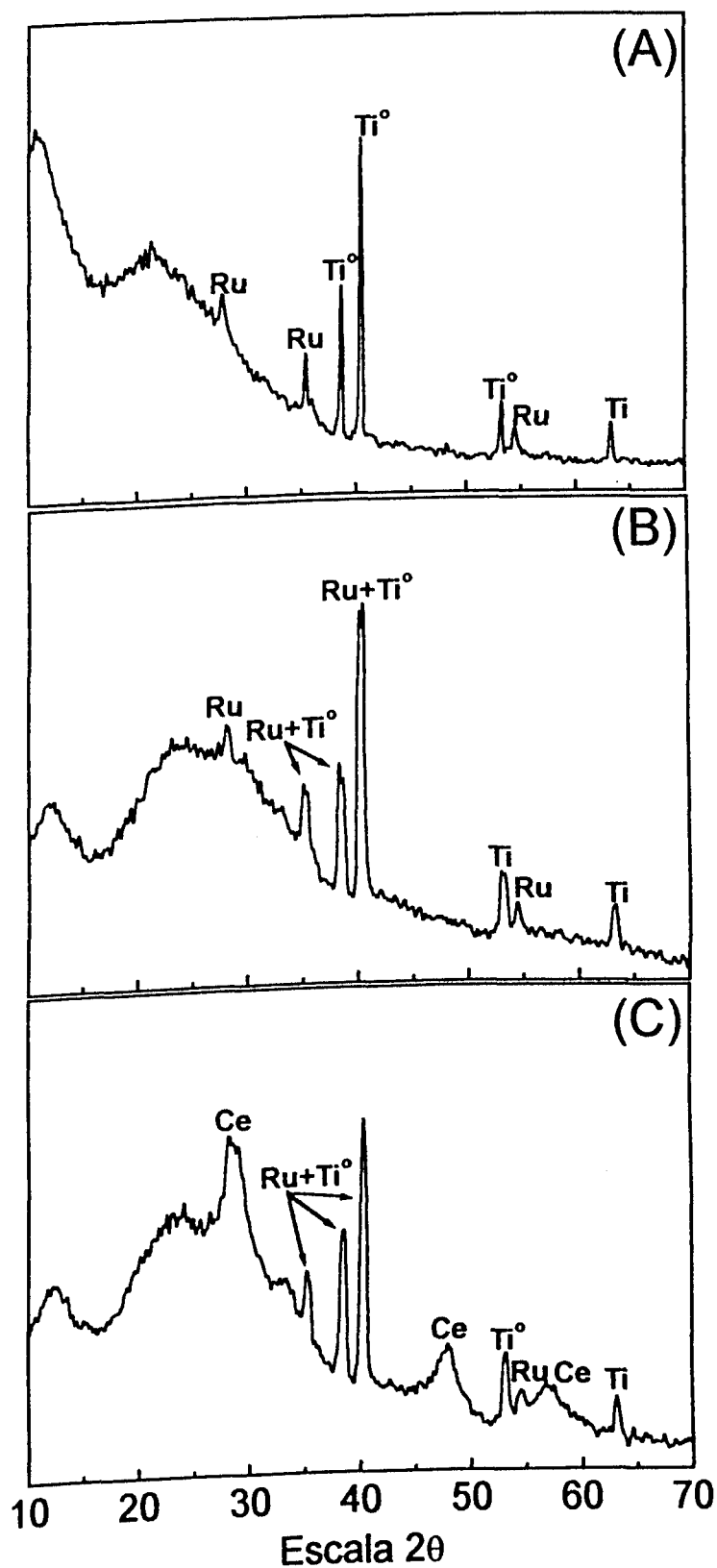


Figura 8 - Difrátogramas de raios-x obtidos a partir dos óxidos suportados em substratos constituídos de titânio metálico. Composição nominal dos eletrodos: (A) $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7)})\text{O}_2$; (B) $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,3)}\text{Ce}_{(0,4)})\text{O}_2$; (C) $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ce}_{(0,7)})\text{O}_2$.

III.1.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA SUPERFICIAL *IN SITU* DOS ÓXIDOS MISTOS

III.1.4. O POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

A dependência do potencial dos eletrodos em condição de circuito aberto, E_{ca} , com a composição nominal dos óxidos mistos, $[CeO_2]_N$, recém preparados é mostrada na figura 9.

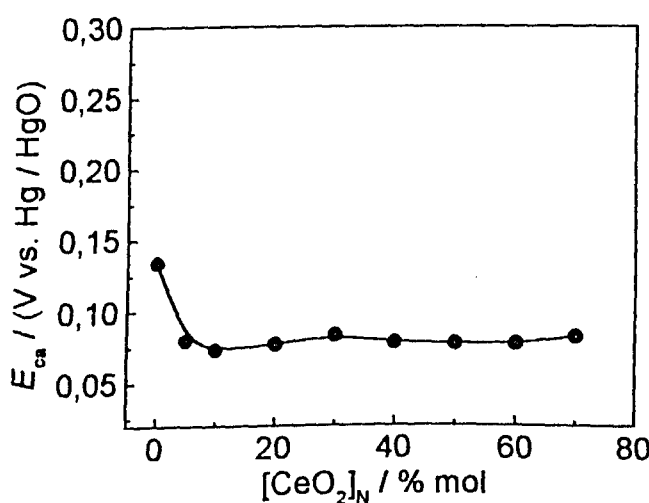
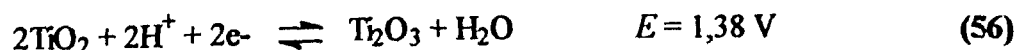
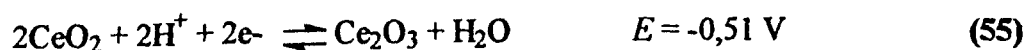
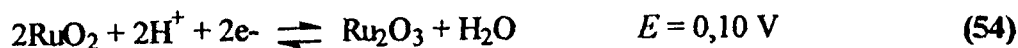


Figura 9 - Dependência do E_{ca} com a $[CeO_2]_N$ dos eletrodos recém preparados. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm⁻³. $T = 25 \pm 1^\circ C$.

Analisando-se a figura 9, constata-se que a substituição de apenas 5% de TiO₂ por CeO₂ provoca uma diminuição do valor do E_{ca} para 0,08V(vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³), o qual permanece praticamente invariante para conteúdos superiores de CeO₂.

De acordo com a literatura [85], os potenciais de equilíbrio dos processos de transição redox dos óxidos presentes na mistura ternária em meio básico (pH = 14), em relação ao eletrodo de Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³, podem ser representados pelas seguintes expressões de equilíbrio:



Uma comparação entre os valores do E_{ca} (ver figura 9) com os valores teóricos representados nas eqs.54-56 revela que, embora a natureza química da superfície dos óxidos mistos sofra uma pequena influência pela presença do CeO_2 , que o par redox controlador da eletroquímica superficial é o $Ru(III)/Ru(IV)$.

Assumindo-se que os valores do E_{ca} reflitam um comportamento reversível na variação da razão $Ru(III)/Ru(IV)$, pode-se calcular o valor desta razão aplicando-se a equação de Nernst. Assim, considerando-se o processo de transição redox superficial no estado sólido, representado pela eq.54, tem-se a partir do valor médio do E_{ca} de 0,08V que:

$$0,08V = 0,10V + 0,059 \log (a_{Ru^{+4}} a_{OH^-} / a_{Ru^{+3}}) \quad (57)$$

de onde obtém-se a relação de atividade, $a_{Ru(III)} \cong 2a_{Ru(IV)}$. Aplicando-se este mesmo tratamento para o caso do eletrodo padrão constituído de $Ti/(RuO_2+TiO_2)$, $E_{ca} = 0,14V$, obtém-se que $a_{Ru(III)} \cong 36a_{Ru(IV)}$.

Uma comparação entre estes resultados indica que, embora o par redox $Ru(III)/Ru(IV)$ seja o controlador da eletroquímica superficial, que o CeO_2 presente na superfície do óxido atua como um agente oxidante dos sítios de $Ru(III)$, elevando assim a atividade superficial do estado $Ru(IV)$ para os óxidos recém preparados.

III.1.5. ANÁLISE DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS

Com o objetivo de obter mais informações sobre o espectro eletroquímico dos óxidos mistos em meio básico, efetuou-se o registro de curvas voltamétricas, a 20 mV s^{-1} , cobrindo um intervalo de potencial pseudo-capacitivo de $-0,6$ a $0,5$ (vs. Hg/HgO , $NaOH$ $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). A Fig. 10 mostra os voltamogramas cíclicos representativos do comportamento dos óxidos mistos em meio alcalino.

Pode-se observar que a introdução de CeO_2 provoca um grande aumento na densidade de corrente aparente. A banda redox localizada no intervalo de potencial entre $0,1$ a $0,2V$ (vs. Hg/HgO , $NaOH$ $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) é atribuída à transição redox no estado sólido $Ru(III)/Ru(IV)$ [24]. O aumento considerável na densidade de corrente aparente (ver figuras 10B e 10C) está relacionado com o aumento na área eletroquimicamente ativa do eletrodo, devido à baixa sinterização dos óxidos ocasionada pela introdução do cério. Este comportamento pode ser melhor compreendido considerando-se que quanto maior a diferença nos parâmetros

estruturais dos óxidos numa mistura, maior é a dificuldade de crescimento dos cristais óxidos individuais. Conforme já mencionado, este processo resulta em camadas de óxidos de baixa sinterização e, conseqüentemente, maior área efetiva do eletrodo.

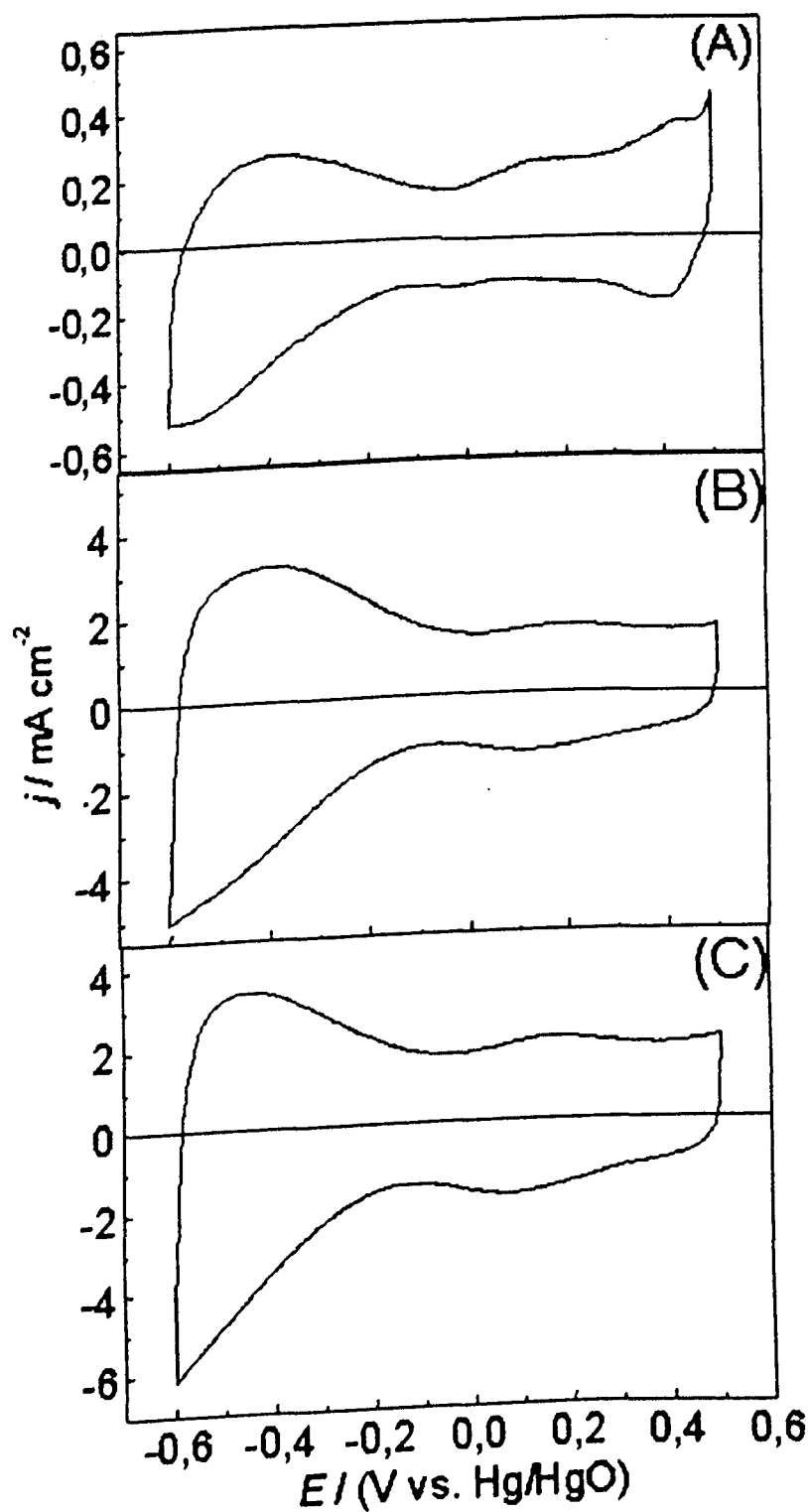


Figura 10 - Curvas voltamétricas representativas dos óxidos mistos. $[\text{CeO}_2]_N$: (A) 0 mol%; (B) 60 mol%; (C) 70 mol%. Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.1.6. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NOMINAL DOS ÓXIDOS MISTOS SOBRE A CARGA VOLTAMÉTRICA

De acordo com o equilíbrio representado pela eq.2, a densidade superficial de carga voltamétrica, q^* , mede, indiretamente, a concentração superficial dos sítios ativos, através da oxidação dos átomos do metal M presente na superfície do óxido. Portanto, assumindo-se que cada sítio superficial que sofre oxidação (ou redução) seja um sítio ativo, os valores de q^* podem ser obtidos pela integração da parte anódica ou catódica, presentes no gráfico E vs. j de acordo com a seguinte relação:

$$q^* = \frac{1}{\nu} \int j \cdot dE \quad (58)$$

onde neste caso $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E = 1,1 \text{ V}$.

A figura 11 mostra a dependência da densidade superficial da carga voltamétrica anódica, q_a^* , com a $[\text{CeO}_2]_N$. Os valores de q_a^* foram obtidos a partir da integração numérica da parte anódica dos VC's, de acordo com a eq.58 através do software disponível no sistema AUTOLAB da Eco Chemie.

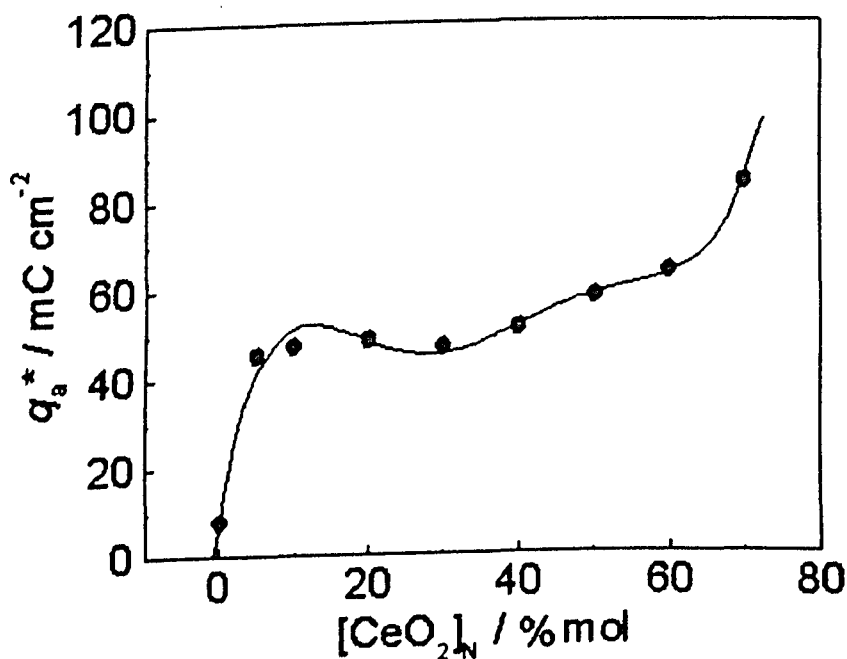


Figura 11 - Dependência da densidade superficial da carga anódica, q_a^* , com a $[\text{CeO}_2]_N$ obtida para os eletrodos recém-preparados.

Uma análise da figura 11 revela que os valores mínimo e máximo de q^*_a foram obtidos para as misturas binárias $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti})\text{O}_2$ e $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ce})\text{O}_2$, respectivamente. Este fato pode ser compreendido em termos estruturais levando-se em consideração as diferentes estruturas cristalográficas dos óxidos presentes na mistura. Os óxidos RuO_2 e TiO_2 possuem a mesma estrutura cristalográfica (rutila), o que facilita o processo de sinterização da mistura, originando, portanto, cristais maiores e mais bem formados possuidores de uma menor área superficial. Contrariamente, o CeO_2 se cristaliza como cerianita (estrutura cúbica) o que torna o processo de cristalização mais difícil junto ao RuO_2 , resultando assim na formação de pequenos cristais mal formados e, portanto, em uma superfície mais rugosa [27]. Neste contexto, os valores de q^*_a obtidos para os óxidos ternários são indicativos de um baixo grau de sinterização dos cristais.

Estes resultados estão em ótima concordância com os estudos realizados anteriormente por De Faria *et al.* [18] em solução ácida para este mesmo sistema eletrodico. O aumento dos valores de q^*_a com a elevação no $[\text{CeO}_2]_N$ também é descrito na literatura [27] para óxidos ternários contendo o Ir como substituinte do Ru.

A reversibilidade do processo de transição redox no estado sólido foi investigada considerando a razão entre as densidades superficiais das cargas anódica e catódica, q^*_a/q^*_c . A figura 12 mostra a dependência da razão q^*_a/q^*_c com o $[\text{CeO}_2]_N$, onde constata-se que os valores da razão q^*_a/q^*_c são ≈ 1 . Isto mostra o grande caráter reversível do processo redox superficial $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$ no estado sólido em meio básico. Este comportamento é oposto ao observado anteriormente por De Faria *et al.* [18] para estes eletrodos em meio ácido, onde foi observada uma irreversibilidade do processo redox superficial devido ao processo de dissolução catódica não compensada do CeO_2 .

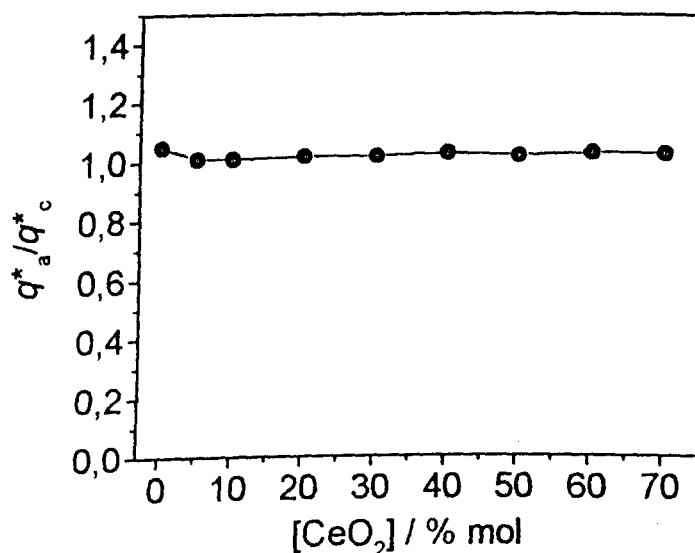


Figura 12 - Dependência da razão q^*/q_c^* com a $[\text{CeO}_2]_N$.

III.1.7. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DIFERENCIAL INTERFACIAL

Seguindo-se a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [44], os valores das capacitâncias referentes as diferentes regiões, que constituem a complexa micro-estrutura dos óxidos mistos (ver procedimento descrito no item II.5), foram determinados e os correspondentes valores do fator de morfologia, ϕ , foram calculados. A Fig.13 mostra voltamogramas cíclicos representativos de eletrodos rugosos/porosos [44] em função da velocidade de varredura para um intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 100mV.

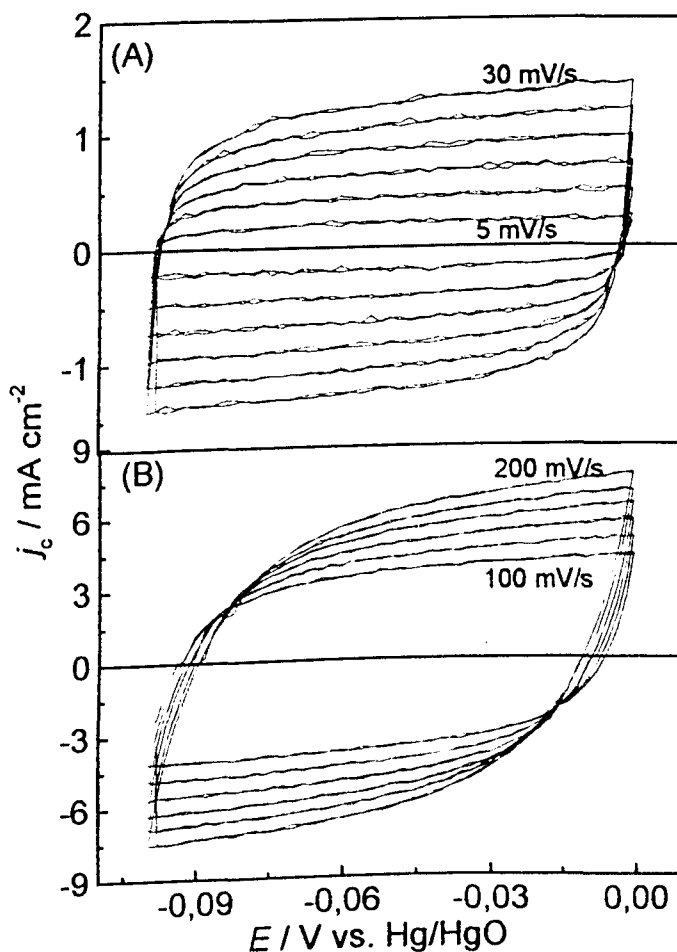


Figura 13 - Voltamogramas cíclicos em função da velocidade de varredura. Eletrodo: $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,65)}\text{Ce}_{(0,05)})\text{O}_2$: (A) baixos ν , (B) altos ν . Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Uma análise da Fig. 13 revela dois comportamentos distintos da densidade de corrente pseudo-capacitiva, j_c , em função da velocidade de varredura. Para o domínio de baixas velocidades de varredura (Fig. 13A), j_c é praticamente constante em todo o intervalo que precede a mudança do potencial anódico, $E_{\lambda a}$, contrário ao que ocorre no domínio das altas velocidades de varredura (Fig. 13B), onde são observados valores constantes de j_c somente próximo ao potencial de retorno anódico, $E_{\lambda a}$. Este comportamento está de acordo com a literatura [44], sendo uma consequência da influência da velocidade de varredura sobre o transiente do perfil voltamétrico, para sistemas puramente capacitivos (ou pseudocapacitivos) representado pela eq.6 [44], onde tem-se que para elevados valores da razão $E/C\nu R$ que $j_c \cong C\nu$. Portanto, os valores da capacidade interfacial são obtidos a partir do coeficiente angular da reta obtida de j_c vs. ν . A Fig. 14 mostra um gráfico j_c vs. ν representativo de

eletrodos rugosos [44], onde os valores de j_c foram lidos em 0,19 V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³). Como pode ser observado, há a presença de dois segmentos lineares localizadas nos baixos e elevados domínios da velocidade de varredura (ver discussão no item II.5).

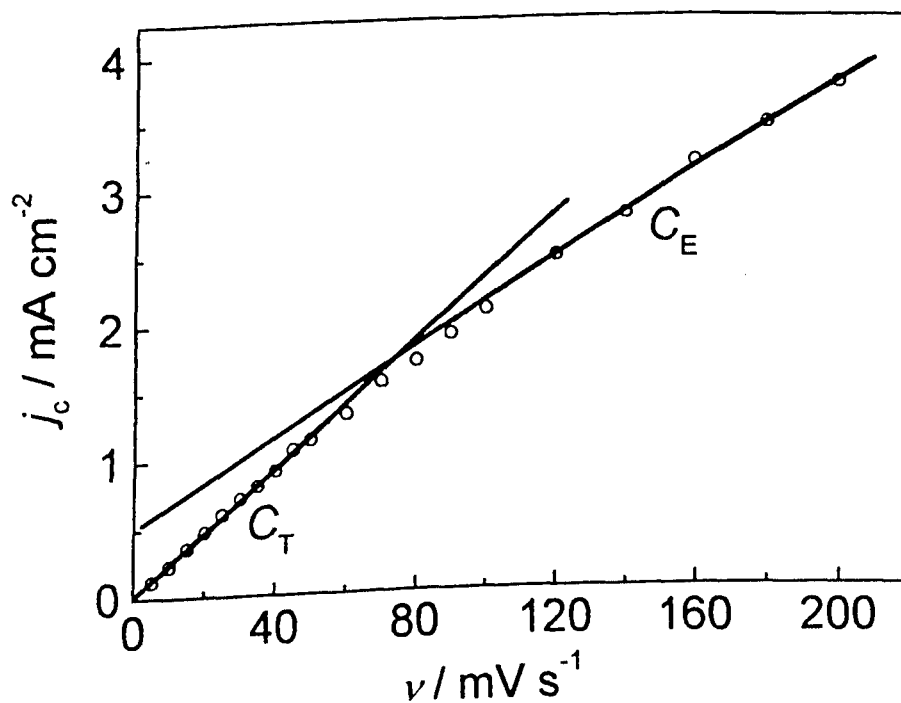


Figura 14 - Dependência da densidade de corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, j_c , com a velocidade de varredura, v . j_c foi lido em 0,19 V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³). Eletrodo: Ti/(Ru_(0,3)Ti_(0,65)Ce_(0,05))O₂. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm⁻³.

A figura 15 mostra a dependência das capacidades diferenciais total, externa e interna com a $[\text{CeO}_2]_N$.

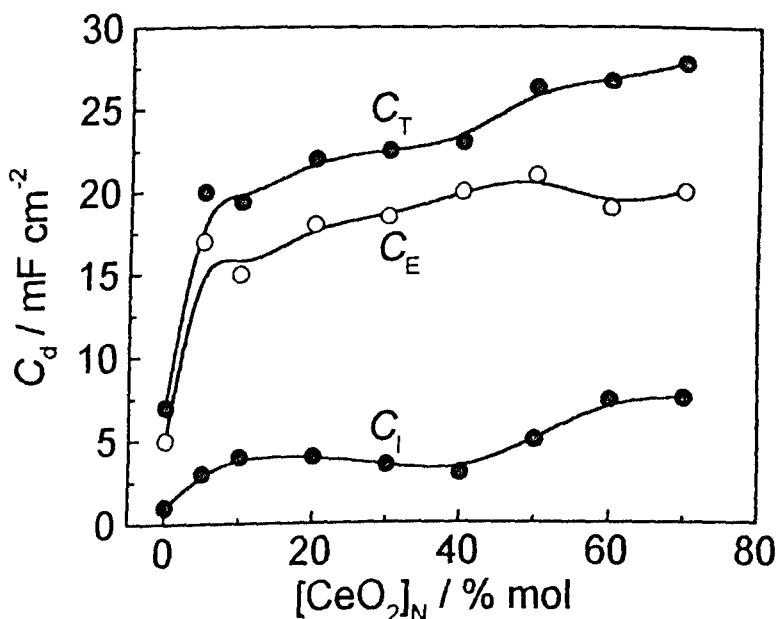


Figura 15 - Dependência das capacidades diferenciais: interna, C_I , externa, C_E , e total, C_T , com a $[\text{CeO}_2]_N$. Eletrólito: NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Uma análise da figura 15 revela que os valores das capacitâncias interfaciais (C_T , C_E e C_I) são dependentes da composição nominal do eletrodo, apresentando valores entre $1 - 28 \text{ mF cm}^{-2}$. O gráfico C_d vs. $[\text{CeO}_2]_N$ mostra que os valores de C_d aumentam com a introdução de CeO_2 na mistura. O máximo em C_d é apresentado pela mistura binária contendo $[\text{CeO}_2]_N = 70\% \text{ mol}$. Tal comportamento é consistente com os valores de q_a^* , confirmando assim a dependência da área eletroquimicamente ativa com a $[\text{CeO}_2]_N$. Comparado-se os valores de C_T apresentados na figura 15 com os valores da literatura [50,54], constata-se que os eletrodos contendo $[\text{CeO}_2]_N \geq 5\% \text{ mol}$ são consideravelmente rugosos.

A figura 16 mostra a dependência da porosidade eletroquímica dos eletrodos, representada pelo fator de morfologia, φ , com a $[\text{CeO}_2]_N$.

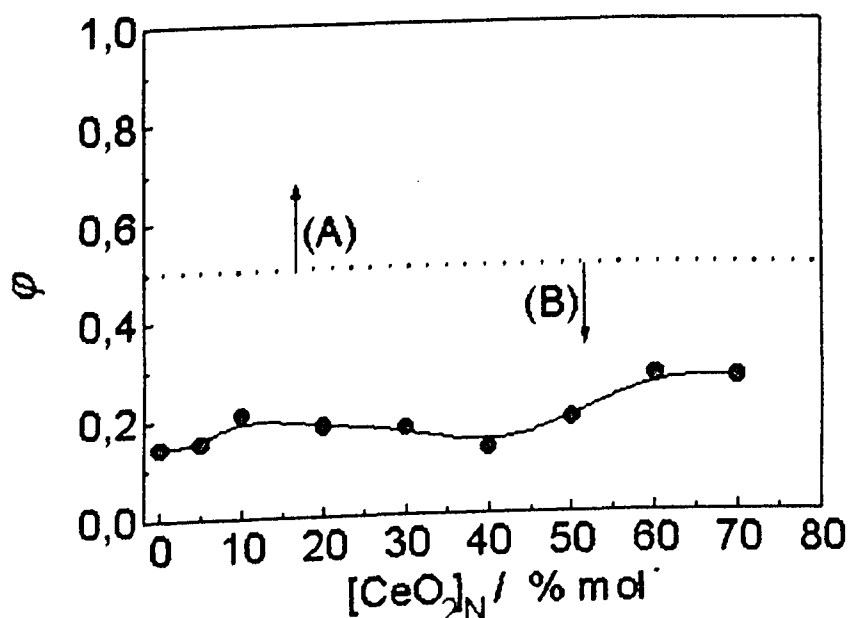


Figura 16 - Dependência do fator de morfologia, φ , com a $[\text{CeO}_2]_N$. (A) domínio muito poroso; (B) domínio pouco poroso. Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Contrariamente aos valores da capacidade diferencial (ver Fig.15), a figura 16 mostra uma pouca influência da $[\text{CeO}_2]_N$ sobre os valores de φ , os quais permanecem entre 0,17-0,31.

De acordo com a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [44] onde $0 \leq \varphi < 1$, a “porosidade eletroquímica” do filme de óxidos pode ser classificada de acordo com os seguintes domínios do fator de morfologia: (i) óxidos pouco porosos, $\varphi \ll 0,5$; (ii) óxidos de média porosidade, $\varphi \approx 0,5$, e (iii) óxidos muito porosos, $\varphi \gg 0,5$. Portanto, apesar da Fig.16 mostrar uma fraca tendência do aumento da porosidade com a elevação da $[\text{CeO}_2]_N$, todos os valores de φ permanecem no domínio (i), revelando assim que os eletrodos constituídos de $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$, embora sejam consideravelmente rugosos (ver Figs.11 e 15), são possuidores de uma baixa porosidade eletroquímica.

O fato de haver praticamente uma independência dos valores de φ com a $[\text{CeO}_2]_N$, não representa um comportamento anormal para este sistema em particular. Estudos da literatura mostram que a porosidade eletroquímica, seja ela em termos de P [51-53], ou em termos de φ [44,54,55] (ver discussão item I.6.4), pode variar consideravelmente dentro no domínio real de $0 \leq (P, \varphi) < 1$.

Uma análise dos dados da literatura revela que a porosidade eletroquímica é fortemente dependente de fatores como: (i) temperatura e procedimento de preparo do ADE (p.ex., Spinolo *et al.* [53] observaram que os valores de P para o Co_3O_4 decrescem de 0,98

para 0,2 com o aumento da temperatura de calcinação no intervalo de 200-500°C); (ii) do tipo de óxidos envolvidos na mistura (p.ex., De Pauli *et al.* [52] encontraram valores de P variando entre 0,18-0,6 em função da composição nominal de óxidos mistos constituídos de $\text{SnO}_2 + \text{IrO}_2$); (iii) da natureza do eletrólito de suporte (p.ex., Da Silva *et al.* [44] encontraram um aumento linear de ϕ no intervalo de 0,70-0,78 com a elevação da razão r/z (raio iônico/carga do íon) para eletrodos de RuO_2 , enquanto que Franco *et al.* [58] encontraram valores de ϕ entre 0,6-0,8 em função da $[\text{SO}_4^{2-}]_N$ para eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$) e (iv) das condições de preparo de filmes eletrodepositados (densidade de corrente e tempo de eletrodeposição) (p.ex., Da Silva *et al.* [44] e Franco *et al.* [58] encontraram valores de ϕ variando entre 0,6-0,78 para filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ preparados em diferentes valores de j e t).

O cálculo da porosidade eletroquímica, que é um parâmetro intensivo, para filmes constituídos de óxidos condutores rugosos é muito importante para se efetuar uma análise *in situ* minuciosa. Tal afirmação se deve ao fato de que um filme com um fator de rugosidade, $Fr > 1$ (eletrodo não planar) poder apresentar para um mesmo valor de Fr (o qual pode ser representada indiretamente por q^* e C_T) valores bastante diferentes da porosidade eletroquímica (P ou ϕ) (ver p.ex. Figs. 11 e 15). Tal comportamento se deve ao fato de haver uma distribuição não uniforme das irregularidades superficiais ao longo da camada interna e externa. Isto pode ser facilmente compreendido analisando-se as eqs. 3 e 8, onde constata-se que para um mesmo valor de q^* ou de C_T pode-se obter infinitos valores da porosidade eletroquímica, no domínio limite de 0 (superfície idealmente planar) a 1 (superfície infinitamente porosa).

A importância de uma caracterização envolvendo a determinação de q^* e P , ou de C_T e ϕ , foi demonstrada recentemente por Da Silva *et al.* [54], onde constatou-se que a eficiência de corrente para a RFO sobre eletrodos constituídos de $\beta\text{-PbO}_2$ é dependente da porosidade eletroquímica e da rugosidade do eletrodo. De acordo com estes autores [54] o grau de rugosidade e de porosidade do eletrodo afeta a concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela formação de O_3 , afetando assim os valores da eficiência de corrente para este processo.

III.2. ESTUDO CINÉTICO DA RDO

A reação de desprendimento de oxigênio, RDO, tem grande importância no estudo das propriedades fundamentais de novos materiais eletródicos e tem sido empregada como reação modelo na investigação das propriedades de eletrocatalisadores do tipo ADE [16,17,18,20].

De acordo com a literatura [86], a RDO é um processo eletródico modelo bastante útil na investigação das propriedades de novos materiais, devido ao fato da reação envolver múltiplas etapas eletrônicas e ser bastante sensível à natureza química do material eletródico. Já do ponto de vista prático, a RDO é de grande importância, visto que este processo eletródico é a reação anódica que acompanha processos catódicos importantes, como é o caso da reação de desprendimento de hidrogênio, RDH. Já no caso específico da reação de desprendimento de cloro, RDCI, a RDO é o processo anódico indesejável que afeta a pureza do cloro produzido nas celas eletroquímicas industriais [16,72]. Portanto, neste caso específico, grandes esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de eletrocatalisadores que possuam um sobrepotencial para a RDO suficiente para que a eficiência de corrente para a RDCI alcance valores aproximadamente unitários em meio aquoso. Um interesse adicional de se estudar a RDO sobre ânodos do tipo ADE se deve ao fato deste processo eletródico ocorrer em densidades de corrente apreciáveis para valores de sobrepotencial que compreendem a faixa de corrosão da maioria dos metais e ligas conhecidas [85].

A literatura mostra que vários mecanismos podem ser empregados para representar a RDO em meio ácido e básico em ânodos do tipo ADE [16,17,20,87].

A tabela 4 apresenta três dos principais mecanismos eletródicos propostos para a RDO em meio básico.

Tabela 4 - Mecanismos eletródicos propostos para a RDO em meio básico [16].

I. Mecanismo Eletroquímico
(I.1) $\equiv S + OH^- \rightarrow \equiv S-OH + e^-$
(I.2) $\equiv S-OH + OH^- \rightarrow \equiv S-O + H_2O + e^-$
(I.3) $2 \equiv S-O \rightarrow 2 \equiv S + O_2$
II. Mecanismo de Krasil'shchikov
(II.1) $\equiv S + OH^- \rightarrow \equiv S-OH + e^-$
(II.2) $\equiv S-OH + OH^- \rightarrow \equiv S-O^- + H_2O$
(II.3) $\equiv S-O^- \rightarrow \equiv S-O + e^-$
(II.4) $2 \equiv S-O \rightarrow 2 \equiv S + O_2$
III. Mecanismo de Yeager
(III.1) $\equiv S + OH^- \rightarrow \equiv S-OH + e^-$
(III.2) $\equiv S^Z - OH \rightarrow \equiv S^{(Z+1)} - OH + e^-$
(III.3) $2 \equiv S^{(Z+1)} - OH + 2OH^- \rightarrow 2 \equiv S + 2H_2O + O_2$
onde $\equiv S$ é um sítio ativo superficial

A escolha de um mecanismo eletródico particular para representar a RDO em meio básico pode ser efetuada com base na determinação dos valores do coeficiente de Tafel, b , e da ordem de reação com respeito ao íon OH^- , $\zeta(OH^-)$. Uma vez obtidos, os valores de b e de $\zeta(OH^-)$ experimentalmente, eles são confrontados com os seus respectivos valores teóricos, permitindo assim a escolha de uma etapa determinante da velocidade, edv , que seja condizente com os dados experimentais.

III.2.1. ANÁLISE DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA A RDO

Para a determinação experimental do coeficiente de Tafel, registrou-se as curvas de polarização, E vs. j , sob condições quase estacionárias (ver procedimento descrito no item II.6) a fim de assegurar que o limitante do processo de transferência eletrônica, sob condições irreversíveis, seja somente a resistência faradáica, estando portanto ausente (ou desprezível) a influência do processo de transporte de massa das espécies eletroativas (H_2O e/ou OH^-) na interface porosa eletrodo/solução. A partir dos dados experimentais aplicou-se o tratamento de Tafel para a aproximação de alto campo ($\eta \geq 0,1V$) consistido da linearização das curvas de polarização de onde obteve-se os gráficos E vs. $\log j$.

Para todos os eletrodos investigados o fenômeno da histerese foi desprezível a partir da segunda varredura do potencial. As curvas de Tafel obtidas apresentaram uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente e um desvio da linearidade para valores superiores de $\log j$. No entanto, após correção para a queda ôhmica, IR_Ω , observou-se a presença de uma segunda linearidade no domínio das elevadas densidades de corrente.

De acordo com a literatura [17,54-56,58], a presença de dois segmentos lineares na curva de Tafel revela que o desvio da linearidade observado nos dados experimentais eram devido a uma associação de fatores de origem cinética (mudanças na edv do mecanismo eletródico, variação coeficiente de transferência eletrônica) e de natureza ôhmica.

O desvio da linearidade observado em elevados domínios de j , devido ao componente ôhmico, é um resultado do somatório das resistências ôhmicas não compensadas, R_Ω , presentes nas interfaces sólido/líquido $Ti^{IV}/(Ru+Ti+Ce)O_2/solução$ dada por $R_\Omega = R_{solução} + R_{filme} + R_{TiO_2}$. No entanto, a baixa resistência dos óxidos mistos, consequência de sua reduzida espessura ($\sim 2\mu m$) e da excelente condutividade conferida pelo óxido de RuO_2 ($0.25 \times 10^5 \Omega^{-1} cm^{-1}$) [16] à camada ativa [82], faz com que $R_{filme} \approx 0$. Já no caso da resistência devido ao TiO_2 interfacial, R_{TiO_2} , oriundo do processo de preparo do eletrodo [49], pode ser também considerada desprezível em virtude do elevado grau de dopagem efetuado pelo RuO_2 presente no filme. Portanto, conclui-se que a principal contribuição para R_Ω provém da $R_{solução}$.

A correção das curvas de Tafel para IR_Ω foi efetuada de acordo com o procedimento proposto por Shub e Reznik [88] com o auxílio do programa Origin versão 5.0 [17]. A figura 17 mostra os valores de R_Ω em função da $[CeO_2]_N$ obtidos a partir do tratamento proposto por Shub e Reznik.

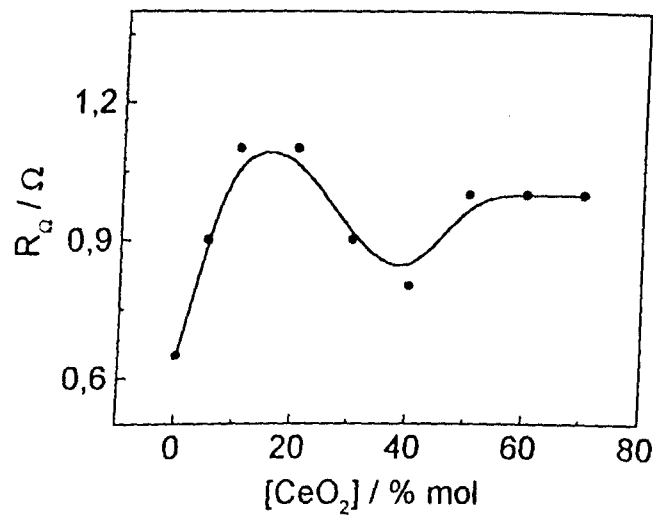


Figura 17 - Dependência de R_Ω com a $[\text{CeO}_2]_N$.

Uma análise da figura 17 revela que os valores do R_Ω são independentes da $[\text{CeO}_2]_N$, apresentando valores no intervalo de 0,65-1,1 Ω . Estes valores estão de acordo com dados da literatura [17,18,28,29,54,89] obtidos para eletrodos do tipo ADE imersos em eletrólitos fortes, e conforme já discutido, são característicos da resistência da solução não compensada localizada entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar de Luggin.

A figura 18 mostra curvas de Tafel representativas dos eletrodos investigados antes e após correção para a queda ôhmica, IR_Ω . Considerando-se que para um processo de transferência eletrônica elementar (ver eq.51), tem-se para $\eta \geq 0,1\text{V}$ que:

$$\ln j = \ln k_f + \zeta \ln[S^{\text{red}}] + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (59)$$

Portanto, visto que a curva de Tafel (ver Fig. 18) possui a forma E vs. $\log j$, e que o coeficiente de Tafel, b , é definido como sendo o seu coeficiente angular, a eq.59 deve ser rearranjada a fim de se obter a dependência do E com o $\log j$. Assim, tem-se que:

$$E = E^\circ + \frac{2,302RT}{\alpha n F} \{ \log j - \log k_f - \zeta \log [S^{\text{red}}] \} \quad (60)$$

A eq.60 mostra que $E = f(j, T, [S^{\text{red}}])$. Portanto, os valores de b devem ser obtidos a partir do gráfico E vs. $\log j$ (ver fig. 18) de acordo com a seguinte derivada parcial:

$$b \equiv (\partial E / \partial \log j)_{T, [S]} \quad (61)$$

Do ponto de vista prático isto significa que o valor de b deve ser calculado a partir do coeficiente angular das curvas E vs. $\log j$ a T e $[S^{\text{red}}]$ constantes. No entanto, considerando-se que as curvas experimentais E vs. $\log j$ apresentaram dois coeficientes angulares, tem-se que a eq.61 deve ser aplicada separadamente para cada domínio de corrente onde o comportamento linear é observado, obtém-se assim os respectivos valores de b_1 e b_2 .

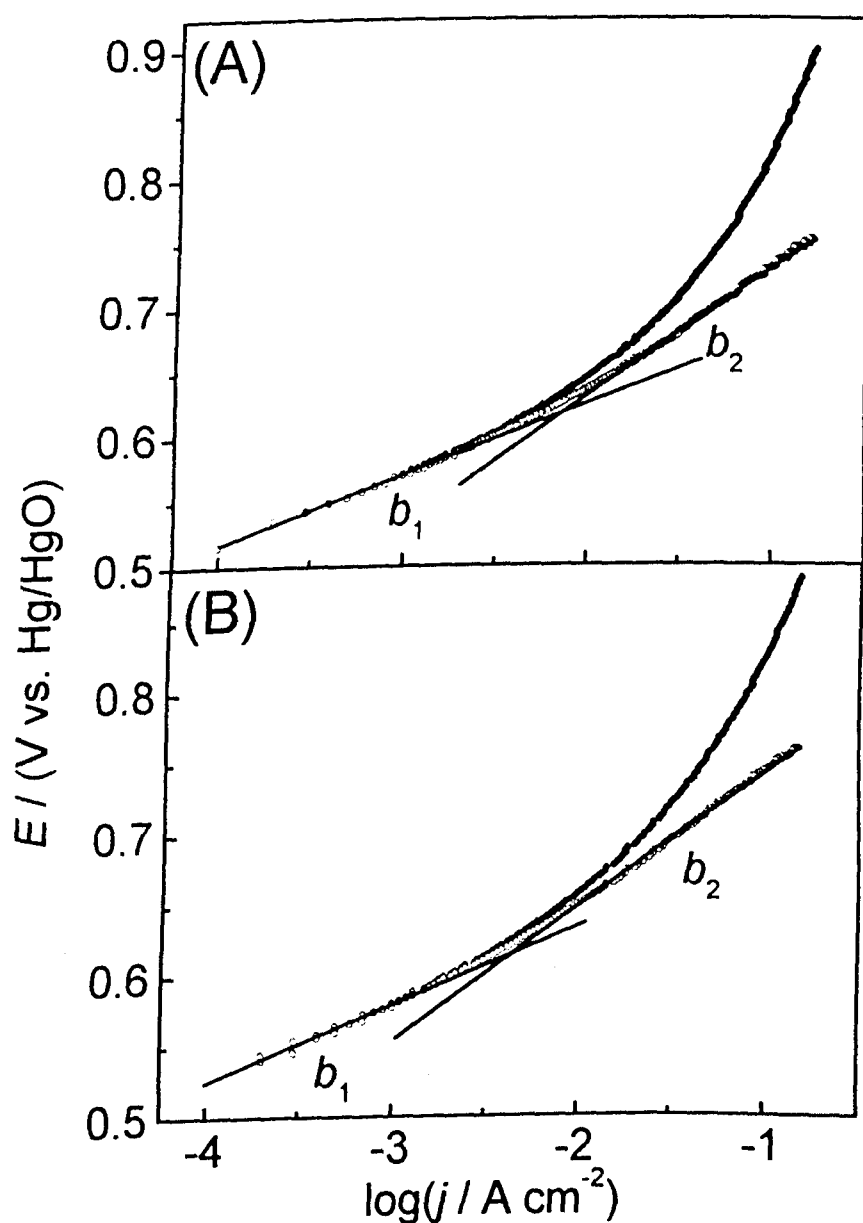


Figura 18 - Curvas de Tafel para a RDO. Eletrodo: $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$: (A) $x = 0$; (B) $x = 0,4$. (●) antes da correção para IR_{Ω} ; (○) após a correção para IR_{Ω} . Eletrólito: NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Do ponto de vista teórico, independentemente do mecanismo eletródico adotado, as etapas de um processo eletródico com múltiplas transferências eletrônicas (não elementar) se comportam da mesma forma que uma associação de resistores obedece a Lei de Kirchhoff [44, 90], tem-se que o valor de b é representativo da edv possuidora da menor admitância para o processo de transferência eletrônica.

Esta consideração é um ponto crucial no que diz respeito à cinética eletródica de processos não-elementares [91-93]. Isto se deve ao fato de que nestes casos o parâmetro alfa (α), ou seja, o coeficiente de transferência eletrônica, não é equivalente ao fator de simetria (β) e, portanto, deve-se estar ciente que os valores de b obtidos experimentalmente, quando associados a uma dada edv, são representativos apenas da simetria parcial das curvas de Morse linearizadas (diagramas de energia de ativação vs. coordenada de reação) referente à etapa possuidora da maior barreira energética para o processo de tunelamento eletrônico [93-96,98,99].

Um agravante, referente à análise dos processos eletródicos para eletrodos sólidos, relaciona-se ao fato de que nestes casos os valores de α , obtidos a partir dos valores experimentais de b , são *aparentes* e não *absolutos* [99]. Isto se deve à influência do fenômeno da adsorção específica de íons tornar os valores de α uma função do potencial Volta (ψ), o qual depende do sobrepotencial, ou seja, $\alpha = f(\psi (g(\eta)))$ [99,100]. Portanto, os valores absolutos de α só podem ser obtidos a partir do conhecimento da dependência do α aparente com as modificações ocorridas na estrutura da dupla camada elétrica, decorrência da adsorção específica de ânions. Outro agravante é o fato da rugosidade do eletrodo também resultar em valores aparentes do α , decorrência da dispersão não uniforme do campo elétrico superficial [101].

Face a estas considerações, tem-se que o “grau” de aparência do α depende da associação de fenômenos de natureza química e morfológica. Portanto, conclui-se que as anomalias nos valores experimentais de b em função da temperatura [93], e as discrepâncias entre os valores teóricos e experimentais de b [89], devam ser analisadas em termos do α aparente, α_{ap} . Conforme discutido acima, a não idealidade no processo de transferência eletrônica em eletrodos sólidos reflete-se neste parâmetro.

A figura 19 mostra a dependência do coeficiente de Tafel com a $[\text{CeO}_2]_N$ nos domínios dos baixos e dos elevados sobrepotenciais, b_1 e b_2 , respectivamente.

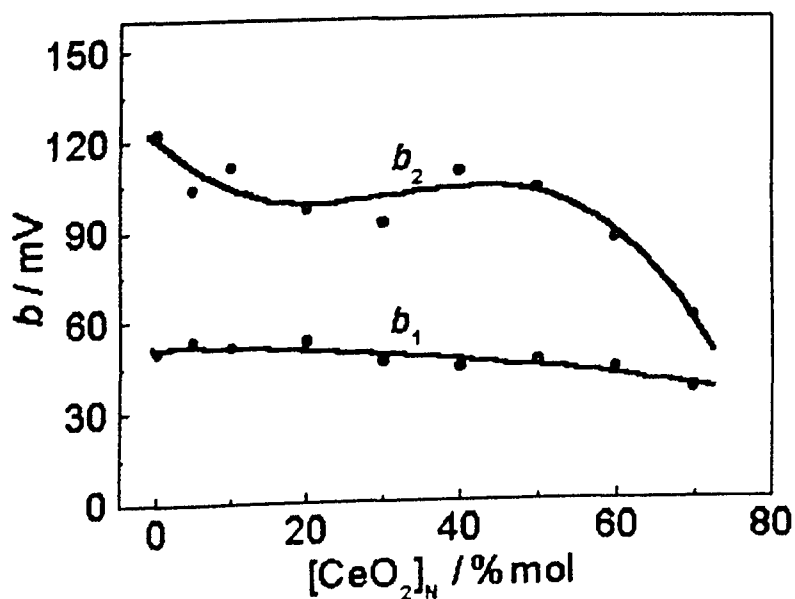


Figura 19 - Dependência do coeficiente de Tafel com a $[\text{CeO}_2]_N$ nos domínios de baixos e dos elevados sobrepotenciais, b_1 e b_2 , respectivamente.

A figura 19 mostra que b_1 varia suavemente com a $[\text{CeO}_2]_N$, revelando assim que o aumento da $[\text{CeO}_2]_N$ provoca uma gradativa diminuição nos valores de b_1 . Os valores do coeficiente de Tafel obtidos para o eletrodo $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti})\text{O}_2$ estão em perfeita concordância com a literatura [23,102,103]. A figura 19 revela, a partir da curva de tendência traçada junto aos valores de b_2 , uma influência acentuada da $[\text{CeO}_2]_N$, onde constata-se uma redução dos valores de b_2 de 120 para 60 mV com o aumento da $[\text{CeO}_2]_N$.

III.2.2. DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO AO ÍON OH^-

A figura 20 mostra o gráfico $\log j$ vs. pOH para a RDO obtido, no domínio dos baixos sobrepotenciais, $E = 0,50\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) e força iônica constante ($I = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$).

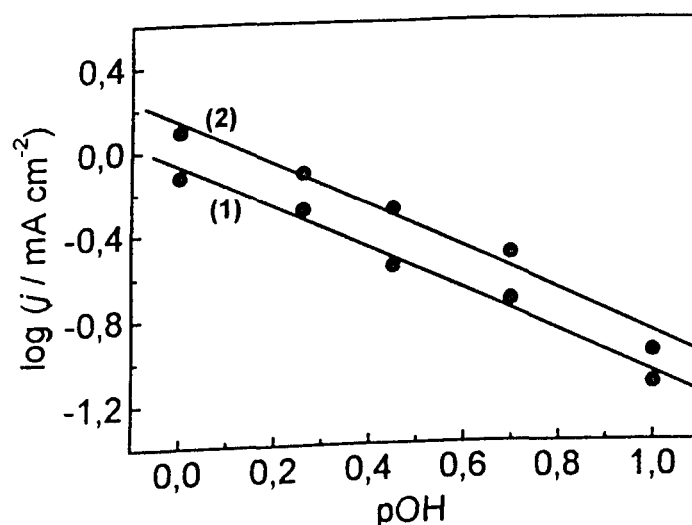


Figura 20 - Dependência da densidade de corrente, j , em $0,50\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) com o pOH . Eletrodo: $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$: (1) $x = 0,05$; (2) $x = 0,4$.

A Fig. 20 mostra uma boa correlação linear nos gráficos $\log j$ vs. pOH . De acordo com a eq.53, os valores da ordem de reação com respeito ao íon OH^- , $\zeta(\text{OH}^-)$, podem ser obtidos a partir do coeficiente angular da reta $\log j$ vs. $\log[\text{OH}^-]$. Após aplicar a eq.53, obteve-se valores de $\zeta(\text{OH}^-) \cong 1$ (ou $\zeta(\text{pOH}) \cong -1$) para todos os eletrodos investigados, inclusive para as medidas efetuadas no domínio dos elevados sobrepotenciais, $E = 0,80\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). Dados da literatura [102,103] mostram valores de $\zeta(\text{OH}^-)$ variando no intervalo de 0,5 a 1,5 para diferentes eletrodos do tipo ADE.

A literatura [81] mostra que, às vezes, variações dos valores de $\zeta(\text{OH}^-)$, comparados aos valores previstos teoricamente pelos mecanismos eletródicos, podem ser correlacionados com fatores como a natureza cristalina do óxido. A dependência dos valores de $\zeta(\text{OH}^-)$ com o sobrepotencial também pode ser encontrada na literatura [86] para processos como o da redução de oxigênio em eletrodos do tipo espinel. No entanto, para o sistema $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$ não foi observado nenhuma dependência de $\zeta(\text{OH}^-)$ com η .

III.2.3. PROPOSTA DE MECANISMO PARA A RDO

Diferentes mecanismos eletródicos são encontrados na literatura para representar a RDO sobre eletrodos do tipo ADE em meio básico [16] (ver Tabela 4). No entanto, considerando-se os dados experimentais obtidos (b e $\zeta(\text{OH}^-)$), o mecanismo eletródico mais representativo da RDO, para os eletrodos de composição nominal $\text{Ti}(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$ investigados neste estudo em meio básico, é o proposto por Yeager [16,87]:

MECANISMO DE YEAGER PARA A RDO

	$b / \text{mV} (\alpha = 0,5; T = 25^\circ\text{C}) ; \zeta(\text{OH}^-)$		
$\equiv\text{S} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{S}-\text{OH} + \text{e}^-$	120	1	(I)
$\equiv\text{S}^{\text{Z}}-\text{OH} \rightarrow \equiv\text{S}^{\text{Z}+1}-\text{OH} + \text{e}^-$	40	1	(II)
$2\equiv\text{S}^{\text{Z}+1}-\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\equiv\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	15	4	(III)

onde $\equiv\text{S}$ é um sítio ativo.

No mecanismo proposto acima as etapas (I) e (II) requerem um valor de $\zeta(\text{OH}^-) = 1$. Assim, os valores experimentais de $\zeta(\text{OH}^-)$ (ver Fig.20) excluem a etapa (III) com, uma possível edv.

Considerando-se as etapas (I) e (II) como possíveis edv's e aplicando-se o tratamento cinético proposto por Böckris [95] à velocidade da reação, j , sob condições da aproximação de alto campo ($\eta \geq 0,1 \text{ V}$), têm-se que as etapas (I), j_{I} , e (II), j_{II} , podem ser representadas pelas seguintes expressões:

$$j_{\text{I}} = k[\text{OH}^-]\exp(\alpha_{\text{I}}nF(E-E^\circ)/RT) \quad (62)$$

$$j_{\text{II}} = k[\text{OH}^-]\exp((1+\alpha_{\text{II}})nF(E-E^\circ)/RT) \quad (63)$$

onde: k é uma constante; $(E-E^\circ) = \eta$, α_{I} e α_{II} são os coeficientes de transferência eletrônica referentes às etapas I e II, respectivamente. Os demais parâmetros possuem os seus significados usuais.

Rearranjando-se as eqs.62 e 63 e aplicando-se a definição apresentada na eq.61, os valores teóricos de b_{I} e b_{II} são dados pelas seguinte expressões:

$$b_I = 2,302RT/\alpha_I nF \quad (64)$$

$$b_{II} = 2,302RT/(1+\alpha_{II})nF \quad (65)$$

Portanto, considerando-se o valor idealizado de 0,5 [100] para os coeficientes de transferência eletrônica α_I e α_{II} tem-se para $T = 25^\circ\text{C}$ que $b_I = 120 \text{ mV}$ e $b_{II} = 40 \text{ mV}$. Comparando-se os valores b_I e b_{II} (baixos η) e b_2 e b_1 (altos η) com aqueles apresentados na figura 19, constata-se uma discrepância entre os valores experimentais (b_1 e b_2) e teóricos (b_I e b_{II}) do coeficiente de Tafel (ver discussão item III.2.1).

Fazendo-se uma analogia aos estudos recentes de Da Silva *et al.* [89] para a reação de desprendimento de cloro, esta discrepância dos valores do coeficiente de transferência eletrônica efetivo (aparente), pode ser interpretada como sendo devida a influência da dispersão superficial do campo elétrico e do fenômeno de adsorção de ânions e dipolos na interface eletrodo/eletrólito. Conforme demonstrado por Rüetschi [100] e por outros autores [95, 96, 98] o parâmetro α é constante ($= 0,5$) somente para o caso ideal onde a transferência eletrônica ocorre sobre uma superfície plana e na ausência do fenômeno de adsorção específica. Recentemente, Filoche e Sapoval [101] também demonstraram que o grau de rugosidade/porosidade (representado por uma dimensão fractal particular) afeta a distribuição do campo elétrico superficial, resultando em valores aparentes do α diferentemente do valor idealizado de 0,5.

Considerando-se a excelente qualidade dos dados experimentais obtidos neste estudo (ver Fig.18), onde obteve-se coeficientes de correlação linear $\geq 0,9998$, a discrepância observada entre os valores do coeficiente de Tafel teórico (b_I e b_{II}) e experimental (b_1 e b_2), ou seja, o grau de desvio da idealidade devido a efeitos de dupla camada elétrica e da dispersão não uniforme do campo elétrico superficial [93,99-101], não pode ser simplesmente atribuída a um desvio experimental, permitindo, portanto que o comportamento observado na Fig.18 seja analisado em termos dos valores aparentes do coeficiente de transferência eletrônica, α_{ap} , em função da $[\text{CeO}_2]_N$.

Face ao exposto acima, os valores de α_{ap} no domínio dos baixos, α_{1ap} , e elevados, α_{2ap} , sobrepotenciais podem ser obtidos a partir da substituição dos valores experimentais dos coeficientes de Tafel b_1 e b_2 nas eqs.65 e 64, respectivamente.

A figura 21 mostra a dependência de α_{1ap} e α_{2ap} com a $[\text{CeO}_2]_N$.

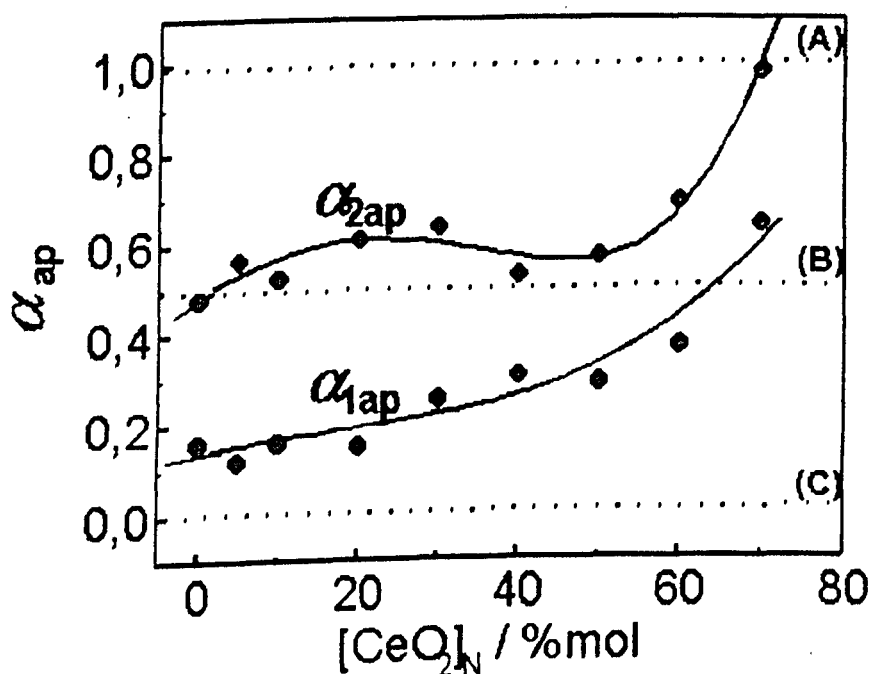


Figura 21 - Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a $[CeO_2]_N$. Casos limites [104]: (A) processo sem ativação; (B) ativação idealizada; (C) processo sem barreira.

Visto que de acordo com a teoria cinética eletródica para processos não elementares [16,91,92,104], como é o caso da RDO, o coeficiente de transferência eletrônica deve permanecer entre $0 \leq \alpha \leq 1$. Só é possível efetuar uma análise dos valores apresentados na Fig.21, em virtude da qualidade dos valores experimentais de b obtidos, o qual, quando, adequadamente interpretados frente ao mecanismo proposto por Yeager [16,87] resultou em valores possíveis de α_{ap} . Estas considerações estão de acordo com um dos trabalhos pioneiros relacionados à cinética eletródica publicado por H. P. Stout [105], onde é discutido que quando interpretado de forma indevida, ou seja, quando o mecanismo eletródico proposto não é adequado, normalmente obtém-se valores experimentais absurdos de α (fora do intervalo $0 \leq \alpha \leq 1$).

Conforme discutido por Trasatti e Lodi [16,30], embora os eletrodos do tipo ADE sejam sistemas complexos, uma análise do comportamento do processo eletródico pode ser efetuada com base nos conceitos da teoria do estado de transição retratado por Horiuti e Polanyi [106] e por Butler [107]. De acordo com esta teoria, o comportamento mostrado na Fig.21, onde observa-se que α_{ap} tende a aumentar com a $[CeO_2]_N$ em ambos domínios dos

baixos e elevados sobrepotenciais, pode ser correlacionado às variações ocorridas no componente elétrico da barreira de ativação aparente para a transferência eletrônica [54,89].

A grande variação nos valores de α_{ap} observada neste estudo é consistente com o trabalho de Krishtalik [104], onde é proposto que o coeficiente de transferência eletrônica pode variar (p.ex. RDCI) assumindo inclusive os valores limites nulos e unitários (ver Fig.21). Comportamento semelhante foi observado recentemente por Da Silva *et al.* [89] para a RDCI, onde constataram valores do α_{ap} entre 0,5-0,8 em função da natureza química e morfológica do eletrocatalisador, $Ti/(RuO_2+Co_3O_4)$.

De acordo com a teoria de transferência eletrônica [69,91-98,104,108] o comportamento mostrado na Fig.21 situa-se dentro do intervalo permitido pelos casos conhecidos como: "sem ativação", onde todo o potencial aplicado contribui para o tunelamento eletrônico; "sem barreira", onde a barreira de ativação total é baixa o suficiente para que o processo de tunelamento eletrônico ocorra sem que haja a necessidade da contribuição do potencial. Este comportamento pode ser melhor compreendido sabendo-se que a energia de ativação total para um processo de transferência eletrônica é dada por [55,69,105]:

$$E_a^* = E_{aQ} - \alpha n F \eta \quad (66)$$

onde E_a^* é a energia de ativação total, E_{aQ} é o componente químico parcial e $\alpha n F \eta$ é o componente elétrico responsável pela redução da barreira de ativação total.

Em termos do mecanismo eletródico proposto por Yeager, considerado neste estudo, as variações em α_{1ap} e α_{2ap} podem ser atribuídas às mudanças ocorridas na afinidade eletrônica, entre os orbitais aceptores do sítio ativo $\equiv S$ e os orbitais doadores localizados na fase líquida (grupos OH_{aq}), e no processo de tunelamento eletrônico ocorrendo na ligação $\equiv S^Z \cdots OH$, respectivamente. De acordo com esta proposta, tem-se que α_{1ap} está relacionada com o grau de simetria existente entre os níveis eletrônicos envolvidos na transferência eletrônica [95-98], enquanto que o α_{2ap} depende da força da ligação $\equiv S^Z \cdots OH$ no estado de transição do complexo ativado. Estas considerações devem-se ao fato do processo de tunelamento eletrônico na interface eletrodo/solução depender do grau de recobrimento entre os orbitais distribuídos nas fases sólido e líquido [96-99], e da influência da vizinhança, ou seja, do solvente que, além de influenciar na energia de reorganização do processo, pode levar a uma dispersão da permissividade elétrica interfacial devido aos efeitos locais ocasionados

pela distribuição não uniforme do campo elétrico superficial [97]. Tem-se que, tanto a natureza química superficial do eletrodo como a sua morfologia variam com a $[\text{CeO}_2]_N$, não sendo possível, no presente estudo, discernir qual a contribuição parcial dos fatores de natureza morfológica e química sobre os valores do α_{ap} .

Os aspectos teóricos envolvidos na discussão acima podem ser melhor compreendidos a partir da análise dos modelos quânticos aprimorados para a transferência eletrônica em interfaces sólido/líquido derivados dos trabalhos pioneiros de R. W. Gurney [108], R. A. Marcus [109], N. S. Hush [99], Nazmutdinov et al. [97] e A. M. Kuznetsov e J. Ulstrup [96].

III.3. ANÁLISE DA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DO SISTEMA $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$ PARA A RDO

A atividade eletrocatalítica aparente é governada por fatores de natureza química e geométrica [20]. Isto se deve ao fato de a resistência faradáica depender tanto da natureza eletrônica (grau de recobrimento entre os orbitais receptores e doadores de carga) da interface eletrodo/eletrolito, como da extensão geométrica (densidade superficial de sítios ativos) do eletrodo. Portanto, efeitos eletrocatalíticos verdadeiros podem ser obtidos normalizando-se a densidade de corrente aparente, j , por um parâmetro que seja representativo da área eletroquimicamente ativa do eletrodo (p.ex. q^*_a e C_T) [17,20,89].

As figuras 22A e 22B mostram a dependência de j e j/q^*_a com a $[\text{CeO}_2]_N$. Conforme pode ser constatado na Fig.22A, para $[\text{CeO}_2]_N \leq 50\%\text{mol}$, a RDO é praticamente independente da natureza química do eletrodo. No entanto, constata-se um forte aumento na atividade eletrocatalítica aparente para a RDO em $[\text{CeO}_2]_N \geq 60\%\text{mol}$. Uma análise da Fig.22B revela que a atividade eletrocatalítica real é mínima e constante para $10\%\text{mol} \leq [\text{CeO}_2]_N \leq 50\%\text{mol}$. Comparando-se as Figs.22A e 22B constata-se que a atividade eletrocatalítica aparente para $[\text{CeO}_2]_N \geq 5\%\text{mol}$ é governada por fatores de natureza geométrica e química. Já para o caso do eletrodo contendo $[\text{CeO}_2]_N = 0\%\text{mol}$, constata-se que o seu baixo desempenho aparente para a RDO é devido à sua baixa área eletroquimicamente ativa.

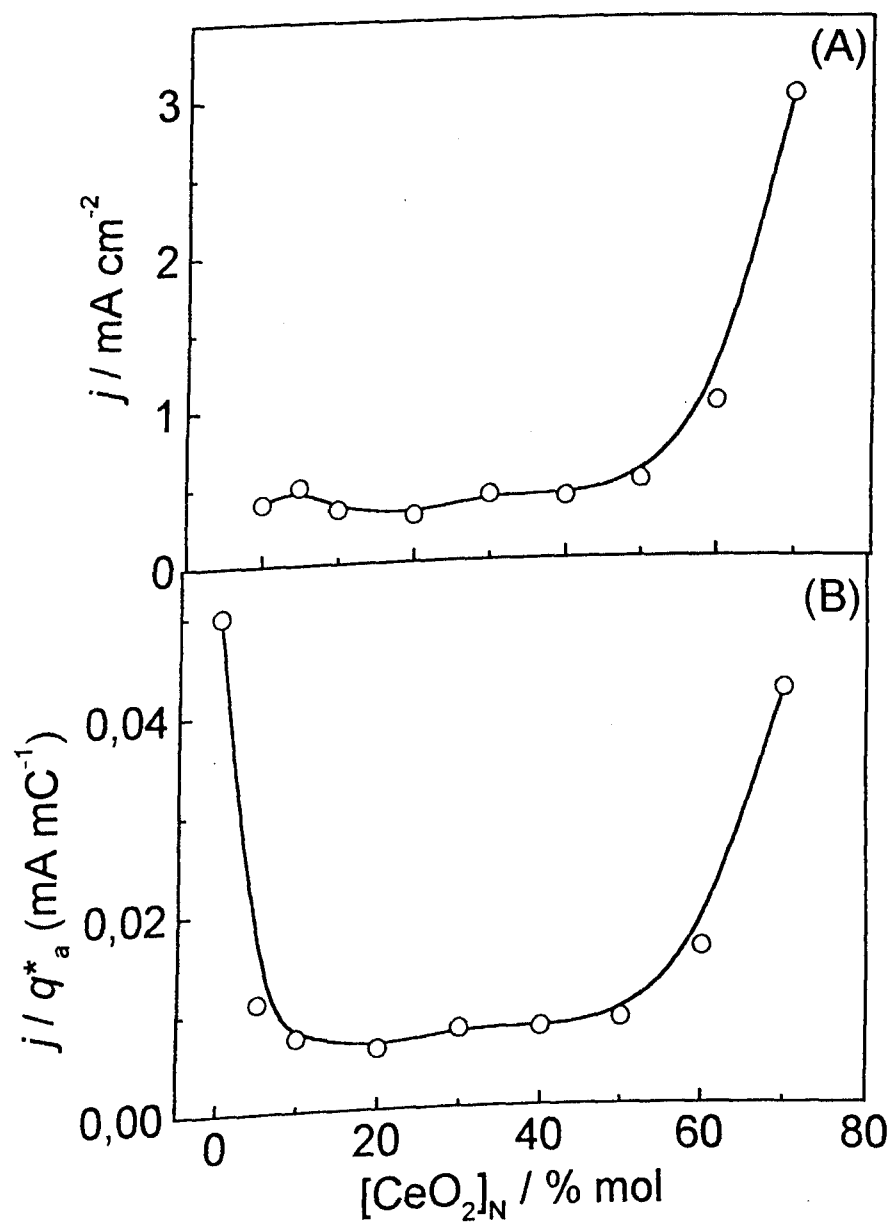


Figura 22 - Dependência de j (A) e j/q^* (B) com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$. Os valores de j foram extraídos das curvas de Tafel corrigidas para IR_{Ω} em 0,55V(vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm^{-3}).

III.4. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DOS ELETRODOS DURANTE OS ESTUDOS CINÉTICOS, ATRAVÉS DA EVOLUÇÃO DOS VALORES DA DENSIDADE SUPERFICIAL DA CARGA VOLTAMÉTRICA ANÓDICA

A figura 23 mostra a dependência da densidade superficial da carga voltamétrica anódica, q_a^* , com a $[\text{CeO}_2]_N$ em função do uso dos eletrodos.

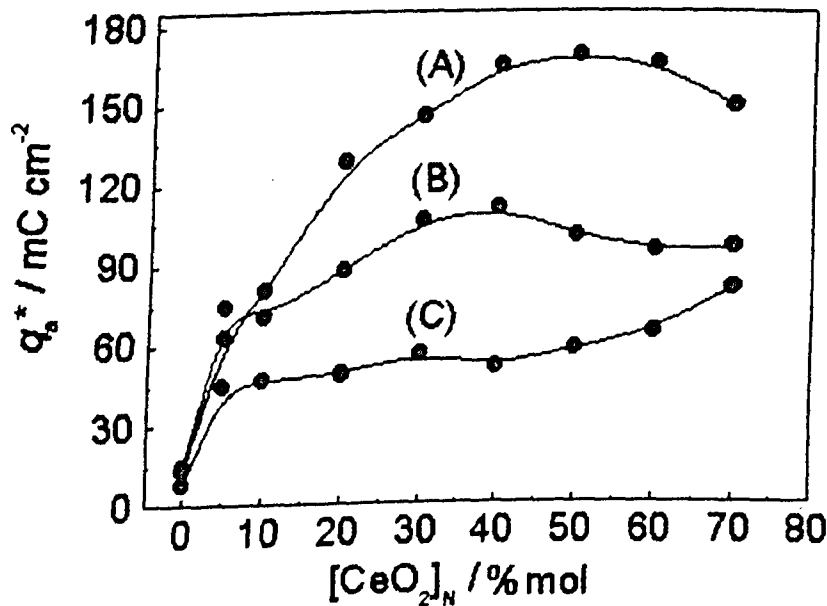


Figura 23 - Dependência de q_a^* com a $[\text{CeO}_2]_N$. (A) após os estudos da ordem de reação; (B) após registro das curvas de polarização; (C) eletrodos recém preparados. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm⁻³. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Conforme mostra a figura 23, ocorre um aumento progressivo nos valores de q_a^* com o uso dos eletrodos (realização dos experimentos cinéticos). Visto que q_a^* é um parâmetro representativo da concentração superficial dos sítios ativos [20], constata-se que ocorre um aumento da área eletroquimicamente ativa com o tempo de uso dos eletrodos. O comportamento mostrado na Fig.23 apóia a proposta de que o moderado desprendimento de gás ocorrido nos estudos cinéticos ($j \leq 100 \text{ mA cm}^{-2}$) ativou as regiões de mais difícil acesso do filme ("inner surface") (fundo dos poros estreitos, rachaduras profundas, regiões intergranulares, etc.) [16,20], propiciando assim a "ativação" de regiões superficiais até então inativas durante o registro dos voltamogramas cíclicos para os eletrodos recém-preparados.

Conforme pode ser observado para o eletrodo constituído de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2+\text{TiO}_2)$, o qual é o mais compacto de todos (ver Fig.15), nenhuma variação significativa nos valores de q_a^* é observada, apoiando assim as considerações feitas acima. Outra hipótese que poderia ser considerada neste caso seria um desgaste da superfície do óxido, que resultasse em “ranhuras” superficiais, o que ocasionaria um aumento da sua área eletroativa, ou seja, um aumento nos valores de q_a^* . No entanto, conforme mostra a literatura [49], a ocorrência de processos de desgaste (erosão/corrosão) em eletrodos do tipo ADE é acompanhada por um decréscimo nos valores de q_a^* devido ao fato do grau de rugosidade/porosidade diminuir com a redução da espessura do filme, contrariando assim o comportamento mostrado na Fig.23.

III.5. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS EM CONDIÇÕES GALVANOSTÁTICAS DE ELEVADA DENSIDADE DE CORRENTE

III.5.1. ANÁLISE DAS CURVAS CRONOPOTENCIOMÉTRICAS

Estudos da literatura [17,47,49,110-112] envolvendo eletrodos do tipo ADE mostram que certos materiais não podem ser empregados devido seu curto tempo de vida útil em condições operacionais de elevadas densidades de corrente e de potencial, embora certas composições de óxidos mistos possam apresentar excelentes propriedades eletrocatalíticas para determinados processos eletródicos de interesse (p.ex. RDO, RDCl , RDH, etc.). Isto se deve ao fato de que nestas condições, elevados sobrepotenciais e intenso desprendimento de gás, os eletrodos sofrem um acelerado desgaste da camada ativa por processos de corrosão química e erosão mecânica. Estudos sob condições de corrosão acelerada [47,49] revelam que outro fator que deve ser levado em consideração na investigação de novos materiais do tipo ADE é o grau de proteção que a camada ativa de óxidos confere ao substrato metálico (p.ex. Ti^0). Geralmente, observa-se que filmes possuidores de uma baixa cristalinidade resultam na desativação do eletrodo pela passivação do substrato metálico e não pelo total desgaste da camada ativa [47,49].

Em face destas considerações, uma abordagem experimental visando estimar o tempo de vida útil de eletrodos do tipo ADE, ou seja, o seu grau de inércia frente a um dado processo eletródico, pode ser conduzida através de estudos de corrosão acelerada, onde, aplicando-se galvanostaticamente uma elevada densidade de corrente (p.ex. $j \geq 0,75 \text{ A cm}^{-2}$), o tempo de vida útil do eletrodo pode ser obtido a partir da curva E vs. t em um valor de potencial

estipulado do eletrodo. Normalmente, o tempo de vida útil do eletrodo neste tipo de estudo é aquele correspondente a um potencial de $\sim 6,0\text{V}$ (vs. ERH) [47,49,110], t_{6V} . Para valores do tempo de anodização, t , correspondendo a $E \geq 6,0\text{V}$ (vs. ERH), ou seja, $t \geq t_{6V}$, considera-se que o eletrodo foi desativado.

Devido a sua complexidade e seu elevado sobrepotencial frente à maioria dos eletrodos do tipo ADE [16], a RDO é normalmente empregada como reação modelo nos estudos de corrosão acelerada [47,49,110,111]. Visto que o estudo de corrosão acelerada de acordo com a abordagem adotada acima é de base comparativa, tem-se que o valor do t_{6V} obtido para os eletrodos sob investigação pode ser considerado “bom” ou “ruim” comparado ao correspondente valor t_{6V} obtido, nas mesmas condições experimentais de T , j e de eletrólito, para um eletrodo tido como “padrão” (p.ex. $\text{Ti}/(\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2)$; $\text{Ta}/(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{IrO}_2)$).

Conforme procedimento descrito no item II.8, a determinação dos valores de t_{6V} para os eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ foi efetuada aplicando-se uma densidade de corrente de $0,75\text{A cm}^{-2}$, utilizando-se como eletrólito de suporte uma solução $\text{NaOH } 1,0\text{ mol dm}^{-3}$ e mantendo-se a temperatura do eletrólito de suporte em $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Visto que a velocidade do processo de corrosão da camada ativa é dependente do potencial [49,112], o potencial do eletrodo tende a aumentar à medida que a temperatura da interface eletrodo/solução diminui [54,55], então, neste tipo de estudo é muito importante especificar o valor da temperatura utilizada.

A Fig. 24 mostra três curvas de E vs. t em função da $[\text{CeO}_2]_N$, representativas daquelas obtidas para os demais eletrodos investigados, neste estudo. O *inset* da Fig.24A, mostra a dependência do potencial do eletrodo, E , em $t \rightarrow 0$, com a $[\text{CeO}_2]_N$. Visto que no estudo cronopotenciométrico os eletrodos foram posicionados a uma distância da extremidade do capilar de Luggin de $\sim 2\text{ mm}$ e considerando-se que a R_{filme} não varia de forma significativa devido à substituição do TiO_2 pelo CeO_2 (ver Fig.17), o gráfico $E(t \rightarrow 0)_{j,T}$ vs. $[\text{CeO}_2]_N$ é representativo da *atividade eletrocatalítica aparente* para a RDO no domínio das *elevadas densidades de corrente*, permitindo assim analisar a influência da $[\text{CeO}_2]_N$ sobre o desempenho dos eletrodos para a RDO em condições de intenso desprendimento de O_2 .

Conforme mostra o gráfico $E(t \rightarrow 0)_{j,T}$ vs. $[\text{CeO}_2]_N$, os valores de E são praticamente independentes da $[\text{CeO}_2]_N$, apresentando um valor médio de $\sim 2\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0\text{ mol dm}^{-3}$). Este resultado revela que, ao contrário do caso verificado no item III.3 (ver Fig.22), onde, empregando-se *baixas densidades de corrente*, foi observado uma dependência da atividade eletrocatalítica aparente para a RDO para

$[\text{CeO}_2]_{\text{N}} \geq 50\% \text{mol}$, que a atividade eletrocatalítica aparente determinada nos *elevados domínios da densidade de corrente* é praticamente independente da $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$. Visto que a atividade eletrocatalítica aparente é dependente de fatores de natureza química e geométrica, este comportamento evidencia que a influência da $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$ sobre a atividade eletrocatalítica aparente do eletrodo é descompensada neste caso pela inativação de certas regiões da porção mais rugosa/porosa do eletrodo devido ao processo de aderência temporária de bolhas de O_2 [113], resultando assim em valores de E praticamente independentes da $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$.

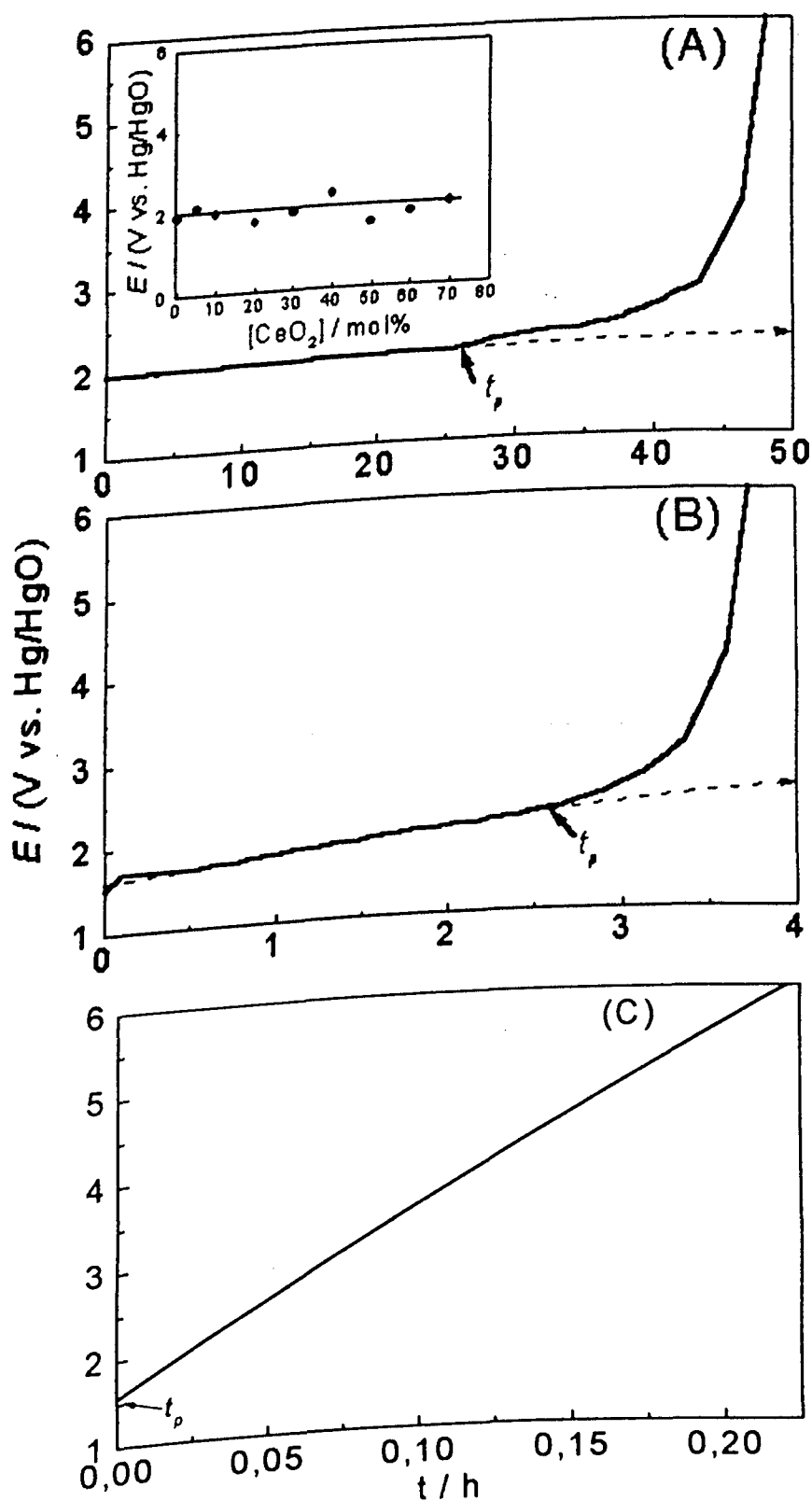


Figura 24 - Curvas cronopotenciométricas em função da $[CeO_2]_N$. $j = 0,75 A cm^{-2}$. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm^{-3} . Eletrodo: $Ti/(Ru_{(0,3)}Ti_{(0,7-x)}Ce_x)O_2$: (A) $x = 0$; (B) $x = 0,2$; (c) $x = 0,5$. $T = 25 \pm 1^\circ C$.

Uma análise das curvas E vs. t mostradas na Fig.24 revela uma forte variação do seu perfil com a $[\text{CeO}_2]_N$. Conforme pode ser observado na Fig.24A os valores de E permanecem constantes sobre um amplo intervalo do tempo de anodização ($t \cong 27\text{h}$) para o eletrodo padrão de $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti})\text{O}_2$. Tal fato implica em duas importantes características neste sistema eletródico padrão: (i) revela uma grande estabilidade desta mistura de óxidos sob as drásticas condições investigadas e denuncia a cinética extremamente lenta de um processo uniforme de desgaste superficial do eletrodo, sem contribuição significativa do processo de passivação do Ti^0 ; (ii) o fato de E ser praticamente independente de t ($E \approx 2\text{ V}$ (vs. Hg/HgO , NaOH $1,0\text{ mol dm}^{-3}$)) neste amplo intervalo de anodização, apresentando praticamente o mesmo valor de E para em $t \rightarrow 0$ (ver o *inset* da Fig.24A) e em $t \rightarrow t_{6V}$ (ver Fig.24A), revela que a atividade eletrocatalítica aparente deste eletrodo para a RDO é independente de t neste amplo intervalo de anodização.

O comportamento cronopotenciométrico mostrado na Fig.24A é consistente com o fato da mistura $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ possuir uma boa resistência mecânica e um elevado grau de compacticidade, devido ao isomorfismo entre as estruturas rútilicas destes óxidos [42,82], conferindo uma boa proteção, inércia, ao substrato de Ti^0 [13,14,16]. De acordo com o gráfico cronopotenciométrico apresentado na Fig.24A os valores de t , onde inicia-se o processo de passivação acelerada do suporte de Ti^0 , t_p , é de $\sim 27\text{h}$, o qual em condições de corrosão acelerada é um valor relativamente elevado [49,110]. Para os eletrodos contendo $[\text{CeO}_2]_N \geq 5\%\text{mol}$ foi observado valores de t_p no intervalo de $0 < t_p \leq 0,27\text{h}$, o que dá indícios de que os filmes contendo CeO_2 conferem um baixo grau de proteção do substrato de Ti^0 , facilitando assim a desativação total do eletrodo por um processo de passivação da interface $\text{Ti}^0/\text{camada ativa}$ ao invés do desgaste da camada ativa.

Outro destaque no gráfico E vs. t é a presença de uma curvatura acentuada nos instantes que precedem a desativação total do eletrodo (ver Figs.24A e 24B). Tal comportamento é normalmente observado nos estudos de corrosão acelerada envolvendo eletrodos do tipo ADE [47,49,110,111], sendo consequência de um abrupto aumento na cinética de passivação do substrato de Ti^0 nos instantes que precedem o total consumo da camada ativa de óxidos.

Contrariamente ao comportamento mostrado na Fig.24A, as figuras 24B e 24C, representativas do comportamento dos eletrodos contendo CeO_2 , são caracterizadas por uma forte dependência dos valores de E com t desde os períodos iniciais da anodização. Este comportamento denuncia a ocorrência de passivação do substrato metálico com uma cinética

consideravelmente elevada atuando em paralelo ao processo de desgaste do filme de óxidos. De acordo com a literatura [47,49,110], tal comportamento está relacionado aos seguintes fatores: (i) consumo da camada ativa por processos erosivos e/ou corrosivos e (ii) passivação gradativa do substrato de Ti^0 com o tempo de anodização devido à existência de uma estrutura porosa que permite a passagem de eletrólito através do “bulk” até o suporte de Ti^0 . No entanto, analisando-se com atenção os perfis presentes nas Figs.24B e 24C e comparando-os com o gráfico apresentado na Fig.24A, é prudente considerar para o eletrodo contendo $[CeO_2]_N = 20\%mol$, representativo das composições contendo $[CeO_2]_N = 5-30\%mol$, que o fator (i), descrito acima, é a principal causa da variação do E com o t nos estágios de anodização prior a t_p . Esta consideração baseia-se na hipótese de que uma substituição de até 30% do TiO_2 por CeO_2 na camada ativa não mude de forma significativa o grau de proteção conferido pelo filme de óxido ao substrato de Ti^0 .

O contrário é observado para o eletrodo contendo $[CeO_2]_N = 50\%mol$ (Fig.24C), cujo comportamento é representativo das composições contendo $[CeO_2]_N = 40-70\%mol$, o fator (ii) pode ser considerado como sendo a principal causa da forte dependência dos valores de E com t . Esta proposta é apoiada pelo fato de não ter sido observado para estas composições a presença da curvatura acentuada no gráfico E vs. t em $t \equiv t_{6V}$ (ver Fig.24A), característica de filmes que conferem uma boa proteção ao substrato de Ti^0 [16,49,111]. Adicionalmente, visto que a cinética do processo (ii) é facilitada com a elevação do grau de amorfismo e, conseqüentemente, com a rugosidade/porosidade do filme [49], os estudos de caracterização superficial *in situ* (ver discussão item III.1.3) mostrando que os filmes contendo $[CeO_2]_N = 40-70\%mol$ são os mais rugosos é outra evidência experimental que dá sustento à proposta de que o processo (ii) é a causa mais significativa que leva a íngreme elevação do potencial com o tempo de anodização observado na Fig.24C.

Adicionalmente à análise qualitativa das curvas cronopotenciométricos efetuada acima, uma análise quantitativa visando analisar o grau de estabilidade dos eletrodos em função do tempo de anodização pode ser derivada a partir dos comportamentos cronopotenciométricos em função da $[CeO_2]_N$. Assim, considerando-se que qualquer variação ocorrida nos valores de E nos estágios iniciais do processo de anodização, reflita mudanças ocorridas na natureza química e/ou morfológica da interface eletrodo/solução. A partir do gráfico E vs. t , em $t \ll t_{6V}$, que o grau de instabilidade do eletrodo, A , pode ser calculado a partir da seguinte definição:

$$\Lambda \equiv (\partial E / \partial t)_{j,T} \quad (67)$$

De acordo com a eq.67 o grau de instabilidade ($V h^{-1}$) dos eletrodos pode ser avaliado de forma comparativa através da análise do gráfico Λ vs. $[CeO_2]_N$. A figura 25 mostra a dependência de Λ com a $[CeO_2]_N$.

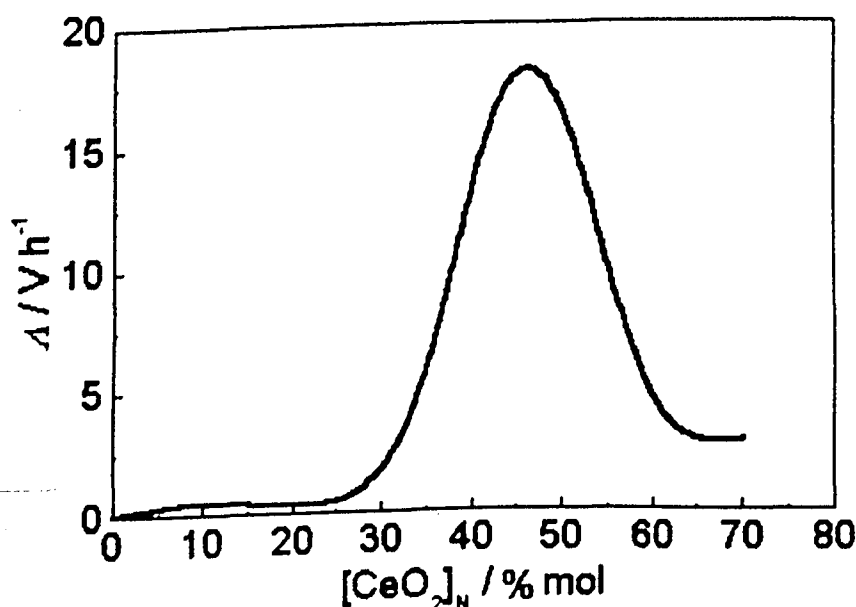


Figura 25 - Dependência do grau de instabilidade, Λ , com a $[CeO_2]_N$. Os valores de Λ foram obtidos a partir do coeficiente angular da porção linear das curvas cronopotenciométricas em $t \ll t_{6V}$.

Uma análise do gráfico Λ vs. $[CeO_2]_N$ mostrado na Fig.25 revela que a $[CeO_2]_N$ afeta drasticamente o grau de instabilidade do eletrodo. Conforme observado, para valores de $[CeO_2]_N > 30\%mol$, os valores de Λ sofrem um considerável aumento, passando por um máximo para o intervalo de concentração de $40\%mol \leq [CeO_2]_N \leq 50\%mol$. Mesmo para composições contendo $[CeO_2]_N \geq 60\%mol$, a Fig.25 ainda mostra que os valores de Λ são consideravelmente superiores aos correspondentes valores obtidos para as composições contendo $[CeO_2]_N \leq 30\%mol$, onde se tem baixíssimos valores de Λ .

Além da análise da evolução do potencial do eletrodo com o tempo de anodização, ou seja, a medida do grau de instabilidade para um determinado processo eletródico, outra investigação importante é a análise baseada no tempo de vida útil relativo dos eletrodos. A diferença entre estas duas abordagens investigativas é o fato de que tanto o grau de

instabilidade do eletrodo (flutuação do potencial anódico com o tempo de uso) como o seu tempo de vida útil são importantes do ponto de vista aplicado. Do ponto de vista prático, a otimização destes parâmetros implica em redução nos gastos relacionados à substituição do eletrocatalisador no reator e na demanda de energia elétrica envolvida no processo eletroquímico em questão (ver eq.1) [16].

A figura 26 mostra a dependência de t_{6V} com a $[\text{CeO}_2]_N$.

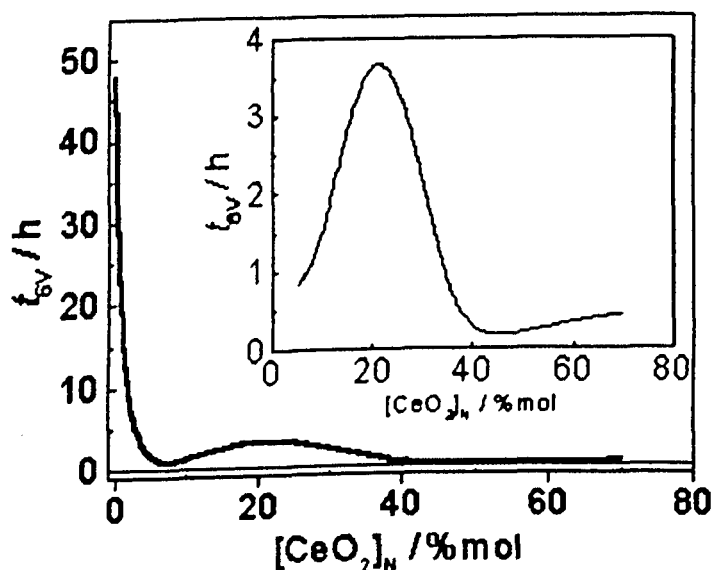


Figura 26 - Dependência do tempo de vida útil dos eletrodos, t_{6V} , com a $[\text{CeO}_2]_N$. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm^{-3} . $j = 0,75 \text{ A cm}^{-2}$. O *inset* da figura destaca o gráfico t_{6V} vs. $[\text{CeO}_2]_N$ para os óxidos ternários. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Conforme mostra a Fig.26 a substituição de Ti por Ce na mistura reduz drasticamente os valores t_{6V} . O grande valor de t_{6V} obtido para o eletrodo padrão $\text{Ti}/(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2)$ está de acordo com a literatura [16], onde é relatado tempo de vida útil extremamente longo para este eletrodo, mesmo quando empregado na indústria cloro-álcali. Do ponto de vista estrutural do eletrodo, este longo valor de t_{6V} relaciona-se com a resistente estrutura mecânica que esta mistura de óxido possui devido ao grande grau de isomorfismo existente entre as estruturas rutilas de ambos óxidos e, conforme já mencionado, a excelente proteção conferida por esta mistura ao substrato de Ti^0 . De acordo com a literatura [42,82-84] os parâmetros cristalográficos do TiO_2 e do RuO_2 são muito parecidos (ver Fig.8), o que facilita a formação de uma solução verdadeiramente sólida ao nível de retículo cristalino.

Já os pequenos valores de t_{6V} obtidos para os óxidos ternários, quando comparados com o eletrodo padrão, podem ser relacionados com os fatores citados anteriormente, ou seja, com o consumo da camada ativa por processos erosivos, corrosivos e/ou pela passivação gradativa dos eletrodos devido à estrutura porosa dos óxidos permitir um ataque químico ao substrato de Ti^0 . Contrariamente a mistura binária de RuO_2+TiO_2 , nas misturas ternárias constituídas de $RuO_2+TiO_2+CeO_2$, ocorrem diferenças nos parâmetros de rede das estruturas rutilica (TiO_2 , RuO_2) e cúbica (CeO_2) [42,82], o que propicia um baixo grau de interação entre as unidades cristalinas no retículo cristalino (ver item III.1.2). Estas diferenças tornam as misturas de óxidos ternárias propícias tanto a sofrerem desgaste por erosão mecânica, devido o intenso desprendimento de bolhas de O_2 , quanto a um processo de desativação do eletrodo por passivação do Ti^0 . Uma análise do gráfico t_{6V} vs. $[CeO_2]_N$, apresentado no *inset* da Fig.26, revela uma forte dependência de t_{6V} com a $[CeO_2]_N$, onde é observado um mínimo nos valores de t_{6V} justamente no intervalo de composição onde ocorre um máximo na rugosidade da camada ativa (ver Figs.11 e 15).

A figura 27 mostra a dependência dos valores de t_{6V} e de Λ com $[CeO_2]_N$.

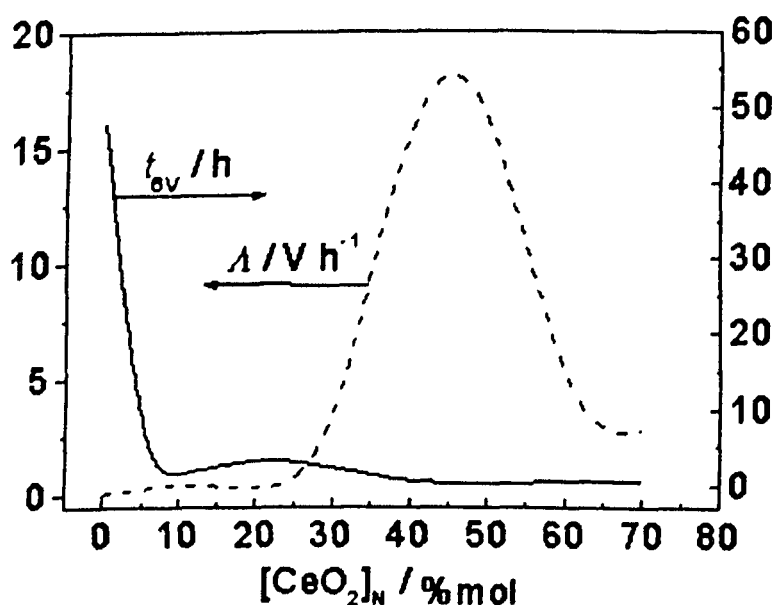


Figura 27 - Dependência do tempo de vida, t_{6V} , e do grau de instabilidade dos eletrodos, Λ , com a $[CeO_2]_N$.

Conforme mostrado na Fig.27, os baixos valores de t_{6V} localizam-se exatamente em intervalos da $[CeO_2]_N$ onde é observado um máximo nos valores de Λ . Este resultado dá indícios da existência de um processo de passivação gradual do suporte de Ti^0 , em

decorrência da substituição do Ti na camada ativa pelo Ce. Tal comportamento é consequência da baixa interação existente entre as estruturas rutila (RuO_2 , TiO_2) e cúbica (CeO_2), ocasionando filmes menos densos e, conseqüentemente, com uma menor capacidade de conferir uma proteção ao substrato metálico.

III.5.2. ANÁLISE DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO

Seguindo a abordagem experimental adotada por Da Silva *et al.* [49], para facilitar a apresentação e análise dos dados experimentais (VC's e Z' vs. Z''), em virtude do grande número de experimentos coletados neste tipo de estudo, nos tópicos seguintes deste trabalho serão apresentados somente os resultados obtidos em intervalos de tempo regulares em relação ao tempo de vida do eletrodo, t_{6V} , ou seja, nos tempos de anodização correspondentes a $0,2t_{6V}$, $0,5t_{6V}$, e $0,8t_{6V}$. Tal abordagem permite efetuar uma análise minuciosa da dinâmica do sistema desde o início do processo de anodização até os estados mais avançados do desgaste do eletrodo, instantes próximos à desativação total do eletrodo por passivação [49].

A figura 28 mostra VC's em função de t , cujo comportamento é representativo das demais composições investigadas. Embora haja uma redução constante nos valores da densidade de corrente voltamétrica aparente, j , com t , constata-se que o comportamento voltamétrico, ou seja, o *espectro eletroquímico* do eletrocatalisador, é invariante com t , e é característico do par redox Ru(III)/Ru(IV) (ver discussão no item III.1.3). Tal fato revela que durante todos os estágios do processo de anodização ($0,2-0,8t_{6V}$), a eletroquímica superficial é governada por este par redox.

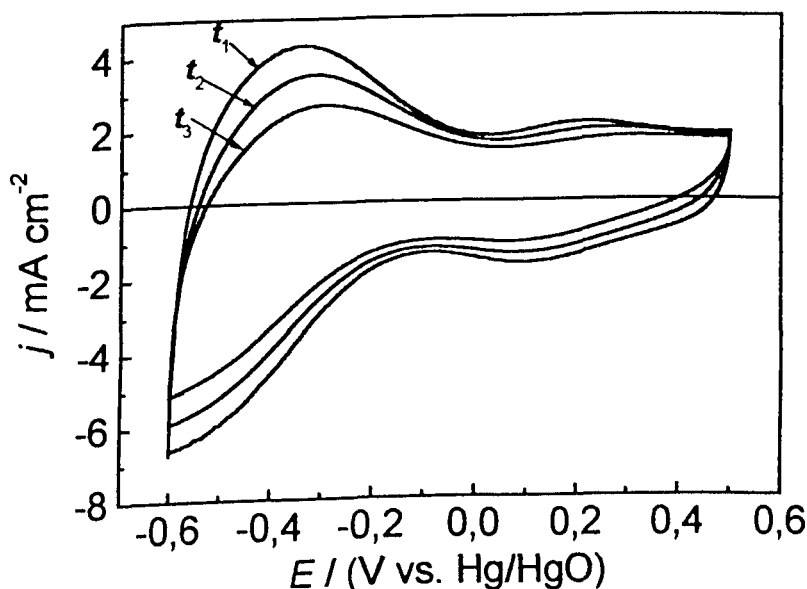


Figura 28 - Evolução do perfil voltamétrico em função do tempo de anodização do eletrodo. Eletrodo: $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ti}_{(0,65)}\text{Ce}_{(0,5)})\text{O}_2$. Eletrólito: NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $t_1 = 0,2t_{6V}$, $t_2 = 0,5t_{6V}$, e $t_3 = 0,8t_{6V}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

A figura 29 mostra a dependência da densidade superficial da carga voltamétrica, q^* , com t . Conforme pode ser observado, o comportamento q^* vs. t depende fortemente do intervalo de anodização e da $[\text{CeO}_2]_N$. De acordo com a Fig.29^A, a extensão da área eletroquimicamente ativa do eletrodo padrão $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti})\text{O}_2$ é constante (ver Fig.24A) sobre um amplo intervalo da anodização ($\sim 25\text{h}$). No entanto, é observado um curto período de instabilidade superficial (Δt_1) nos estágios iniciais da anodização, o qual pode ser atribuído, principalmente, ao desgaste das regiões mais externas do filme (“outer surface”) em decorrência do intenso desprendimento de gás provocar a ruptura desta parte do filme possuidora de uma menor resistência mecânica. Como consequência, ocorre um decaimento um decaimento não linear de q^* com t , indicando que o grau de rugosidade/porosidade da superfície (“outer surface”) decresce de forma não linear com a sua espessura. Após o período de instabilidade superficial, os valores de q^* são constantes sobre um amplo intervalo de t , denunciando um processo de corrosão/erosão uniforme do filme que leva ao desgaste das camadas de óxidos sem, no entanto, alterar a extensão da sua área ativa. Este comportamento é consistente com a existência de uma estrutura de “bulk” densa, onde pode-se considerar que a principal causa responsável pelo desgaste da camada ativa neste caso é a corrosão química imposta pelos elevados valores do sobrepotencial (ver Fig.24).

A proposta acima baseia-se no fato dos valores de $E \geq 2$ V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³), apresentado pelas curvas cronopotenciométricas, são consideravelmente superiores ao respectivo domínio de estabilidade dos óxidos presentes na mistura [85]. Este comportamento é consistente com o fato de que a partir de um certo tempo de anodização, t_p , a extensão da área eletroquimicamente ativa sofre um decréscimo acentuado decorrente de variações da natureza das camadas de óxidos com a espessura nominal do filme. Como consequência disso, e em conformidade com as Figs. 24A-B, tem-se uma aceleração da cinética do processo de corrosão da camada ativa, sendo acompanhada por um aumento da velocidade de passivação do substrato metálico. Comparando-se as Figs. 29A-C constata-se, conforme previsto anteriormente, que há uma forte influência da $[\text{CeO}_2]_N$ sobre a estrutura da camada ativa, já que para os óxidos ternários não há a presença de um domínio de anodização onde $\Delta q^*_a = 0$. O fato da Fig. 29B apresentar um decréscimo não-linear pouco acentuado com t até o valor limiar de t_p indica que a estrutura do "bulk" não é compacta, resultando num desgaste não uniforme da camada ativa. Como consequência, à medida que a camada de óxidos vai sendo desgastada ocorre a exposição ao eletrólito de superfícies com menor rugosidade. A Fig. 29C mostra um caso extremo, a presença de um decréscimo não-linear acentuado, compreendendo todo o intervalo de anodização, denunciam a existência de uma estrutura de "bulk" altamente defeituosa.

Os resultados apresentados no estudo voltamétrico, associados aos obtidos pelo estudo cronopotenciométrico, mostram que a forte dependência de t_{6V} com a $[\text{CeO}_2]_N$ é consequência da natureza estrutural dos filmes com a $[\text{CeO}_2]_N$, que afeta tanto a cinética de desgaste da camada ativa como a velocidade do processo de passivação do substrato de Ti. Isto explica o fato dos filmes contendo $[\text{CeO}_2]_N \geq 5\%$ mol terem sido desativados sem que houvesse um total consumo da camada ativa (ver Figs. 29B-C).

Estas constatações estão de pleno acordo com um estudo conduzido recentemente por Da Silva *et al.* [49], onde foi observado que para eletrodos constituídos de misturas de óxidos ($\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$), com diferentes estruturas cristalográficas (rutila+espinel), baixos valores de t_{6V} , não pelo total consumo da camada ativa devido aos processos de erosão/corrosão impostos pelas elevadas densidades de corrente, mas sim pela desativação do eletrodo por passivação do substrato de Ti°.

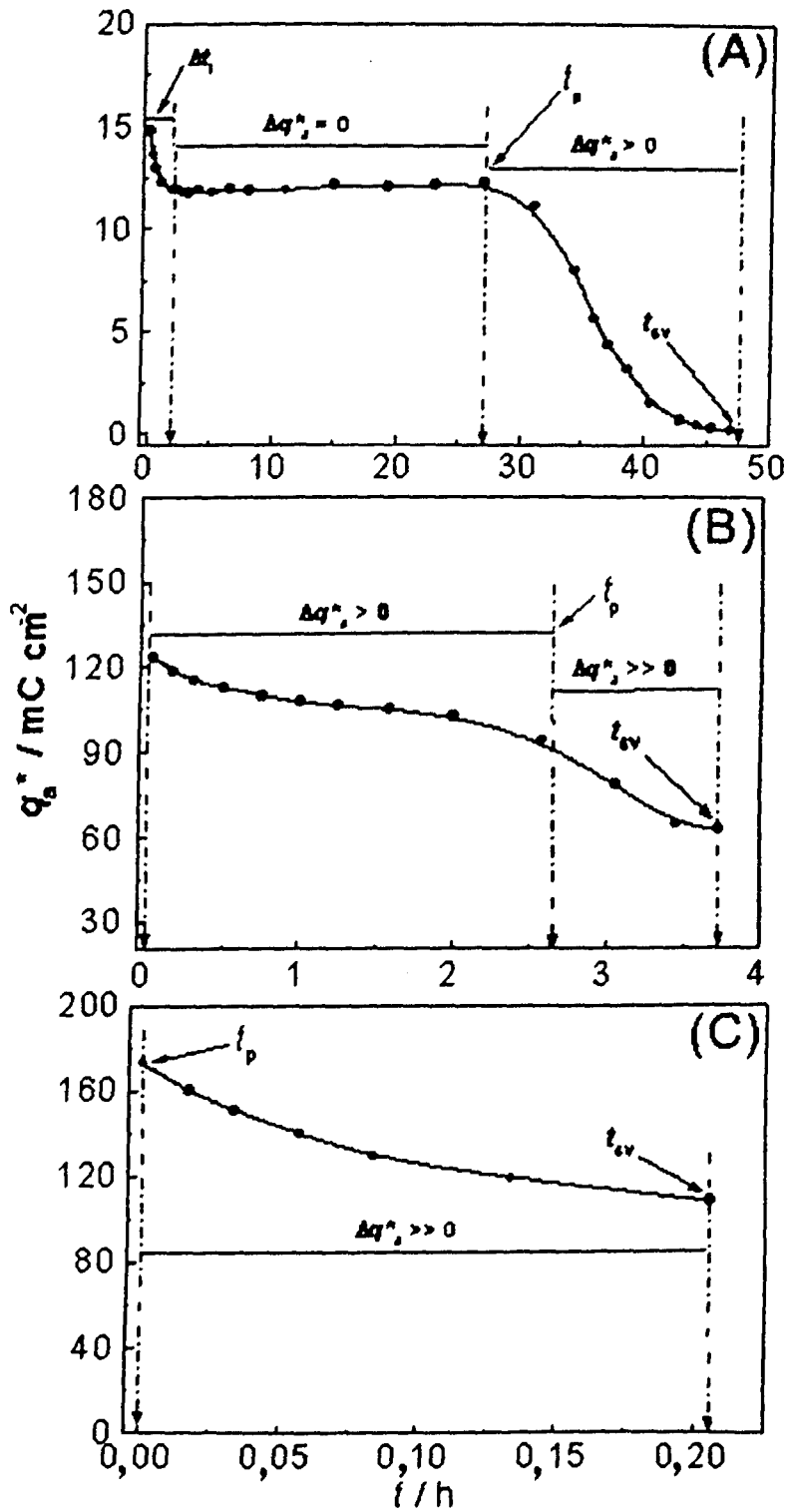


Figura 29 - Dependência da densidade superficial da carga voltamétrica, q^* , com t . Eletrodo: $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$: (A) $x = 0$; (B) $x = 0,2$; (c) $x = 0,5$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$. $\Delta q^*_a = q^*_{ai} - q^*_{af}$.

A figura 30 mostra a variação de q_a^* obtida em $t = 0$, $q_{a,i}^*$, e em $t = t_{6V}$, $q_{a,f}^*$, em função da $[\text{CeO}_2]_N$.

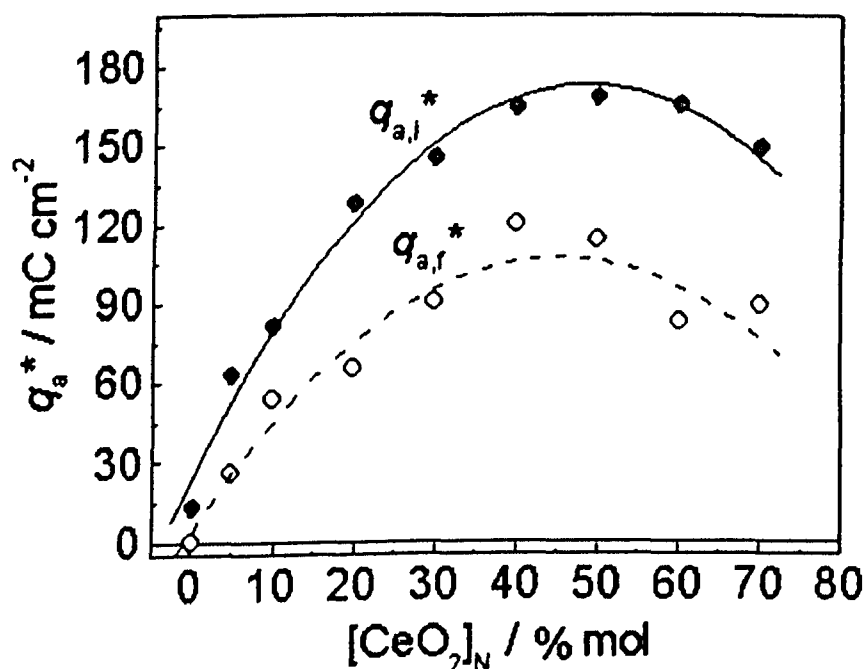


Figura 30 - Dependência de q_a^* , com a $[\text{CeO}_2]_N$. $q_{a,i}^*$, obtido em $t = 0$, e $q_{a,f}^*$, obtido em $t = t_{6V}$, Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

A figura 30 mostra os valores de q_a^* antes ($q_{a,i}^*$) é após ($q_{a,f}^*$) o processo de anodização (antes e após a desativação total do eletrodo por passivação). Conforme pode ser constatado, todos os eletrodos contendo CeO_2 apresentaram valores de $q_{a,f}^* \gg 0$. Este comportamento revela que os baixos valores de t_{6V} obtidos para os óxidos ternários são decorrentes de um acentuado processo de passivação do substrato de Ti , e não pelo consumo total da camada ativa. Contrariamente, constata-se para o eletrodo padrão estável que $q_{a,f} \approx 0$, o que revela que este eletrodo operou sob drásticas condições até que toda a sua camada ativa fosse desgastada.

III.5.3. PROPOSTA DE MODELO PARA O SISTEMA $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{SOLUÇÃO}$.

Visando esclarecer a influência da natureza estrutural e superficial de eletrodos do tipo ADE com relação ao seu desempenho eletrocatalítico para a RDO e a sua estabilidade, recentemente Lassali *et al.* [114] propuseram um esquema para uma interface porosa ADE/solução, onde são destacadas as diferentes regiões que constituem esta interface. No entanto, face às discussões efetuadas nos itens anteriores, o esquema proposto por estes autores [114] não pode ser empregado para representar o sistema $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$ investigado neste estudo, já que as análises qualitativas (perfis E vs. t - ver Fig.24) e quantitativa (A vs. t - ver Fig.25), extraídas do estudo cronopotenciométrico e o estudo voltamétrico (Fig.29) denunciam a existência de três variações básicas da natureza estrutural do sistema $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$ com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$.

Face a estas considerações, propõe-se na Fig.31 três esquemas para a interface porosa $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$ para $t = 0$.

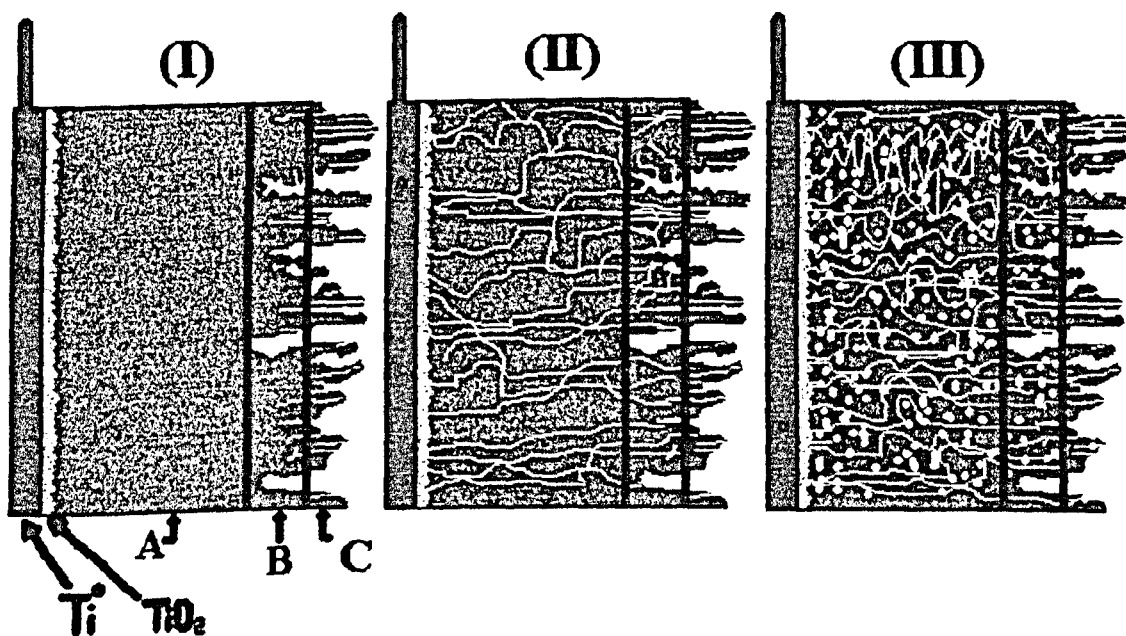


Figura 31 - Esquemas para a interface porosa $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$ em função do grau de instabilidade do eletrodo (A): (I) Eletrodo estável ("bulk" compacto); (II) Eletrodo médio estável ("bulk" semi compacto); (III) Eletrodo altamente instável ("bulk" poroso). Destaca-se nos modelos a presença do TiO_2 interfacial de espessura, ξ , e as diferentes regiões do eletrodo ao longo de sua espessura nominal ($\sim 2\mu\text{m}$): (A) Região densa; (B) Região médio densa ("inner surface"); (C) Região pouco densa ("outer surface").

A partir dos esquemas propostos na Fig.31, pode-se inferir que a espessura média do TiO_2 interfacial, ξ , é função do tempo de anodização, cuja função $\xi(t)$ é dependente da natureza química e estrutural da região densa (A) (p.ex., grau de porosidade, não-estequiometria), ou seja, da $[\text{CeO}_2]_N$. De acordo com os esquemas propostos, a dependência de A com a $[\text{CeO}_2]_N$ indica o grau de competição existente entre os processos erosivos/corrosivos e o processo de passivação. Esta consideração se baseia no fato de que A , sendo um gradiente temporal de E (ver eq.67), este parâmetro representa, de forma implícita, a velocidade destes processos através da função genérica $E = f(\xi(t), q^*(t))$, a qual é particular para cada $[\text{CeO}_2]_N$.

Visto que E é função de duas variáveis, ambas dependentes de t , tem-se que a dependência temporal de E , em j e T constantes, é dado por:

$$A = \frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{q^*} \frac{d\xi}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial q^*} \right)_{\xi} \frac{dq^*}{dt} \quad (68)$$

Portanto, conforme constatado experimentalmente, tem-se que A depende da cinética de passivação ($d\xi/dt$) e das variações ocorridas na extensão da área eletroquimicamente ativa (dq^*/dt). A partir da eq.68 pode-se inferir teoricamente três comportamentos diferenciados, apoiando assim os resultados obtidos e os esquemas proposto na Fig.31:

- (I) para (dq^*/dt) e $(d\xi/dt) = 0$, tem-se que o eletrodo é estável ($A = 0$), sendo, portanto caracterizado por uma região (A) densa. Ex. $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti})\text{O}_2$.
- (II) para (dq^*/dt) e/ou $(d\xi/dt) > 0$, tem-se que o eletrodo é médio estável ($A > 0$) sendo, portanto caracterizado por uma região (A) médio densa. Ex. $5\% \text{mol} \leq [\text{CeO}_2]_N \leq 30\% \text{mol}$.
- (III) para (dq^*/dt) e/ou $(d\xi/dt) \gg 0$, tem-se que o eletrodo é altamente instável ($A \gg 0$) sendo, portanto caracterizado por uma região (A) pouco densa. Ex. $[\text{CeO}_2]_N \geq 40\% \text{mol}$.

De acordo com os esquemas propostos na Fig.31 tem-se que nos estágios iniciais da anodização ($t \ll t_{6V}$), a principal contribuição para a redução da área eletroquimicamente ativa provém do desgaste mecânico das regiões pouco e médio densas, provocado pelo processo de erosão devido ao intenso desprendimento de gás. Assim, uma vez desgastadas as regiões (B) e (C), uma análise da eq.68 revela que o comportamento mostrado nas Figs.24-29 é resultante de uma complexa competição entre os processos erosivo/corrosivo e de

passivação, cujo grau de competição é dependente da natureza físico-química da região densa (A) (p.ex. cristalinidade, porosidade, não-estequiometria).

III.5.4. ANÁLISE NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ESTRUTURAIS DOS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO

Conforme constatado nos itens anteriores, as variações ocorridas na estrutura da interface porosa ADE/solução é uma função complexa do tempo de anodização. Assim, em paralelo aos estudos voltamétricos apresentados anteriormente, efetuou-se o monitoramento *in situ*, periódico, dos eletrodos com o tempo de anodização, t , através do registro de espectros de *EIE* para diferentes valores de t .

Para uma melhor compreensão do comportamento do sistema sob investigação no domínio da frequência em função do tempo de anodização, antecedendo ao tratamento quantitativo dos dados de *EIE*, será efetuado uma análise qualitativa dos dados experimentais, a fim de derivar modelos condizentes com as interfaces propostas na Fig.31, para avaliar o comportamento temporal da interface eletrodo/solução a partir de sua respectiva função de transferência obtida utilizando o circuito equivalente proposto.

III.5.4.1. ANÁLISE QUALITATIVA DO COMPORTAMENTO DA INTERFACE SÓLIDO/SÓLIDO/SÓLIDO $\{Ti^0/TiO_2/(Ru+Ti+Ce)O_2\}$ NO DOMÍNIO DAS ALTAS FREQUÊNCIAS.

A figura 32 mostra um diagrama no plano complexo representativo do comportamento dos eletrodos que antecede ao processo de anodização ($t = 0$), onde a apresentação das impedâncias real, Z' , e imaginária, Z'' , é feita na forma do diagrama de Argand-Gauss, onde a frequência, f , é uma variável implícita a cada ponto experimental.

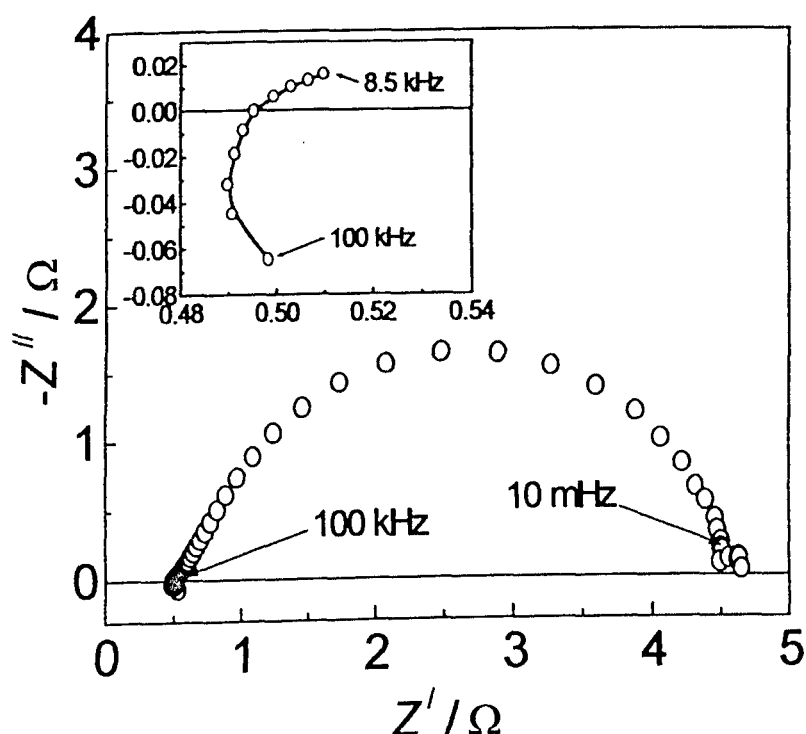


Figura 32 - Diagrama de Nyquist obtido no domínio da RDO, $E_{dc} = 0,64\text{V}$ (vs. Hg/HgO, NaOH $1,0\text{ mol dm}^{-3}$), em $t = 0$. Eletrodo: $\text{Ti}[\text{RuO}_2(0,3)+\text{TiO}_2(0,7)]$. Eletrólito: NaOH $1,0\text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$. O inset da figura destaca o comportamento indutivo no domínio das altas frequências e o semicírculo mal formado atribuído ao comportamento resistivo/capacitivo da interface sólido/sólido/sólido $\{\text{Ti}^\circ/\text{TiO}_2/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2\}$ [49,114]. $A_G = 1\text{ cm}^2$.

Conforme pode ser observado na Fig.32, o diagrama de Nyquist é caracterizado por um semicírculo bem formado no primeiro quadrante do plano complexo, no domínio das baixas frequências, o qual é característico do processo faradáico da RDO. Uma análise cuidadosa dos dados de Z distribuídos no primeiro quadrante, no domínio das altas frequências, revela a presença de um semicírculo mal formado característico de um comportamento resistivo/capacitivo.

Estudos recentes [114,47] propõem que o aparecimento deste semicírculo no domínio das elevadas frequências depende de fatores como: (i) grau de porosidade/rugosidade da parte mais externa do filme ("outer surface"); (ii) resistividade da intercamada de TiO_2 oriunda do processo térmico de preparação do eletrodo, que se localiza entre o substrato de Ti° e a camada de óxidos, sendo é dependente do grau de dopagem pelos cátions presentes na camada ativa e/ou grau de estequiometria; (iii) da cristalinidade do TiO_2 .

Já o comportamento indutivo observado no domínio das altas frequências (ver “inset” da Fig.32), de acordo com a proposta de Da Silva *et al.* [49], é resultante da associação de dois fatores: (i) de natureza eletrônica relacionada ao equipamento (p.ex., não idealidade dos cabos coaxiais, circuitos internos, etc.) e (ii) do movimento altamente desordenado dos transportadores de carga através da complexa micro-estrutura que constitui o ADE, onde a contribuição principal provém do fator (ii). Tal consideração se deve decréscimo dos valores da indutância, L , com o tempo de anodização [49].

As figuras 33 e 34 mostram diagramas de Nyquist em função do tempo de anodização (Fig.33) e em função do potencial dc (Fig.34), cujo comportamento é representativo das demais composições investigadas.

Uma análise das Figs.33A-C no domínio das altas frequências revela que à medida que t aumenta, ocorre a definição de um segundo semicírculo, o qual, em períodos de anodização inferiores ($t \ll t_{6V}$), é de difícil visualização (ver Fig.32). De acordo com a literatura [49,114], este comportamento é característico da interface *sólido/sólido/sólido*, neste caso, $Ti^0/TiO_2/(Ru+Ti+Ce)O_2$ (ver Fig.31), onde a intercamada de TiO_2 , inicialmente ($t = 0$) oriunda do processo de térmico de preparação do eletrodo e posteriormente ($t > 0$), devido aos elevados valores de E , tende a crescer progressivamente resultando na formação de um semicírculo bem definido (ver Fig.33C). Este resultado é consistente com a discussão apresentada no item III.5.2, onde é constatado um processo de passivação significativo em elevados valores de t , ou seja aos redores de $0,8t_{6V}$.

O comportamento observado na Fig.33 pode ser melhor compreendido considerando-se que a intercamada de TiO_2 se comporta como um *dielétrico* separando o substrato de Ti^0 da camada ativa, $(Ru+Ti+Ce)O_2$, conferindo assim a esta interface *sólido/sólido/sólido* a configuração de um capacitor “ideal”. Esta afirmação é sustentada baseando-se na independência da resistência do filme de TiO_2 com o potencial dc (ver Fig.34). Excluindo a possibilidade de se atribuir este comportamento, nas altas frequências, à ocorrência de processos faradâicos nas regiões mais “internas” do filme, já que a resistência do processo faradáico é potencial dependente (ver item III.5.4.5). Conforme pode ser constatado na Fig.34, enquanto que os valores de R_c diminuem com o aumento do E_{dc} , os valores de R_f permanecem constantes, confirmando assim o caráter ôhmico da resistência do filme de TiO_2 . O valor obtido para R_f a partir da Fig.34 foi de $2,5\Omega\text{ cm}^{-2}$ para o intervalo de E_{dc} de 0,60 a 0,70V(vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm^{-3}).

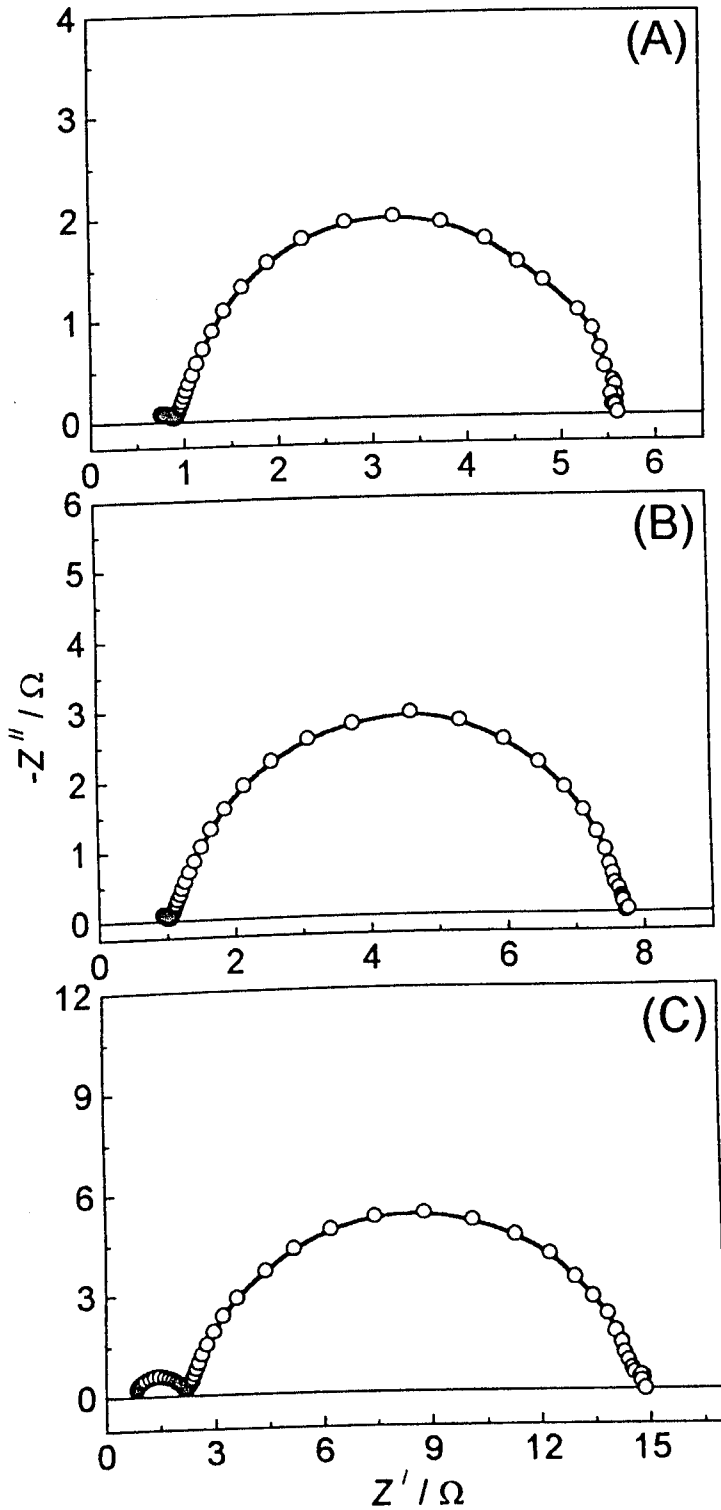


Figura 33 - Diagramas de Nyquist obtidos no domínio da RDO, $E_{dc} = 0,64V$ (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³), em função do tempo de anodização: (A) $t = 0,2t_{6V}$; (B) $t = 0,5t_{6V}$; (C) $t = 0,8t_{6V}$. Eletrodo: Ti/[RuO₂(0,3)+TiO₂(0,7)]. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm⁻³. $T = 25 \pm 1^\circ C$. $A_G = 1 \text{ cm}^2$.

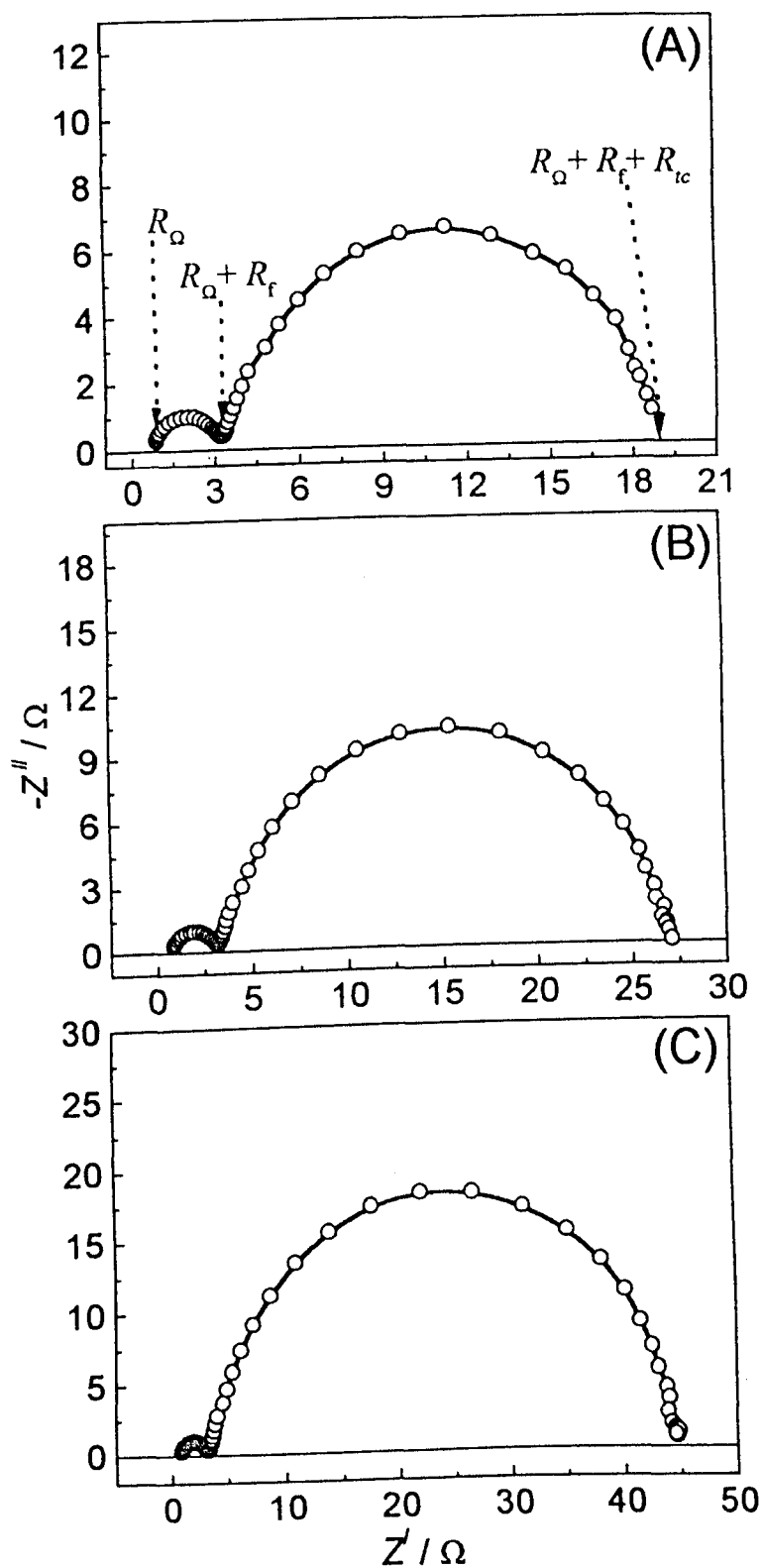


Figura 34 - Diagramas de Nyquist em função do potencial dc . E_d/V (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0 mol dm⁻³): (A) 0,67; (B) 0,65; (C) 0,63. $t = 0,8t_{6v}$. Eletrodo: Ti/[RuO₂(0,3)+TiO₂(0,7)]. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm⁻³. $T = 25 \pm 1^\circ C$. $A_G = 1 \text{ cm}^2$.

III.5.4.1.1. Análise do comportamento capacitivo em função de t

Baseando-se na análise qualitativa dos dados de *EIE* e nos esquemas de interface propostos no item III.5.3, o comportamento observado na Fig.33 pode ser relacionado com a dependência da capacitância de um capacitor ideal com a sua geometria [115]. Assim, à medida que a espessura do filme de TiO_2 , ξ , tende a aumentar com o processo de anodização, t , tem-se que o correspondente valor da capacitância, C_f , tende a diminuir de acordo com a seguinte equação:

$$C_f = \varepsilon^* A_G / \xi \quad (69)$$

onde, ε^* é a permissividade elétrica da interface *sólido/sólido-sólido*, A_G é a área geométrica do eletrodo (1cm^2) e ξ é a espessura média do filme de TiO_2 . Portanto, a partir da eq.69 e da função genérica $\xi(t)$ deriva-se a função temporal para a dependência de C_f com t :

$$C_f(t) = \varepsilon^* A_G [\xi(t)]^{-1} \quad (70)$$

A eq.70 mostra que os valores de C_f decrescem com o tempo de anodização caso o processo de passivação esteja presente.

III.5.4.1.2. Análise do comportamento resistivo em função de t .

Conforme discutido previamente (ver item III.5.1), a cinética de crescimento do TiO_2 interfacial, ou seja, a dependência temporal $\xi(t)$, é fortemente dependente do grau de proteção conferido pela camada ativa ao substrato de Ti^0 . O fato do semicírculo, presente no domínio das altas frequências, aumentar o seu raio com t , revela que a resistência do filme de TiO_2 , R_f , localizada entre as fases sólidas condutoras, ou seja, entre o Ti^0 e a camada ativa $(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$, aumenta à medida que os valores de C_f diminuem. Assumindo um comportamento ôhmico ideal [115] para R_f , tem-se:

$$R_f = \rho \xi / A_G \quad (71)$$

onde ρ é a resistividade elétrica do TiO_2 interfacial, A_G é a área geométrica do eletrodo (1cm^2) e ξ é a espessura média do filme de TiO_2 .

O aumento de R_f com t pode ser obtido da eq.71, onde a partir da função $\xi(t)$ deriva-se a seguinte função temporal para a dependência de R_f com t :

$$R_f(t) = \rho A_G^{-1}[\xi(t)] \quad (72)$$

Contrariamente ao comportamento capacitivo dado pela eq.71, a eq.72 revela um aumento nos valores de R_f com o tempo de anodização, caso o processo de passivação esteja presente.

III.5.4.2. ANÁLISE QUALITATIVA DO COMPORTAMENTO DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO $\{(Ru+Ti+Ce)O_2/SOLUÇÃO\}$ NO DOMÍNIO DAS BAIXAS FREQUÊNCIAS

A análise do comportamento dos dados de *EIE*, no domínio das *baixas frequências*, revela que para um dado valor do potencial dc que o raio do semicírculo aumenta com o aumento de t (ver Fig.33). Considerando que quando projetado no eixo real, o raio do semicírculo está diretamente relacionado com o módulo da impedância real, $|Z'|$, que neste caso é o próprio valor da resistência de transferência de carga, R_{tc} , conclui-se que R_{tc} é dependente do tempo de anodização. Portanto, faz-se necessário derivar uma expressão que descreva a dependência $R_{tc}(t)$. Antes será analisado a dependência de R_{tc} com o E_{dc} (ver Fig.34), para que um modelo que leve em conta tanto à influência de t como de E_{dc} sobre os valores de R_{tc} possa ser derivado neste estudo.

III.5.4.2.1. Análise do comportamento resistivo potencial dependente em função de t

O fato de R_{tc} diminuir exponencialmente com o aumento do η observado neste estudo e em estudos anteriores [49] é consistente com a teoria cinética eletrodica, onde tem-se, sob condições de alto campo ($\eta \geq 0,1V$), que a relação corrente-potencial, conhecida como *Lei da Tafel* [69], para um ato elementar de transferência eletrônica, é dada pela seguinte relação:

$$j = j_0 \exp(\alpha F \eta / RT) \quad (73)$$

onde, neste caso particular não envolvendo aspectos mecanísticos, o α (coeficiente de transferência eletrônica) possui o significado do fator de simetria.

A partir da eq.73 a resistência de transferência de carga, R_{tc} , pode ser obtida da definição da admitância de transferência de carga, $Y_{tc} \equiv R_{tc}^{-1}$, de onde obtém-se:

$$Y_{tc} \equiv (\partial j / \partial \eta)_T = j_0 \alpha F / RT \exp(\alpha F \eta / RT) \quad (74)$$

Visto que $R_{tc} = Y_{tc}^{-1}$, o decréscimo exponencial teórico de R_{tc} com η fica explicitado na seguinte relação:

$$R_{tc} = (RT / j_0 \alpha F) \exp(-\alpha F \eta / RT) \quad (75)$$

onde, $(RT / j_0 \alpha F) = R_{tcT}$ é a resistência de transferência de carga de troca em $\eta = 0$.

Uma análise da eq.75 revela que a partir da dependência de R_{tc} com E_{dc} que o coeficiente de Tafel pode ser calculado a partir da relação $b = (\partial E_{dc} / \partial \log R_{tc}^{-1})_T$. Para exemplificar a validade da eq.75 no presente estudo, a Fig.35 mostra o decaimento exponencial dos valores de R_{tc} com E_{dc} obtido particularmente para o eletrodo $Ti/[Ru(0,3)+Ti(0,7)]O_2$ ($t = 0$ e $T = 25^\circ C$), enquanto que o *inset* mostra o gráfico E_{dc} vs. $\log R_{tc}^{-1}$.

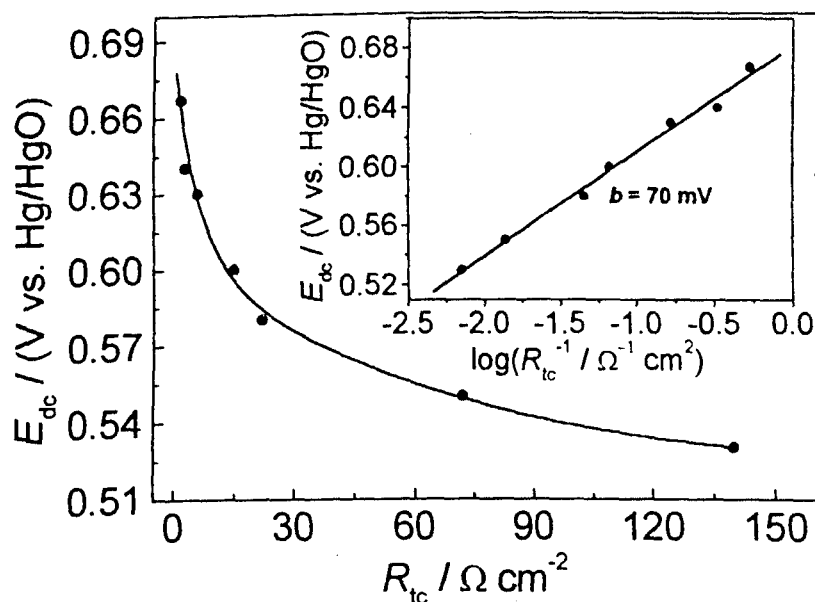


Figura 35 - Dependência da resistência de transferência de carga, R_{tc} , com o potencial dc , E_{dc} . Eletrodo: $Ti/[Ru(0,3)+Ti(0,7)]O_2$. $t = 0$. Eletrólito: $NaOH$ $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ C$. O *inset* mostra o gráfico E_{dc} vs. $\log R_{tc}^{-1}$.

Conforme pode ser observado no *inset* da Fig.35, obteve-se, a partir do gráfico E_{dc} vs. $\log R_{tc}^{-1}$, um valor de $b = 70\text{mV}$. Este valor é $\sim 10\text{mV}$ superior ao respectivo valor de b obtido no estudo *dc* (ver Fig.19). Fazendo-se uma análise entre as Figs.19 e 35 constata-se que esta discrepância se origina devido aos valores de E_{dc} , empregados no estudo *ac*, se localizarem em um domínio de potencial onde ocorre o início da transição $b_1 (60\text{mV}) \rightarrow b_2 (120\text{mV})$.

Este procedimento, quando bem aplicado, apresenta a vantagem de resultar em valores de b “livres” da influência da queda ôhmica, IR_{Ω} . O mesmo não foi observado na determinação dos valores de b a partir das curvas de polarização *dc* registradas em condições quasi-estacionárias, onde os procedimentos, normalmente empregados, para a correção para IR_{Ω} (p.ex., método de Shub e Reznik [90], da interrupção da corrente e do feedback positivo [118]) servem de base comparativa, mas são questionáveis do ponto de vista absolutista [70], já que não existe um método padrão que valide um destes procedimentos.

III.5.4.2.2. Proposta de um modelo para a dependência da resistência interfacial com t

A dependência de R_{tc} com t , mostrado na Fig.33 pode estar relacionada com a influência da natureza química e geométrica da interface porosa eletrodo/solução sobre o processo de transferência eletrônica interfacial. Fazendo-se uma analogia de R_{tc} com um resistor ôhmico ideal [115], propõe-se que R_{tc} pode ser representado pela seguinte expressão:

$$R_{tc} = \rho_{tc} d / [\equiv S]_s \quad (76)$$

onde, ρ_{tc} é a resistividade interfacial média para o processo de transferência de carga na interface porosa eletrodo/solução ($\Omega \text{ mol cm}^{-3}$), d é a distância de tunelamento média, dependente da natureza do eletrólito ($0,3\text{-}2 \times 10^{-11} \text{cm}$) [97] e $[\equiv S]_s$ é a concentração superficial dos sítios ativos (mol cm^{-2}).

Fazendo-se uma identidade entre o modelo de transferência eletrônica, derivado da Lei de Tafel para um ato elementar dado pela eq.75, com o modelo proposto apresentado na eq.76, tem-se:

$$R_{tcT} \exp(-\alpha F \eta / RT) = \rho_{tc} (d / [\equiv S]_s) \quad (77)$$

onde, para $\eta = 0$ constata-se que $R_{icT} = \rho_{icT}(d/[S]_s)$, e portanto:

$$\rho_{ic} = \rho_{icT} \exp(-\alpha F \eta / RT) \quad (78)$$

Substituindo a eq.78 na eq.76 obtém-se, finalmente, uma expressão teórica que representa a dependência de R_{ic} com a natureza da interface eletrodo/solução, com o potencial do eletrodo e com a temperatura no processo de transferência de carga interfacial:

$$R_{ic} = (\rho_{icT} d / [S]_s) \exp(-\alpha F \eta / RT) \quad (79)$$

Conforme pode ser observado na eq.79, o caráter exponencial da relação corrente-potencial, descrito pela Lei de Tafel, aparece de forma implícita na eq.76 e no valor de ρ_{ic} , onde é previsto um decaimento exponencial dos valores da resistividade interfacial para o processo de transferência eletrônica com o aumento do sobrepotencial e/ou com o decréscimo da temperatura.

Do ponto de vista físico, a relação $\rho_{ic} = \rho_{icT} \exp(-\alpha F \eta / RT)$ representa a redução da resistividade para o processo de tunelamento eletrônico, ou seja, da elevação da afinidade eletrônica entre os orbitais aceptores (localizados nos sítios ativos) e doadores (localizados na fase líquida) de carga com o aumento do sobrepotencial do eletrodo. Esta proposta está de acordo com a literatura [97], onde propõe-se, do ponto de vista mecânico-quântico, que a distância ótima (afinidade máxima) para o tunelamento eletrônico é dependente da competição entre as energias de ativação envolvidas no processo e do grau de recobrimento das funções de onda dos estados iniciais e finais ao processo de tunelamento eletrônico.

As considerações efetuadas acima estão de acordo com o primeiro modelo qualitativo, relacionado à influência dos estados eletrônicos no processo de transferência eletrônica em interfaces sólido/líquido proposto por R. W. Gurney [108], onde assume-se que os elétrons trafegam dos estados doadores preenchidos da espécie redox em solução para o nível de Fermi do metal, através de um processo de tunelamento eletrônico. Estas considerações, em termos da coordenada de reação baseada na curva de Morse [69,108] para um ato elementar, mostram que a redução de R_{ic} com a elevação de η é decorrente de uma diminuição ocorrida no componente elétrico da barreira energética (ver eq.66) para o processo de transferência eletrônica, de acordo com parcela $\beta F \eta$. Já para processos eletródicos complexos multi-eletrônicos (não elementares), como é o caso da RDO, tem-se que o coeficiente de transferência eletrônica (α) não é equivalente ao fator de simetria (β) [91-93], extraído das

curvas de Morse para o caso elementar, e, portanto, a dependência de R_a com o η deve ser associada com a redução ocorrida na barreira de ativação, correspondente apenas à etapa determinante da velocidade e de acordo com a fração da energia total $\alpha F \eta$.

Conforme pode ser constatado nesta abordagem cinética e em termos de R_{ic} extraídos da técnica de *EIE*, a habilidade intrínseca do sítio ativo em catalisar o processo eletródico, representado nos estudos *dc* pela densidade da corrente de troca, j_o , aparece neste caso em termos da resistividade de transferência de carga de troca, ρ_{cT} , onde a densidade da corrente de troca é dada por $j_o = RT/\alpha F \rho_{cT}$.

Assumindo-se que d seja independente das diferentes regiões que constituem a área eletroquimicamente ativa do ADE, $[\equiv S]_s$ pode ser representado pelos valores experimentais da densidade superficial da carga voltamétrica [20], q^* . Do ponto de vista prático, para um dado valor de η e de T , a eq.78 assume a seguinte forma:

$$R_{ic} = \rho_{cT} d / k q^* \quad (80)$$

onde, k é a constante de proporcionalidade entre $[\equiv S]_s$ e q^* em $C^{-1} \text{ mol}$.

Para uma dada interface o termo $\rho_{cT} dk^{-1}$, pode ser considerado constante, K , então a influência da natureza geométrica e química da interface porosa do eletrodo/solução pode ser analisada experimentalmente em termos de R_{ic} de acordo com a seguinte relação:

$$R_{ic} = K / q^* \quad (81)$$

onde, para T e η constantes, os valores de R_{ic} aumentam de forma inversamente proporcional com a redução dos valores de q^* . A influência da natureza química interfacial sobre R_{ic} é refletida em $K(=\rho_{cT} dk^{-1})$, o qual é representativo da quantidade de elétrons trocados por unidade de área de sítio ativo ($C \text{ cm}^{-2}$), com a resistência interfacial para a transferência eletrônica dada pela interação do sítio ativo $\equiv S$ com o intermediário de reação (ver estudo cinético item III.2). Portanto, se o desgaste superficial ocasionar em variações da extensão da área eletroquimicamente ativa, ou seja, dos valores de q^* , tem-se que R_{ic} se torna uma função do tempo de anodização. Desse modo, pode-se derivar a seguinte função para a dependência de R_{ic} com o tempo de anodização:

$$R_{ic}(t) = K [q^*(t)]^{-1} \quad (82)$$

Conforme mostrado na Fig.29 e discutido no item III.5.3, a função $q^*(t)$ não é linear e depende da $[\text{CeO}_2]_N$. Visto que, às vezes, eletrodos do tipo ADE não possuem uma distribuição uniforme dos componentes da mistura na fase “bulk” da camada, devido a efeitos de segregação e de enriquecimento superficial [45], tem-se que R_{ic} também pode variar com t em decorrência de variações ocorridas na atividade eletrocatalítica do eletrodo, devido ao desgaste superficial exibir camadas de óxidos de natureza química não equivalente, com o tempo de anodização. Este comportamento, de acordo com a eq.81, implica em variações do parâmetro K , onde $K(\rho_c)$.

III.5.4.2.3. Análise do comportamento capacitivo em função de t

Outra análise que pode ser feita com base nos dados de EIE , no domínio das baixas frequências, relaciona-se com a dependência dos valores da capacitância da dupla camada elétrica, C_{dce} , com o tempo de anodização. Visto que o módulo da reatância capacitiva é dado por $|X_{dce}| = (\omega C_{dce})^{-1}$, tem-se, para um dado valor da velocidade angular, $\omega (=2\pi f)$, que o aumento do raio do semicírculo, observado com o aumento de t , representa uma redução nos valores de C_{dce} . O fato de C_{dce} ser praticamente independente de E_{dc} está de acordo com estudos da literatura [49], e revela um comportamento capacitivo, onde a contribuição da pseudo-capacitância de adsorção de intermediários da reação é desprezível.

Fazendo-se uma analogia a um comportamento capacitivo ideal [115], a dependência de C_{dce} com t pode ser compreendida considerando-se, do ponto de vista estrutural da interface rugosa eletrodo/solução, que a capacitância da dupla camada elétrica porosa, C_{dce} , possa ser descrita pela seguinte equação:

$$C_{dce} = \varepsilon A_T / dl \quad (83)$$

onde, ε é a permissividade interfacial média característica da interface eletrodo/solução (F cm^{-1}), $A_T (\equiv A_G Fr)$ é a área superficial total dada pelo produto da área geométrica do eletrodo ($A_G = 1\text{cm}^2$) pelo seu fator de rugosidade (Fr) e dl é a espessura média da dupla camada elétrica porosa ($5\text{-}10\text{\AA}$) [117].

Assumindo-se que do ponto de vista prático que para uma dada interface eletrodo/solução a razão ε/dl seja constante, κ , tem-se que:

$$C_{dce} = \kappa A_G Fr \quad (84)$$

Portanto, de acordo com a eq.84 tem-se que $C_{\text{dec}}(\dot{r})$. Sendo assim, qualquer desgaste ocorrido na estrutura porosa/rugosa do eletrodo que resulte numa diminuição da rugosidade da camada ativa diminuirá o valor de C_{dec} . Assumindo-se, durante o processo de desgaste superficial, \dot{r} varie com t , $\dot{r}(t)$, deriva-se a seguinte função temporal para a dependência de C_{dec} com t :

$$C_{\text{dec}}(t) = \kappa A_G[\dot{r}(t)] \quad (85)$$

Visto que os capacitores da dupla camada elétrica (capacitores eletrolíticos) apresentam enormes valores de capacitância [117], sabendo-se da complexa micro-estrutura que constitui os eletrodos do tipo ADE e de suas peculiaridades, como é o caso da sua propriedade ácido-base [20], pode-se inferir que os elevados valores de capacitância observados neste e em outros estudos [54-56,58] podem ser devidos ao elevado fator de rugosidade apresentados por estes materiais, ao fenômeno da pseudo-capacitância, bem como aos elevados valores da permissividade interfacial, ϵ , que este tipo de interface pode assumir.

As anormalidades exibidas pelas interfaces sólido/líquido, ou seja, pela dupla camada elétrica, foram discutidas anteriormente por A. Brodsky [118]. Já os aspectos relacionados às peculiaridades das interfaces óxido/solução foram discutidos recentemente por J. Duval *et al.* [119].

III.5.4.3. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS DADOS DE EIE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO

III.5.4.3.1. Análise teórica do circuito equivalente proposto para representar a interface porosa $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$

Com base nos esquemas da interface porosa $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$ propostos no item III.5.3 e na análise qualitativa dos dados de *EIE*, propõe-se o seguinte circuito equivalente para representar a resposta do sistema investigado no domínio de todo o intervalo da frequência:

$$R_{\Omega}(R_f/C_f)(R_{tc}/C_{dce})L \quad (86)$$

onde, de acordo com a notação empregada no programa EQUIVCRT [77], os parênteses representam um arranjo em paralelo dos elementos, enquanto que os elementos dispostos em linha representam uma distribuição em série. R_{Ω} não possui nenhuma ligação com as características físicas do sistema sob investigação, e é introduzido na eq.86 somente para se levar em conta a existência da resistência ôhmica não compensada, localizada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (extremidade do capilar de Luggin). Possíveis influências de R_{Ω} sobre a linearidade da resposta do sistema foram discutidas por K. Darowicki [120].

O circuito equivalente representado na eq.86 tem sido usado em diversos estudos da literatura [27,28,47-49] para eletrodos do tipo ADE. No entanto, nenhum destes estudos faz uma análise teórica das implicações envolvidas no emprego deste circuito, nem do comportamento de seus elementos ativos com o tempo de anodização. Diferenças entre elementos ativos e passivos foram previamente discutidas por D. D. Macdonald *et al.* [61].

Como discutido no item I.6.5.2, um sistema qualquer sob investigação no domínio da frequência, que no presente caso da *EIE* é a interface $\text{Ti}^0/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$, comporta-se como uma “caixa preta” e a investigação do seu comportamento dinâmico só é possível de forma indireta através da análise da função de transferência que o caracteriza, que no presente estudo é o circuito equivalente representado na eq.86.

Portanto, fazendo-se o somatório das impedâncias distribuídas em série e em paralelo no circuito proposto obtém-se:

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = R_{\Omega} + \frac{R_f}{1 - j\omega R_f C_f} + \frac{R_{ic}}{1 - j\omega R_{ic} C_{dce}} + j\omega L \quad (87)$$

Identificando-se as constantes de tempo do sistema como sendo $\tau_1 = R_f C_f$ e $\tau_2 = R_{ic} C_{dce}$, tem-se:

$$Z(j\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_f}{1 - j\omega \tau_1} + \frac{R_{ic}}{1 - j\omega \tau_2} + j\omega L \quad (88)$$

Tomando-se o caso limite, $\omega \rightarrow 0$, tem-se:

$$Z(j\omega) = R_{\Omega} + R_f + R_{ic} \quad (89)$$

o que revela a existência de dois semicírculos no plano complexo interligados no eixo real em $Z' = R_{\Omega} + R_f$.

A derivação de uma expressão para a dependência da impedância total do sistema com o tempo de anodização pode então ser feita separando-se os valores de $Z(j\omega)$ em dois domínios de frequência, referentes a τ_1 (altas frequências) e τ_2 (baixas frequências), para o primeiro quadrante do plano complexo, excluindo-se portanto o comportamento indutivo neste caso.

-Altas frequências τ_1 : Neste caso tem-se que o comportamento de $Z(j\omega)$ no plano complexo é dado por:

$$Z_1(j\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_f}{1 - j\omega \tau_1} \quad (90)$$

onde, racionalizando-se a eq.90 obtém-se:

$$Z_1(j\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_f}{1 - (\omega \tau_1)^2} + j \frac{\omega \tau_1}{1 - (\omega \tau_1)^2} = Z_1' + jZ_1'' \quad (91)$$

-Baixas frequências τ_2 : Neste caso tem-se que o comportamento de $Z(j\omega)$ no plano complexo é dado por:

$$Z_2(j\omega) = \frac{R_{tc}}{1 - j\omega\tau_2} \quad (92)$$

onde, racionalizando-se a eq.92 obtém-se:

$$Z_2(j\omega) = \frac{R_{tc}}{1 - (\omega\tau_2)^2} + j \frac{\omega\tau_2}{1 - (\omega\tau_2)^2} = Z_2' + jZ_2'' \quad (93)$$

A partir das eqs.91 e 93 tem-se que a impedância total, em todo o domínio de ω , no primeiro quadrante do plano complexo é dado por:

$$Z(j\omega) = (Z_1' + Z_2') + j(Z_1'' + Z_2'') \quad (94)$$

onde, obtém-se, portanto:

$$Z(j\omega) = R_\Omega + \frac{R_f}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega\tau_2)^2} + j \left(\frac{\omega\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{\omega\tau_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} \right) \quad (95)$$

Identificando-se os componentes real e imaginário da eq.95 como sendo Re e Im, respectivamente, tem-se através da aplicação do teorema de Pitágoras ao plano complexo os seguintes casos:

-Altas frequências τ_1 :

$$[(\text{Re}[Z(\omega)] - R_\Omega)^2 - R_f/2]^2 - [\text{Im}[Z(\omega)]]^2 = [R_f/2]^2 \quad (96)$$

-Baixas frequências τ_2 :

$$[(\text{Re}[Z(\omega)] - (R_\Omega + R_f))^2 - R_{tc}/2]^2 - [\text{Im}[Z(\omega)]]^2 = [R_{tc}/2]^2 \quad (97)$$

As eqs.96 e 97 são equações de circunferências deslocadas da origem do plano complexo pelos respectivos valores de R_Ω e de $(R_\Omega + R_f)$, com seus respectivos raios dados por $R_f/2$ e $R_\Omega/2$.

Portanto, a dependência temporal $Z(t)$ relacionando a deconvolução dos semicírculos em função do tempo de anodização (ver Fig.33) pode ser obtida substituindo-se as eqs.70,72,82,85 derivadas neste estudo nas eqs.96 e 97. Assim, tem-se que a dinâmica das mudanças ocorridas na interface eletrodo solução, em um dado valor de E_{dc} e T para o domínio das baixas e altas frequências é dada respectivamente por:

$$[(\text{Re}[Z(\omega)] - R_\Omega)^2 - \rho(\xi(t))/2A_G]^2 - [\text{Im}[Z(\omega)]]^2 = [\rho(\xi(t))/2A_G]^2 \quad (98)$$

$$[(\text{Re}[Z(\omega)] - (R_\Omega + \rho(\xi(t))/A_G))^2 - K(2(q^*(t))^{-1})^2] - [\text{Im}[Z(\omega)]]^2 = [K(2(q^*(t))^{-1})]^2 \quad (99)$$

A eq.98 mostra que a magnitude do primeiro semicírculo (altas frequências) depende da taxa de crescimento do filme de TiO_2 e/ou de um aumento de sua resistividade. Isto explica a difícil visualização deste semicírculo nos instantes iniciais da anodização mostrado na Fig.32. Já uma análise da eq.99 revela que a passivação com o tempo de anodização desloca o início do segundo semicírculo (baixas frequências) para valores superiores de Z' sem no entanto afetar o seu raio. No entanto, de acordo com a eq.99 à medida que a área eletroquimicamente ativa vai diminuindo tem-se que o raio deste semicírculo se torna cada vez maior (ver Fig.33).

De acordo com Kleitz e Kennedy [121] a deconvolução de semicírculos no plano complexo só é totalmente possível se a razão entre as frequências de relaxação (ver item 1.6.5.3) for maior que duas ordens de grandeza, ou seja, $\omega_{o1}/\omega_{o2} > 100$. Este limite revela a dificuldade em se distinguir claramente no plano complexo uma perfeita separação dos semicírculos distribuídos ao longo dos baixos e elevados domínios de f o que obriga em muitos dos casos substituir o elemento capacitor por um *EFC*.

No entanto, visto que $\omega_{o1}=1/\tau_1$ e $\omega_{o2}=1/\tau_2$, tem-se que no caso particular da *EIE* que em um dado valor de t pode haver uma deconvolução "forçada" devido os valores de ω_{o2} serem dependentes do E_{dc} devido $R_{tc}=f(E_{dc})$. No presente estudo tem-se que a razão ω_{o1}/ω_{o2} é dada por:

$$\omega_{01} / \omega_{02} = \frac{\rho_{ic} d \varepsilon^* A_G Fr \exp(-\alpha F \eta / RT)}{\rho \varepsilon dl [\equiv S]_s} \quad (100)$$

considerando-se constante os parâmetros d , dl e ε^* , constata-se que a deconvolução dos semicírculos capacitivo (τ_1) e faradáico (τ_2) com o tempo de anodização é dependente de alterações morfológicas ($Fr/[\equiv S]_s$) e elétricas ($\varepsilon\rho$), ocorridas na estrutura do eletrodo durante a anodização, dos valores do sobrepotencial η e de T .

Embora ε^* e ρ possam ser considerados constantes (ver eqs.69 e 71), têm-se que alterações na resistividade do TiO_2 interfacial e na permissividade desta interface sólida podem ocorrer devido às alterações na estequiometria e/ou na dopagem por átomos de RuO_2 em função do tempo de anodização e/ou com a $[CeO_2]_N$.

Assim, a partir da eq.71, tem-se:

$$\frac{dR_f}{dt} = \left(\frac{\partial R_f}{\partial \rho} \right)_{\xi} \frac{d\rho}{dt} + \left(\frac{\partial R_f}{\partial \xi} \right)_{\rho} \frac{d\xi}{dt} \quad (101)$$

Uma análise teórica da eq.101 revela, para filmes altamente instáveis onde a cinética de passivação seja bastante acentuada, ou seja, onde $(d\xi/dt) \gg (d\rho/dt)$, que os valores de R_f podem ser considerados independentes de variações ocorridas na resistividade do filme de TiO_2 . Do ponto de vista prático (ver Figs.24-26) tais considerações se aplicam aos eletrodos contendo $[CeO_2]_N \geq 30\%mol$. No entanto, para os eletrodos mais estáveis tem-se que R_f pode apresentar uma ligeira dependência com ρ devido às alterações ocorridas na estequiometria do TiO_2 interfacial.

Da mesma forma, a partir da eq.69 tem-se:

$$\frac{dC_f}{dt} = \left(\frac{\partial C_f}{\partial \varepsilon^*} \right)_{\xi} \frac{d\varepsilon^*}{dt} + \left(\frac{\partial C_f}{\partial \xi} \right)_{\varepsilon^*} \frac{d\xi}{dt} \quad (102)$$

Similarmente ao comportamento mostrado pela eq.101, uma análise da eq.102 revela, para filmes altamente instáveis onde a cinética de passivação seja bastante acentuada, ou seja, onde $(d\xi/dt) \gg (d\varepsilon^*/dt)$, que os valores de C_f podem ser considerados independentes de variações ocorridas na permissividade do filme de TiO_2 com o tempo de anodização.

Portanto, com base em toda a análise e discussão efetuadas no item III.5.4.8.1, conclui-se que o comportamento observado nos espectros de *EIE* para o sistema investigado em função do tempo de anodização (ver Figs.32-34) é resultado de uma complexa competição das cinéticas dos processos passivante e erosivo/corrosivo ocorrendo na estrutura interfacial porosa $\text{Ti}^\circ/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2/\text{solução}$, a qual é fortemente dependente da $[\text{CeO}_2]_\text{N}$.

III.5.4.3.2. O ajuste baseado no CNLS

Conforme discutido no item I.6 e a partir dos dados de *EIE*, os valores de R , C e L podem ser obtidos com um certo grau de precisão, após tratamento analítico dos diagramas no plano complexo. No entanto, visando analisar a linearidade do sistema e a magnitude do fenômeno da dispersão da frequência, a análise quantitativa dos dados de *EIE* foi efetuada através do ajuste do circuito equivalente representado na eq.86, empregando-se o método dos mínimos quadrados complexos não lineares (CNLS), disponível no programa elaborado por Boukamp [77], EQUIVCRT.

Valores do $\chi^2 \leq 10^{-4}$, obtidos a partir do teste de Kramers-Kronig [75,76] para as impedâncias real e imaginária, validaram os dados experimentais, revelando que o sistema investigado respeita as exigências impostas pela *TLS*.

A investigação da dispersão da frequência dos dados de *EIE* foi efetuada substituindo-se os elementos capacitores da eq.86 por elementos de fase constante. Após o ajuste, obteve-se valores de $n \geq 0,89$ (ver discussão item I.6), revelando assim que as reatâncias observadas no primeiro quadrante do plano complexo são realmente de natureza capacitiva, conforme previsto pelos modelos de interface propostos. O ajuste baseado no CNLS, empregando-se a eq.43, apresentou valores do $\chi^2 \leq 10^{-3}$, mostrando assim que o circuito equivalente proposto é representativo do sistema investigado.

III.5.4.3.3. Caracterização superficial *in situ* em tempo de anodização zero

A figura 36 mostra a dependência da capacitância interfacial (C_{dce}) com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$, onde os valores de C foram obtidos através dos espectros de EIE em $t = 0$ e a partir dos estudos voltamétricos (ver item III.1.7).

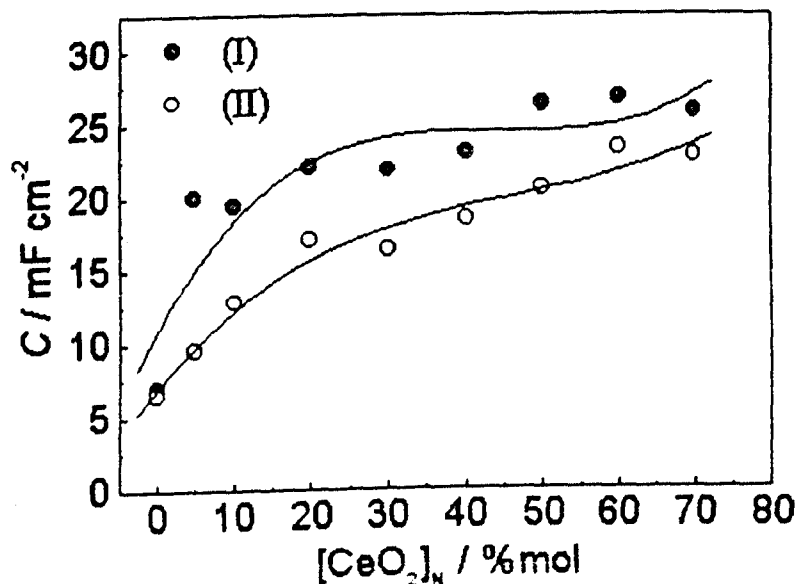


Figura 36 - Dependência da capacitância interfacial, C , com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$: (I) dados extraídos do estudo voltamétrico; (II) dados extraídos do estudo de EIE. Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

A análise da Fig.36 revela que embora haja um deslocamento nos valores de C obtido pelas diferentes técnicas, que o comportamento C vs. $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$ é praticamente o mesmo. O fato dos valores de C obtidos pela técnica *EIE*, no domínio da RDO, serem inferiores podem ser atribuídos à ocorrência de uma pequena redução da área eletroquimicamente ativa do eletrodo, devido a um pequeno bloqueio de certas regiões superficiais por bolhas de O_2 , imobilizadas sobre a superfície do eletrodo. A consistência apresentada no gráfico da Fig.36 mostra que ambas abordagens experimentais podem ser usadas para monitorar *in situ* o estado superficial dos eletrodos no decorrer do processo de anodização.

III.5.4.3.4. Análise quantitativa do comportamento resistivo/capacitivo exibido pela interface sólido/sólido

Independentemente do eletrodo investigado, obteve-se valores para R_{Ω} no intervalo de 0,5-1,0 Ω , o que está de acordo com os estudos da literatura envolvendo a análise por *EIE* de eletrodos do tipo ADE imersos em eletrólitos fortes [17,18,28,29,54]. A dependência dos valores da capacitância interfacial sólido/sólido/sólido, C_f , e da resistência da intercama de TiO_2 , R_f , com o tempo de anodização é mostrada na Fig.37A e Fig.37B, respectivamente.

O comportamento mostrado nas Figs.37A e 37B está em plena concordância com a análise teórica efetuada a partir do esquema de interface considerado na Fig.31, onde é previsto uma redução nos valores de C_f e um aumento nos valores de R_f com o tempo de anodização, em virtude do crescimento gradativo da intercama de TiO_2 , ou seja, da dependência temporal $\xi(t)$. Conforme discutido teoricamente no item anterior, constata-se na Fig.37A uma sistemática redução nos valores de C_f com o aumento de t , sendo que as maiores variações de C_f são observadas para as composições contendo entre 30-60 %mol de CeO_2 . Tal fato é consistente com os estudos do grau de instabilidade (ver Fig.25) e voltamétrico (ver Fig.29), onde foi observado valores máximos de Δ e de q_a^{II} para este mesmo intervalo de composição. Este conjunto de resultados, obtidos a partir de diferentes abordagens experimentais, mostram uma excelente consistência interna de dados, permitindo assim, afirmar que estas composições conferem uma baixa proteção ao substrato de Ti. Portanto, considerando-se que estas composições apresentaram reduzidos valores de t_{6v} (ver Fig.26), pode-se inferir, a partir da função temporal $\xi(t)$, representativa do crescimento do TiO_2 interfacial responsável pelo processo de passivação, que para este intervalo de composição o processo cinético responsável pela passivação é bastante acentuado, propiciando assim um rápido aumento de ξ com o tempo de anodização t e, portanto, uma rápida desativação dos eletrodos.

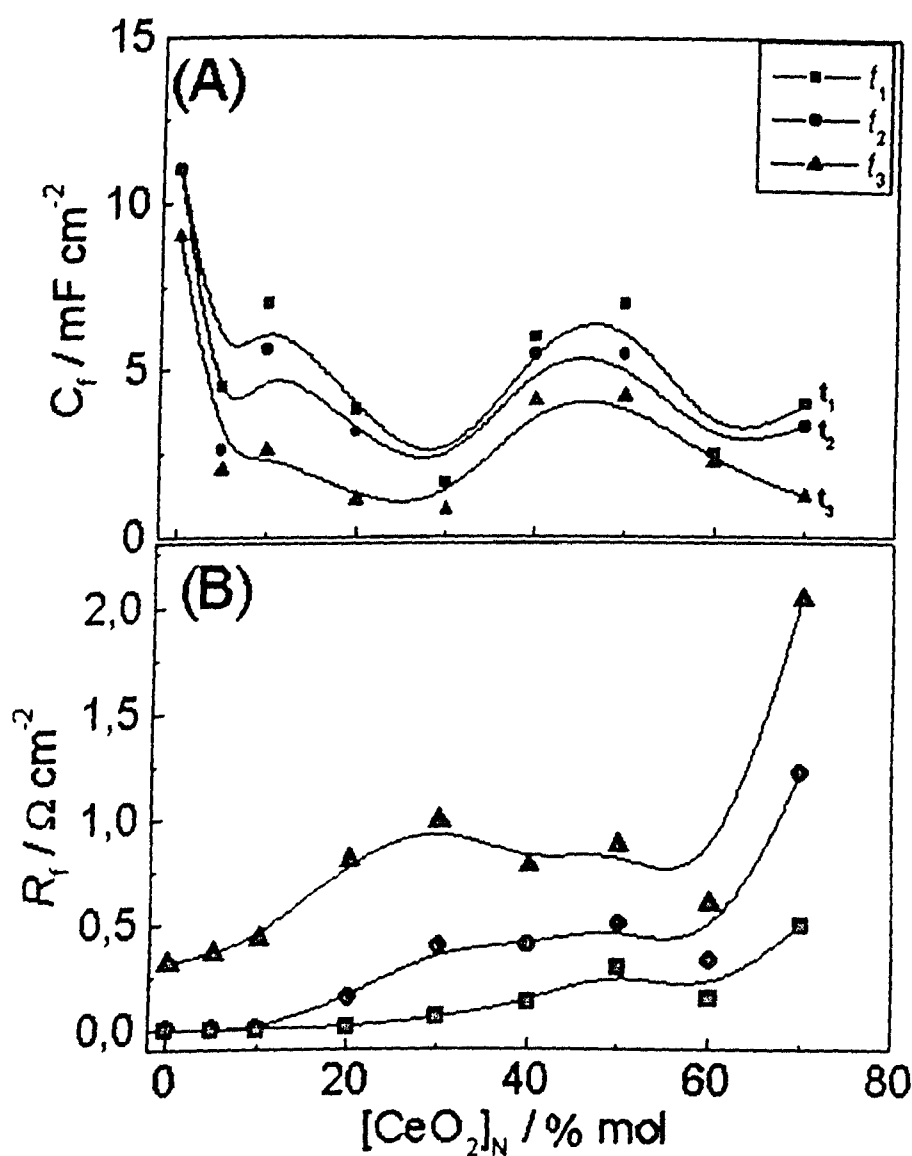


Figura 37 - Dependência de C_f (A) e R_f (B) com o tempo de anodização. $t_1 = 0,2t_{6V}$, $t_2 = 0,5t_{6V}$, e $t_3 = 0,8t_{6V}$. $E_{dc} = 0,64\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0\text{mol dm}^{-3}$). Os valores de t_{6V} são apresentados na Fig.26. Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Um comportamento diferenciado é mostrado na Fig.37 para os eletrodos contendo entre 0-10%mol de CeO_2 , onde é observada uma menor variação C_f com t . Em analogia às considerações efetuadas acima, estas composições conferem uma melhor proteção ao suporte de Ti, ou seja, a função $\xi(t)$ neste caso é caracterizada por uma cinética lenta, o que é consistente com os elevados valores de t_{6V} e os baixos valores de Λ obtidos para estas composições (ver Figs.25 e 26).

III.5.4.3.5. Proposta de mecanismo para o processo de passivação do substrato de titânio com o tempo de anodização

Com base nos modelos de interface porosa eletrodo/solução propostos, a partir da consistência interna apresentada entre os resultados dos estudos de difração de raios-x (grau de amorficidade), cronopotenciométricos (grau de instabilidade, Δ), voltamétricos ($q_a^I - q_a^{II}$), e pelo suporte dado a este modelo pela análise no domínio da frequência efetuada com a técnica *EIE*, é possível propor mecanismos de passivação explicativos da dependência dos valores de t_{6V} com a composição nominal dos eletrodos (ver Fig.26). Considerando a abordagem experimental adotada, a proposta de mecanismos de passivação pode ser feita com base na análise indireta da função temporal $\xi(t)$ efetuada a partir da dependência dos valores de C_f e R_f com o tempo de anodização t . Analisando-se o comportamento de $C_f (= \epsilon A_G / \xi)$ e $R_f (= \rho \xi A_G)$ onde ξ é uma função temporal implícita dada por $\xi(t)$, propõe-se os seguintes mecanismos de passivação para os eletrodos de composição nominal $Ti/(Ru+Ti+Ce)O_2$:



De acordo com dados cronopotenciométricos, a ocorrência de um destes mecanismos depende do tempo de anodização, sendo que o início da passivação com uma cinética significativa se dá nos valores de t_p (ver Fig.24), o qual é intrínseco a cada composição nominal. Visto que $R_f \propto \xi$ (ver eq.72), os dados de *EIE* apresentados na Fig.37B revelam que a passivação do Ti só é significativa para os eletrodos contendo $[CeO_2]_N \leq 20\%mol$, em elevados tempos de anodização ($t > 0,5t_{6V}$). Contrariamente, para $[CeO_2]_N > 20\%mol$ constata-se que o processo de passivação se inicia já nos estágios iniciais da anodização ($t \geq 0,2t_{6V}$). A Fig.37B revela que nos estágios que antecedem a desativação total do eletrodo (t_{6V}), que os eletrodos contendo $[CeO_2]_N \geq 20\%mol$ permitiram um considerável crescimento da intercamada passivante de TiO_2 . Contrariamente, os filmes de “bulk” denso ($[CeO_2]_N < 20\%mol$), conforme previsto pelo modelo apresentado na Fig.31, revelam valores mínimos de R_f , ou seja, do crescimento do TiO_2 interfacial, confirmando assim a boa proteção que estes filmes conferem ao substrato de Ti.

Assim, o conjunto de resultados obtidos e os 3 esquemas de interface propostos sugere-se que: (i) o eletrodo padrão estável constituído de $Ti/(Ru+Ti)O_2$ (estrutura densa), é passivado somente pelo processo dado na eq.104 (mecanismo do tipo “hopping”) [47,49]; (ii)

para composições ternárias, contendo entre 5-30%mol de CeO_2 (estrutura médio densa), que uma competição entre os mecanismos representados nas eqs.103 e 104, cujo grau de competição depende de t e de $[\text{CeO}_2]_N$ (ver discussão item III.5.3); (iii) os eletrodos ternários, contendo entre 40-70%mol de CeO_2 (estrutura pouco densa), o mecanismo operante é dado pela eq.103. Tais considerações estão de acordo com a literatura [49], para filmes mais porosos/rugosos (ver Fig.30), a passagem de eletrólito através da microestrutura do filme é permitida e o mecanismo responsável pela passivação é dado pela eq.103, enquanto que para filmes mais compactos o mecanismo principal é o da eq.104, o qual é uma reação no estado sólido envolvendo o transporte de O^{2-} através da camada ativa, via mecanismo do tipo "hopping" [47,49]. De acordo com os mecanismos apresentados nas eqs.103 e 104 a velocidade, v , para o processo de crescimento do TiO_2 é nas eqs.105 e 106, respectivamente:

$$v_1 = k_1 a_{\text{Ti}} a_{\text{OH}^-}^4 \quad (105)$$

$$v_2 = k_2 a_{\text{Ti}} a_{\text{O}^{2-}}^2 \quad (106)$$

onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas.

Conforme já discutido, a dependência temporal, $\xi(t)$, representativa da taxa de crescimento do TiO_2 interfacial é mais acentuada para os eletrodos possuidores de elevados graus de instabilidade, A , ou seja, para o processo cinético representado pela eq.104. Portanto, conclui-se que a reação no estado sólido, cuja cinética é dada pela eq.106, é significativa somente em eletrodos de "bulk" compacto, onde a passagem dos íons OH^- não é permitida. Tal consideração está relacionada aos casos onde há canais que permitam a passagem dos íons OH^- , onde tem-se $k_1 \gg k_2$.

III.5.4.3.6. Análise do comportamento capacitivo/resistivo exibido pela interface sólido/líquido

A dependência dos valores da capacitância C_{dce} , e da resistência, R_{tc} , com o tempo de anodização é mostrada na Fig.38A e Fig.38B, respectivamente. Conforme esperado, a figura mostra uma redução gradativa dos valores de C_{dce} com o tempo de anodização, a qual é acompanhada por um aumento nos respectivos valores de R_{tc} . Uma análise da Fig.38A revela que os maiores valores de C_{dce} , nos estágios iniciais da anodização são dados pelas composições contendo entre 30-60%mol de CeO_2 , o que está de acordo com as discussões feitas anteriormente constatando que este comportamento é devido à estrutura amorfa pouco densa, resultando em uma elevada área superficial, em reduzidos valores de t_{6V} e em elevados valores do grau de instabilidade. Como previsto teoricamente pela eq.85 ($C_{dce} \propto Fr$), para este intervalo de composição, a redução nos valores de C_{dce} , nos estágios iniciais da anodização (0,2-0,5 t_{6V}), é grande em decorrência do elevado valor do fator de rugosidade (Fr), resultando em filmes mais frágeis mecanicamente e, portanto, propensos a sofrerem um acentuado desgaste por erosão. Contrariamente, para $[CeO_2]_N \leq 20\%mol$ constata-se uma baixa variação nos valores de C_{dce} no intervalo de anodização compreendendo 0,2-0,5 t_{6V} , concordando, portanto, com a maior compacticidade destes filmes (ver esquema proposto na Fig.31), o que os torna menos propensos a sofrerem desgaste mecânico. O comportamento mostrado na Fig.38A está também de acordo com os valores máximos apresentados pelo grau de instabilidade (ver Fig.27) para os filmes mais rugosos/porosos, onde foi observado o maior decréscimo nos valores de C_{dce} com o tempo de anodização.

A dependência dos valores de R_{tc} com a natureza estrutural da interface ADE/solução e com t foi discutida neste estudo, onde foi proposto um modelo para interpretar este comportamento. De acordo com o modelo proposto (ver eq.82), o aumento de R_{tc} com o tempo de anodização mostrado na Fig.38B é devido à redução da extensão da área eletroquimicamente ativa devido aos processos erosivos/corrosivos. De acordo com a Fig.38B, nos estágios iniciais da corrosão (0,2 a 0,5 t_{6V}), as variações mínimas na extensão da área eletroquimicamente ativa são observadas para $[CeO_2] \leq 5\%mol$. Para as demais composições constata-se que R_{tc} aumenta neste intervalo de anodização. Este comportamento revela, para os eletrodos estáveis, que o processo de desgaste da camada ativa é uniforme, não resultando, portanto, em variações significativas em R_{tc} , concordando, portanto com os valores de q^* apresentados na Fig.29. Para o eletrodo constituído de $Ti(Ru+Ce)O_2$, tem-se que devido à sua estrutura porosa (ver Fig. 31-II), que o eletrodo foi desativado antes mesmo que

este fosse anodizado tempo suficiente para que se pudesse constatar alguma variação em R_{ic} com t , em virtude de uma redução na extensão de sua área eletroquimicamente ativa (q^*).

O comportamento mostrado na Fig.38B pode ser melhor compreendido sabendo-se que na eq.82 proposta neste estudo é previsto uma redução não linear de R_{ic} com t devido ao comportamento não linear da função $q^*(t)$ (ver Fig.29).

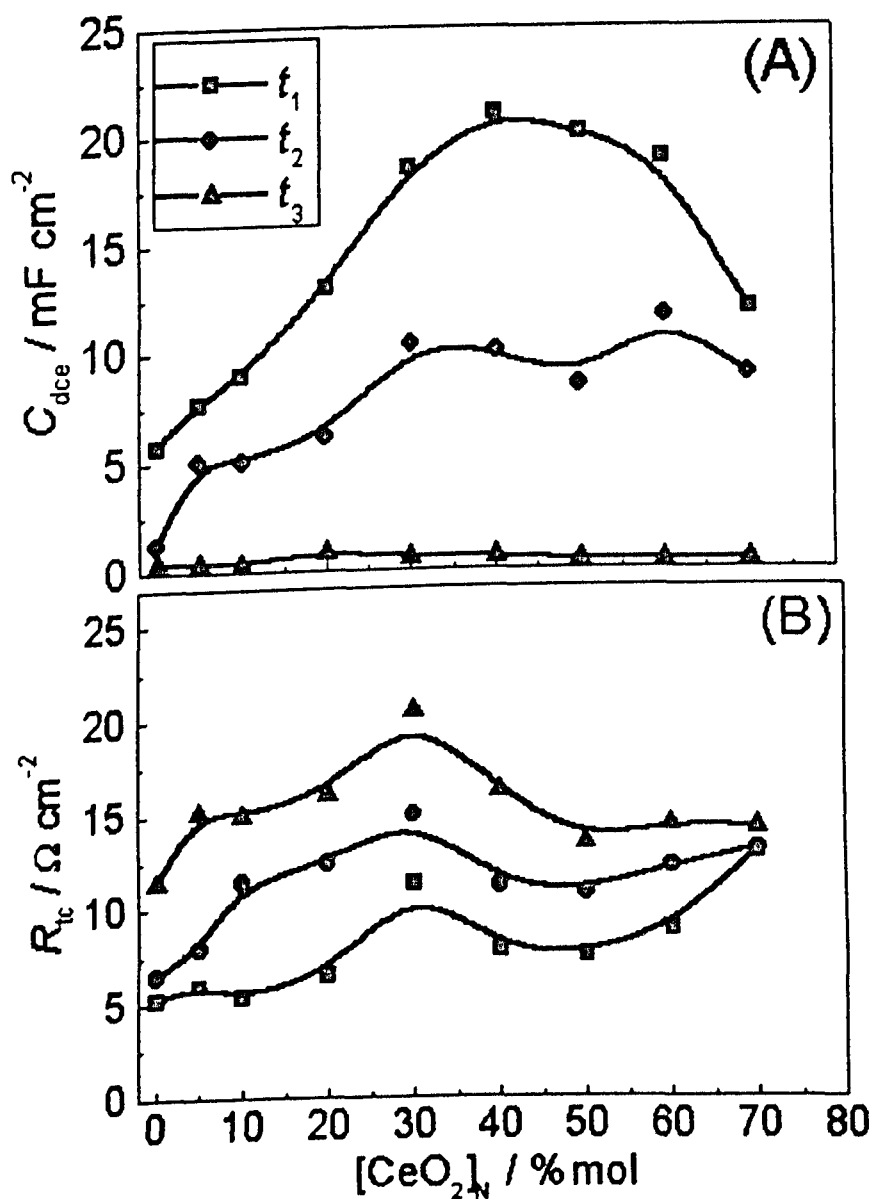


Figura 38 - Dependência da de C_{dce} (A) e R_{ic} (B) com o tempo de anodização. $t_1 = 0,2t_{6v}$, $t_2 = 0,5t_{6v}$, e $t_3 = 0,8t_{6v}$. $E_{dc} = 0,64V$ (vs. Hg/HgO, NaOH 1,0mol dm⁻³). Os valores de t_{6v} são apresentados na Fig.26. Eletrólito: NaOH 1,0 mol dm⁻³. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.5.4.3.7. Análise da atividade eletrocatalítica real em função do tempo de anodização e da composição nominal dos eletrodos

Efeitos eletrocatalíticos verdadeiros, habilidade intrínseca do sítio ativo em catalisar a reação, podem ser investigados de forma relativa em função da composição nominal do eletrodo e o tempo de anodização, comparando-se os valores de R_{tc} normalizados por um parâmetro representativo da extensão da área superficial ativa do eletrodo sob condições dinâmicas de evolução de gás.

Embora a literatura [36] proponha que a RDO, contrariamente a RDCl e RDH, seja uma reação interna, ou seja, ocorre em todas as regiões do filme, ou seja, superfície externa+interna ("outer + inner surface"). A análise feita a partir da Fig.36, comparando-se os valores de C_{dce} obtidos nos domínios do potencial *dc* pseudo-capacitivo (estudo voltamétrico) e faradáico (estudo de *EIE*) revelou que esta proposta da literatura [36] é consistente somente do ponto de vista qualitativo (compare a concordância entre os gráficos C_{dce} vs. $[CeO_2]_N$), sendo, no entanto, discordante do ponto de vista quantitativo, onde constatou-se uma variação considerável nos valores da capacitância. Conforme já discutido previamente, este comportamento ($C_{dce}(VC) > C_{dce}(EIE)$) se deve ao pequeno bloqueio da superfície interna devido à aderência temporária de bolhas de gás [113]. De acordo com estas considerações, a atividade eletrocatalítica para a RDO será analisada através da comparação dos valores da razão R_{tc}/C_{dce} em função do tempo de corrosão e da $[CeO_2]_N$, onde os valores de C_{dce} considerados são os obtidos no estudo de *EIE*.

A figura 39 mostra a dependência da razão R_{tc}/C_{dce} com o tempo de anodização e com a $[CeO_2]_N$. Conforme pode ser observado, a atividade eletrocatalítica varia com o tempo de anodização, a qual é caracterizada por um considerável aumento dos valores da razão R_{tc}/C_{dce} com t para todos os eletrodos investigados. A Fig.39 revela a existência de três comportamentos diferenciados da atividade eletrocatalítica em função do tempo de anodização: (i) no início do processo de anodização (Fig.39A) os eletrodos com melhor desempenho para a RDO são as misturas ternárias contendo entre 20-60%mol de CeO_2 . Este fato pode ser apoiado pelos valores do E_{ca} que indicaram um deslocamento em seu valor devido à presença de Ce na mistura, o que permite propor a existência de um efeito a nível eletrônico (sinérgico); (ii) no intervalo intermediário da anodização (Fig.38B) constata-se que o desempenho eletrocatalítico, relativo para a RDO, permanece o mesmo àquele observado em 0,216V para as misturas contendo entre 0-50%mol de CeO_2 . No entanto, conforme pode ser observado, o eletrodo contendo 70%mol de CeO_2 apresenta um abrupto

aumento na sua atividade eletrocatalítica para a RDO. Visto que durante todo o processo de anodização a eletroquímica superficial é controlada pelos sítios de Ru (ver Fig.28), uma possível explicação para este comportamento seria uma distribuição não uniforme deste componente com a espessura nominal do filme, o que resultaria em subcamadas de óxidos porosos (ver Fig.31-III) contendo um maior número de sítios ativos para a RDO; (iii) nos estágios de anodização precedendo a desativação total do eletrodo por passivação ($0,8t_{6V}$) constata-se que embora haja uma dispersão dos dados, não há variações significativas da atividade eletrocatalítica para a RDO com a $[CeO_2]_N$. Conforme discutido por Da Silva *et al.* [49], este comportamento à localização das subcamadas de óxido muito próximas ao substrato, Ti^0 , se tornarem muito influenciadas pelo intenso processo de passivação, mudando toda a estrutura físico-química do filme nestas regiões.

Estas considerações são previstas pelas eqs.82 e 85, apresentadas neste estudo, as quais revelam que os valores de R_{tc} e C_{dss} são dependentes não só da geometria (grau de rugosidade/porosidade), mas também da natureza interfacial caracterizada pela permissividade elétrica do meio e pela resistividade da transferência de carga, ou seja, das variações ocorridas nestes parâmetros em virtude das drásticas modificações ocorridas na natureza do eletrodo neste intervalo de tempo de anodização, precedendo a total desativação do eletrodo.

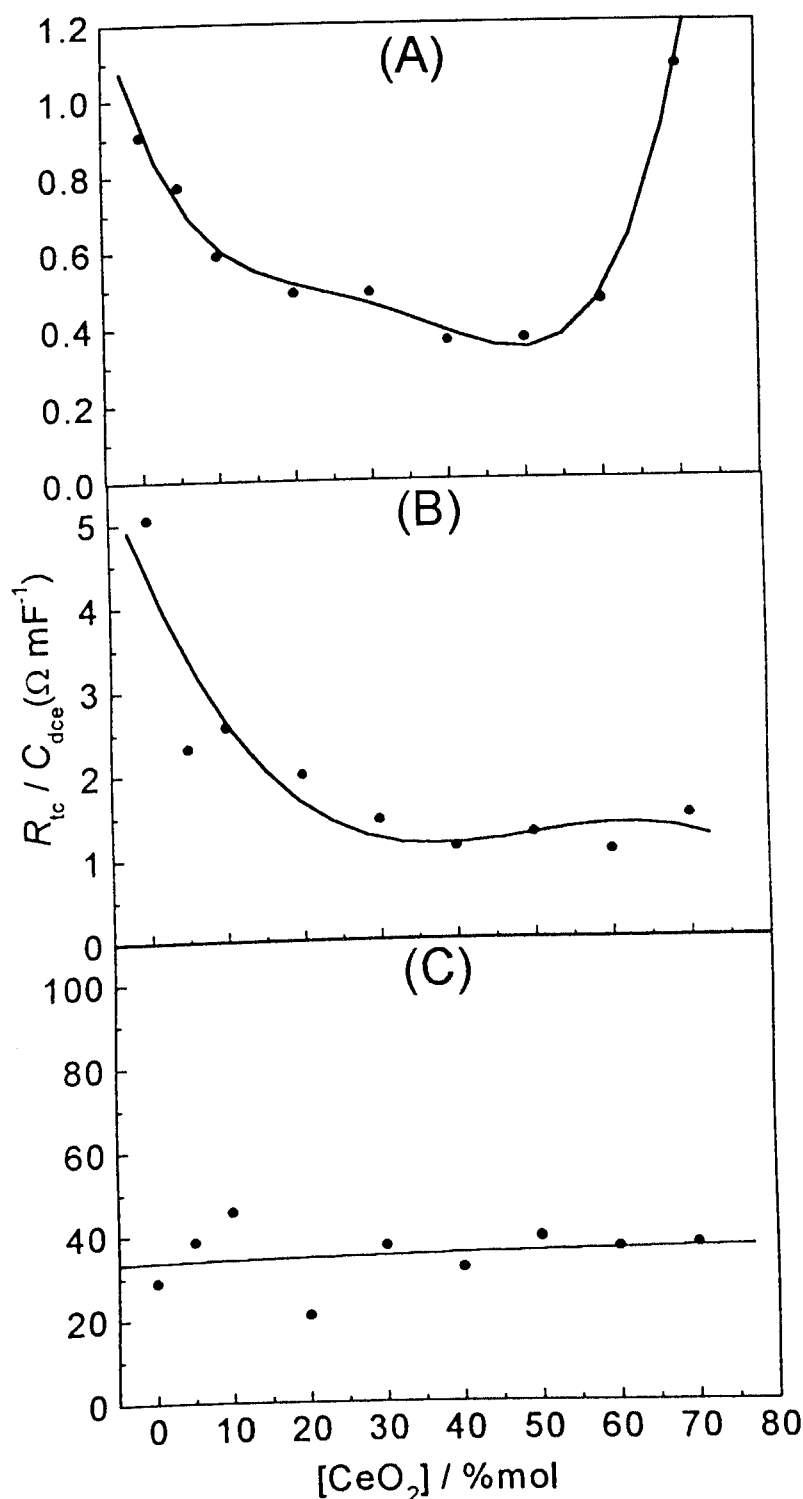


Figura 39 - Dependência da razão R_{ic}/C_{dce} com o tempo de anodização e com a composição nominal do eletrodo. $E_{dc} = 0,64\text{V}$ (vs. Hg/HgO, NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). (A) $0,2t_{6v}$, (B) $0,5t_{6v}$, e (C) $0,8t_{6v}$. Os valores de t_{6v} são apresentados na Fig.26. Eletrólito: NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.5.4.3.8. Análise do comportamento indutivo exibido pela interface porosa eletrodo/solução em função do tempo de anodização

Conforme proposto recentemente por Da Silva *et al.* [49], a indutância efetiva, L , não ideal ($L(\omega)$), observada no quarto quadrante do plano complexo (ver *inset* da Fig.32) origina-se do movimento altamente desordenado dos transportadores de carga através da micro-estrutura complexa que constitui os ADE. Esta proposta, efetuada por estes autores com base em considerações teóricas derivadas das leis básicas do eletromagnetismo [115], foi sustentada pelo fato de L ser função do tempo de anodização, ou seja, $L(t)$.

De acordo com Da Silva *et al.* [49] a dependência da indutância efetiva, L , está relacionada com o comportamento resistivo interfacial dado por:

$$L = \omega^{-1} [Z_L^2 - (R_{ic} + R_f)^2]^{1/2} \quad (107)$$

Substituindo-se as eqs.71 e 81, derivadas neste estudo, na eq.107 tem-se:

$$L = \omega^{-1} [Z_L^2 - (Kq^{*-1} + \rho\xi/A_G)^2]^{1/2} \quad (108)$$

onde, $L(t)$ provém da dependência temporal implícita na função $\xi(t)$ e $q^*(t)$. Assim, deriva-se a seguinte função para a dependência de L com o tempo de anodização, t :

$$L(t) = \omega^{-1} \{Z_L^2 - [K(q^*(t))^{-1} + \rho/A_G(\xi(t))]^2\}^{1/2} \quad (109)$$

onde, Z_L é o módulo da reatância indutiva e $L(t)$ é a indutância efetiva em um instante de anodização t . Os demais parâmetros já foram definidos anteriormente.

A figura 40 mostra a dependência da indutância efetiva, L , com o tempo de anodização e a composição nominal dos eletrodos. Conforme previsto teoricamente pela eq.109, ocorre uma diminuição gradual nos valores de L com t . Diferentemente do comportamento normalmente observado na literatura [49], a Fig.40 apresenta valores de L nulos em $t = 0$ para certas composições nominais. Este resultado é bastante positivo porque sustenta ainda mais a proposta anterior efetuada por Da Silva *et al.* [49], excluindo, como sendo a principal causa deste comportamento indutivo, os aspectos eletrônicos ligados ao equipamento. Visto que o modelo apresentado aqui é baseado na hipótese de que L provém do movimento altamente

desordenado dos transportadores de carga através da micro-estrutura complexa que constitui os ADE, o comportamento apresentado pelas composições contendo 0, 10, 60 e 70% mol de CeO_2 indica que o grau de desordem do movimento dos transportadores de carga nestes filmes não é significativo frente à precisão da medida de L efetuada ($\ll 1\mu\text{H}$). Outra hipótese que pode ser apontada para este comportamento diferenciado provém do fato de que em certos casos o comportamento indutivo é altamente não linear (não ideal), mesmo para sistemas passivos [122], o que originaria uma dependência anômala de L .

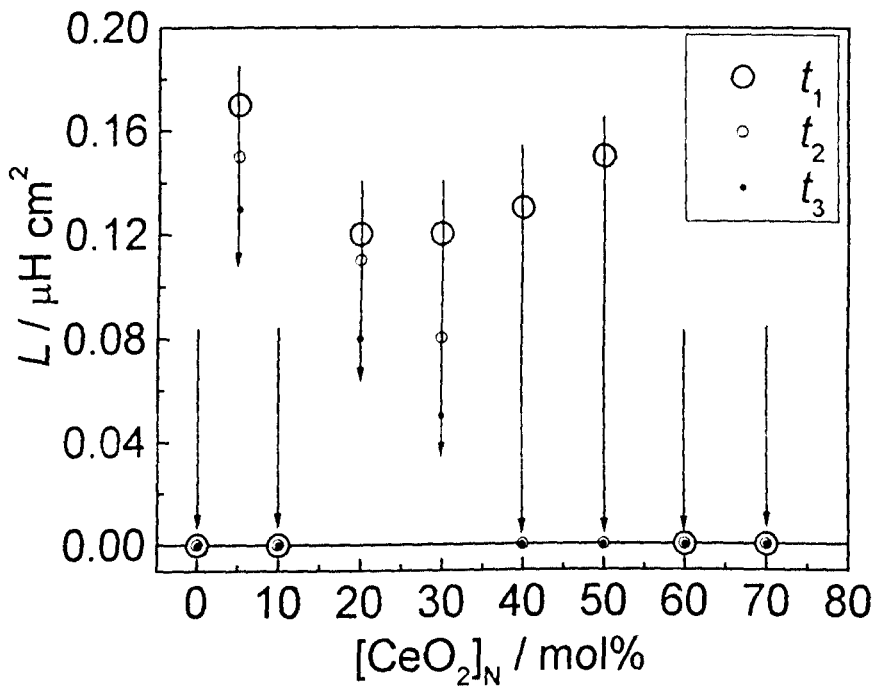


Figura 40 - Dependência da indutância efetiva, L , com o tempo de anodização e com a $[\text{CeO}_2]_N$. $E_{dc} = 0,64\text{V}$ (vs. Hg/HgO , $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). $t_1 = 0,2t_{6V}$, $t_2 = 0,5t_{6V}$, e $t_3 = 0,8t_{6V}$. Os valores de t_{6V} são apresentados na Fig.26. Eletrólito: $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. As setas indicam o decaimento de L em função de t . $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

III.5.4.3.9. Análise crítica dos estudos efetuados

A abordagem experimental adotada neste estudo busca obter uma consistência interna entre os dados dos estudos voltamétricos, cronopotenciométricos e de espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo de anodização dos eletrodos, a fim de sustentar os modelos de interfaces porosas ADE/solução e, conseqüentemente, seu correspondente circuito equivalente, representativo.

Diferentes estudos [70,71,123-127] propõem que eletrodos porosos/rugosos devam ser representados através de modelos envolvendo funções de transferência bastante complexas, que em alguns casos, por não possuírem uma solução analítica, podem até ocasionar em perdas do significado físico e químico dos fenômenos investigados. No entanto, uma análise destes estudos normalmente revela que o grau de depressão dos semicírculos previsto teoricamente é muito acentuado, não concordando, portanto, com os resultados normalmente obtidos para eletrodos do tipo ADE [27,28,49] (ver Figs.33 e 34), onde tem-se uma constância considerável do raio do semicírculo faradáico com a frequência. Uma análise do trabalho pioneiro apresentado por R. de Levie [125] para interfaces porosas revela, por exemplo, que um eletrodo poroso, onde os poros respondam de forma considerável para o processo faradáico, que o raio do semicírculo é constante com a *quadratura das impedâncias real e imaginária*, ou seja, deve ser observado um comportamento elíptico no primeiro quadrante do plano Z' vs. Z'' , e não circular, desconsiderando portanto a aplicação deste tipo de modelo no presente estudo. Recentemente A. Lasia [124] propôs um modelo para eletrodos porosos cujo perfil teórico no plano Z' vs. Z'' é consistente qualitativamente com os resultados obtidos neste estudo. No entanto, uma análise minuciosa deste trabalho [124] revela que a localização dos semicírculos, ambos atribuídos ao processo faradáico, é previsto somente em valores absurdos das impedâncias real e imaginária Z (da ordem de $M\Omega$) mesmo para valores elevados do E_{dc} . Além disso, o fato do raio do semicírculo das altas frequências também ser potencialmente dependente neste caso teórico [124], o que é contrário ao caso observado no presente estudo (ver Fig. 34), exclui a aplicação deste modelo no nosso estudo.

Esta discussão, envolvendo uma análise de dados da literatura associada com as discussões e considerações apresentadas no presente estudo, valida de forma consistente os esquemas de interface adotados neste estudo e o seu respectivo circuito equivalente. Permitindo concluir, embora os eletrodos investigados sejam rugosos e porosos, que durante o processo faradáico envolvendo o desprendimento de gases, nas diferentes regiões que

constituem a superfície do ADE (ver Fig.31), um comportamento médio, decorrente da heterogeneidade superficial que resulta em um comportamento próximo do ideal (ver Fig.3). Tal consideração é sustentada do ponto de vista experimental, pela baixa dispersão da frequência observada nos gráficos Z' vs. Z'' no domínio *dc* faradáico, ou seja, por uma constância do raio dos semicírculos com a frequência (ver Figs.33 e 34).

IV - CONCLUSÕES

IV.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA *EX SITU* E *IN SITU* DOS ELETRODOS

Os eletrodos de $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti}+\text{Ce})\text{O}_2$, preparados por decomposição térmica ($T = 450^\circ\text{C}$), foram caracterizados por difração de raios-x, medidas do potencial em circuito aberto (E_{ca}) e por voltametria cíclica. Os difratogramas de raios-x revelaram que os óxidos mistos apresentam uma baixa cristalinidade. Os valores do E_{ca} mostraram que a eletroquímica superficial dos óxidos é governada pela dupla redox $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$. O aumento da carga anódica, q^*_{a} , com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$ revela que a substituição do TiO_2 por CeO_2 aumenta a área superficial ativa dos óxidos mistos. Os parâmetros superficiais extensivos (capacidade interfacial: C_{T} , C_{E} e C_{I}) e intensivos (fator de morfologia, ϕ) revelaram que a introdução de CeO_2 na mistura aumenta a rugosidade dos eletrodos sem modificar significativamente a sua baixa porosidade.

IV.2. ESTUDO CINÉTICO DA RDO

O estudo cinético revelou uma dependência do coeficiente de Tafel com o sobrepotencial e com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$. A introdução de CeO_2 provoca uma diminuição nos valores de b , especialmente em altos sobrepotenciais. Uma ordem de reação unitária com respeito aos íons OH^- , independente do sobrepotencial, foi obtida para todos os eletrodos. Os valores do coeficiente de Tafel e da ordem de reação apoiaram o mecanismo eletródico proposto por Yeager para a reação de desprendimento de oxigênio, RDO, em meio básico. De acordo com o mecanismo proposto, as mudanças no coeficiente de Tafel encontram a sua provável origem na variação da afinidade entre o sítio ativo superficial, $\equiv\text{S}$, e o grupo OH^- (baixos domínios do sobrepotencial) e na força da ligação do complexo superficial ativo $\equiv\text{S}^Z\text{--OH}$ (elevados domínios do sobrepotencial). Do ponto de vista eletrônico, tais variações afetam o processo de transferência eletrônica, refletindo assim em mudanças no coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} . Os valores de α_{ap} , calculados de acordo com o mecanismo eletródico proposto, revelaram um aumento nos valores de α_{ap} com a $[\text{CeO}]_{\text{N}}$. Estes resultados revelam uma redução do componente elétrico da barreira energética para a transferência eletrônica com o aumento da $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$.

A análise da atividade eletrocatalítica aparente revelou que a $[\text{CeO}]_{\text{N}}$ só exerce influência sobre a RDO, para $[\text{CeO}]_{\text{N}} \geq 60\%\text{mol}$. Os valores de α e j/q^* revelaram que a atividade eletrocatalítica aparente para os óxidos ternários é controlada por fatores de natureza

química e morfológica. Os eletrodos que apresentaram o melhor desempenho eletrocatalítico real para a RDO, foram o $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}+\text{Ti}_{(0,7)})\text{O}_2$ e o $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}\text{Ce}_{(0,7)})\text{O}_2$.

IV.3. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS EM CONDIÇÕES GALVANOSTÁTICAS DE ELEVADA DENSIDADE DE CORRENTE

O estudo cronopotenciométrico revelou que tanto o tempo de vida dos eletrodos, t_{6V} , quanto o seu grau de instabilidade, A , são dependentes da $[\text{CeO}_2]_N$. Foi constatado, para $[\text{CeO}_2]_N \geq 30\%\text{mol}$, que os valores de A sofrem um considerável aumento, passando por um máximo em intervalos de concentração entre $40\%\text{mol} \leq [\text{CeO}_2]_N \leq 50\%\text{mol}$. Constatou-se a partir do estudo cronopotenciométrico, que os baixos valores de t_{6V} localizam-se exatamente nas composições onde é observado os valores mínimos para o grau de instabilidade dos eletrodos, apoiando assim o tratamento quantitativo proposto neste estudo. Estes estudos deram indícios que à medida que o conteúdo nominal de TiO_2 foi sendo substituído por CeO_2 , o grau de proteção conferido pela camada ativa ao suporte metálico de Ti^0 foi diminuindo, ocasionando a redução dos valores de t_{6V} , devido ao processo de passivação do substrato metálico de Ti^0 e não pelo total consumo da camada ativa.

O estudo voltamétrico revelou que todos os eletrodos constituídos de misturas ternárias apresentaram valores consideráveis da densidade de carga voltamétrica residual, q_a^{II} (após a desativação total do eletrodo por passivação), o que permitiu concluir que os eletrodos foram realmente desativados pela passivação do substrato de Ti^0 e não pelo total consumo da camada ativa. O eletrodo padrão constituído de $\text{Ti}/(\text{Ru}_{(0,3)}+\text{Ti}_{(0,7)})\text{O}_2$ apresentou um valor de $q_a^{II} \approx 0$, revelando assim que este eletrodo operou diferentemente dos demais até que toda a sua camada ativa fosse consumida. Os estudos eletroquímicos, cronopotenciométricos e voltamétricos permitiram propor três modelos básicos para a interface porosa ADE/solução em função do grau de instabilidade dos eletrodos.

IV.4. ANÁLISE NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ESTRUTURAIS DOS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ANODIZAÇÃO

Baseando-se nos esquemas de interface propostos e na análise qualitativa dos dados de EIE foi apresentado um conjunto de equações representativas dos diferentes fenômenos ocorrendo nas diferentes regiões que constituem a interface porosa eletrodo/solução. Com base na análise quantitativa dos resultados experimentais de EIE, efetuada a partir do ajuste de

um circuito equivalente, foram propostos dois mecanismos para representar o processo de passivação dos eletrodos. A excelente consistência interna entre os dados dos estudos *ac* e *dc* apoiaram os esquemas de interfaces porosa propostos neste estudo.

A análise da atividade eletrocatalítica verdadeira do eletrodo para a RDO revelou que a performance dos eletrodos para este processo varia com o seu tempo de anodização.

Os valores da indutância efetiva apresentaram uma dependência com a $[\text{CeO}_2]_{\text{N}}$ e com o tempo de anodização dos eletrodos. A redução gradativa dos valores de L com t apoiaram o modelo proposto neste estudo para $L(t)$.

Uma análise crítica envolvendo estudos da literatura e o presente trabalho válida, de forma consistente, os modelos de interface adotados neste estudo e permite concluir, embora os eletrodos investigados neste estudo sejam rugosos/porosos, que durante a RDO a superfície ativa se comporta similar ao caso idealizado para eletrodos planos. Tal consideração foi apoiada pela baixa dispersão da frequência observada nos estudos de EIE no domínio *dc* faradáico, ou seja, pela constância aproximada do raio dos semicírculos resistivo/capacitivo com a frequência.

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hooker, A. H.; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1919, 34, 212.
2. Price, E. H.; *Commercialisation of ion-exchange membranes to produce chlorine and caustic-soda*; in Extended Abstracts, Electrochemical Society, Fall Meeting, Atlanta, Georgia, 1977.
3. Miranda, C. G.; *Dissertação de Mestrado*, IQ-UFU, 2000.
4. Kuhn, A. T.; (ed.); *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier: New York, 1979.
5. Jeffrey, T. C.; Danna, P. A.; Holden, H. S.; (eds.), *Chlorine Bicentennial Symposium*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1974.
6. Hass, K.; Schmittinger, P.; *Electrochim. Acta* 1976, 21, 1115.
7. Udupa, H. V. K.; Thangappan, R.; Yadav, B. R.; Subbiah, P.; *Chem. Age India* 1972, 23, 545.
8. Hayfield, P. C. S.; *Plat. Met. Rev.* 1998, 42, 46.
9. Hayfield, P. C. S.; *Plat. Met. Rev.* 1998, 42, 27.
10. Hayfield, P. C. S.; *Plat. Met. Rev.* 1998, 42, 116.
11. Yang, S. C.; Cutlip, M. B.; Stonehart, P.; *Electrochim. Acta* 1990, 35, 869.
12. Beer, H. B.; *J. Electrochem. Soc.* 1980, 127, 303.
13. Beer, H. B.; *Brit. Patent* 1 147 442 1965.
14. De Nora, V.; Nidola, A.; *Extend. Abstract.; Electrochem. Soc. Meeting*, Hokkaido Univ., Los Angeles, 1970, Resumo 270.
15. Trasatti, S.; Buzzanca, G.; *J. Electroanal. Chem* 1971, 29, 1.
16. Trasatti, S. (ed.); *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Elsevier: Amsterdam, Partes A e B, 1981.
17. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta* 2001, 46, 1369.
18. De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 1992, 37, 2511.
19. Santana, M. H. P.; *Dissertação de Mestrado*, IQ-UFU, 2000.
20. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 1991, 36, 225.
21. Kötzt, R.; Stuck, S.; *Electrochim. Acta* 1986, 31, 1311.
22. Hine, F.; Tilak, B. V.; Denton, J. M.; Lisius, J. D. (eds.); *Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes*; The Electrochemical Society: Pennington, N. J., 1989.
23. Burke, L. D.; Murphy, O. J.; O'Neill, J. F.; *J. Electroanal. Chem.* 1980, 109, 199.
24. Walker, R. C.; Bailes, M.; Peter, L. M.; *Electrochim. Acta* 1998, 44, 1289.

25. Bewick, A.; Gutiérrez, C.; Larramona, G.; *J. Electroanal. Chem.* 1992, 332, 155.
26. Spasojevic, M.; Krstajic, N.; Jaksic, M.; *J. Res. Inst. Catalysis* 1984, 32, 29.
27. Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 1998, 44, 1525.
28. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J.F.C.; *Electrochim. Acta* 1996, 41, 1279.
29. De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* 1996, 26, 1195.
30. Lodi, G.; Bigli, C.; de Asmundis, C.; *Mater. Chem.* 1976, 1, 177.
31. Boggio, R.; Carugati, A.; Lodi, G.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* 1985, 15, 335.
32. Duval, C.; em: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1963.
33. Burke, L. D.; Murphy, O. J.; O'Neill, J. F.; Venkatesan, S.; *J. Appl. Electrochem.* 1978, 8, 135.
34. Angelinetta, C.; Trasatti, S.; Atanasoska, Lj. D.; Minevski, K. S.; Atanasoski, R. T. *Mater. Chem. Phys.* 1989, 22, 57.
35. Ardizzone, S.; Falciola, M.; Trasatti, S.; *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, 1545.
36. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2377.
37. Böckris, J. O'M.; *Electrochim. Acta* 1994, 39, 1471.
38. Grubb, W. T.; *Nature* 1963, 198, 883.
39. Parsons, R.; *Surf. Sci.* 1964, 2, 418.
40. Parsons, R.; em: *Advances In Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Delahay, P.; Tobias, C. W.; (eds.); Wiley-Interscience: New York, Vol.1, 1961, p. 1.
41. Jang, G.; Rajeshwar, -W.; *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 1830.
42. Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Química Nova* 2000, 23, 608.
43. Lodi, G.; De Asmundis, C.; Ardizzone, S.; Sivieri, E.; Trasatti, S.; *Surf. Technol.* 1981, 14, 335.
44. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 2001, 47, 395.
45. Lassali, T. A. F.; De Castro, S. C.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 1998, 43, 2515.
46. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J.F.C.; *Electrochim. Acta* 1997, 42, 271.
47. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Bulhões, L. O. S.; *J. Appl. Electrochem.* 2000, 30, 625.
48. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J.F.C.; *Can. J. Chem.* 1997, 75, 1483.
49. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *J. Electroanal. Chem.* 2002, 532, 141.

50. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta* 2000, **45**, 2719.
51. Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 1990, **35**, 263.
52. De Pauli, C. P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* 1995, **396**, 161.
53. Spinolo, G.; Ardizzone, S.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* 1997, **423**, 49.
54. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* 2001, **73**, 1871.
55. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 699.
56. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; em preparação.
57. Xianbo Jui; Juntao Lu; *J. Power Sources* 2001, **93**, 8.
58. Franco, D. V.; Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; em preparação.
59. Austin, L. G. Gagnon, E. G.; *J. Electrochem. Soc.* 1973, **120**, 251.
60. Zhou, W.; *Electrochemical Measurements*, Shanghai Science and Technology Press: Shanghai, 1985, pg.120.
61. Macdonald, D. D.; Sikora, E.; Engelhardt, G.; *Electrochim. Acta* 1998, **43**, 87.
62. Chazalviel, J. -N.; *Electrochim. Acta* 1988, **33**, 461.
63. Sluyters, J. H.; *Rec. Trav. Chim.* 1960, **79**, 1092.
64. Macdonald, D. D.; *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press: New York, 1977.
65. Armstrong, R.; *J. Electroanal. Chem.* 1972, **34**, 387.
66. Gerischer, H.; *Z. Phys. Chem.* 1951, **198**, 286.
67. Epelboin, I.; Keddam, M.; *J. Electrochem. Soc.* 1971, **117**, 1052.
68. Bottura, C. P.; *Análise Linear de Sistemas*, Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.
69. Southampton Electrochemical Group; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, 1985.
70. Hyun-Kon Song, Hee-Young Hwang, Kun-Hong Lee, Le H. Dao, *Electrochim. Acta* 2000, **45**, 2241.
71. Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F.; Compte, A.; *Electrochemistry Communications* 1999, **1**, 429.
72. Nascimento, M. L. F.; *Dissertação de Mestrado*, USP, 2000.
73. Kerner, Z.; Pajkossy, T.; *Electrochim. Acta* 2000, **46**, 207.
74. Macdonald, D. D.; Urquidi-Macdonald, M.; *J. Electrochem. Soc.* 1985, **132**, 2316.
75. Kramers, H.; *Phys. Z.* 1929, **30**, 521.
76. de Kronig, R. L.; *J. Opt. Soc. Am.* 1926, **12**, 547.
77. Boukamp, B. A.; *Solid State Ionics* 1986, **20**, 31.
78. Macdonald, J. R.; Schoonman, J.; Lehnen, A. P.; *Solid State Ionics* 1981, **5**, 137.

79. Moore, J. J.; em: *Lectures Notes In Mathematics, Numerical Analysis*, Watson, G. A. (ed.), Springer-Verlag: Berlin, Vol. 630, 1978, p.105.
80. Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition, CRC Press: Cleveland, 1974.
81. Consonni, V.; Trasatti, S.; Pollak, F.; O'Grady, W. E.; *J. Electroanal. Chem.* 1987, 228, 393.
82. De Faria, L. A.; *Tese de Doutorado*, USP-São Carlos, 1993.
83. JCPDS ASTM, File 21-1276.
84. JCPDS ASTM, File 18-1139.
85. Pourbaix, M.; em: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon: London, 1966.
86. Singh, R. N.; Koenig, J. F.; Poillerat, G.; Chartier, P.; *J. Electroanal. Chem* 1991, 314, 241.
87. O'Grady, W. E.; Iwakura, C.; Huang, J.; Yeager, E.; em: *Electrocatalysis*, Breiter, M. W.; (ed.), The Electrochemical Society: Princeton, 1974, p.286.
88. Shub, D. M.; Reznik, M. F.; *Élektrokimiya* 1985, 21, 855.
89. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14, 1.
90. Bard, A. J. Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1980, p. 96.
91. Krishtalik, L.I.; em: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Böckris, J. O'M.; Conway, B.E.; Yeager, E.; White, R.E., (eds.); Vol.7, 1981, p.126.
92. Kirowa-Eisner, E.; Rosenblum, M.; Schwarz, M.; Gileadi, E.; *J. Electroanal. Chem.* 1996, 410, 189.
93. Kirowa-Eisner, E.; Schwarz, M.; Rosenblum, M.; Gileadi, E.; *J. Electroanal. Chem.* 1995, 381, 29.
94. Conway, B. E.; Mackinnon, D. J.; Tilak, B. V.; *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66, 1203.
95. Böckris, J. O'M.; *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 817.
96. Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2339.
97. Nazmutdinov, R. R.; Tsirlina, G. A.; Petrii, O. A.; Kharkats, Y. I.; Kuznetsov, A. M.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 3521.
98. Dzhavakhidze, P. G.; Kornyshev, A. A.; Krishtalik, L. I.; *J. Electroanal. Chem.* 1987, 228, 329.
99. Hush, N. S.; *J. Electroanal. Chem.* 1999, 460, 5.
100. Rüetschi, P.; *J. Electrochem. Soc.* 1959, 106, 819.
101. Filoche, M.; Sapoval, B.; *Electrochim. Acta* 2000, 46, 213.

102. Jin, S.; Ye, S.; *Electrochimica Acta* 1996, 41, 827.
103. Krishtalik, L. I.; *Électrochim. Acta* 1981, 26, 329.
104. Krishtalik, L. I.; *Élektrokhimiya* 1968, 4, 240
105. Stout, H. P.; *Trans. Faraday Soc.* 1945, 41, 64.
106. Horiuti, A.; Polanyi, A.; *Acta Physicochim. URSS* 1935, 2, 505.
107. Butler, A. V.; *Proc. Roy. Soc.* 1936, 157, 243.
108. Gurney, R. W.; *Proc. Roy. Soc.* 1931, 134, 137
109. Marcus, R. A.; *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 966
110. Alves, V. A.; da Silva, L. A.; de Oliveira, E.; Boodts, J. F. C.; *Mater. Sci. Forum* 1998, 655, 289.
111. Tamura, H.; Iwakura, C.; *Int. J. Hydrogen Energy* 1982, 7, 857.
112. Burke, L. D.; McCarthy, M. M.; *J. Electrochem. Soc* 1998, 135, 1175.
113. Ho, C. N.; Hwang, B. J.; *J. Electroanal. Chem.* 1994, 377, 177.
114. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Bulhões, L. O. S.; *Electrochim. Acta* 1999, 44, 4203.
115. Brophy, J. J.; *Basic Electronics for Scientists*, McGraw-Hill: New York, 1972, p.380.
116. Kötz, E. R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* 1987, 228, 407
117. Kötz, E. R.; Carlen, M.; *Electrochim. Acta* 2000 45, 2483.
118. Brodsky, A.; *Electrochim. Acta* 1996, 41, 2071.
119. Duval, J.; Kleijn, J. M.; Lyklema, J.; van Leeuwen, H. P.; *J. Electroanal. Chem.* 2002, 532, 337.
120. Darowick, K.; *Electrochim. Acta* 1997, 42, 1781.
121. Kleitz, K.; Kennedy, J. M.; em: *Resolution of Multicomponent Impedance Diagrams*, Vashista, P.; Mundy, J. N.; Shenoy, A. (eds.), Elsevier: The Netherlands, 1979, p.185.
122. Toro, V. D.; *Basic Electric Machines*, Prentice-Hall: New Jersey, 1990, p. 25.
123. Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* 1995, 397, 27.
124. Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* 2001, 500, 30.
125. de Levie, R.; *Electrochim. Acta* 1963, 8, 751.
126. Paasch, G.; *Electrochemistry Communications* 2000, 2, 371.
127. Gassa, L. M.; Vilche, J. R.; Ebert, M.; Jüttner, K.; Lorenz, W. J.; *J. Appl. Electrochem.* 1990, 20, 677.