



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós- Graduação em Química

*“Investigação das propriedades eletroquímicas do sistema
 $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ utilizando a Espectroscopia de
Impedância Eletroquímica”*

LILIANE APARECIDA DE CARVALHO

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras
de Ribeirão Preto da USP, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: Química

Orientadora: Prof^ª Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade

RIBEIRÃO PRETO – SP

Outubro/2004

Agradecimentos...

A Deus e
aos meus pais, *Pedro e Luzia*,
que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, pelo
carinho, atenção, apoio e confiança.

À Profª Drª Adalgisa R. de Andrade,
pela oportunidade de trabalhar no LEERP,
por acreditar na minha capacidade
para dar início a um trabalho novo (a temível impedância!),
pela paciência com meu gênio forte,
pelo apoio, atenção e incentivo,
e principalmente pela grande amizade.

Aos meus irmãos *Adalberto, Luciana e Luzia*,
pela amizade, as broncas e o apoio sempre.

Minha cunhada *Miriam* e meus lindos sobrinhos *José Pedro*,
Felipe e Lucas, pelos momentos de descontração em família.

Ao meu cunhado *Marcelo*,
pelas conversas e opiniões, sempre positivas.

A minha querida madrinha *Dora*,
pelo carinho, apoio e preocupação em todos os momentos.

Ao Paulo Roberto Bueno pelo incentivo, por acreditar em mim e por me impulsionar a seguir em uma área tão polêmica, mas promissora;

Aos professores Paulo Olivi, Herenilton Oliveira e Tânia Lassali, pela amizade e as conversas no laboratório;

Ao Prof. Dr. Ernesto Pereira do LIEC-SC pela atenção e discussões de resultados;

Ao Jair, pela minha iniciação científica, pela supervisão no estágio, e principalmente pela grande amizade;

Ao Helder por me ajudar nos meus primeiros passos no laboratório, principalmente na impedância;

A CAPES pela bolsa concedida;

A Ju e a Paula pela amizade verdadeira, as ajudas no laboratório, no computador, as baladas, as viagens, e tudo de bom que elas sempre me proporcionam;

Ao Josimar pelas discussões (divergências) sobre impedância, e pela ajuda de sempre;

Ao pessoal do laboratório: Fernando Teruel, Fernando Carmona, Carô, Pito, Marlene e Luiza;

A toda a minha família, tios, tias, primos, primas, e meus queridos avós, Tina e Narciso, pelo carinho sempre.

As amigas Dri e Maga, que mesmo distante moram sempre no meu coração;

Aos *Acorrentaduuuus...*: Pito, Paula, Ju e Bruno, pelas baladas, risadas, caminhadas, e tudo mais!!!

A todos os meus amigos, que perto ou longe, sempre me trazem alegrias: Fa Purgato, Bruna, Rê e Rafa, Wagninho, Renes, Pri Dossim, Tati Minorim, Tati Delicato, Bi, Maçã, Roberta Pompolo...

Aos funcionários da Filô, meus divertidos amigos: Nair, Lúcia, Maurício, Adalberto, Luis 1 e Luis 2. E aos funcionários mais próximos: Lâmia, Bel, Dias, Emerson, Sônia, André, Maria, Verinha, Valdir, e todos que ajudam não só a mim mas todos os alunos da PG da Química;

E a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	vii
Abreviações e Símbolos.....	viii
Resumo.....	x
Abstract.....	xi

CAPÍTULO I

I. Introdução

I.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE).....	1
I.2 Metodologia de preparação dos eletrodos de óxidos: decomposição de precursores poliméricos (DPP).....	3
I.3 Metodologias para caracterização dos eletrodos.....	4
I.3.1 Análises “ex situ”.....	4
I.3.2 Análises “in situ”.....	4
I.4 Modelos de Impedância eletroquímica para análise de ADEs.....	6
I.4.1 Modelos que utilizam a abordagem de Circuito Equivalente (CE).....	15
I.4.2 Modelos de poros e representação por Linhas de Transmissão (LT).....	16
I.5 Objetivos.....	21

CAPÍTULO II

II. Experimental

II.1 Preparação dos precursores.....	22
II.1.1 Preparação da resina precursora de estanho.....	22
II.1.2 Preparação da resina precursora de titânio.....	23
II.1.3 Preparação da solução precursora de rutênio.....	23
II.2 Preparação dos eletrodos.....	23
II.3 Células eletroquímicas, eletrodos e eletrólito de suporte.....	26
II.4 Equipamentos e condições experimentais.....	27

CAPÍTULO III

III. Resultados e Discussão

III.1 Caracterização “ex situ” dos eletrodos	29
--	----

III.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
III.1.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	31
III.2 Técnicas eletroquímicas	
III.2.1 Voltametria Cíclica (VC).....	35
III.2.2 Potencial em circuito aberto (E_{CA}).....	37
III.2.3 Teste de vida útil (TVU).....	38
III.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
III.3.1 O Efeito da composição eletródica nas regiões da DCE e RDO.....	41
III.3.2 Estudo da região da DCE utilizando a abordagem de circuito equivalente.....	45
III.3.3 Estudo da região da RDO utilizando a abordagem de circuito equivalente.....	55
III.3.4 Estudo das regiões da DCE e da RDO utilizando a abordagem de linha de transmissão.....	63
III.3.5 Estudo qualitativo do processo de desativação utilizando as abordagens de circuitos equivalentes e linhas de transmissão.....	70
 CAPÍTULO IV	
IV. Conclusões.....	79
 CAPÍTULO V	
V. Estudos Futuros.....	81
 CAPÍTULO VI	
VI. Referências Bibliográficas.....	82

Índice de Figuras

FIGURA 1: Formas das ondas senoidais relacionando o potencial aplicado e a corrente resultante, de um circuito ac puramente resistivo.....	7
FIGURA 2: Formas das ondas senoidais, relacionando o potencial aplicado e a corrente resultante, de um circuito ac puramente capacitivo.....	7
FIGURA 3: Diagrama representativo de Nyquist para um circuito RC em série, no intervalo de frequência de $f_1 < f < f_n$ (21).....	8
FIGURA 4: Diagrama representativo de Nyquist do eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, ■ para sistemas com desvio constituídos por eletrodos porosos/rugosos, — sistemas sem desvio constituídos por eletrodos com comportamento ideal.....	10
FIGURA 5: Diagrama representativo de Nyquist para um circuito RC em paralelo (20).....	11
FIGURA 6: Diagrama representativo de Nyquist para um circuito de Randles (19)...	12
FIGURA 7: Diagrama representativo de BODE do eletrodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $E = 0,20$ V vs. ERH, $1m \leq f \leq 1$ kHz, $A = 5$ mV p/p.	13
FIGURA 8: Diagrama representativo da admitância do eletrodo de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $E = 0,20$ V vs. ERH, $1m \leq f \leq 1$ kHz, $A = 5$ mV p/p.....	14
FIGURA 9: Proposta deste trabalho para a análise dos resultados experimentais de EIE.....	14
FIGURA 10: Diagrama de fluxo para avaliação de resultados experimentais de EIE, utilizando a abordagem de circuito equivalente (19).....	15
FIGURA 11: Linha de transmissão generalizada. (A) generalização para dois canais e (B) generalização para um canal. χ_1 , χ_2 e ζ são elementos de impedância generalizados. χ_1 e χ_2 são as impedâncias generalizadas para os canais 1 e 2, respectivamente, e ζ para a “interface” que os conecta.....	18
FIGURA 12: Esquema do processo de deposição das soluções precursoras no suporte de Ti metálico para preparação dos eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$	25
FIGURA 13: Eletrodo de trabalho de óxidos ($Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$), preparados em suporte de titânio.....	25
FIGURA 14: Célula utilizada nos experimentos eletroquímicos.....	26
FIGURA 15: Esquema do registro dos voltamogramas cíclicos.....	27

- FIGURA 16: Micrografias dos eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$:
 (A) $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, (B) $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ e (C) $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$.
 $T_{calc.} = 400^\circ C$ sob fluxo de O_2 ($5\text{ dm}^{-3}\text{ min}^{-1}$), espessura nominal = $1\text{ }\mu\text{m}$. (1) recém preparados e (2) após o TVU..... 30
- FIGURA 17: Razão das concentrações de Sn e Ru nominais e experimentais obtidas por análise de EDX, para as misturas ternárias de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$. Espessura nominal = $1\text{ }\mu\text{m}$ 32
- FIGURA 18: Micrografia do eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$, com a análise pontual de EDX..... 32
- FIGURA 19: (A) Micrografia do eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$, com a análise de EDX linear, e os respectivos espectros dos elementos: (B)Ru, (C)Ti e (D)Sn. Comprimento da linha $303,87\text{ }\mu\text{m}$ 34
- FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$, em meio ácido ($1\text{ HClO}_4\text{ mol dm}^{-3}$). Espessura nominal = $1\text{ }\mu\text{m}$. $T_{calc.} = 400^\circ C$, sob fluxo de O_2 ($5\text{ dm}^{-3}\text{ min}^{-1}$)..... 35
- FIGURA 21: Carga anódica obtida por VC, em função da proporção de SnO_2 dos eletrodos, valores obtidos: ■ neste trabalho, ● por Forti *et al.* (15)..... 36
- FIGURA 22: Valores de potencial em circuito aberto, E_{CA} , em função da concentração de SnO_2 , para os eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ em meio ácido ($HClO_4\text{ }1\text{ mol dm}^{-3}$). $T_{calc.} = 400^\circ C$, espessura nominal = $1\text{ }\mu\text{m}$ 37
- FIGURA 23: Tempo de vida dos eletrodos $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ ($i = 400\text{ mA cm}^{-2}$) em função da composição de SnO_2 , -■- espessura nominal = $1\text{ }\mu\text{m}$ e -●- espessura nominal = $2\text{ }\mu\text{m}$ (15). Em meio ácido ($HClO_4\text{ }1\text{ mol dm}^{-3}$), $T_{calc.} = 400^\circ C$ 38
- FIGURA 24: VCs do eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ em meio de $HClO_4\text{ }1\text{ mol.dm}^{-3}$, $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$, $T_{calc.} = 400^\circ C$ sob fluxo contínuo de O_2 de $5\text{ dm}^{-3}\text{.min}^{-1}$, espessura nominal = $1\text{ }\mu\text{m}$, $E = 0,2-1,4\text{ V vs. ERH}$, no decorrer do TVU..... 39
- FIGURA 25: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ em função da composição ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), representativo da região da DCE. $E = 0,20\text{ V vs. ERH}$, $1\text{ m} \leq f \leq 100\text{ kHz}$, $A = 5\text{ mV p/p}$ 41

- FIGURA 26: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em função da composição ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), representativo da transição entre as regiões da DCE e da RDO. $E = 1,20 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$ 42
- FIGURA 27: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em função da composição ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), representativo da região da RDO. $E = 1,525 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$ 43
- FIGURA 28: (A) Valore de C_{dc} e (B) ($\% \text{Sn}/\% \text{Ru}$) experimental em função da composição de SnO_2 em diferentes potenciais da região da DCE..... 44
- FIGURA 29: Diagramas de Nyquist (A) e Bode (B) do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, nos diferentes potenciais da região da DCE, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. OBS: $\phi' = \phi$ desconsiderando a R_Ω 45
- FIGURA 30: Diagrama de Nyquist do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, $E = 0,70 \text{ V vs. ERH}$. \circ curva experimental e $—$ curva teórica, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. Representativo do ajuste dos dados experimentais dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, na região da DCE..... 47
- FIGURA 31: CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais para os eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, representativo da região da DCE ($0,20 \text{ V a } 1,00 \text{ V vs. ERH}$), em meio ácido ($\text{HClO}_4 \text{ } 1 \text{ mol dm}^{-3}$)..... 47
- FIGURA 32: Circuito equivalente atribuído ao comportamento dos eletrodos na região da DCE, dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, em meio de $\text{HClO}_4 (1 \text{ mol dm}^{-3})$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$ e espessura nominal = $1 \mu\text{m}$ 49
- FIGURA 33: Valores de C_{dc} , obtidos através do ajuste do CE, em função do potencial e voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ entre $0,20 \text{ V}$ e $1,00 \text{ V vs. ERH}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 51
- FIGURA 34: Relação entre a C_{dc} e a concentração de SnO_2 de eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$. ($-\bullet-$) Valores obtidos por VC de eletrodos com espessura nominal $2 \mu\text{m}$ (52), ($-\blacktriangle-$) Valores obtidos através do ajuste do CE neste trabalho, com espessura nominal $1 \mu\text{m}$ 51
- FIGURA 35: Valores de R_f , obtidos através do ajuste do CE, em função da quantidade de SnO_2 , em todos os potenciais investigados na DCE..... 53
- FIGURA 36: Valores de Q_f , obtidos através do ajuste do CE, em função da

composição de SnO ₂ , em todos os potenciais investigados na DCE.....	53
FIGURA 37: Valores de n_f , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO ₂ , em todos os potenciais investigados na região da DCE.....	54
FIGURA 38: Diagramas de Nyquist (A) e BODE (B) do eletrodo de composição Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ , representativos dos eletrodos Ti/Ru _{0,3} Ti _(0,7-x) Sn _x O ₂ com $x \leq 0,3$. Região da RDO, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. OBS: $\phi' = \phi$ desconsiderando a R_Ω	55
FIGURA 39: Diagramas de Nyquist (A) e BODE (B) do eletrodo de composição Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,4} Sn _{0,3} O ₂ , representativos dos eletrodos Ti/Ru _{0,3} Ti _(0,7-x) Sn _x O ₂ com $x \geq 0,4$. Região da RDO, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. OBS: $\phi' = \phi$ desconsiderando a R_Ω	56
FIGURA 40: CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais para os eletrodos de composição Ti/Ru _{0,3} Ti _(0,7-x) Sn _x O ₂ , em meio de HClO ₄ 1 mol dm ⁻³ na região da RDO (1,50 a 1,55 V vs. ERH).....	57
FIGURA 41: Diagrama de Nyquist do eletrodo de composição Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,4} Sn _{0,3} O ₂ , $E = 1,525 \text{ V vs. ERH}$. ○ curva experimental e — curva teórica, $1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. Representativo do ajuste dos dados experimentais dos eletrodos de Ti/Ru _{0,3} Ti _(0,7-x) Sn _x O ₂ , na região da RDO.....	58
FIGURA 42: Valores de R_{tc} , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO ₂ , nos potenciais: (A) 1,500 (B) 1,525 (B) 1,550 V vs. ERH, região da RDO.....	60
FIGURA 43: Valores de Q_{dc} , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO ₂ , em todos os potenciais investigados na região da RDO.....	61
FIGURA 44: Valores de R_f e Q_{f_i} , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO ₂ , em todos os potenciais investigados na região da RDO.....	62
FIGURA 45: Valores de n_f , obtidos através do CE, em função da concentração de SnO ₂ , em todos os potenciais investigados na região da RDO.....	62
FIGURA 46: Linha de transmissão formada por um canal.....	63
FIGURA 47: Linha de transmissão que melhor ajustou os dados experimentais dos eletrodos Ti/Ru _{0,3} Ti _(0,7-x) Sn _x O ₂ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), no intervalo	

- de potencial de 0,20 a 1,55 V vs. ERH, formada por um canal e a “interface”, com seus respectivos elementos de impedância..... 64
- FIGURA 48: Representação esquemática dos diagramas de Nyquist do modelo de poros proposto na literatura (27) para a linha de transmissão apresentada na FIGURA 47. (A) caso a, (B) caso b, (C) caso c. E diagramas de Nyquist experimentais (D) 0,20 V (E) 1,20 V e (F) 1,525 V vs. ERH do eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. OBS: Nos diagramas A, B e C, estão desconsiderados os valores de R_{Ω} e L, e nos diagramas dos dados experimentais (D, E e F), estes valores não foram subtraídos..... 66
- FIGURA 49: (A) Valores de r_f vs. E, obtidos por LT, na região da RDO, para os eletrodos com 30 e 70 % de SnO_2 na composição. (B) Valores de q_f vs. E, obtidos por LT, na região da DCE, para os eletrodos com 0 e 70 % de SnO_2 na composição..... 68
- FIGURA 50: Valores de r_{tc} em função do potencial, obtidos por LT, para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, representativo da região da RDO..... 69
- FIGURA 51: $C_{dc}(q_{dc})$ em função do potencial e voltamograma (—), do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. -●- valores de C_{dc} obtidos por CE; -▲- valores de q_{dc} obtidos por LT. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} 69
- FIGURA 52: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 2,0$ V vs. ERH, $1 \text{ m} \leq f \leq 100$ kHz, $A = 5$ mV p/p..... 71
- FIGURA 53: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 3,0$ V vs. ERH, $1 \text{ m} \leq f \leq 100$ kHz, $A = 5$ mV p/p..... 71
- FIGURA 54: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 4,5$ V vs. ERH, $1 \text{ m} \leq f \leq 100$ kHz, $A = 5$ mV p/p..... 72
- FIGURA 55: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 5,0$ V vs. ERH, $1 \text{ m} \leq f \leq 100$ kHz, $A = 5$ mV p/p..... 73
- FIGURA 56: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$),

$E_{\text{corte}} = 6,0 \text{ V vs. ERH}, 1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}, A = 5 \text{ mV p/p} \dots\dots\dots 74$

FIGURA 57: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$),

$E_{\text{corte}} = 7,0 \text{ V vs. ERH}, 1 \text{ m} \leq f \leq 100 \text{ kHz}, A = 5 \text{ mV p/p} \dots\dots\dots 75$

FIGURA 58: Diagrama representativo de Nyquist obtidos durante o TVU do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em todos os E_{corte} investigados..... 77

Índice de Tabelas

TABELA 1: Representação de vários circuitos equivalentes e suas equações de impedância características (19, 20).....	12
TABELA 2: Alguns dos trabalhos encontrados na literatura, que empregam a EIE com a abordagem de Circuito Equivalente, no estudo de eletrodos do tipo ADEs.....	16
TABELA 3: Alguns dos trabalhos encontrados na literatura, que empregam a EIE com a abordagem de Linhas de Transmissão, no estudo de eletrodos do tipo ADEs.....	17
TABELA 4: Composições nominais e experimentais obtidas na análise de EDX dos eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$, preparados pelo método de DPP. $T_{calc.}$ 400°C sob fluxo de O_2 ($5\text{ dm}^{-3}\text{ min}^{-1}$), espessura nominal = 1 μm . (1) recém preparados e (2) após o TVU.....	31
TABELA 5: Valores de carga anódica e catódica* dos eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$	35
TABELA 6: Circuitos equivalentes testados para análise dos dados experimentais.....	46
TABELA 7: Valores dos elementos do CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais na região da DCE para todos os potenciais e composições nominais investigadas dos eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$	48
TABELA 8: Valores dos elementos do CE que melhor atribui os dados experimentais na região da RDO para todos os potenciais e composições nominais investigadas dos eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$. FIGURA 42: Valores de R_{tc} , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO_2 , nos potenciais: (A) 1,500 (B) 1,525 (B) 1,550 V vs. ERH, região da RDO.....	59
TABELA 9: Valores dos elementos da LT que melhor atribui os dados experimentais nas regiões da DCE e da RDO para todos os potenciais e três das composições nominais investigadas dos eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$	67
TABELA 10: Valores aproximados previstos de R_f em relação ao aumento do E_{corte} do eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}Sn_xO_2$	78

Abreviações e Símbolos

ΔE_p	diferença de potencial entre pico anódico e catódico
ϕ	ângulo de fase
ω	Frequência angular
ζ	interface da linha de transmissão
Ω	Ohms
v	velocidade de varredura
χ_1	Canal 1 da linha de transmissão
χ_2	Canal 2 da linha de transmissão
A	Ampères
A	Amplitude
ac	corrente alternada
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
ATG	Análise termogravimétrica
C	Capacitância
cc	corrente contínua
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
CE	circuito equivalente
CPE	Constante Phase elements
DCE	Dupla camada elétrica
DPP	Decomposição de precursores poliméricos
DRX	Difração de Raios-X
E	Potencial
E_{CA}	Potencial em Circuito Aberto
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
EI	Espectroscopia de Impedância
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
F	Faraday
f	frequência
H	Henry
Hz	Hertz
I	Corrente
i	densidade de corrente

iv	infravermelho
L	Comprimento médio dos poros da camada de óxidos
L	Indutância
LT	linha de transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	constante de proporcionalidade entre C e CPE
Q	Elemento de fase constante
q	Elemento de fase constante na linha de transmissão
q_A^*	carga anódica
q_C^*	carga catódica
Q_{dc}	Elemento de fase constante da dupla camada elétrica no circuito equivalente
q_{dc}	Elemento de fase constante da dupla camada elétrica na linha de transmissão
Q_f	Elemento de fase constante do filme no circuito equivalente
Q_p	Elemento de fase constante do poro no circuito equivalente
R	Resistência
r	resistência da linha de transmissão
R_{Ω}	resistência ôhmica
RDCI	Reação de desprendimento de cloro
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
R_f	resistência do filme no circuito equivalente
r_f	resistência do filme na linha de transmissão
R_p	resistência do poro no circuito equivalente
R_{tc}	resistência de transferência de carga no circuito equivalente
r_{tc}	resistência de transferência de carga na linha de transmissão
TVU	Teste de Vida Útil
V	Volts
VC	Voltametria Cíclica
W	Impedância de Warburg
Y	Admitância
Y'	Admitância da parte real
Y''	Admitância da parte imaginária
Z	Impedância
Z'	Impedância da parte real
Z''	Impedância da parte imaginária

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de eletrodos ternários ADEs de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), utilizando as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em função da frequência *ac* e potencial. A EIE é uma técnica de análise “in situ”, que fornece informações importantes a respeito dos processos de carregamento/descarregamento da interface.

O material eletródico utilizado foi preparado utilizando-se a metodologia de decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP), um método que permite a obtenção de filmes finos, com superfície homogênea e um excelente controle do metal presente no recobrimento de óxidos.

Os resultados obtidos foram interpretados de acordo com duas abordagens: a de circuito equivalente e também a de linha de transmissão, com a finalidade de verificar as diferenças e a eficácia de ambas abordagens de análise, bem como suas limitações para descrever o sistema em questão. Os experimentos de EIE foram realizados com eletrodos recém preparados nos intervalos de potencial referentes às regiões da dupla camada elétrica (DCE) e da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), e também durante o processo de desativação dos mesmos nos testes de vida útil (TVU).

Os circuitos equivalentes que melhor ajustaram os dados experimentais para os experimentos nas regiões da DCE e na RDO foram: $R_{\Omega}L(C_{dc}[R_pQ_p])(R_fQ_f)$ e $R_{\Omega}L(R_{tc}Q_{dc})(R_fQ_f)$, respectivamente. O comportamento da capacitância da dupla camada elétrica em função dos potenciais na região da DCE é similar ao comportamento observado pelo voltamograma. A troca de TiO_2 por SnO_2 favoreceu a RDO, apresentando valores menores de R_{tc} .

Na abordagem utilizando linha de transmissão, foi possível representar o comportamento dos eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em ambas regiões (DCE e RDO) utilizando apenas uma linha de transmissão, formada por um único canal, onde χ_1 é formado por r ou q , e a interface ζ é formada por um conjunto em paralelo (rq). Os valores de r_{tc} diminuem com o aumento do potencial e com o aumento da quantidade de SnO_2 no sistema. Os diferentes componentes dos circuitos (R_f, C_{dc}, R_{Ω} e L) obtidos para ambas abordagens apresentaram comportamentos similares.

Abstract

In this work, we have investigated the electrochemical proprieties of ternary electrodes of the DSA-type with nominal compositions of $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), using electrochemical impedance spectroscopy (EIE) as a function of ac frequency and potential. The EIE is an *in situ* analytical technique, which furnishes useful information about the charging/discharging process of the interface.

The investigated electrode material has been prepared by thermal decomposition of the polymeric precursor (DPP). This method is possible to obtain thin films with homogeneous surface, as well as excellent control of the metal oxide present in the ceramic coating.

The experimental data has been modeled using two different approaches: equivalent circuits and transmission line. The main purpose of doing this was to evaluate the efficiency of both models, as well as their limits concerning the description of the investigated system. The EIS experiments were conducted with fresh by prepared electrodes, in the potential region covering the double layer domain (DL) and the oxygen evolution reaction (OER). The electrode deactivation process was studied by using the electrode life time test.

The equivalent circuits derived from the simulation of experimental data for the DL and OER regions were $R_{\Omega}L(C_{dl}[R_pQ_p])(R_fQ_f)$ and $R_{\Omega}L(R_{ct}Q_{dl})(R_fQ_f)$, respectively. The behavior of the capacitance in the double layer domain is similar to the behavior of the voltammogram. Substitution of TiO_2 for SnO_2 favors OER, leading to lower R_{ct} values.

By using the transmission line (TL) approach, it was possible to represent the behavior of $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ electrodes in both potential regions (DL and OER) using a single TL, formed by one channel, where χ_1 is formed by r and q , the interface ζ is formed by a set of (rq) in parallel. The r_{ct} value diminishes as the potential and SnO_2 content are increased. The different components of the circuit (R_f, C_{dl}, R_{Ω} e L) presented similar behavior for both approaches.

Capítulo I

I. Introdução

I.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S. A. Genebra – Suíça com o nome comercial de Dimensionally Stable Anodes, DSA[®]) consiste de uma base metálica, na maioria das vezes Ti, sobre a qual uma mistura de óxidos, aplicada por pincelamento, pulverização ou imersão, deposita-se por decomposição térmica, da solução precursora, sob temperatura e fluxo de O₂ adequado. As propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas desses materiais, favorecem sua utilização industrial, principalmente nas indústrias de cloro-soda. Os ADEs existem há décadas, foram descobertos por BEER (1966) e já foram amplamente estudados na literatura, mas ainda hoje, muito sobre suas propriedades eletrocatalíticas, microestrutura e propriedades físico-químicas continuam sendo constantemente investigados.

Os principais óxidos utilizados nos ADEs, por exemplo, são: RuO₂, SnO₂, TiO₂, Co₃O₄, IrO₂, Ta₂O₅, dentre outros. A mistura dos óxidos no ADE é racionalizada tomando-se um óxido com propriedades catalíticas (RuO₂, IrO₂, Co₃O₄) e um óxido que fornece estabilidade química e mecânica (TiO₂, Ta₂O₅), necessária para a aderência da mistura, bem como também podem ser utilizados aditivos moduladores das propriedades dos eletrodos (1). A escolha adequada dos componentes, permite obter características desejáveis, tais como:

- maior atividade catalítica;
- maior resistência mecânica do recobrimento do óxido,
- expansão da faixa de potencial a ser aplicado, etc.

O uso de misturas de óxidos, além de modular as propriedades desejadas, permite também diminuir o custo de produção. Vários semicondutores, entre eles SnO₂, têm apresentado excelente eficácia eletroquímica quando empregados como elemento modificador de eletrodos. Além disso, os eletrodos contendo SnO₂ têm sido utilizados na oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos em águas residuais, como rota alternativa à decomposição, normalmente adotada por microorganismos. Dentre as

características importantes do SnO_2 , quando utilizado como modulador de eletrodos contendo o agente catalítico RuO_2 , podemos citar:

- material de baixo custo;
- boa aderência mecânica;
- aumenta a atividade catalítica do eletrodo de RuO_2 , comparando com o TiO_2 (2);
- possui uma alta estabilidade química e eletroquímica;
- apresenta uma elevada sobretensão de evolução de O_2 (3);
- aumenta a resistência à corrosão dos eletrodos $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ durante as eletrólises (4).

A excelente atividade catalítica, apresentada pelos eletrodos revestidos por óxidos ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$, em suporte de Ti), em reações de desprendimento de Cl_2 e O_2 , e as propriedades físico-químicas destes materiais, têm levado a comunidade científica a explorar de forma mais ativa os ADEs para a eletrooxidação orgânica (5).

Um dos óxidos de metais nobres que mais tem recebido atenção na eletrossíntese orgânica é o RuO_2 , pois quando suportado em titânio, através de calcinação de RuCl_3 , apresenta excelente atividade eletrocatalítica, estabilidade e além disto evita a passivação do titânio (6). No entanto, o fator mais importante é que vários pares redox, como Ru(II)/Ru(III) , Ru(III)/Ru(IV) , Ru(IV)/Ru(VI) e Ru(VI)/Ru(VII) são formados na superfície do eletrodo no intervalo de potencial limitado pelos processos de desprendimento de hidrogênio e oxigênio (7).

As propriedades químicas do Ti metálico, fornecem uma ótima estabilidade química e mecânica, e a forte adesão da mistura de óxidos é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ durante a calcinação da mistura precursora (1).

Os ADEs são eletrodos extremamente importantes, existem muitos trabalhos na literatura que caracterizam esses materiais, e que apresentam suas aplicações, principalmente em oxidação de compostos orgânicos, isto é, na degradação de compostos orgânicos poluentes (5, 8-11). Ainda há muito a ser estudado sobre esses materiais, no intuito de se obter materiais mais seletivos e resistentes, melhorar a atividade catalítica, diminuir custos de preparação e encontrar substitutos para materiais poluentes.

I.2 Metodologia de preparação dos eletrodos de óxidos: decomposição de precursores poliméricos (DPP)

A metodologia de preparação dos eletrodos de óxidos é um fator extremamente importante para se obter óxidos com as características e propriedades desejáveis. Existem várias metodologias de preparação que podem ser utilizadas para se obter ADEs, dentre elas:

- decomposição térmica de cloretos (1);
- método de spray-pirólise (12);
- método sol-gel (13),
- decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP) (14).

As técnicas de preparação dos ADEs visam obter as melhores combinações possíveis dos seguintes pré-requisitos:

- suporte metálico barato e que apresente boa condutividade elétrica;
- espessura da camada ativa mais fina possível para que o custo do eletrodo seja baixo e que o efeito de uma camada com propriedades elétricas menos favoráveis seja mínimo;
- maneira fácil e rápida de construir o eletrodo;
- alta estabilidade mecânica da camada ativa,
- alta capacidade catalítica da mistura de óxidos.

Recentemente foram preparados, eletrodos ternários contendo óxidos de Ru + Sn + Ti, adotando-se a metodologia de DPP (15). Estes eletrodos apresentaram várias características interessantes, comparados aos eletrodos preparados pela metodologia de decomposição térmica clássica (1).

O método de DPP permite a obtenção de filmes uniformes, superfícies homogêneas e permite melhor controle da estequiometria do óxido (16), pois baseia-se na formação de um polímero onde os átomos de estanho ficam incorporados à matriz, dificultando a evaporação e conseqüente perda de metais durante o processo de calcinação. O SnCl_4 volatiliza facilmente durante o processo de calcinação, quando se utiliza o método de decomposição térmica de cloretos (17).

Além disso, quando utilizado para a obtenção de pós-cerâmicos, a DPP origina partículas com um tamanho bastante reduzido, ou seja, pós com alta área superficial (14). Estas características fazem deste método, um método promissor para a obtenção de

eletrodos formados por filmes de óxidos, os quais podem ser utilizados em eletrocatalise ou para outras finalidades.

Os eletrodos de composição 30% em RuO₂ já foram investigados tanto do ponto de vista de variação da composição (4) quanto da metodologia de preparação (15).

I.3 Metodologias para caracterização dos eletrodos

Um eletrodo pode ser caracterizado através de análises “ex situ”, como curvas de Análise Termogravimétrica (ATG), análise de Infravermelho (iv), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) ou ainda por análises “in situ”, como medidas de Potencial em Circuito Aberto (E_{CA}), Voltametria Cíclica (VC), Tempo de Vida Útil (TVU).

I.3.1 Análises “ex situ”

As análises “ex situ” fornecem resultados relacionados com a morfologia, estrutura e composição química do eletrodo, estas podem ser obtidas tanto para superfícies recém preparadas, como após o uso exaustivo em sistemas eletroquímicos. Neste trabalho, foram utilizadas para a caracterização “ex situ” do material eletródico, as técnicas de MEV e EDX.

As micrografias obtidas através da MEV, possibilitam observar as trincas e poros, características dos ADE, devido a sua estrutura conhecida na literatura como “barro rachado”, além do efeito da composição na superfície eletródica, que varia a quantidade de trincas e poros. E também, as variações na superfície após o processo de desativação dos eletrodos. Já a técnica de EDX, geralmente utilizada acoplada a MEV, fornece informações qualitativas e semi-quantitativas da amostra.

I.3.2 Análises “in situ”

As análises “in situ” permitem observar o comportamento do eletrodo, dentro de uma solução com o meio reacional desejado. Após contato com a solução, algumas características eletródicas podem ser alteradas, pois há o efeito de hidratação dos sítios ativos da superfície do eletrodo. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas: Voltametria cíclica (VC), Potencial em circuito aberto (E_{CA}) e Teste de vida útil (TVU).

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de eletrodos de óxidos condutores. Aplica-se uma varredura de potencial, que gera a resposta de corrente característica do eletrodo em questão. As curvas voltamétricas podem monitorar em tempo real variações nas condições superficiais dos eletrodos, e geralmente são registradas entre o término da região da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e o início da região da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), em meio de eletrólito de suporte inerte.

As formas das curvas voltamétricas para os eletrodos de óxidos apresentam as transições redox superficiais, além das cargas anódicas e catódicas, que fornecem a área eletroquimicamente ativa do material (q^*). A diferença de potencial (ΔE_p) entre os picos anódicos e catódicos indicam a reversibilidade, ou não, das reações redox. As curvas voltamétricas também podem fornecer informações sobre a capacidade diferencial e a rugosidade aparente do material.

O E_{CA} é uma propriedade que depende da morfologia da camada, e também das propriedades superficiais da mistura de óxidos (por exemplo: acidez, transições redox) e interações entre os componentes. O valor do E_{CA} fornece uma indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos condutores, e também fornece informações sobre o processo de decomposição térmica, já que seu valor varia de acordo com a temperatura e parâmetros empregados na preparação da camada ativa (18).

A estabilidade de um material eletródico, frente a qualquer processo reacional, é freqüentemente definida como a habilidade do eletrodo em manter o potencial constante, durante o maior tempo possível. Em escala de laboratório, pode-se avaliar a estabilidade dos eletrodos através do TVU, submetendo os eletrodos a condições experimentais propícias à sua destruição. Este estudo se torna importantíssimo no desenvolvimento de um material, visando sua utilização como ânodo para a RDO e eletrooxidação orgânica, e pode ser acompanhado por outras técnicas que irão descrever o processo de desativação, como por exemplo a EIE.

I.4 Modelos de Impedância eletroquímica para análise de ADEs

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) , é uma técnica de resposta em frequência e portanto, é válida quando o sistema em estudo está em um estado estacionário. A técnica envolve a aplicação de uma pequena perturbação senoidal, que pode ser do potencial ou da corrente aplicada, ou ainda, em eletrodos hidrodinâmicos, da velocidade de convecção. Devido a esse fato, são amplamente empregadas na investigação da dinâmica de diferentes sistemas. Dentre os diferentes tipos de EI tem-se Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), que é uma técnica de resposta de frequência aplicada ao estudo de dispositivos e processos eletroquímicos.

A técnica da EIE é uma ferramenta extremamente útil para o estudo de sistemas eletroquímicos, e é amplamente usada para investigar as propriedades de interfaces de carregamento de materiais e para medir parâmetros físico-químicos relevantes. A técnica apresenta importantes aplicações no estudo de corrosão, de transporte em membranas, baterias, eletrodeposição, síntese eletro-orgânica, semicondutores, sólidos iônicos, eletrólitos sólidos, polímeros condutores e de interfaces líquido/líquido (19).

A EIE baseia-se na teoria *ac* (corrente alternada). Tomando por base a teoria dos circuitos *cc* (corrente contínua) que é na verdade um caso especial da teoria *ac* onde a frequência é nula, a resistência de um circuito é definida pela Lei de Ohm:

$$E = IR \quad 1$$

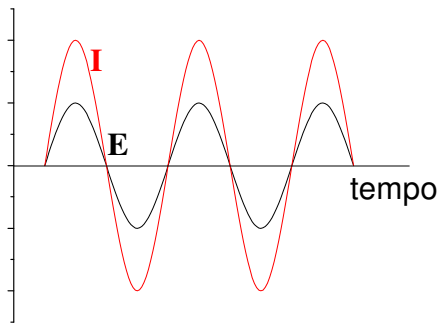
Onde E é o potencial em Volts (V); I é a corrente em Amperes (A) e R é a resistência medida em Ohms (Ω). Nesses tipos de circuito, o resistor é o único elemento que impede o fluxo de elétrons.

Na teoria *ac*, onde a frequência é diferente de zero, a equação análoga é:

$$E = IZ \quad 2$$

Assim como a equação 1, E e I são definidos como potencial e corrente respectivamente, enquanto Z define a impedância, ou seja, o equivalente da resistência em um circuito *ac*, assim sua unidade no SI também é o Ohm (Ω). Além dos resistores, capacitores e indutores são elementos que também impedem o fluxo de elétrons num circuito *ac*.

No caso de um circuito puramente resistivo (*ac*): $Z = R$ e as formas das ondas relacionando o potencial aplicado e a corrente resultante são mostradas na FIGURA 1.



$$\Phi = 0$$

$$E(t) = E_0 \text{sen } \omega t \quad 3$$

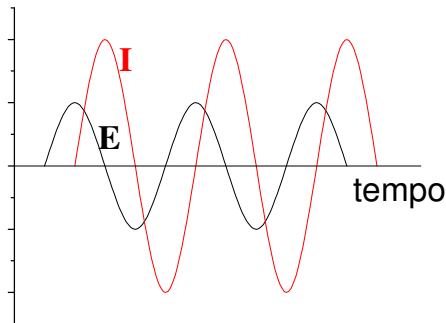
FIGURA 1: Formas das ondas senoidais relacionando o potencial aplicado e a corrente resultante, de um circuito *ac* puramente resistivo.

Nota-se que as duas ondas estão em fase e diferem-se na amplitude (*A*), temos então, o ângulo de fase (ϕ) igual a zero.

Já no caso de um circuito *ac*, puramente capacitivo representado na FIGURA 2, tem-se:

$$Z = \frac{1}{\omega C}, \quad 4$$

onde ω é a frequência de perturbação ($\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência em Hz) e C é a capacitância.



$$\Phi = 90^\circ$$

$$I(t) = A \text{sen}(\omega t + \Phi) \quad 5$$

FIGURA 2: Formas das ondas senoidais, relacionando o potencial aplicado e a corrente resultante, de um circuito *ac* puramente capacitivo.

Neste caso as ondas diferem não somente na amplitude, mas principalmente apresentam-se deslocadas no eixo do tempo, isto é, estão fora de fase, portanto, $\phi = 90^\circ$ e a onda da corrente pode ser descrita pela equação 5, onde:

$I(t)$ = a corrente instantânea;

A = amplitude máxima;

ω = frequência da perturbação em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$;

t = tempo em s,

ϕ = ângulo de fase entre $E(t)$ e $I(t)$ em rad.

Portanto, tanto a corrente, como o potencial alternado, são dependentes do tempo ou da frequência, mas em ambos os casos a resposta à perturbação aplicada é senoidal.

De acordo com a equação 2 e usando a notação complexa, o vetor impedância pode ser calculado como:

$$Z = Z' + Z'' j, \text{ com } j = \sqrt{-1} \quad 6$$

A decomposição de Z em parte real e imaginária pode ser representada por um diagrama no plano complexo, chamado Nyquist (20), onde os eixos são definidos como Z' (real) e Z'' (imaginário), FIGURA 3.

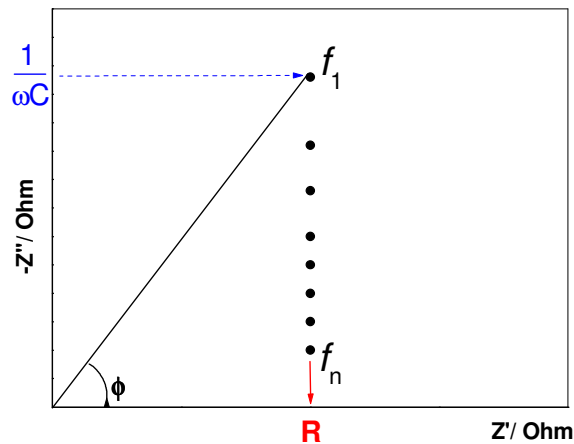


FIGURA 3: Diagrama de Nyquist representativo para um circuito RC em série, no intervalo de frequência de $f_1 < f < f_n$ (21).

Através da FIGURA 3, pode-se calcular o módulo da impedância $|Z|$ e o ângulo de fase, ϕ , usando-se as equações abaixo:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad 7$$

$$\tan \Phi = \frac{Z''}{Z'} \quad 8$$

A notação complexa da impedância para um sistema eletroquímico formado por uma resistência e uma capacitância em série, como o da FIGURA 3, é dada através da equação 6 por:

$$Z = R_{\Omega} - \frac{j}{\omega C_{dc}}, \quad 9$$

onde R_{Ω} é a resistência total do sistema e C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica. O valor de Z' é independente da frequência enquanto o valor de Z'' é dependente, pois $Z'' = 1/\omega C_{dc}$. Uma observação importante é que nos diagramas de impedância temos $-Z''$ vs. Z' , e não Z'' vs. Z' .

A capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc} , possui uma constante de proporcionalidade n , no caso de um capacitor puro tem-se $n=1$, é obtida para sistemas de eletrodos de estrutura homogênea e lisa, de comportamento ideal.

No caso de eletrodos porosos e/ou rugosos, não se pode considerar um capacitor puro, pois o comportamento desvia do ideal, neste caso os valores de n se encontram entre 0 e 1,0. Neste caso, lugar de C_{dc} teremos um CPE (Constant Phase Element). Durante este trabalho o CPE será representado por Q . O valor de Q é dado em Faraday, pois trata-se de uma capacitância, e o valor de n será relacionado com a rugosidade/porosidade do filme, alguns autores afirmam que, quanto mais rugoso menor o valor de n (17, 22).

A velocidade de uma reação eletroquímica pode ser fortemente influenciada por difusão das espécies em solução, neste caso, tem-se um CPE com $n=0,5$, este CPE é representado por Warburg, W .

O valor de n também está relacionado com o ângulo de fase ϕ , por:

$$\phi = n(-90^\circ) \quad 10$$

Fisicamente ϕ representa o ângulo de defasagem existente entre o potencial e a corrente. O uso do CPE na dupla camada elétrica mostra ser uma boa aproximação no tratamento de eletrodos com diferentes graus de rugosidade, com estrutura física irregular ou com distribuição irregular dos sítios ativos na superfície.

É mais fácil mostrar que eletrodos porosos e eletrodos com superfície rugosa, dão origem a impedância aparentemente de um processo não faradaico. A explicação

para isso é que, em altas frequências a dupla camada na superfície externa será ativada, enquanto as superfícies internas, o interior dos poros, não são ativados, pois o processo é muito rápido, as frequências são muito altas e não chega-se a ativar essas camadas internas. Como consequência a impedância será dispersa e o aspecto dos espectros então, irá depender da geometria dos poros (23).

Em um circuito *ac* além dos resistores, os capacitores e indutores são elementos que também impedem o fluxo de elétrons, portanto um outro elemento do CE que está relacionado ao indutor é o L (indutância), que pode ser observado em altas frequências e sua unidade é o Henry (H).

Os dados de EIE podem ser representados de várias maneiras, sendo uma delas o diagrama no plano complexo, FIGURA 3, o comportamento observado nesses diagramas descreve basicamente o que está ocorrendo no sistema eletroquímico em questão. Por exemplo, no sistema demonstrado na FIGURA 3 tem-se um sistema eletrodo/solução na ausência de processos faradáicos. Em sistemas reais constituídos por eletrodos porosos/rugosos, observa-se desvios do comportamento ideal previsto, como exemplificado na FIGURA 4, esses desvios tem sido atribuídos na literatura, a fatores como diferenças na condutividade nas diferentes regiões que constituem a interface poro/eletrólito e uma dependência da penetração da frequência com a dimensão dos poros e rachaduras (24, 25).

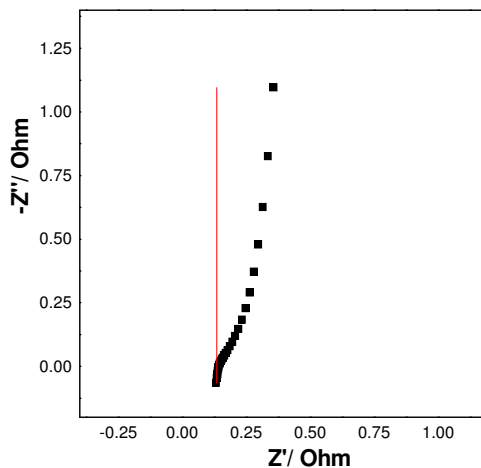


FIGURA 4: Diagrama representativo de Nyquist do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$, ■ para sistemas com desvio constituídos por eletrodos porosos/rugosos, — sistemas sem desvio constituídos por eletrodos com comportamento ideal.

No caso de um sistema eletroquímico eletrodo/solução na presença de processos faradâicos desprezando-se o transporte de massa, observa-se a presença de um semicírculo no plano complexo correspondente, FIGURA 5.

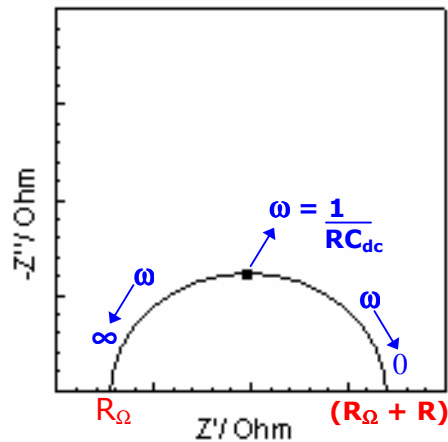


FIGURA 5: Diagrama representativo de Nyquist para um circuito RC em paralelo (20).

Na FIGURA 5, o CE é uma combinação em paralelo RC (ver TABELA 1), que representa a distribuição da corrente total do processo capacitivo de carregamento da dupla camada elétrica e no processo de transferência de carga (faradâico) entre o eletrodo e alguma espécie a ser oxidada ou reduzida na solução. A equação característica neste caso torna-se mais complexa, e pode ser observada na TABELA 1.

O diagrama do plano complexo de um sistema eletroquímico eletrodo/solução na presença de processos faradâicos considerando-se o transporte de massa está representado na FIGURA 6. Trata-se neste caso de um circuito de Randles (19, 20) onde aparece um novo elemento no circuito, a impedância de Warburg, W , (19). Este elemento caracteriza a existência de uma resistência devido ao transporte de massa da espécie oxidada ou reduzida na interface eletrodo/solução, este comportamento é caracterizado por um ângulo de 45° , e a equação característica pode ser observada na TABELA 1.

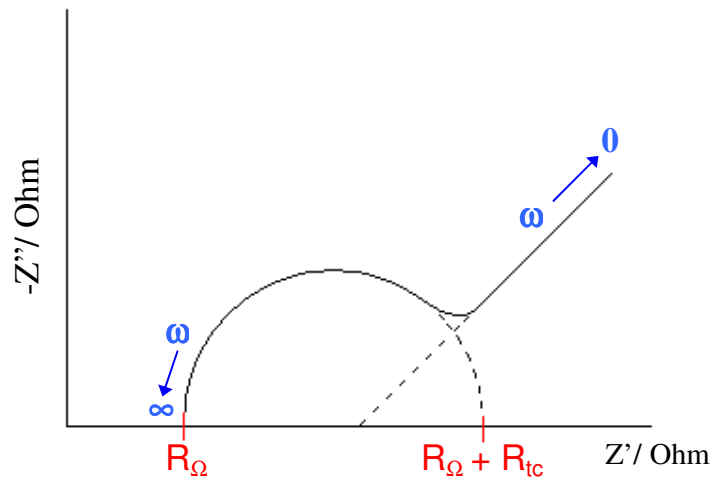
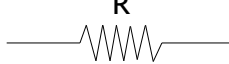



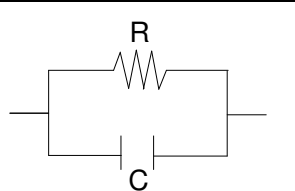
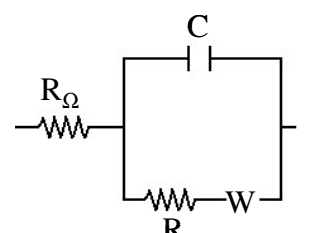


FIGURA 6: Diagrama representativo de Nyquist para um circuito de Randles (19).

TABELA 1: Representação de vários circuitos equivalentes e suas equações de impedância características (19, 20)

<i>CE</i>	<i>Equação da Impedância</i>
	$Z = R$
	$Z = -\frac{j}{\omega C}$
	$Z = +j\omega L$
	$Z = R - \frac{j}{\omega C}$
	$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \left(\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \right)$
	$Z = R_{\Omega} + \frac{R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_{dc} \sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_{dc}^2 (R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2})^2}$ $- j \left[\frac{\omega C_{dc} (R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma (C_{dc} \sigma + \omega^{-1/2})}{(C_{dc} \sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_{dc}^2 (R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \right]$

A EIE também pode ser representada por outros diagramas, sendo os mais comuns o diagrama de BODE e o da Admitância (20). No diagrama de BODE temos $\log|Z|$ vs. $\log f$ e ϕ vs. $\log f$, portanto, sendo a frequência um dos eixos, torna-se fácil observar a dependência desta com a impedância, e com o ângulo de fase, FIGURA 7.

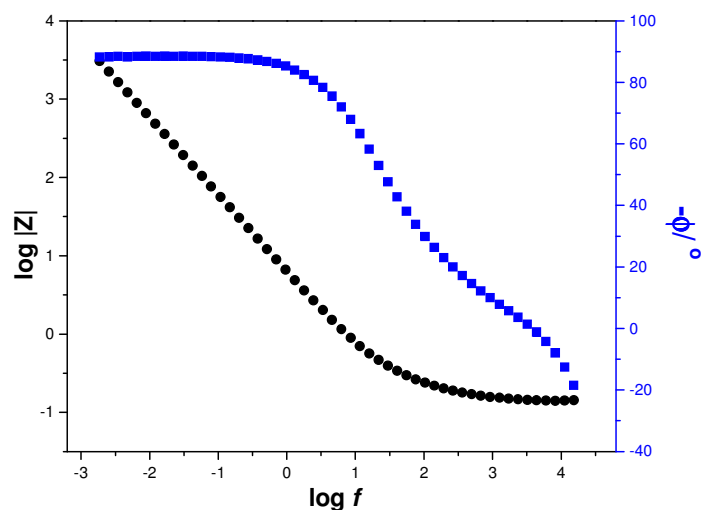


FIGURA 7: Diagrama representativo de BODE do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $E = 0,20 \text{ V vs. ERH}$, $1\text{mHz} \leq f \leq 1 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

Já a admitância é o inverso da impedância e é representada por Y ($Y = 1/Z$). Em algumas circunstâncias, a admitância é muito útil, pois o diagrama de Y' vs. E tem a mesma forma que um voltamograma *ac*, devido ao fato da corrente medida ser inversamente proporcional a R_{tc} e, em processos de simulação de sistemas eletroquímicos, a existência de elementos em paralelo é bastante comum. Na FIGURA 8 tem-se um diagrama representativo da admitância (19).

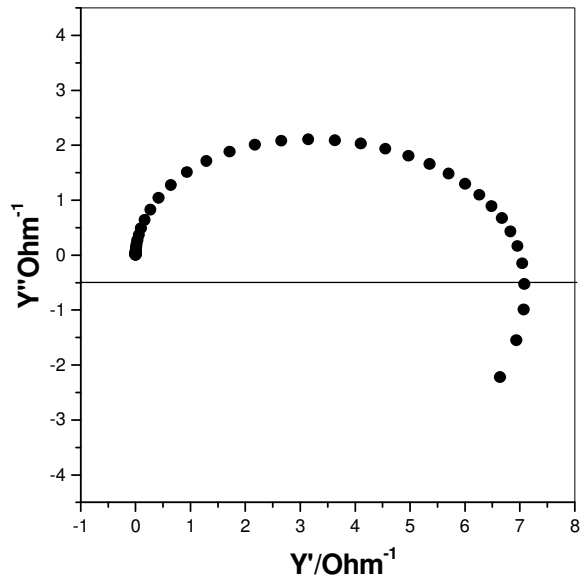


FIGURA 8: Diagrama representativo da admitância do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $E = 0,20 \text{ V vs. ERH}$, $1\text{mHz} \leq f \leq 1 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

Os dados de EIE são geralmente interpretados seguindo diferentes abordagens, onde através de suas considerações particulares extrai-se um modelo capaz de representar o sistema investigado. Podem ser usados vários tipos de modelos de analogia elétrica para interpretação de dados de impedância eletroquímica, dentre esses modelos tem-se: (i) o modelo proposto por Boukamp que utiliza a abordagem de circuito equivalente (CE) (26); (ii) e o modelo de poros, representado por linha de transmissão (LT) (27, 28). Neste trabalho foram realizados estudos de EIE, visando analisar os resultados obtidos empregando estes dois modelos, visando comparar a resposta e a eficácia de cada um deles, FIGURA 9.



FIGURA 9: Proposta deste trabalho para a análise dos resultados experimentais de EIE.

I.4.1 Modelos que utilizam a abordagem de Circuito equivalente (CE)

A metodologia proposta por Boukamp baseia-se na abordagem de CE, que tem por base a representação do sistema eletroquímico por um circuito elétrico, composto por seus diversos elementos: resistor, capacitor, indutor, etc. Esta informação pode ser usada então para verificar modelos mecanísticos, sendo que, uma vez escolhido o CE que melhor descreve o processo, pode-se relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e extrair valores numéricos da capacitância da dupla camada, da resistência ôhmica e de todos os outros elementos do CE.

A avaliação dos resultados experimentais de impedância na abordagem por circuito equivalente e sua correlação com modelo físico apropriado, geralmente segue o diagrama de fluxo exemplificado na FIGURA 10 (19).

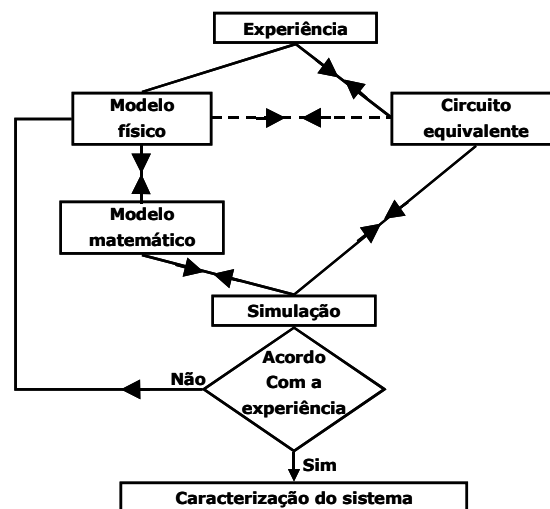


FIGURA 10: Diagrama de fluxo para avaliação de resultados experimentais de EIE, utilizando a abordagem de circuito equivalente (19).

Após a análise dos diagramas experimentais, propõe-se um CE onde os elementos físicos apresentem uma explicação química coerente com o comportamento do sistema em questão. Posteriormente são realizadas as simulações dos dados experimentais, geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não-linear, com o auxílio de um programa de computador adequado.

Neste método apenas um CE descreve o sistema, portanto cada elemento do CE é utilizado para descrever algum processo ou fenômeno químico que está ocorrendo na

célula eletroquímica. No estudo de ADEs este método apresenta algumas limitações, devido ao fato de se tratar de eletrodos porosos. Muitos trabalhos utilizando a abordagem de circuito equivalente, no estudo de ADEs, podem ser encontrados na literatura, como mostra a TABELA 2.

TABELA 2: Alguns dos trabalhos encontrados na literatura, que empregam a EIE com a abordagem de Circuito Equivalente, no estudo de eletrodos do tipo ADEs.

<i>Eletrodos</i>	<i>Processo ou região de potencial investigada</i>	<i>CE</i>	<i>Referência</i>
$Ti/Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Pt_xO_2$	RDO	$R_{\Omega}(R_fC_f)(R_{tc}Q_{dc})L$	(29)
$Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	RDO	$R_{\Omega}(R_fC_f)(R_{tc}Q_{dc})L$	(30)
$Ti/Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Ce_xO_2$	DCE	$R_{\Omega}(R_1Q_1)Q_{dc}$	(22)
	RDO	$R_{\Omega}(R_1Q_1)(R_{tc}Q_{dc})$	
$Ti/Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$	DCE	$R_{\Omega}(RQ)(R_{tc}Q_{dc})$	(31)
$Ti/Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$	TVU	$R_{\Omega}(R_{tc}Q_{dc})(R_fC_f)$	(32)
$Ti/Ru_xTi_{(1-x)}O_2$	RDH	$R_{\Omega}L(R_1C)(R_2Q)$	(23)
$Ti/RuO_{2(x)}+Co_3O_{4(1-x)}$	TVU	$R_{\Omega}(R_fC_f)(R_{tc}Q_{dc})L$	(33)
$Ti/IrO_2-Ta_2O_5$	TVU/RDO	$R_s(R_fC_f)(R_{tc}Q_{dc})L$	(34)
$Ti/IrO_2-Ta_2O_5$	RDO	$R_s(C_{dc}[R_{tc}(C_aR_a)])$	(35)
IrO_2/SnO_2	-	$R_s(Q_1R_1)(Q_{dc}R_{tc})$	(36)
$Ti/IrO_2-Ta_2O_5$	RDO	$R_s(Q_1R_f)(Q_2R_{tc})$	(37)
Ta/Ta_2O_5	-	$R_s(Q_1R_1)(Q_2[R_2W])$	(38)

I.4.2 Modelos de poros e representação por linha de transmissão

O modelo de poros pode ser representado utilizando-se linha de transmissão (LT) (27, 39, 40), a principal vantagem desta abordagem está relacionada à capacidade de representar fases com diferentes condutividades (eletrodo e eletrólito por exemplo) que podem ser interconectadas por elementos dentro da própria linha de transmissão, ou mesmo de representar transporte iônico ou eletrônico no interior do eletrodo (27). Diferentes sistemas eletroquímicos são representados por linha de transmissão. No caso específico de eletrodos porosos, uma fase é o eletrólito e a outra fase o eletrodo sólido,

as quais são conectadas pela superfície ou interface interna do poro. Esta abordagem vem sendo muito utilizada na literatura, por diversos autores em diferentes condições, alguns destes estudos estão apresentados na TABELA 3. Levie desenvolveu uma equação para impedância destes eletrodos, e esta equação vem sendo amplamente utilizada na interpretação de espectros de impedância (28, 41).

TABELA 3: Alguns dos trabalhos encontrados na literatura, que empregam a EIE com a abordagem de Linha de Transmissão, no estudo de eletrodos porosos.

<i>Eletrodos porosos</i>	<i>Referência</i>
Zn policristalino	(42)
Ni-Zn e Ni-Al	(43)
Ni	(44)
IrO ₂ /Nb ₂ O ₅	(39)
Filmes poliméricos	(45)
Co-Ni	(46)

A FIGURA 11 apresenta, esquematicamente, a linha de transmissão generalizadas freqüentemente utilizadas para descrever sistemas eletroquímicos, com dois canais, 1 e 2, com elementos de impedância genéricos distribuídos, χ_1 e χ_2 , conectados por um elemento ζ , e com apenas um canal.

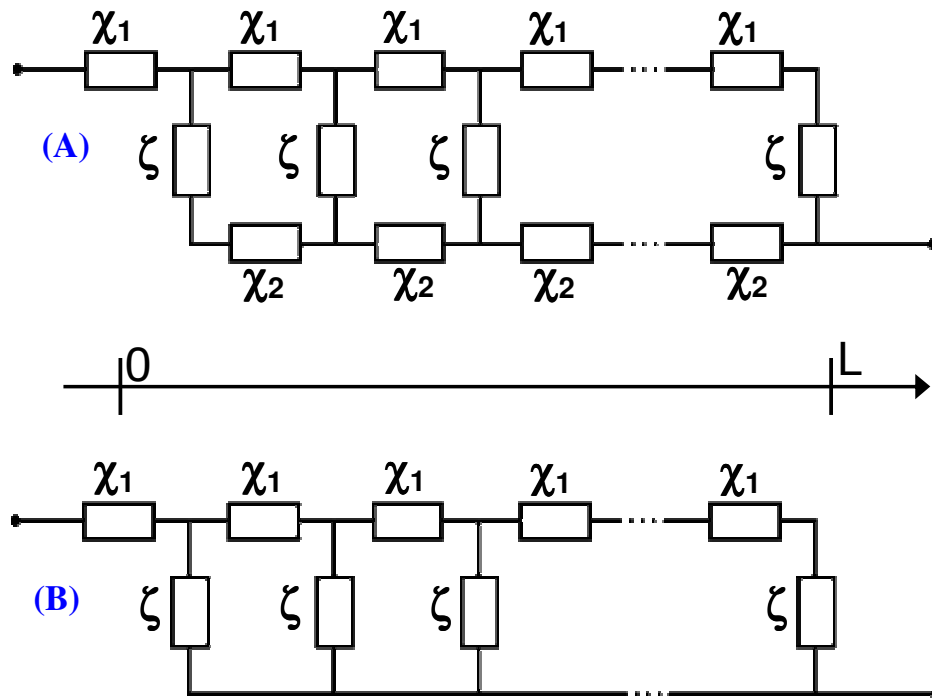


FIGURA 11: Linha de transmissão generalizada. (A) generalização para dois canais e (B) generalização para um canal. χ_1 , χ_2 e ζ são elementos de impedância generalizados. χ_1 e χ_2 são as impedâncias generalizadas para os canais 1 e 2, respectivamente, e ζ para a “interface” que os conecta.

Na FIGURA 11(A), os canais representam dois meios (ou duas fases) distintos, diz-se que estes dois meios ou fases são efetivamente homogêneos e continuamente conectados. As características essenciais do transporte elétrico ao longo de cada fase, bem como através da “interface” que os conecta, são descritas empregando-se elementos de impedância generalizados.

O circuito equivalente ramifica-se a uma dada posição x , em cada meio, em um elemento que se propaga no mesmo meio, χ_1 ou χ_2 , interconectados pelo elemento ζ de “interface”. Os elementos χ_1 e χ_2 descrevem a queda ôhmica em cada ponto x dentro dos canais de transporte. Enquanto, χ_1 e χ_2 são utilizados para descrever, em sistemas eletroquímicos, a condutividade de diferentes meios ou fases. O elemento “interfacial”, ζ , é utilizado para descrever processos de transferência de carga (associados a processos faradaicos) e polarização. A ramificação dos elementos do circuito equivalente ocorre de forma contínua e por isso são descritos através de equações diferenciais.

Considerando que uma das fases seja altamente condutora, ou seja, que em uma das fases não há barreira ao transporte e, assumindo que esta fase altamente condutora seja a fase 2, então $\chi_2 \approx 0$. Neste caso, a fase 2 é um meio equipotencial e a linha de transmissão representada na FIGURA 11(A) está em curto-circuito nesta fase, enquanto que a fase 1 exibe uma resistência distribuída ($\chi_1 = r_1$) dependente da condutividade do eletrólito. Esta configuração é representada na FIGURA 11(B). Há várias condições eletroquímicas que levam esse modelo, dependendo do tipo de eletrodo, geometria e microestrutura. Pode-se chegar a esta configuração através de modelos cilíndricos perfeitos onde estes cilindros seriam os poros, cujos diâmetros são pequenos quando comparado com a profundidade, de acordo com o proposto por de Levie (41, 47, 48), poros rasos seriam tratados como rugosos. Outra aproximação, na qual este modelo de linha de transmissão pode ser empregado, para descrever um determinado sistema constituído pela mistura de duas fases com distribuição macro-homogênea, é quando existe uma matriz de partículas semicondutoras interconectadas em contato com uma solução. Este modelo tem sido utilizado com sucesso para descrever a resposta de impedância eletroquímica de eletrodos com este tipo de configuração.

Desta forma, considerando o caso em que uma das fases apresenta condutividade muito elevada ($\chi_i \gg \chi_k$), obtém-se a resposta de impedância de uma linha de transmissão de um canal, tal como na FIGURA 11(B). Esta atribuição depende das características do sistema, ou seja, da magnitude das condutividades das fases em estudo. Tomando-se então $\chi_1 \gg \chi_2$ de maneira que χ_2 pode ser aproximado a uma equipotencial ($\chi_2 = 0$). A principal aproximação adotada nos modelos descritos, é que o transporte na fase mais resistiva ocorre por diferença de concentração (a cinética é limitada pelo processo de difusão). Isto significa que somente o processo difusivo é considerado, enquanto que a migração é desprezada. Outra aproximação importante é considerar o sistema como sendo macro-homogêneo e, portanto os termos χ_1 , χ_2 e ζ são independentes da posição x , ou seja, estas quantidades são funções unicamente da frequência.

A função de impedância da linha de transmissão de um canal está apresentada na equação abaixo:

$$Z = (\zeta / \chi_1)^{1/2} \coth(L / \lambda), \quad 11$$

em que L é a espessura da camada de difusão ou do eletrodo e λ é dado por:

$$\lambda = (\zeta / \chi_1)^{1/2}. \quad 12$$

A aproximação considerando um dos canais curto-circuitado não pode ser aplicada em alguns casos, especialmente quando as magnitudes de condutividade iônica e eletrônica são comparáveis. Neste caso, a solução da linha de transmissão de dois canais é dada pela seguinte equação:

$$Z = \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left(L + \frac{2\lambda}{\sinh(L/\lambda)} \right) + \lambda \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth(L/\lambda), \quad 13$$

sendo que:

$$\lambda = \left(\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{1/2}. \quad 14$$

A partir desta função, os elementos de impedância χ_1 , χ_2 e ζ devem ser especificados de forma que, possibilitem a análise dos espectros de impedância, de acordo com um modelo físico apropriado. Isto pode ser realizado de duas maneiras, uma delas seria através de um modelo cinético, o qual permite determinar a função de transferência proveniente do modelo cinético considerado. A outra forma seria atribuindo elementos de circuito equivalentes aos termos χ_1 , χ_2 e ζ que fossem capazes de representar fisicamente um aspecto cinético observado.

Nos casos apresentados até então, temos uma linha de transmissão com elementos de circuito com comportamento idealizado ou perfeito. Este tipo de descrição tem limitações, mas sua descrição é bastante importante para mostrar as diferenças existentes em situações experimentais.

I.5 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades de eletrodos ternários ADEs do tipo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), utilizando as medidas de EIE em função da frequência *ac* e potencial. Os resultados obtidos são interpretados de acordo com duas abordagens: a de circuito equivalente e também a de linha de transmissão, com a finalidade de verificar as diferenças e a eficácia de ambas abordagens, bem como suas limitações para descrever o sistema em questão.

Pretende-se estudar os eletrodos recém preparados nos intervalos de potencial referentes à região da DCE e a RDO. Além de investigar, também através da EIE, o processo de desativação dos eletrodos nos estudos de TVU.

Capítulo II

II. Experimental

II.1 Preparação dos precursores

Os eletrodos de trabalho, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, foram preparados pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP) (15). O procedimento detalhado de preparação destas resinas é descrito a seguir.

II.1.1 Preparação da resina precursora de estanho

A resina precursora de estanho foi preparada de acordo com Pechini & Adams (14), utilizando-se o citrato de estanho como precursor, obtido partir de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na proporção de 1:2 em mol obteve-se o citrato de estanho ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Sn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (49). A massa de cloreto de estanho (II) foi dissolvida na solução do ácido cítrico e, em seguida foi adicionado NH_4OH 2,5 mol dm^{-3} gota a gota com agitação até $\text{pH} = 3,0$. A mistura foi centrifugada e obteve-se o citrato de estanho como precipitado, que foi lavado com água deionizada várias vezes, para que fosse retirado todo o excesso de cloreto. O citrato de estanho obtido foi colocado em estufa a 70°C , por 24 horas, para que fosse totalmente seco.

Posteriormente, dissolveu-se ácido cítrico em etileno glicol em quantidades de 1:1 em massa a 65°C . Após a dissolução do ácido cítrico a temperatura foi elevada para $85\text{-}90^\circ\text{C}$ e adicionou-se o citrato de estanho na proporção 1:3 de ácido cítrico em mol. Adicionou-se então o HNO_3 concentrado gota a gota até a dissolução completa do sal obtendo-se a resina de estanho.

Foi realizada então, a padronização gravimétrica da resina de estanho, submetendo a mesma a uma calcinação gradual com uma programação pré-fixada em 300°C , elevando-se 100°C a cada 20 minutos até atingir 700°C , e mantendo por 1 hora sem fluxo de O_2 .

Após a calcinação, a massa de SnO_2 obtida foi pesada determinando a concentração de estanho de $(7,7 \times 10^{-4} \pm 0,00005)$ mol de Sn/ g de resina.

II.1.2 Preparação da resina precursora de titânio

Para a preparação da resina de titânio (14), foi dissolvido ácido cítrico em etileno glicol em quantidades de 1:1 em massa a 65°C. Após a dissolução do ácido a temperatura foi elevada para 85-90°C e adicionou-se o isopropóxido de titânio na proporção 1:4:16 em mol de isopropóxido de titânio, ácido cítrico e etileno glicol, respectivamente. A solução permaneceu sob aquecimento e agitação por aproximadamente 4 horas, até a dissolução completa do isopropóxido de titânio. A resina foi então estocada em ausência de luz (14).

A padronização gravimétrica foi realizada utilizando uma massa de 1g de resina, e calcinando durante 1 hora a 700°C, sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$). A concentração encontrada de titânio foi de $(3,0 \times 10^{-4} \pm 0,00005) \text{ mol Ti/g}$ de resina.

II.1.3 Preparação da solução precursora de rutênio

Para a preparação da solução estoque de $RuCl_3$, foi dissolvido 1,0372 g de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ em HCl/H_2O 1:1 (v/v). A padronização gravimétrica da solução estoque foi realizada partindo-se de um volume de 1,0 mL, que foi aquecida gradualmente até 100°C por 1 hora com o auxílio de uma chapa de aquecimento, até evaporação completa do solvente. Após esse procedimento foi realizada a calcinação a 450°C por 1 hora, sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$). A concentração calculada de rutênio presente na solução foi de $(0,241 \pm 0,003) \text{ mol dm}^{-3}$ de rutênio.

Todas as padronizações descritas foram realizadas em duplicata.

II.2 Preparação dos eletrodos

Após obtidas as resinas precursoras de estanho, titânio, e a solução precursora de rutênio, foram preparadas misturas contendo diferentes concentrações nominais de estanho e titânio, mantendo-se a proporção de rutênio constante em 30%. As composições nominais foram $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ ($x=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$).

A espessura teórica desejada da camada de óxido foi de 1 μm , a qual foi preparada pelo controle da massa a ser depositada tomando-se em consideração, o volume da camada, a fração molar de cada óxido, e as respectivas densidades, segundo a expressão:

$$\text{Massa (g)} = \text{volume da camada (cm}^3\text{)} \cdot [\%I \cdot d(I) + \%II \cdot d(II) + \%III \cdot d(III)] (\text{g cm}^{-3})$$

sendo que I, II e III designam, respectivamente, as frações molares dos óxidos de rutênio, titânio e estanho. Os valores de densidade dos óxidos, utilizados foram: $d(\text{RuO}_2) = 6,97 \text{ g cm}^{-3}$; $d(\text{TiO}_2) = 4,2 \text{ g cm}^{-3}$ e $d(\text{SnO}_2) = 6,45 \text{ g cm}^{-3}$ (50). Sendo a espessura nominal dos eletrodos de $1 \mu\text{m}$ e a placa de Ti de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$, o volume total do óxido (volume = área x espessura) depositado é de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$, considerando que ambos os lados do suporte serão revestidos pelo óxido.

Os suportes de titânio possuem uma área de 2 cm^2 , eles foram jateados com microesferas de sílica, para obtenção de uma superfície com alto grau rugosidade. Posteriormente, foram lavados com água corrente, e as placas foram imersas em isopropanol por dois dias, fervidas em água destilada purificada pelo sistema Milli-Q por 30 minutos e secas com jatos de ar quente. Foram colocadas novamente em isopropanol, no ultrassom, por 30 minutos e enxaguadas com água purificada. Foi realizada a fervura em HCl 20% por 30 minutos e novamente o enxágüe com água purificada. Para finalizar, os suportes de titânio foram fervidos em ácido oxálico 10% por 20 minutos para remover o final da película de TiO_2 , não condutiva, que cobre a superfície do suporte e por fim, o último enxágüe, secagem e pesagem das placas.

Logo após o procedimento de limpeza das placas descrito acima, iniciou-se a deposição a partir de soluções precursoras descritas anteriormente. Esta deposição ocorreu através do pincelamento das devidas misturas de sais precursores nas placas, que posteriormente foram levadas a estufa por 5 minutos à 100°C e depois ao forno (mufla) à 400°C por mais 5 minutos sob fluxo contínuo de O_2 de $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Em seguida, os eletrodos foram resfriados e pesados.

A atividade de pincelamento e calcinação foram repetidas até que a massa teórica desejada fosse alcançada ($m \cong 1 \text{ mg}$), como na FIGURA 12. Uma vez obtida a massa necessária, realizou-se a calcinação durante 1 hora mantendo-se fluxo contínuo de O_2 para garantir a formação dos óxidos.

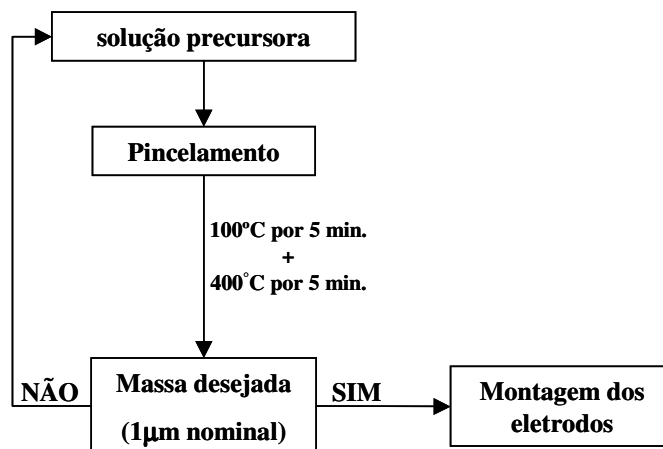


FIGURA 12: Esquema do processo de deposição das soluções precursoras no suporte de Ti metálico para preparação dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$.

Depois de obtido o depósito contendo as composições de óxidos desejadas, foram montados os eletrodos. O contato elétrico foi realizado com fio de cobre, em torno da haste do suporte, previamente lixada, através de solda de ponta. Este sistema foi colocado num tubo de vidro Pirex vedado com cola de silicone, FIGURA 13.

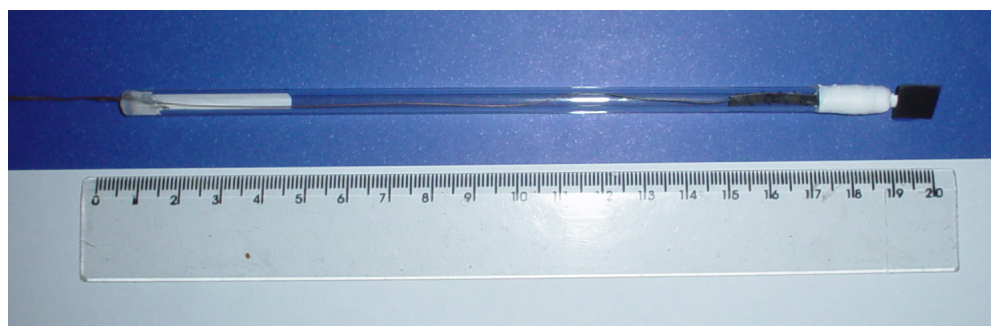


FIGURA 13: Eletrodo de trabalho de óxidos ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$), preparados em suporte de titânio.

II.3 Células eletroquímicas, eletrodos e eletrólito de suporte

A célula utilizada nos estudos eletroquímicos está apresentada na FIGURA 14, possui capacidade de 300 mL e quatro compartimentos. As duas faces do eletrodo de trabalho, situado na parte central da célula, ficam expostas a dois eletrodos auxiliares situados em ambos os lados da célula, para que as duas faces do eletrodo possam ser utilizadas. O eletrodo de referência se encontra na quarta parte da célula, em um capilar de Luggin-Harber, para diminuir ao máximo a distância entre eletrodo de trabalho e o de referência. A célula ainda possui um compartimento externo, o qual permite o controle da temperatura no interior da célula, a temperatura foi mantida a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ durante todos os experimentos realizados.



FIGURA 14: Célula utilizada nos experimentos eletroquímicos.

Os eletrodos auxiliares foram fios de platina platinizados enrolados em forma de espiral, e o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Este eletrodo possui um fio de Pt platinizado num tubo de vidro, que o isola do resto da solução, essa parte do eletrodo foi preenchida com a solução do eletrólito de suporte, e em seguida colocada na célula, posteriormente, aplicou-se galvanostaticamente, uma corrente catódica de 100 mA durante aproximadamente 20 segundos, para a formação do gás H_2 , sendo que este fica preso no invólucro de vidro,

obtendo-se assim o ERH. A cada novo eletrodo a solução de eletrólito de suporte foi trocada e o ERH foi renovado.

O eletrólito de suporte foi HClO_4 (CARLO ERBA) $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, preparado com água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda., SP).

Durante todas as medidas eletroquímicas a solução de trabalho foi mantida sob constante borbulhamento de gás nitrogênio (AIR LIQUIDE BRASIL S.A.).

II.4 Equipamentos e condições experimentais

Os experimentos de VC, E_{CA} , TVU e EIE foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT 30, acoplado a um micro computador e controlado pelos programas: FRA- Frequency Response Analyser (EIE) e GPES- General Purpose Electrochemical System (VC/ E_{CA} / TVU).

O E_{CA} foi medido, para cada eletrodo recém-preparado, por 10 minutos, e em seguida foram registrados 50 voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de (v) 20 mV s^{-1} , na região de carregamento da dupla camada ($E = 0,2-1,4 \text{ V vs. ERH}$), para a hidratação do eletrodo. Todos os VCs foram registrados de acordo com esquema mostrado na FIGURA 15.

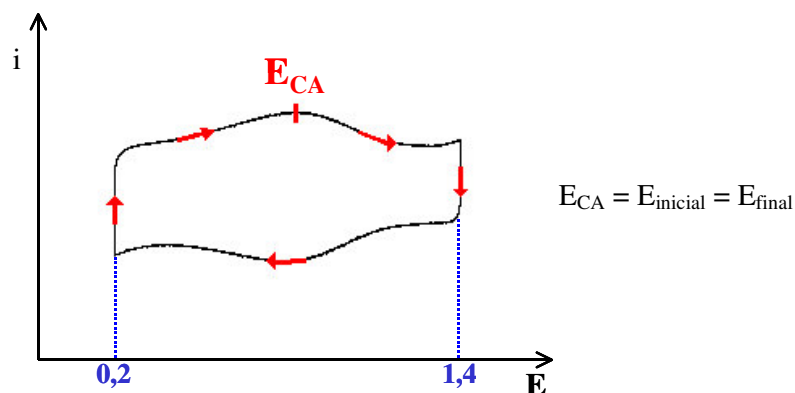


FIGURA 15: Esquema do registro dos voltamogramas cíclicos.

Os espectros de EIE foram registrados em 60 pontos de frequências, entre 1 mHz e 100 kHz, utilizando-se uma amplitude de perturbação de 5 mV pico a pico (p/p). Foram registrados para eletrodos recém-preparados em duas condições:

- (i) DCE: $E = 0,20; 0,45; 0,70; 0,85; 1,00 \text{ V vs. ERH}$;
- (ii) RDO: $E = 1,500; 1,525 \text{ e } 1,550 \text{ V vs. ERH}$.

O processo de desativação do eletrodo foi investigado através do TVU, aplicando-se uma corrente constante de 400 mA cm^{-2} . O experimento de TVU foi interrompido a medida que alcançava determinados valores de potencial de corte, E_{corte} , (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 V vs. ERH), para que fossem registrados os espectros de EIE no potencial de 1,0 V vs. ERH. Todos os experimentos citados acima foram realizados em duplicatas.

Os resultados experimentais de EIE foram analisados com a utilização de dois programas, dependendo da abordagem utilizada. Para o tratamento dos dados baseado no modelo de circuito equivalente, foi utilizado o mesmo programa dos experimentos, o FRA 4.9 (Frequency Response Analyser/ Eco Chemie B.V./ Autolab®/ Copyright 1988-2002), já para a abordagem baseada em linha de transmissão foi utilizado o Sigma Plot 6.0 (Copyright 1986-2000, SPSS Inc.)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizada para caracterizar a superfície dos eletrodos antes e após os experimentos de TVU, bem como para acompanhar o efeito da composição sobre a morfologia da camada de óxidos. E a caracterização por análise de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi utilizada, acoplada a MEV, para a determinação qualitativa e semi-quantitativa dos elementos constituintes das amostras. Os eletrodos foram fixados em porta amostras com uma tinta de prata condutora. As análises foram realizadas no Instituto de Química da USP de São Carlos, em um microscópio eletrônico Leica-Zeiss LEO modelo 440 SEM, acoplado a um analisador Oxford modelo 7060, com correção das interferências da matriz, com aumentos variando entre 500 e 2000 vezes.

Capítulo III

III. Resultados e discussão

Os eletrodos de óxidos de Ru, Ti e Sn já foram investigados tanto do ponto de vista de variação da composição, quanto da metodologia de preparação (4, 15). Forti *et al.* (15) caracterizaram os eletrodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,7$) e posteriormente algumas destas composições ($x = 0; 0,4; 0,7$) foram aplicadas para a eletrooxidação do etanol, obtendo bons resultados (9). Baseado nos resultados destes trabalhos, a proporção de SnO_2 foi fixada em $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$ para o estudo da EIE.

III.1 Caracterização “ex situ” dos eletrodos

III.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da camada de óxido do ADE é dependente das condições de preparação, da natureza dos precursores, da composição do óxido bem como da espessura da camada (17), as quais juntas irão ser responsáveis por suas propriedades físico químicas. A FIGURA 16 apresenta os resultados representativos da MEV, obtido antes e após os experimentos de TVU, todas as micrografias obtidas apresentaram uma estrutura porosa com grande número de trincas.

A substituição de TiO_2 por SnO_2 diminui o número de trincas apresentando placas maiores. Após o TVU, as amostras de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ e de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ permanecem inalteradas, isto é, não se observa mudanças significativas na morfologia da camada de óxidos na superfície do eletrodo. No entanto, os eletrodos binários de $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$, apresentam evidências de erosão, pois há uma diminuição do número de trincas e da quantidade de poros observados na estrutura, FIGURA 16C.

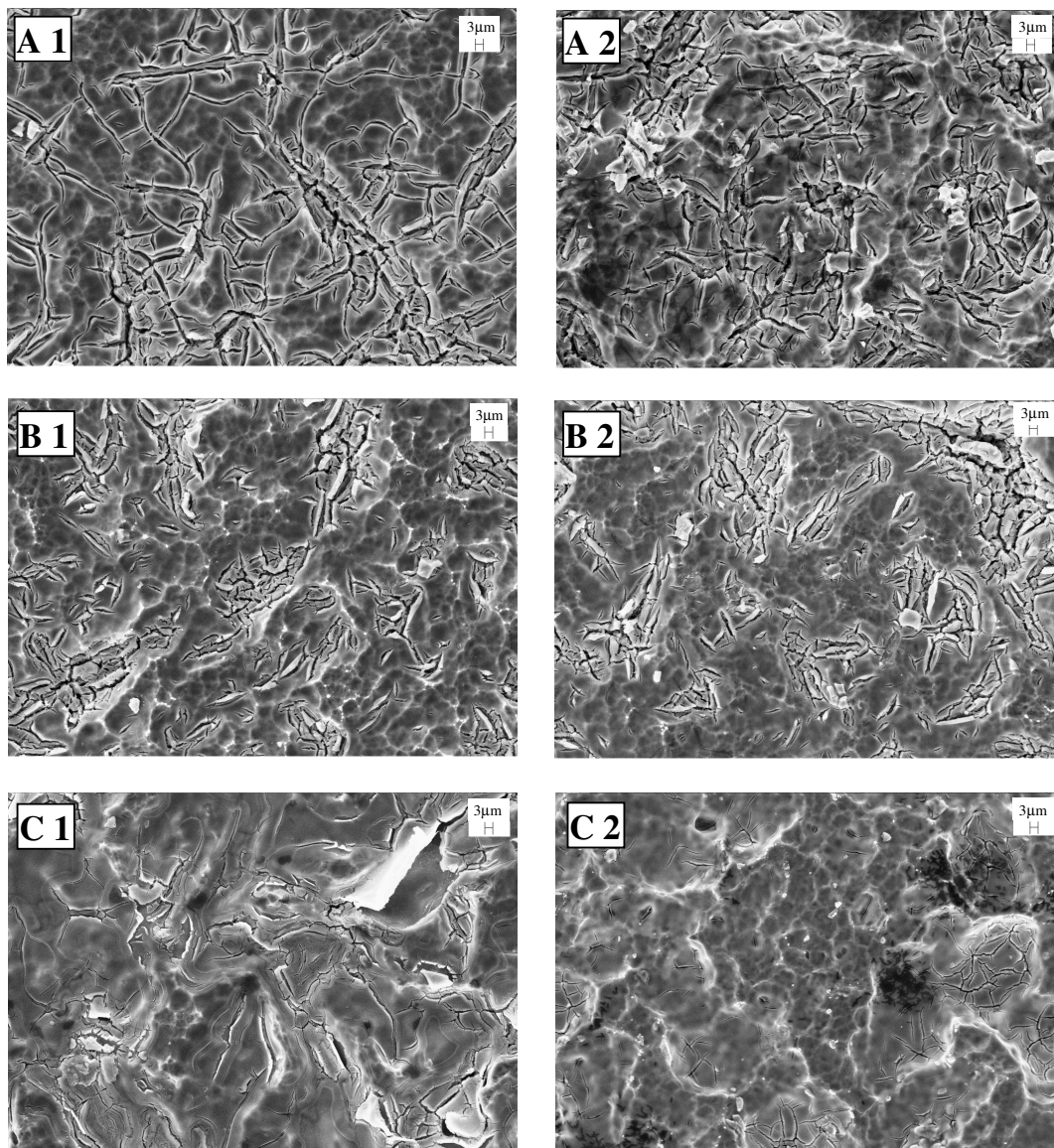


FIGURA 16: Micrografias representativas dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$: (A) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (B) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e (C) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$. $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$ sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), espessura nominal = $1 \mu\text{m}$. (1) recém preparados e (2) após o TVU.

III.1.2 Espectrometria de energia dispersiva de raios -X (EDX)

Mediante análise de EDX, acoplada a técnica de MEV, pode-se obter valores experimentais das composições químicas dos elementos presentes na composição eletródica. A TABELA 4 apresenta os valores experimentais e nominais, obtidos na análise geral das amostras, recém preparadas e após o TVU.

TABELA 4: Composições nominais e experimentais obtidas na análise de EDX dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, preparados pelo método de DPP. $T_{\text{calc.}}$ 400°C sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), espessura nominal = 1 μm . (1) recém preparados e (2) após o TVU

Ru nominal	Ru exp. 1	Ru exp. 2	Ti nominal	Ti exp. 1	Ti exp. 2	Sn nominal	Sn exp. 1	Sn exp. 2
30	4,5	3,0	70	95,5	97,0	0	-	-
30	3,8	3,7	50	91,2	91,0	20	5,0	5,3
30	4,5	4,8	40	87,0	85,8	30	8,5	9,4
30	5,3	4,7	30	81,5	82,7	40	13,2	12,6
30	37,6	17,0	0	-	-	70	62,4	83,0

De acordo com a TABELA 4, observa-se que a proporção experimental de Ti no material apresentou valores muito maiores do que os nominais, o que pode ser explicado, durante a análise de EDX, pelo fato do feixe de incidência atingir também o Ti^0 do suporte. Devido ao aumento da proporção de Ti obtém-se uma diminuição na proporção dos outros dois elementos (Sn/Ru), portanto, para a análise dos valores experimentais de Sn e Ru é mais conveniente analisar a razão entre esses elementos. A FIGURA 17 apresenta a razão obtida na análise de EDX, entre as porcentagens de Sn e de Ru obtidas para: (i) valores experimentais obtidos para a amostra global nos eletrodos recém preparados; (ii) razão teórica; (iii) valores experimentais para a amostra global após os experimentos de TVU.

As análises de EDX, realizadas antes e após o TVU, evidenciam que as composições ternárias ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) não apresentam dissolução aparente dos metais. Portanto, o principal processo de desativação do eletrodo é a formação da camada isolante de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ (51). Já a amostra binária ($\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$) apresenta evidências de perda do material electrocatalítico (RuO_2), FIGURA 17. Os eletrodos aqui

apresentados, com 1 μm de espessura, apresentam-se ricos em Sn. Aparentemente, esta propriedade é função da metodologia de preparação dos eletrodos, uma vez que amostras de mesma composição, mas mais espessas (2 μm), apresentaram razão experimental/nominal de Sn/Ru similares, e isto inclusive para a amostra de $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ (15). Já neste trabalho, os eletrodos binários $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ apresentaram um comportamento diferenciado das demais composições eletródicas investigadas. Esse fato pode ser atribuído a dois fatores associados: a menor espessura da camada de óxidos, e a ausência de Ti na mistura de óxidos. O TiO_2 fornece à mistura de óxidos, a estabilidade química e mecânica, necessária para a boa aderência da mistura (1), como ele está ausente nesta composição e a espessura da camada é muito pequena, o eletrodo pode sofrer perda do material catalítico durante o processo de desativação.

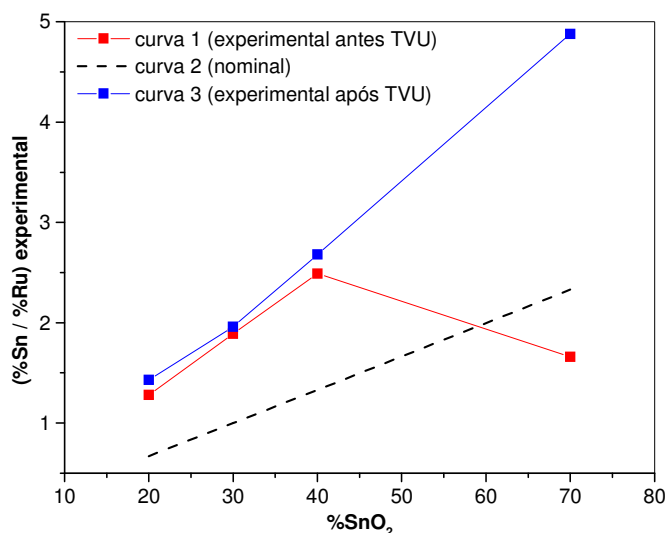
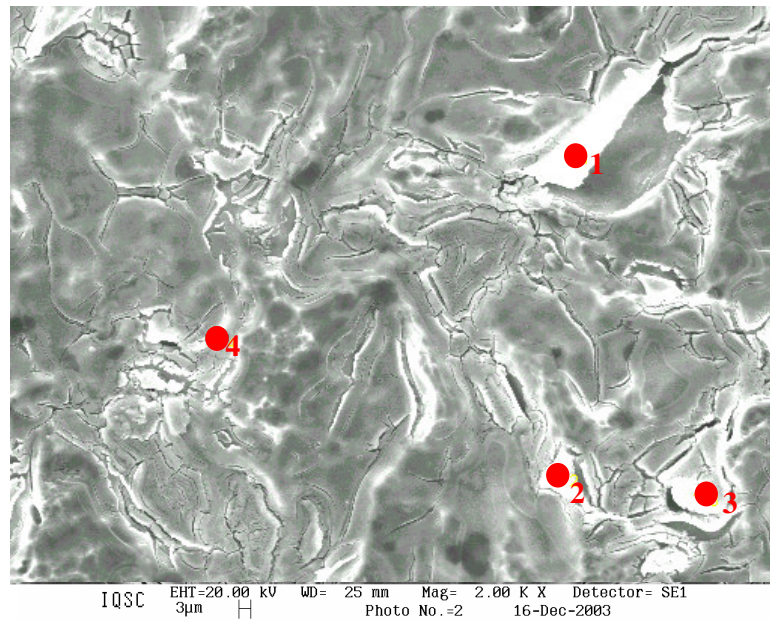


FIGURA 17: Razão das concentrações de Sn e Ru nominais e experimentais obtidas por análise de EDX, para as misturas ternárias de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$. Espessura nominal = 1 μm .

Além da análise de EDX geral da amostra, foram realizadas as análises em pontos pré-escolhidos e análise de MEV em linha. Na FIGURA 18, tem-se uma análise pontual da amostra do eletrodo de composição $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, recém preparado. A análise de EDX em diferentes regiões do recobrimento de óxidos, mostra que a distribuição dos metais não é homogênea. Tem-se que algumas regiões da amostra (ponto 1 e 2 da FIGURA 18) apresentam uma maior concentração de Sn, e outras regiões (pontos 3 e 4 da FIGURA 18) uma maior concentração de Ru. Esse resultado pode ser confirmado na FIGURA 19, que apresenta a análise de EDX obtido em linha ($d = 303,87 \mu\text{m}$). Além

disso, pode-se notar na FIGURA 19B que o Ru é o elemento que apresenta um espalhamento mais homogêneo na camada de óxido, e que o Sn está presente em maior concentração nas regiões com menos trincas, FIGURA 19C e 19D. A estrutura com trincas e poros não é uma estrutura homogênea, ou seja, cada região apresenta concentrações diferentes dos óxidos na mistura.



<i>Porcentagens atômicas</i>				
<i>Pontos</i>	Ru	Ti	Sn	%Sn/%Ru
1	29,7	11,6	58,7	2,0
2	23,0	9,10	67,9	3,0
3	33,0	18,3	48,7	1,5
4	17,1	59,2	23,7	1,4

* Área analisada = 3,69 mm²

FIGURA 18: Micrografia do eletrodo de composição Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, com a análise pontual de EDX.

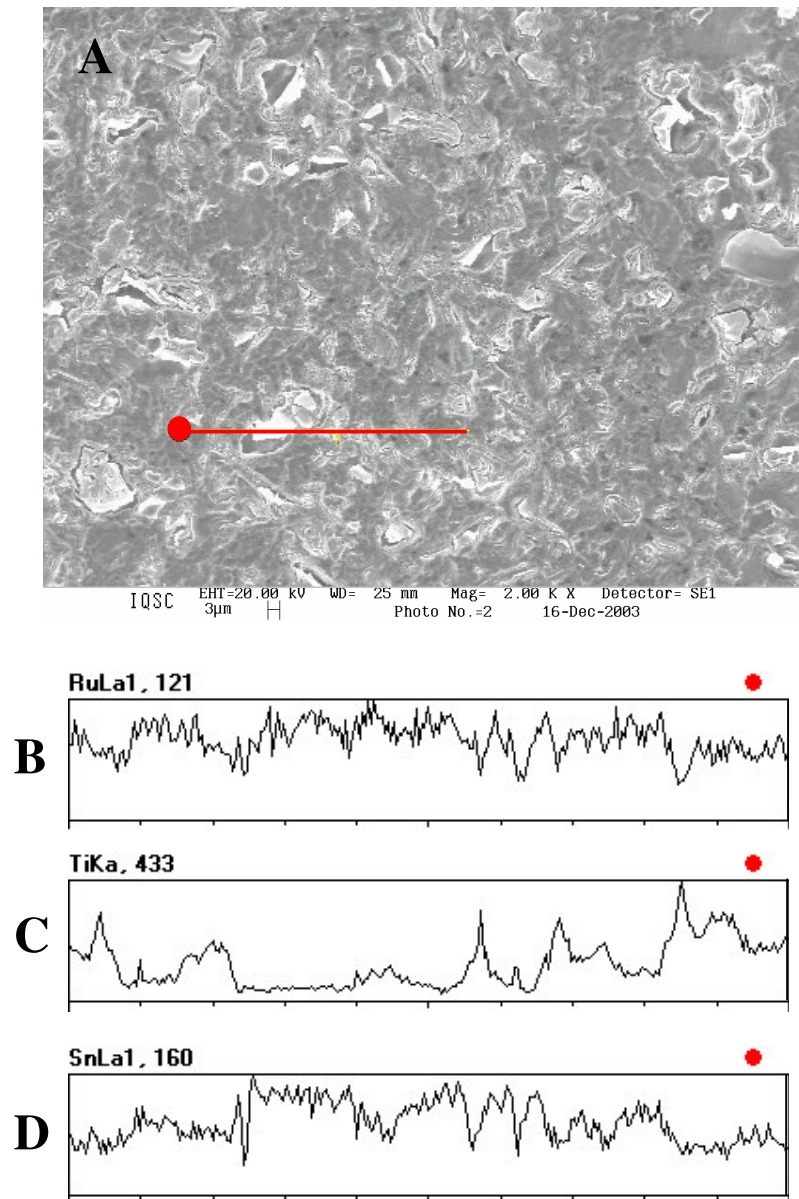


FIGURA 19: (A) Micrografia do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, com a análise de EDX linear, e os respectivos espectros dos elementos: (B) Ru, (C) Ti e (D) Sn. Comprimento da linha 303,87 μm .

III.2 Técnicas eletroquímicas

III.2.1 Voltametria Cíclica (VC)

O comportamento voltamétrico típico de todas as composições eletródicas estão apresentados na FIGURA 20, onde pode-se observar o pico de transição Ru(III)/ Ru(IV) entre os potenciais 0,7 e 1,0 vs. ERH (1). Os valores de carga anódica e catódica dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ extraídos dos VCs encontram-se na TABELA 5.

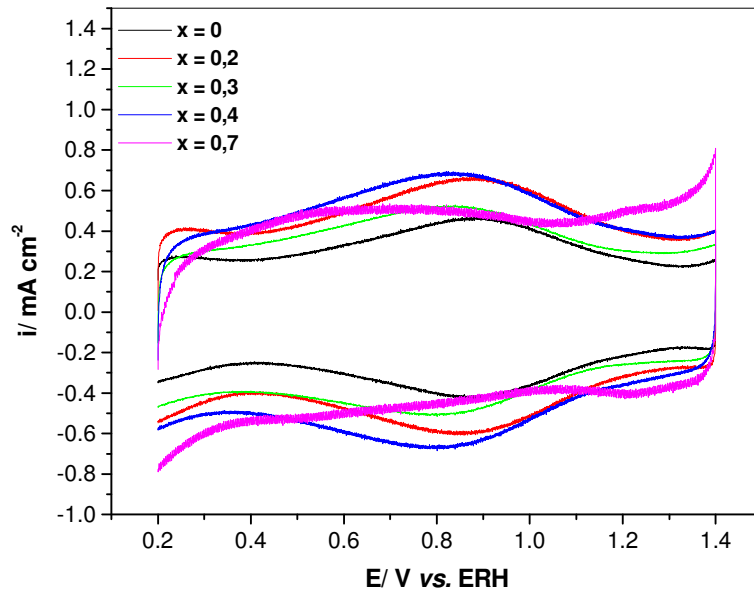


FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, em meio ácido ($1 \text{ HClO}_4 \text{ mol dm}^{-3}$). Espessura nominal = $1 \text{ }\mu\text{m}$. $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$).

TABELA 5: Valores de carga anódica e catódica* dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$

Eletrodo	$q_A^*/ \text{ mC cm}^{-2}$	$q_C^*/ \text{ mC cm}^{-2}$	q_A^*/ q_C^*
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	19,46	17,91	1,09
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2} \text{ O}_2$	24,75	24,34	1,02
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3} \text{ O}_2$	22,90	23,31	0,98
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4} \text{ O}_2$	25,60	26,13	0,98
$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7} \text{ O}_2$	27,33	27,96	0,98

* valores de q^* obtidos entre 0,2 – 1,2 V vs. ERH.

Os valores de q_A^*/q_C^* são próximos de 1, o que evidencia uma transferência eletrônica reversível, indicando que estes eletrodos podem funcionar como pseudocapacitores, sendo carregados e descarregados por um longo período de tempo sem sofrer mudanças estruturais significativas (52). Os valores de q_A^* aumentam ligeiramente com a introdução de SnO_2 na composição eletródica.

Na FIGURA 21 são mostrados os valores experimentais de q_A^* medidos no intervalo de potencial entre 0,2 e 1,2 V vs. ERH, em função da proporção de SnO_2 para eletrodos com espessura nominal de 1 μm (este trabalho) e 2 μm (trabalho realizado por Forti *et al.*). Observa-se que a carga anódica é dependente da concentração de SnO_2 e da espessura nominal de preparação do eletrodo. De acordo com a FIGURA 21, os valores de q_A^* para eletrodos espessos decrescem com o aumento da concentração de SnO_2 , provavelmente devido ao maior empacotamento da camada de óxidos, e a diminuição do número de trincas e poros na estrutura da camada de óxidos.

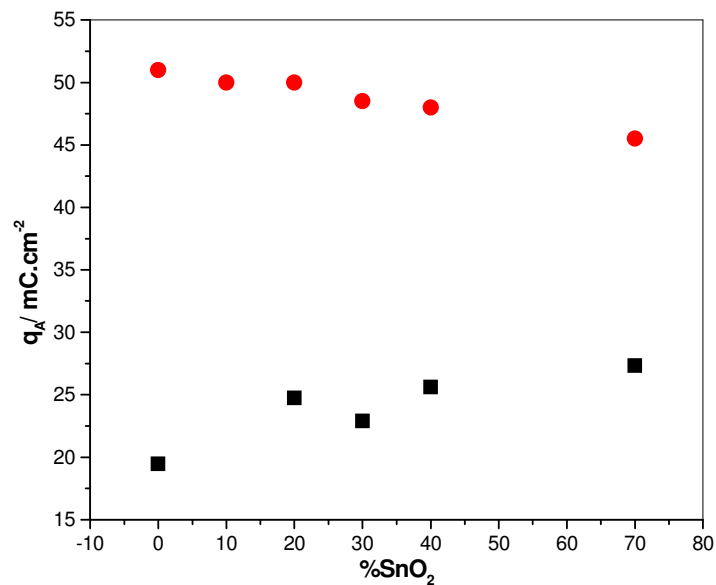
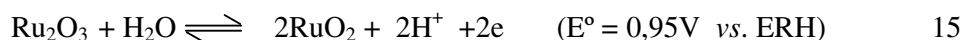


FIGURA 21: Carga anódica obtida por VC, em função da proporção de SnO_2 dos eletrodos, valores obtidos: ■ neste trabalho, ● por Forti *et al.* (15).

III.2.2 Potencial de Circuito Aberto (E_{CA})

O valor do E_{CA} , fornece uma indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos. A FIGURA 22 apresenta o E_{CA} , medido para os eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ recém-preparados, em função da composição. Os valores observados para todas as composições investigadas estão entre 850 a 940 mV vs. ERH. Comparando-se com os valores apresentados por Pourbaix para os óxidos isolados de TiO_2 , RuO_2 e SnO_2 (18), tem-se que as propriedades eletroquímicas superficiais são governadas pelas transições envolvendo o óxido de rutênio, pois os valores experimentais são próximos ao valor de E° característicos da transição Ru (III)/ Ru (IV) (18):



Esse resultado é similar ao apresentado por Onochukwu & Trasatti (3), para o eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Sn_{(0,7-x)}Ti_xO_2$ preparado em isopropanol, ou para eletrodos com a mesma composição dos apresentados neste trabalho ($Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$) (15). Nota-se também que, nas condições investigadas a troca de TiO_2 por SnO_2 não afeta significativamente os valores de E_{CA} .

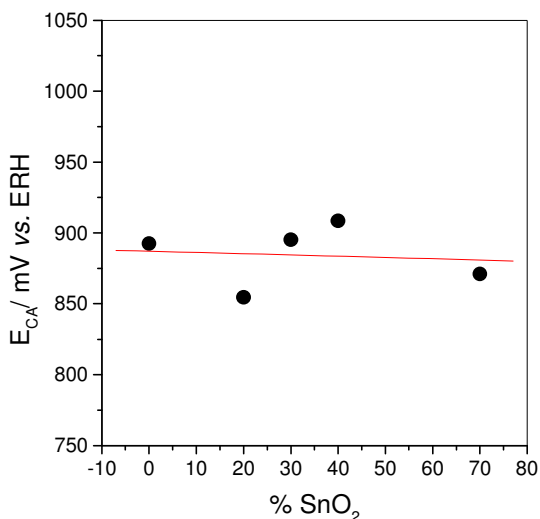


FIGURA 22: Valores de potencial em circuito aberto, E_{CA} , em função da concentração de SnO_2 , para os eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ em meio ácido ($HClO_4$ 1 mol dm^{-3}). $T_{calc.} = 400^\circ C$, espessura nominal = 1 μm .

III.2.3 Teste de Vida Útil (TVU)

Os valores do TVU em função da composição eletródica, obtidos neste trabalho, e obtidos por Forit *et al.* (15), estão apresentados na FIGURA 23. Nota-se, nos dois casos, que o comportamento observado em função da composição eletródica é similar. Novamente, comprovando que a troca de TiO_2 por SnO_2 favorece a formação de eletrodos mais estáveis. Além disto, verifica-se que a espessura da camada de óxido tem uma forte influência na magnitude do TVU, pois o aumento da espessura nominal de 1 μm para 2 μm acarreta em um aumento significativo (> 10 vezes) do tempo de operação do eletrodo. Além disso, baseado nos resultados de q_A^* , os eletrodos binários de $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ apresentaram valores maiores de carga, indicando uma maior eficiência catalítica.

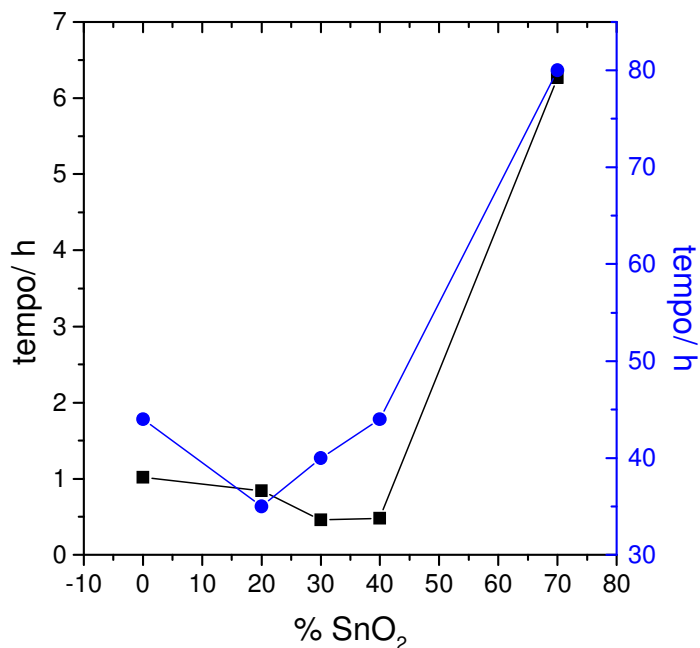


FIGURA 23: Tempo de vida dos eletrodos $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($i = 400 \text{ mA cm}^{-2}$) em função da composição de SnO_2 , \blacksquare - espessura nominal = 1 μm e \bullet - espessura nominal = 2 μm (15). Em meio ácido (HClO_4 1 mol dm^{-3}), $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$.

A FIGURA 24, apresenta os VCs registrados no decorrer dos TVU para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e com $1 \mu\text{m}$ de espessura nominal. Esse comportamento é similar para todas as composições eletródicas investigadas. Nota-se que a carga voltamétrica permanece aproximadamente constante em função do tempo, até o TVU atingir o potencial de corte de $4,5 \text{ V vs. ERH}$. Após esse potencial observa-se uma diminuição acentuada da carga do eletrodo. Pode-se afirmar então, que houve uma diminuição da área eletroquimicamente ativa, o que evidencia a desativação completa do recobrimento de óxidos. Essa desativação pode ser atribuída ao crescimento da camada de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ (32).

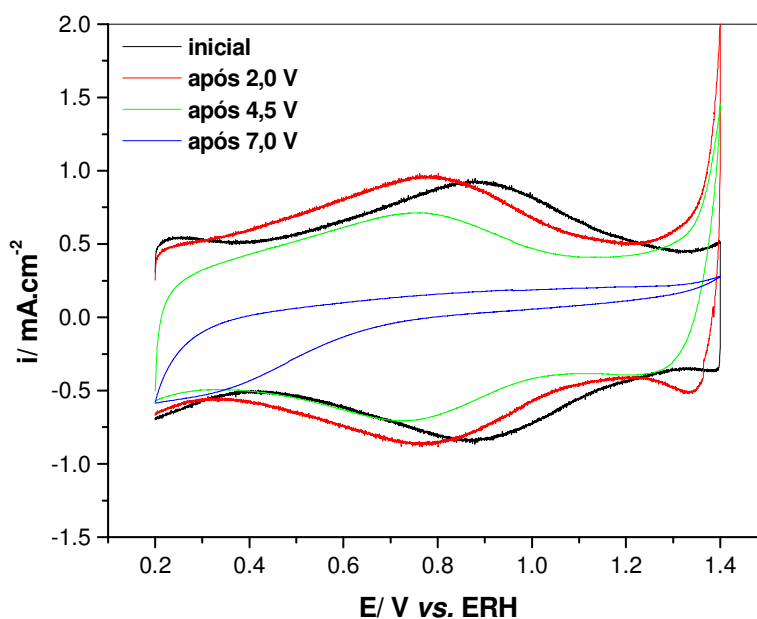
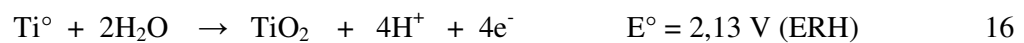


FIGURA 24: VCs do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em meio de HClO_4 1 mol dm^{-3} , $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $T_{\text{calc}} = 400^\circ\text{C}$ sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), espessura nominal = $1 \mu\text{m}$, $E = 0,2\text{-}1,4 \text{ V vs. ERH}$, no decorrer do TVU.

De acordo com a literatura são propostos dois mecanismos para descrever o processo de crescimento desta camada (33). O primeiro deles é para recobrimento de óxidos pouco compactos, onde pode ocorrer a oxidação do Ti da base para estados de oxidação mais elevados (Ti/TiO , $E = -1,306 - 0,0591 \text{ pH}$), favorecido pelo alto potencial aplicado ao eletrodo de trabalho combinado com o fácil acesso do eletrólito com o suporte de Ti° , equação 16 descreve esse processo:



O segundo, para recobrimentos mais compactos, que desfavorecem o contacto do eletrólito com o suporte de Ti° , o processo de oxidação direta é mais provável, as espécies O^{2-} , necessárias para compensar a carga resultante, são fornecidos pela própria camada de óxido, equação 17 (32).



III.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

III.3.1 O Efeito da composição eletródica nas regiões da DCE e RDO

Os potenciais para os estudos de EIE, foram escolhidos de acordo com o comportamento voltamétricos dos eletrodos, potenciais localizados na região da DCE: 0,20; 0,45; 0,70; 0,85 e 1,00 V *vs.* ERH, um potencial na região intermediária, entre DCE e RDO: 1,20 V *vs.* ERH e alguns potenciais na RDO: 1,500; 1,525 e 1,550 V *vs.* ERH.

A FIGURA 25, apresenta os diagramas de Nyquist representativo da região de potencial situada entre 0,2-1,0 V *vs.* ERH. De acordo com essa figura, pode-se observar que na região da DCE a troca de TiO_2 por SnO_2 não influencia no comportamento da impedância do sistema.

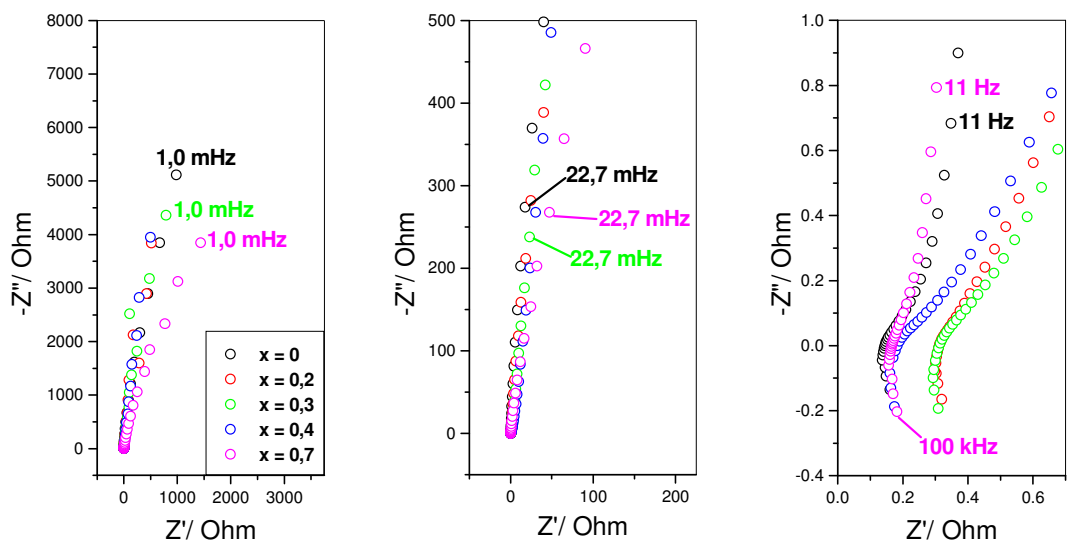


FIGURA 25: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em função da composição ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), representativo da região da DCE. $E = 0,20$ V *vs.* ERH, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

A partir de 1,20 V vs. ERH, em todas as composições que contém SnO₂, observa-se um semicírculo, FIGURA 26, no entanto, a composição binária RuO₂/TiO₂ continua apresentando o mesmo comportamento da DCE, este comportamento pode ser explicado lembrando que, o início da RDO varia em função da composição eletródica. Nos eletrodos com SnO₂ a RDO é deslocada para potenciais menores frente ao eletrodo binário RuO₂/TiO₂ (FIGURA 20) (3).

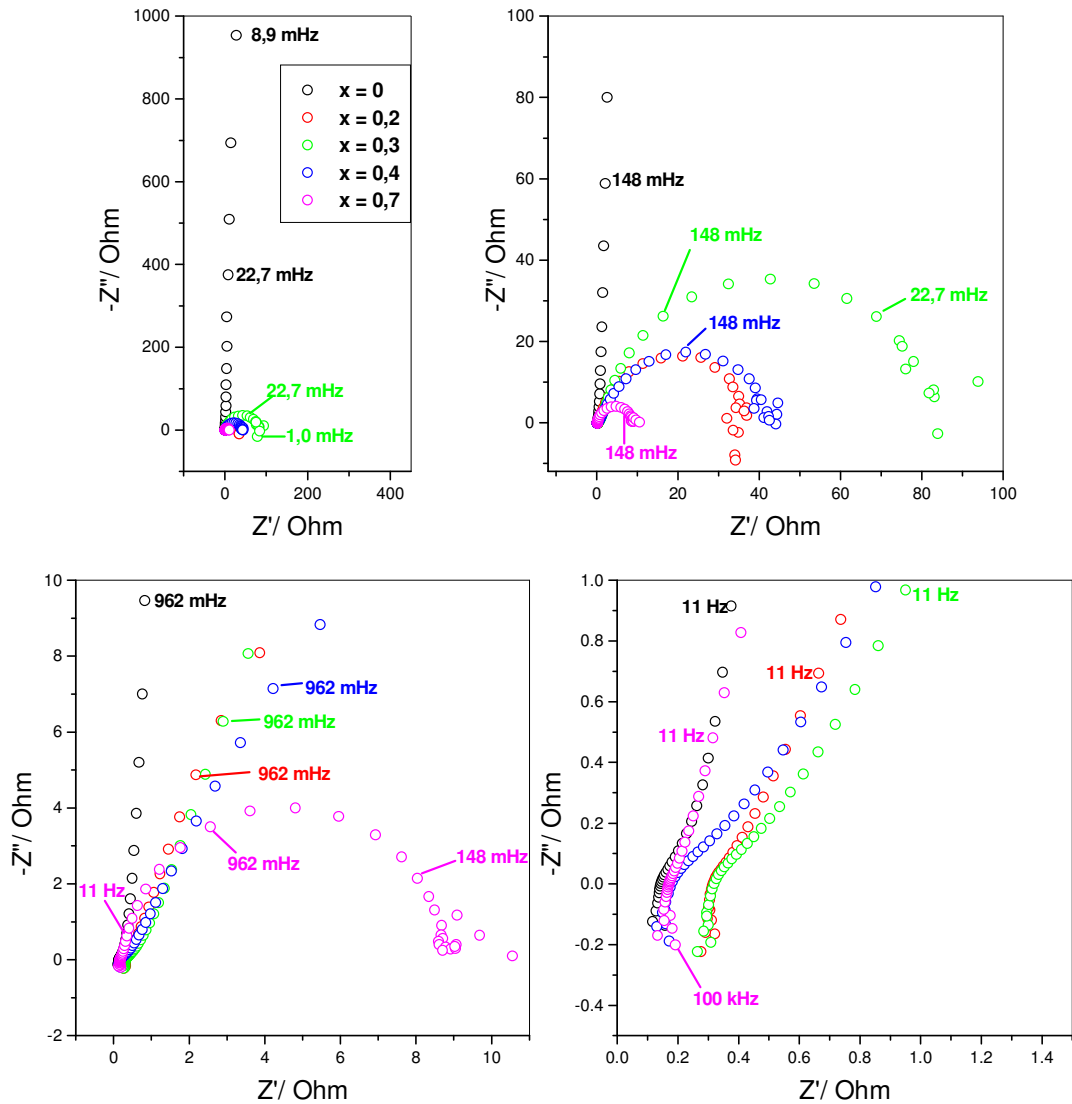


FIGURA 26: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂ em função da composição (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,7), representativo da transição entre as regiões da DCE e da RDO. E = 1,20 V vs. ERH, 1 mHz ≤ f ≤ 100 kHz, A = 5 mV p/p.

A partir do potencial de 1,500 V vs. ERH, todos as composições eletródicas apresentam o semicírculo característico da RDO, FIGURA 27. O eletrodo binário RuO₂/TiO₂ apresentou, nos três potenciais investigados, um maior diâmetro do semicírculo, ou seja, maior valor de R_{ic}. Portanto, pode-se afirmar que os eletrodos binários de RuO₂/TiO₂ são mais resistivos que os eletrodos binários de RuO₂/SnO₂. Já dentre as composições ternárias, observa-se que o aumento da concentração de SnO₂ não segue uma diminuição linear na impedância do eletrodo. Este comportamento é consistente com a atividade catalítica para a RDO (i/q*) observado por Forti *et al.* (15).

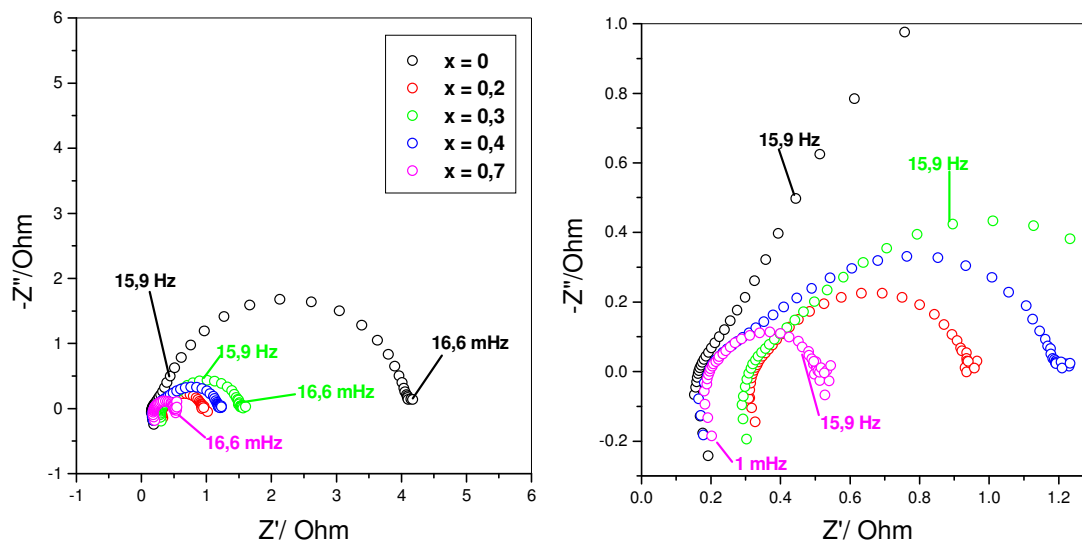


FIGURA 27: Diagrama de Nyquist dos eletrodos de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂ em função da composição (x = 0; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,7), representativo da região da RDO. E = 1,525 V vs. ERH, 1 mHz ≤ f ≤ 100 kHz, A = 5 mV p/p.

O circuito equivalente e a linha de transmissão propostos neste trabalho serão apresentados nas seções posteriores, mas neste ponto se torna importante a apresentação dos valores da capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc}, em relação a composição eletródica, FIGURA 28. A medida que aumenta-se a concentração de SnO₂ na composição eletródica os valores de C_{dc} diminuem, até a composição com 40% de SnO₂. Já a composição binária RuO₂/SnO₂ apresenta valores mais elevados, mas ainda menores que as composições inferiores a 30%. Os valores de C_{dc} coincidem com os dados de EDX discutidos anteriormente, que mostram que a composição com 40% de SnO₂ apresenta menor concentração do componente catalítico (RuO₂) portanto, apresentam menores valores de C_{dc}.

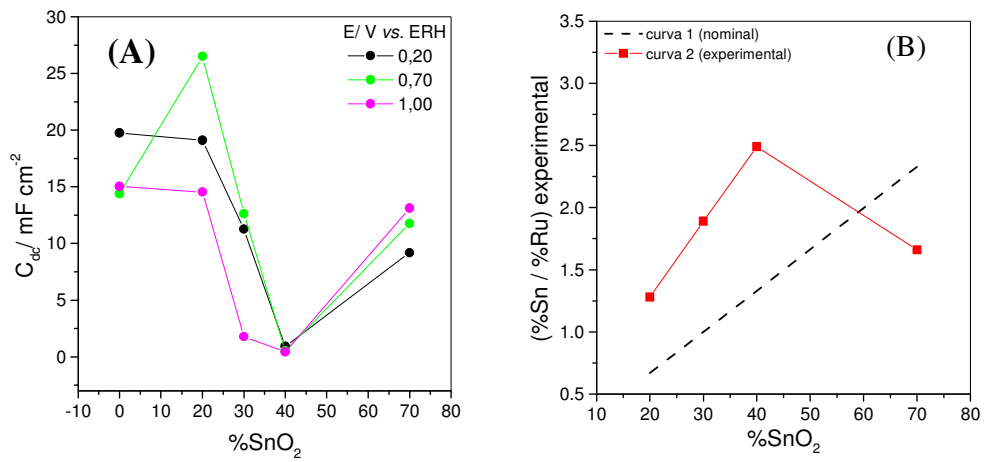


FIGURA 28: (A) Valores de C_{dc} e (B) $(\%Sn / \%Ru)$ experimental e nominal em função da composição de SnO_2 em diferentes potenciais da região da DCE.

III.3.2 Estudo da região da DCE utilizando a abordagem de circuito equivalente

O comportamento dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, na região da DCE (0,2-1,0 V vs. ERH) não varia significativamente com o potencial, FIGURA 29. Porém o estudo desta região através da EIE pode trazer valores de elementos do circuito equivalente para descrição do sistema, como por exemplo o valor da capacitância da dupla camada, resistências, etc.

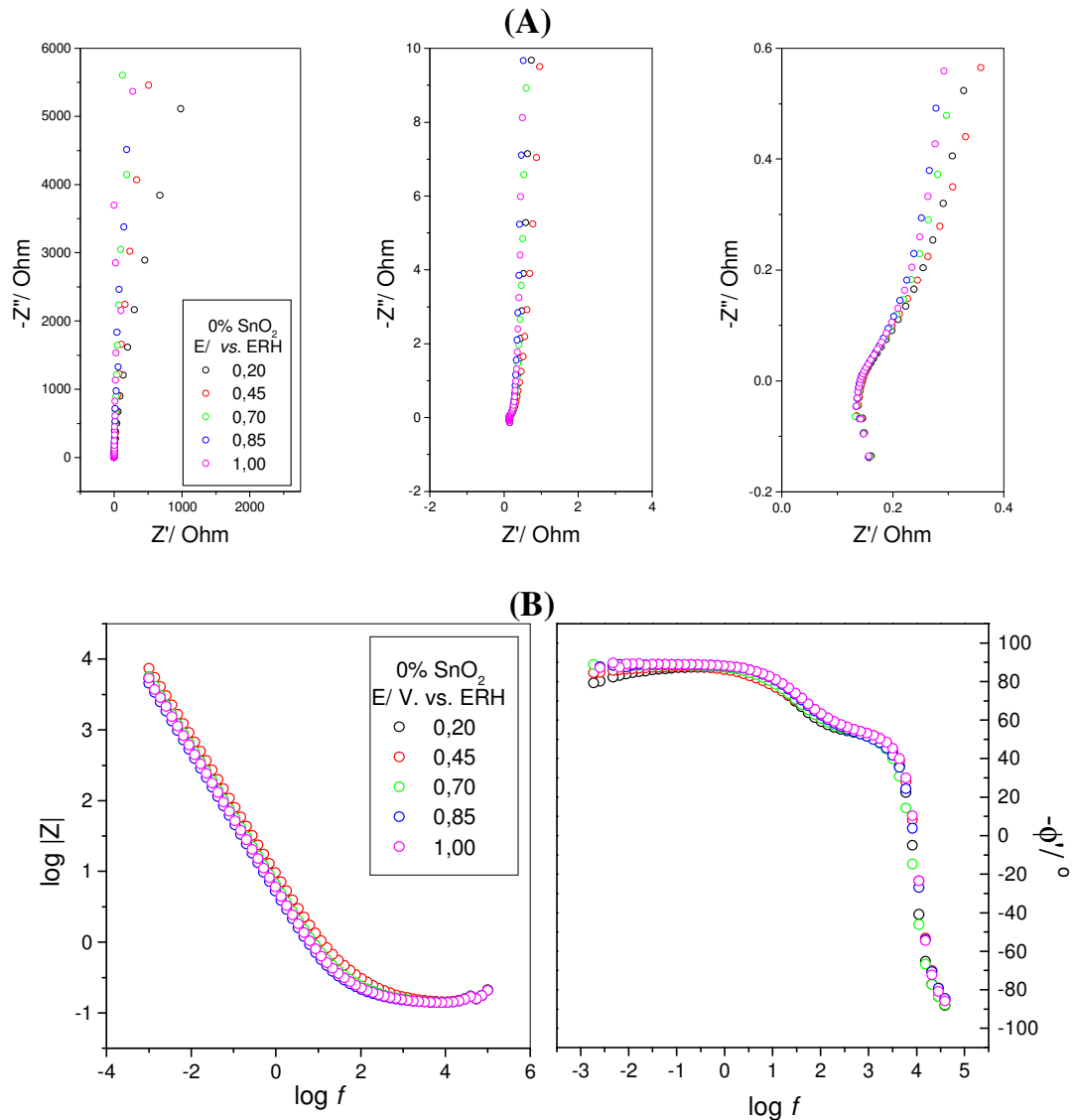


Figura 29: Diagramas de Nyquist (A) e BODE (B) do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, nos diferentes potenciais da região da DCE, $1 \text{ MHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. OBS: $\phi' = \phi$ desconsiderando a R_Ω .

Nestes diagramas, FIGURAS 29A e B, pode-se notar três regiões distintas: (i) em baixas frequências, ϕ apresenta valores próximos de 90° , o que evidencia um comportamento puramente capacitivo; (ii) em valores intermediários de frequências, os valores de ϕ tendem a 40° , o que evidencia um comportamento mais resistivo; (iii) em valores altas frequências, valores negativos de Z'' , compatível com a existência de elemento indutivo (L) no sistema (33).

Com base no comportamento experimental obtido, iniciaram-se os ajustes dos dados experimentais, em busca do CE que melhor descreve o sistema $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, na região da DCE. As simulações de CE foram iniciadas utilizando-se circuitos simples, com os dados experimentais obtidos em 0,2 V vs. ERH para o eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, até encontrar-se o CE que melhor ajustasse aos dados experimentais, os circuitos que foram testados são apresentados na TABELA 6.

TABELA 6: Circuitos equivalentes testados para análise dos dados experimentais*

RL(RC)	RL(R[RC])C	RL(C[RQ])R
RL(RC)(RC)	RL(R[RC])Q	RL(C[RQ])C
RL(RC)(RQ)	RL(C[RC])R	RL(C[RQ])Q
RL(RC)R	RL(C[RC])C	RL(C[RQ])(RC)
RL(R[RC])	RL(C[RC])Q	RL(C[RQ])(RQ)
RL(R[RC])R	RL(RC)Q	

*foram testados também todos os CEs substituindo-se C por Q.

De acordo com o programa utilizado (FRA) (21), simulam-se valores para cada elemento do CE em questão e obtém-se um valor de “CHI-SQUARE” (CS), que indica a % de erro da curva experimental em relação à teórica imposta pelo programa. Quanto menor o valor do CS, melhor é o ajuste dos resultados experimentais e teóricos. Os valores dos elementos do CE obtidos em 1,2V vs. ERH foram descartados nas simulações dos dados experimentais utilizando-se a abordagem de circuito equivalente, uma vez que, neste potencial os eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ apresentam comportamento misto entre as regiões da DCE e RDO, e em nenhuma das condições testadas obteve-se um ajuste dos dados experimentais e teóricos.

O ajuste dos dados experimentais está apresentado na FIGURA 30, e o CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais na FIGURA 31. Os respectivos valores de cada elemento do CE, em função dos potenciais e composições, são apresentados na TABELA 7.

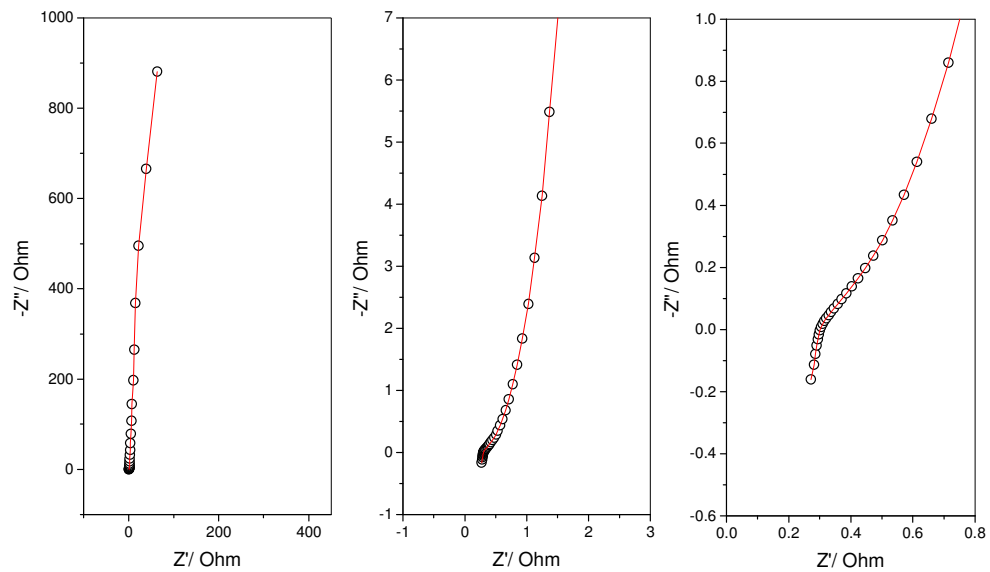


FIGURA 30: Diagrama de Nyquist do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, $E = 0,70 \text{ V vs. ERH}$. \circ curva experimental e $—$ curva teórica, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. Representativo do ajuste dos dados experimentais dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, na região da DCE(0,20 V a 1,00 V vs. ERH).

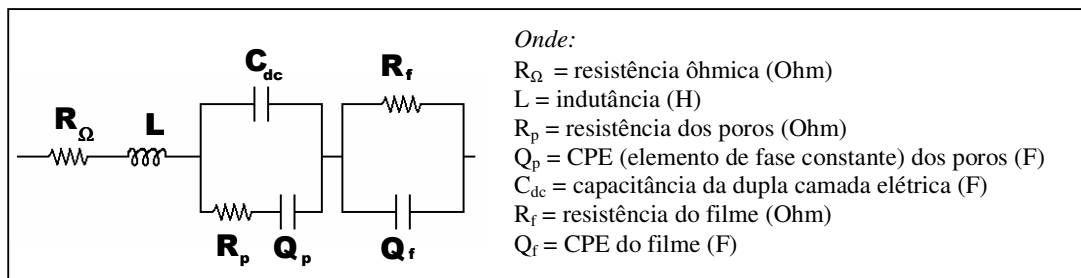


FIGURA 31: CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais para os eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, representativo da região da DCE (0,20 V a 1,00 V vs. ERH), em meio ácido (HClO_4 1 mol dm^{-3}).

TABELA 7: Valores dos elementos do CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais na região da DCE para todos os potenciais e composições nominais investigadas dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$

% SnO ₂	E (V vs. ERH)	R _Ω (Ohm)	L (μH)	C _{dc} (mF cm ⁻²)	R _p (Ohm)	Q _p (mF cm ⁻²)	n _p	R _f (Ohm)	Q _f (mF cm ⁻²)	n _f
0	0,20	0,132	0,5323	19,75	1860	25,98	0,9330	0,265	20,99	0,5769
	0,45	0,129	0,5402	11,39	665,0	33,01	0,8824	0,488	22,21	0,5342
	0,70	0,130	0,5320	14,38	162,1	106,2	0,8552	0,279	39,77	0,5425
	0,85	0,129	0,5299	17,45	41,90	203,2	0,8735	0,244	60,90	0,5345
	1,00	0,131	0,5296	15,03	33,80	211,5	0,8417	0,245	44,97	0,5529
20	0,20	0,293	0,9155	19,10	101,8	54,10	0,8811	0,900	20,56	0,5390
	0,45	0,288	0,9111	20,40	240,0	65,70	0,8443	0,807	25,12	0,5559
	0,70	0,282	0,9158	26,50	18,05	214,8	0,8725	0,410	41,98	0,5473
	0,85	0,287	0,9194	17,50	57,00	97,85	0,8812	0,832	30,54	0,5199
	1,00	0,288	0,9195	14,54	324,0	59,50	0,8282	2,256	25,52	0,4934
30	0,20	0,272	0,9705	11,26	16,28	0,6535	0,7966	4,350	15,17	0,4351
	0,45	0,269	0,9623	14,21	0,464	2,739	0,8936	1,967	37,19	0,4369
	0,70	0,270	0,9622	12,61	0,306	2,997	0,9214	2,973	33,11	0,4347
	0,85	0,275	0,9461	3,950	0,029	6,500	0,9677	11,96	13,64	0,4469
	1,00	0,277	0,9366	1,775	0,030	8,770	0,9726	42,00	6,460	0,4704
40	0,20	0,152	0,6256	0,922	0,274	11,81	0,9393	12,79	15,21	0,4534
	0,45	0,132	0,6980	0,420	0,014	20,39	0,9661	50,00	49,57	0,4034
	0,70	0,138	0,6735	0,530	0,017	18,78	0,9727	98,90	30,97	0,4276
	0,85	0,148	0,6247	0,613	0,038	11,59	0,9226	25,09	9,170	0,4884
	1,00	0,146	0,6320	0,424	0,052	9,810	0,9542	36,30	4,132	0,5240
70	0,20	0,156	0,6780	9,190	33,0	0,154	0,6705	0,247	54,55	0,5675
	0,45	0,153	0,6704	12,35	61,6	0,1713	0,7215	0,314	96,15	0,5376
	0,70	0,157	0,6774	11,76	62,0	0,2650	0,7758	0,317	88,45	0,5345
	0,85	0,157	0,6836	11,14	116,3	0,1993	0,7674	0,552	130,5	0,4846
	1,00	0,154	0,6766	13,11	202,8	0,1402	0,7492	0,768	156,8	0,4766

Antes de dar início a análise dos valores dos elementos do CE, é necessário analisar a atribuição dos elementos ao modelo da estrutura da camada de óxidos, FIGURA 32 (31).

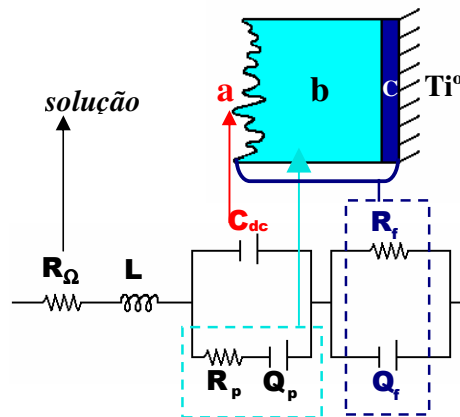


FIGURA 32: Circuito equivalente atribuído ao comportamento dos eletrodos na região da DCE, dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, em meio de HClO_4 (1 mol dm^{-3}), $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$ e espessura nominal = $1 \mu\text{m}$.

Para facilitar a atribuição dos fenômenos eletroquímicos aos elementos do CE convém analisar o modelo que representa a estrutura de um eletrodo de óxidos condutores, representado na FIGURA 32, por três regiões distintas, de acordo com a literatura (31):

- *Região a* \Rightarrow interface óxido/solução, acesso livre a superfície externa;
- *Região b* \Rightarrow interface óxido/solução adjacente, parte interna poros;
- *Região c* \Rightarrow interface suporte metálico (Ti°)/óxido, nesta região ocorre formação de óxido de titânio dopado com óxido de rutênio (53).

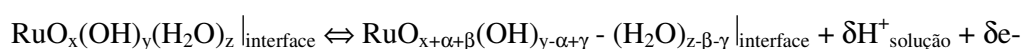
A R_Ω corresponde a resistência ôhmica, cuja contribuição vem da resistência da solução, do recobrimento óxido e dos contatos elétricos. Os valores de R_Ω , para uma mesma composição eletródica, são aproximadamente constantes em relação aos potenciais investigados (TABELA 7). Este comportamento pode ser explicado visto que, tanto o eletrólito (HClO_4 1 mol dm^{-3}), quanto a posição do eletrodo de trabalho, são mantidas constantes. A pequena variação de R_Ω em função da composição pode ser explicado em função da alteração da posição do eletrodo de trabalho nos diferentes experimentos (distância do eletrodo de trabalho e o capilar de Luggin-Harber) (29-33). Os valores de R_Ω obtidos neste trabalho apresentam valores entre 0,1- 0,3 Ohm, que são

inferiores aos valores normalmente atribuídos para recobrimentos de óxidos contendo óxidos de irídio (0,5-1,0 Ohm) (31), no entanto, eletrodos de RuO₂, preparados por decomposição térmica, apresentam na literatura valores de R_Ω de 0,29 Ohm (54), que coincidem com os valores obtidos neste trabalho.

O elemento L corresponde a indutância do arranjo experimental, visualizado na região de altas frequências (31). Os valores de L em relação ao potencial são aproximadamente constantes e seguem a mesma ordem que R_Ω quando se varia a composição do eletrodo. A atribuição da indutância para sistemas de eletrodos óxidos ainda está em discussão na literatura (29, 30, 55). No entanto, foi mostrado recentemente que a magnitude da indutância, não tem origem no equipamento eletrônico (33).

A análise da FIGURA 33 mostra que o comportamento observado nos valores da capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc}, em função dos potenciais é similar ao comportamento do voltamograma cíclico (entre 0,2 e 1,0 V vs. ERH).

O comportamento puramente capacitivo observado em baixas frequências, FIGURA 29, é a soma da C_{dc} e a pseudocapacitância devido a transição redox. Conforme mostrado na secção 3.2.2, as transições Ru(III)/Ru(IV) ocorrem entre 850-940 mV vs. ERH, isto é consequência dos filmes de óxidos, preparados por processos térmicos, não serem estequiométricos (56). A reação total que descreve o processo pseudocapacitivo é discutida como a soma da oxidação/redução dos sítios de rutênio e do processo de desprotonação/protonação (54):



16

onde: $\delta = (\alpha + 2\beta + \gamma)$

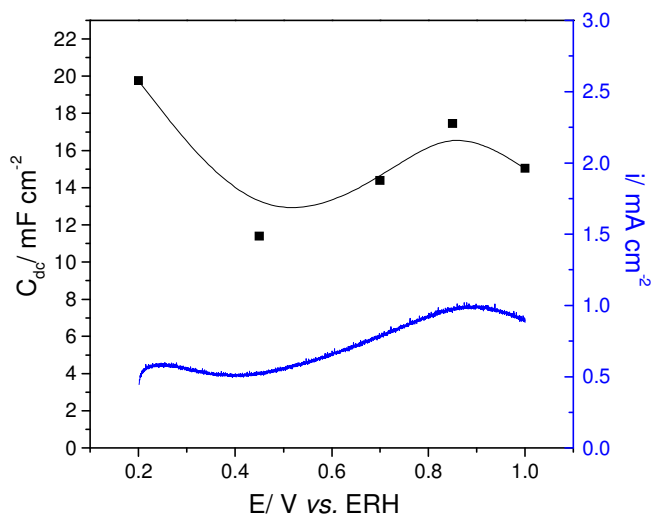


FIGURA 33: Valores de C_{dc} , obtidos através do ajuste do CE, em função do potencial e voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ entre 0,20 e 1,00 V vs. ERH. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A FIGURA 34 apresenta a relação entre a C_{dc} e a concentração de SnO_2 , obtidos, nos estudos de VC ($C_{dc} = (d_i/d_v)_E$) (52), e os valores obtidos aplicando o CE correspondente. Verifica-se que, ambas abordagens apresentam o mesmo comportamento, no entanto, os valores obtidos no tratamento do CE são menores, isso se deve à relação da C_{dc} com a espessura da camada do filme de óxidos. É importante salientar que os eletrodos empregados nos estudos de EIE apresentam uma espessura nominal de $1 \mu\text{m}$ que corresponde à metade da espessura nominal investigada por Forti *et al.* ($2 \mu\text{m}$) (15, 52).

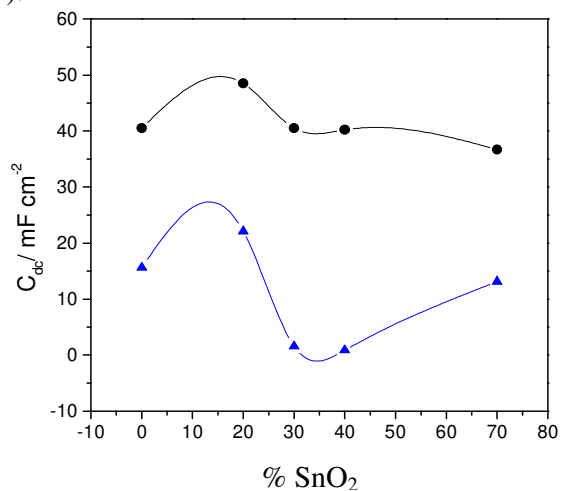


FIGURA 34: Relação entre a C_{dc} e a concentração de SnO_2 de eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$. (-●-) Valores obtidos por VC de eletrodos com espessura nominal $2 \mu\text{m}$ (52), (-▲-) Valores obtidos através do ajuste do CE neste trabalho, com espessura nominal $1 \mu\text{m}$.

Os valores de R_p , Q_p e n_p são apresentados na TABELA 7. Este conjunto corresponde à região da interface óxido/solução mais interna e de acesso limitado ao eletrólito de suporte (região b da FIGURA 32), estes elementos no CE são consequência da alta porosidade do material eletrodico. Devido a alta rugosidade dos óxidos preparados por processos térmicos, observa-se nas regiões mais internas, uma grande dispersão de poros com diferentes condutividades, isto é, diferentes “velocidades” do processo de carga/descarga (equação 16). Portanto, observa-se uma resistência relacionado à difusão do eletrólito no poro, R_p e um elemento de fase constante interno, Q_p . Atribuição equivalente a este processo foi feita por Kvastek & Horvat-Radosevic para eletrodos de óxidos de Ru em meio ácido (57). Os valores de R_p e Q_p apresentam-se dispersos em relação à composição eletrodica e em relação ao potencial, portanto não será realizada uma análise quantitativa desses resultados.

Os valores de n_p , relacionados a Q_p , estão entre 0,7-0,9, o que indica que durante o processo de carregamento da DCE, o comportamento predominante é próximo de um capacitor puro (onde $n=1$), FIGURA 29B.

A TABELA 7, apresenta os valores da resistência do filme, R_f , e do elemento de fase constante do filme, Q_f , obtidos para todas as composições eletrodicas e potenciais investigados. Os elementos R_f e Q_f , estão relacionados a região do filme de óxidos, e com a fina camada de TiO_2/Ti_2O_3 , que se forma entre o titânio metálico e a camada de óxidos, essa camada é formada durante o processo de calcinação de eletrodos suportados em titânio metálico.

Para uma mesma composição eletrodica, os valores de R_f não variam sistematicamente em relação ao potencial, e sim em relação a composição. A FIGURA 35, mostra a variação de R_f em função da quantidade de SnO_2 na camada de óxidos. Com exceção da composição de 40% de SnO_2 , todas as demais composições eletrodicas apresentam valores de R_f similares. Os altos valores de R_f para a composição contendo 40% de SnO_2 podem ser explicados uma vez que essa composição apresentou a menor quantidade de material catalítico, RuO_2 (ver resultados de EDX, na seção III.1.2), que poderia contribuir para maior resistência do filme de óxidos. Uma outra explicação seria da formação de uma camada de TiO_2/Ti_2O_3 mais espessa, durante o processo de preparação térmica do eletrodo.

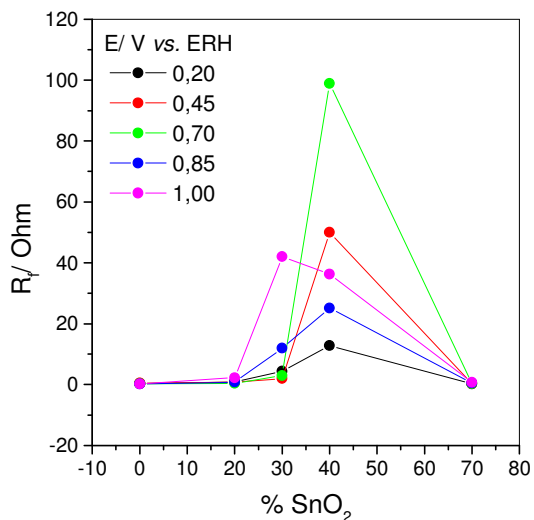


FIGURA 35: Valores de R_f obtidos através do ajuste do CE, em função da quantidade de SnO₂, em todos os potenciais investigados na DCE.

A análise das FIGURAS 35 e 36, mostra que o eletrodo com 70 % de SnO₂ na composição apresenta, em todos os potenciais, os maiores valores de Q_f , e baixos valores e R_f . Portanto, na região da DCE, a composição contendo 70% de SnO₂, se mostrou um filme interno menos resistivo.

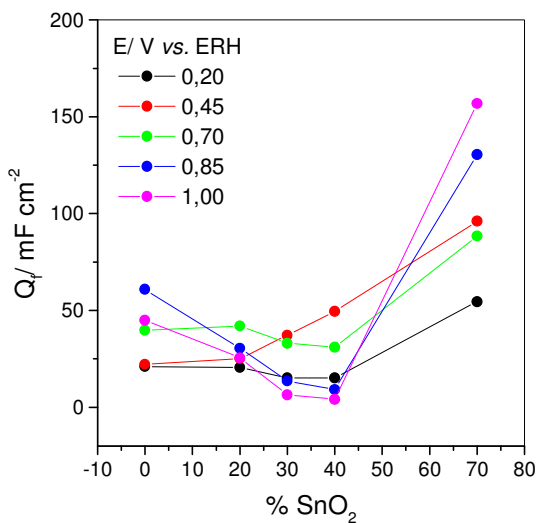


FIGURA 36: Valores de Q_f obtidos através do ajuste do CE, em função da composição de SnO₂, em todos os potenciais investigados na DCE.

Os valores de n_f estão apresentados na FIGURA 37, se encontram entre 0,4- 0,6 e estão relacionados com a rugosidade/porosidade destes materiais. Alguns autores afirmam que quanto menor o valor de n , maior a rugosidade do filme (31), sendo assim, os baixos valores de n_f confirmam a alta porosidade dos eletrodos de óxidos preparados por processos térmicos..

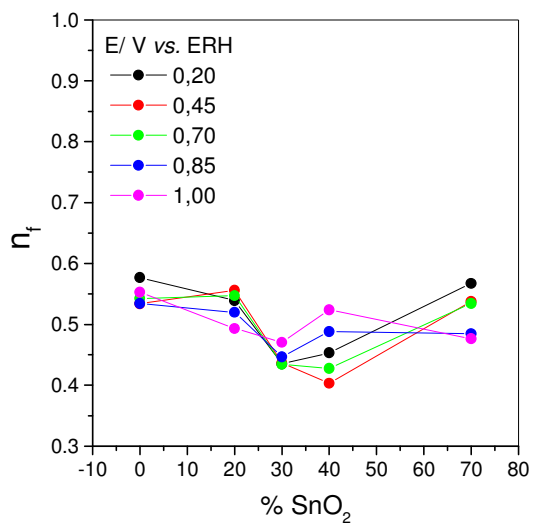


FIGURA 37: Valores de n_f obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO_2 , em todos os potenciais investigados na região da DCE.

III.3.3 Estudo da região da RDO utilizando a abordagem de circuito equivalente

O início da RDO para os eletrodos em questão se dá partir de 1,4 V vs. ERH, portanto os potenciais escolhidos para as medidas de EIE na RDO foram: 1,500; 1,525 e 1,550 V vs. ERH. A FIGURA 38 mostra os diagramas de Nyquist e BODE representativos para as composições contendo até 30% de SnO₂. As composições mais ricas em SnO₂ apresentaram um comportamento distinto, apresentado na FIGURA 39.

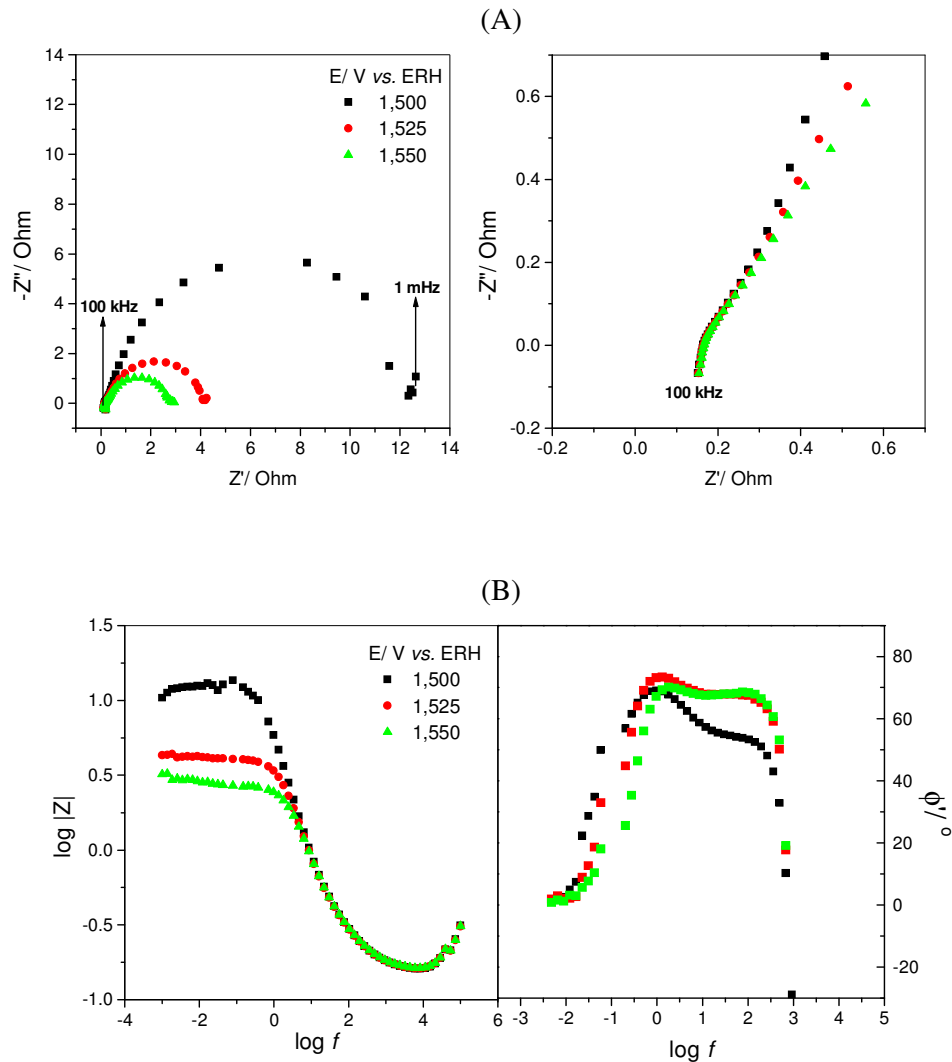


FIGURA 38: Diagramas de Nyquist (A) e BODE (B) do eletrodo de composição $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, representativos dos eletrodos $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ com $x \leq 0,3$. Região da RDO, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. OBS: $\phi' = \phi$ desconsiderando a R_Ω .

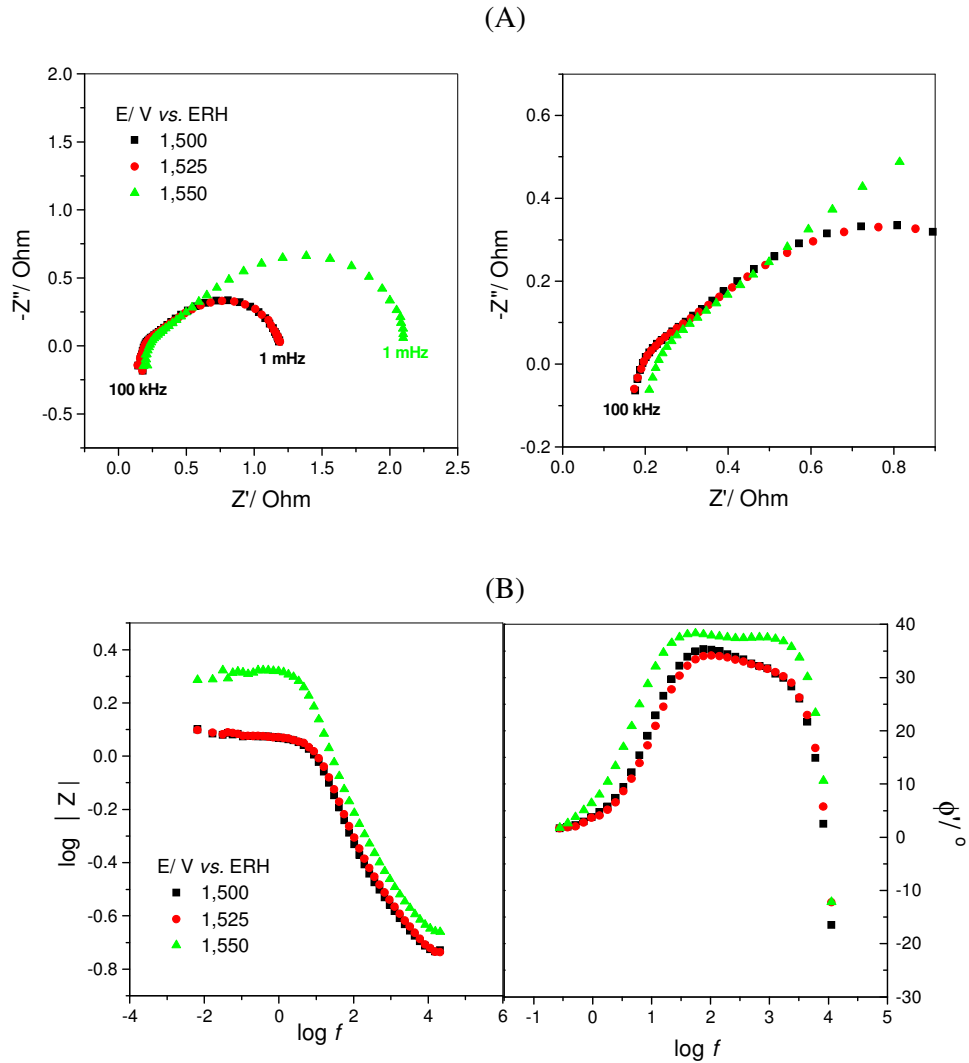


FIGURA 39: Diagramas de Nyquist (A) e BODE (B) do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, representativos dos eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ com $x \geq 0,4$. Região da RDO, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. OBS: $\phi' = \phi$ desconsiderando a R_Ω .

Para todas as composições investigadas, em altas frequências, o comportamento do diagrama de Nyquist não varia com o potencial, já em frequências baixas e intermediárias a variação, tanto do potencial, como da composição influenciam nos espectros obtidos.

Composições eletródicas contendo até 30% de SnO_2 apresentam um favorecimento da RDO, com aumento do potencial, notado pela diminuição do semicírculo, ou seja, a diminuição da R_{tc} . Já os eletrodos contendo 40 e 70 % de SnO_2 em sua composição, apresentaram um comportamento diferente, principalmente nas

regiões de frequências intermediárias, FIGURA 39B, onde o ângulo de fase apresenta um máximo em aproximadamente 30° e não 90° como observado para as outras composições. Além disso, o semicírculo observado para o potencial mais elevado, 1,550 V vs. ERH, é maior do que em potenciais menores, sugerindo, neste caso, que o aumento do potencial estaria dificultando, ou bloqueando, a transferência eletrônica. A análise dos valores de R_{tc} , obtidos a partir do CE, permitirá uma discussão maior deste comportamento.

Com base no comportamento observado nos diagramas de impedância, foi realizado o ajuste dos dados experimentais, em busca do CE que melhor descreve o sistema experimental na região da RDO. As simulações de CE foram iniciadas utilizando-se circuitos simples, com os dados experimentais obtidos em 1,500 V vs. ERH para o eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, os circuitos que foram testados são similares aos apresentados anteriormente na TABELA 6. O CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais na região da RDO está apresentado na FIGURA 40, e o ajuste dos dados experimentais nesta região, está apresentado na FIGURA 41.

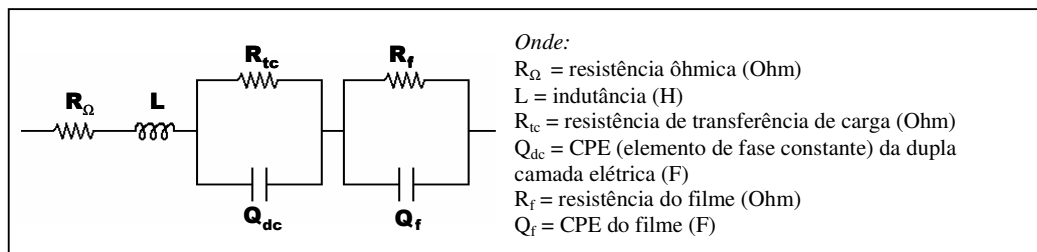


FIGURA 40: CE que melhor ajustou-se aos dados experimentais para os eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$, em meio de $HClO_4$ 1 mol dm^{-3} na região da RDO (1,50 a 1,55 V vs. ERH).

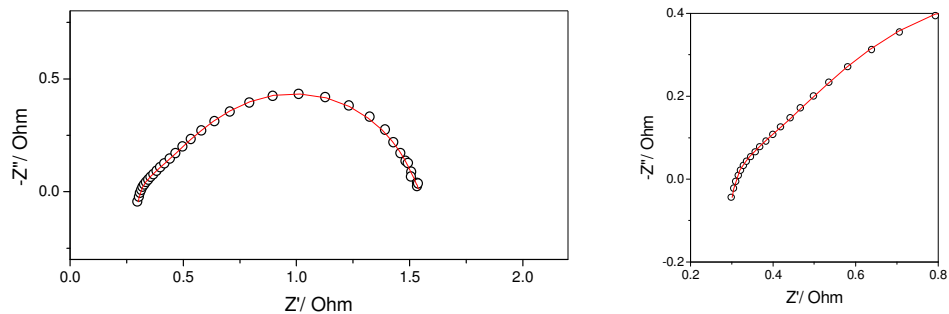


FIGURA 41: Diagrama de Nyquist do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, $E = 1,525 \text{ V vs. ERH}$. \circ curva experimental e $—$ curva teórica, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$. Representativo do ajuste dos dados experimentais dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, na região da RDO.

Circuitos equivalentes similares foram propostos na literatura, para eletrodos contendo óxidos de Ir e Ti, com ou sem adição de óxido de Ce, preparados por processos térmicos, em meio ácido (58). Baseado nesses resultados, fez-se a atribuição dos elementos do CE, para os eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, na região da RDO. Os valores de todos estes elementos do CE, para a região da RDO, estão apresentados na TABELA 8. O comportamento de R_Ω e L nesta região, são similares ao comportamento observado na região da DCE, portanto não serão analisados.

TABELA 8: Valores dos elementos do CE que melhor atribui os dados experimentais na região da RDO para todos os potenciais e composições nominais investigadas dos eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$

% SnO ₂	E (V vs. ERH)	R _Ω (mOhm)	L (μH)	R _{tc} (Ohm)	Q _{dc} (mF cm ⁻²)	n _{dc}	R _f (mOhm)	Q _f (mF cm ⁻²)	n _f
0	1,500	151,0	0,7832	12,69	11,15	0,9390	332,0	17,78	0,5853
	1,525	152,5	0,7788	3,650	11,96	0,9314	309,8	16,74	0,5981
	1,550	154,3	0,7755	2,304	11,69	0,9143	257,1	14,91	0,6165
20	1,500	306,0	0,9063	0,442	11,68	0,8964	211,9	24,20	0,5366
	1,525	303,0	0,9177	0,465	10,42	0,8795	186,1	25,41	0,5118
	1,550	305,9	0,8951	0,293	12,81	0,9460	302,8	15,53	0,5501
30	1,500	280,9	0,9410	0,806	9,890	0,9354	573,0	7,320	0,5043
	1,525	278,0	0,9377	0,752	9,250	0,9267	534,0	6,630	0,5042
	1,550	275,9	0,9625	0,650	8,235	0,9167	485,0	5,665	0,4910
40	1,500	138,7	0,6881	0,683	6,765	0,8713	394,0	3,562	0,4409
	1,525	136,2	0,6900	0,596	6,855	0,9016	501,0	3,106	0,4323
	1,550	180,1	0,7029	1,277	6,825	0,8985	724,0	2,059	0,4892
70	1,500	160,9	0,7411	0,236	7,410	0,8649	119,4	50,20	0,3278
	1,525	172,9	0,7116	0,188	8,240	0,9381	160,3	24,67	0,4727
	1,550	152,9	0,7692	1,800	7,200	0,9266	222,4	1,998	0,4401

O elemento R_{tc} , está atribuído a resistência de transferência de carga da reação de desprendimento de oxigênio. Os valores de R_{tc} , em função da composição eletródica, estão apresentados na FIGURA 42. A análise desta figura mostra que a composição binária, RuO_2/TiO_2 , apresenta os maiores valores de R_{tc} , em todos os potenciais investigados. A troca de TiO_2 por SnO_2 melhora a eficiência da RDO para todas as composições até 1,525 V vs. ERH. Esse fato pode ocorrer devido a dois fatores: (i) o aumento da área superficial em função da introdução de SnO_2 (30, 31); (ii) melhoria da condutividade do recobrimento de óxidos em função de uma maior segregação de RuO_2 em SnO_2 (3). No potencial 1,550 V vs. ERH observa-se um comportamento oposto, isto é, os valores de R_{tc} aumentam com o aumento progressivo de SnO_2 (FIGURA 42C). Este comportamento pode ser explicado, assumindo que, neste potencial elevado, ao introduzir maior quantidade de SnO_2 na camada ativa, e conseqüentemente favorecer a formação de um recobrimento mais condutivo (3, 15), tem-se um favorecimento da RDO. A maior produção de oxigênio favorece a formação em maior quantidade de bolhas, criando em princípio, um maior impedimento para a acessibilidade do sítio ativo, conseqüentemente, observa-se valores maiores de R_{tc} .

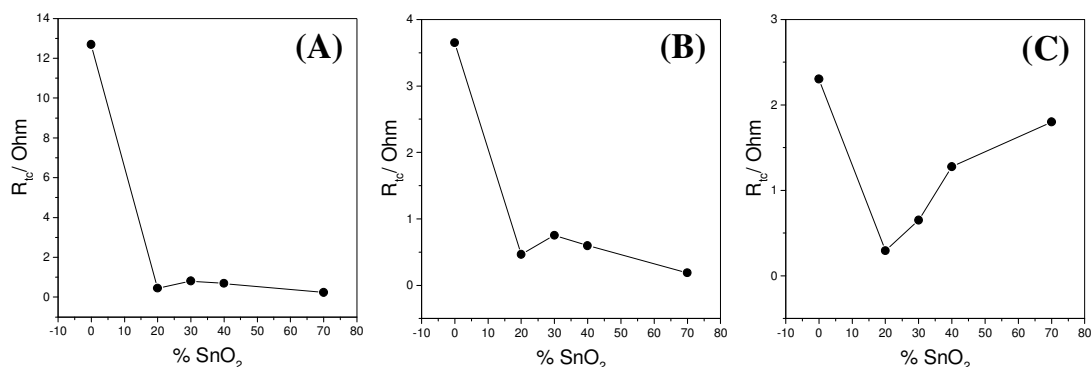


FIGURA 42: Valores de R_{tc} , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO_2 , nos potenciais: (A) 1,500 (B) 1,525 (B) 1,550 V vs. ERH, região da RDO.

Os valores de Q_{dc} estão apresentados na FIGURA 43, estes valores representam a capacitância da dupla camada na região da RDO, novamente tem-se que o eletrodo com 40% de SnO_2 em sua composição apresentou os menores valores, como discutido na região da DCE.

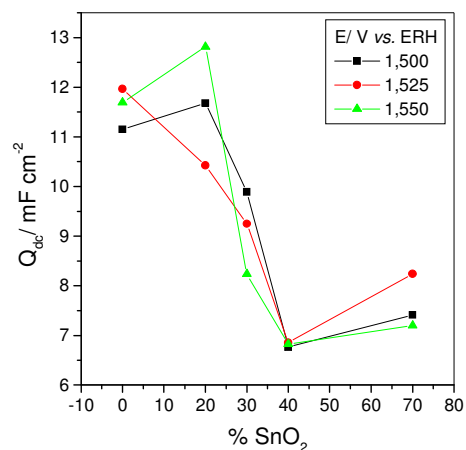


FIGURA 43: Valores de Q_{dc} , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO_2 , em todos os potenciais investigados na região da RDO.

O conjunto ($R_f Q_f$), está relacionado com as duas regiões do filme, a parte mais interna do recobrimento de óxidos, e a interface suporte metálico/óxido. Esta última região onde ocorre formação de óxido de titânio dopado com óxido de rutênio, durante o processo de calcinação do eletrodo (33). Os valores observados de R_f e Q_f em relação a composição e o potencial, podem ser observado na FIGURA 44. Novamente, o eletrodo com 40% de SnO_2 , mais uma vez, apresentou um filme mais resistivo. Os valores de n_f , apresentados na FIGURA 45, se encontram entre 0,4- 0,6.

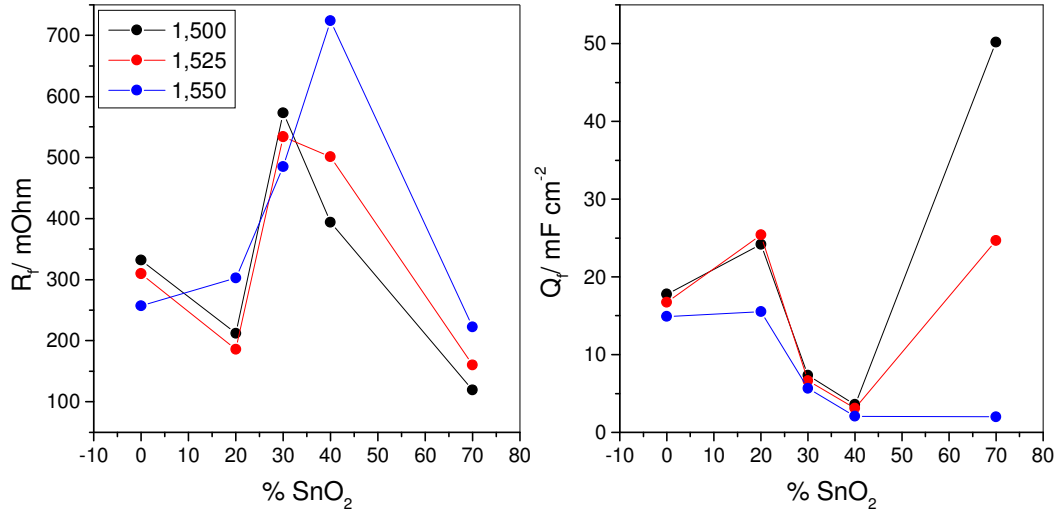


FIGURA 44: Valores de R_f e Q_f , obtidos através do ajuste do CE, em função da concentração de SnO_2 , em todos os potenciais investigados na região da RDO.

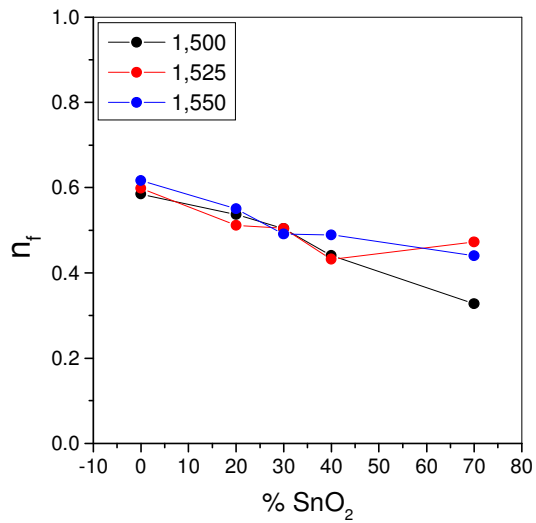


FIGURA 45: Valores de n_f , obtidos através do CE, em função da concentração de SnO_2 , em todos os potenciais investigados na região da RDO.

III.3.4 Estudo das regiões da DCE e da RDO utilizando a abordagem de linha de transmissão

De acordo com os dados experimentais obtidos e tendo por base o modelo de poros proposto na literatura (27), foi escolhida uma LT para descrever o sistema estudado. A partir da função da LT de dois canais (ver FIGURA 11A), verificou-se que a LT que apresentou o melhor ajuste aos resultados experimentais, foi uma LT com apenas um canal, onde a “interface”, ζ , é formada por uma resistência e um elemento de fase constante, como apresentado na FIGURA 46.

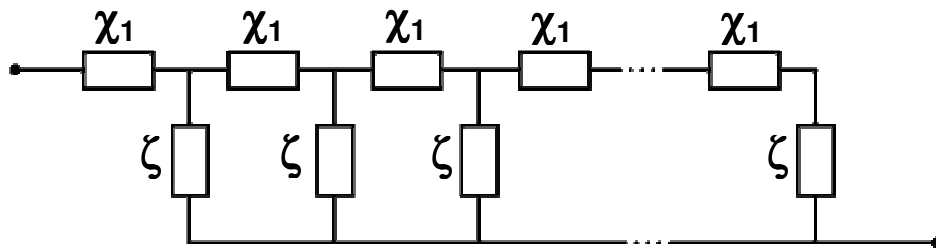


FIGURA 46: Linha de transmissão formada por um canal.

A impedância interfacial, ζ , entre a solução e a camada de óxidos, neste caso é dada por (27):

$$\zeta = \frac{r_3}{1 + r_3 q_3 (i\omega)^n} \quad 17$$

onde, r_3 está relacionado com a transferência de carga e o CPE, q_3 , cujo expoente n varia entre 0-1, descreve o processo de polarização que ocorre na interface óxido/solução. Quando $n=1$, tem-se um capacitor perfeito, normalmente associado com o carregamento da dupla camada elétrica.

Na linha de transmissão, χ_1 pode ser atribuído a camada de óxidos dos metais, ou a condutividade do líquido no interior dos poros. No modelo de LT, proposta neste trabalho, observa-se que dependendo do potencial e/ou composição investigada, χ_1 se comporta como um conjunto de capacitores (q_f/n_1), ou como um conjunto de resistências (r_f).

A função de impedância para a linha de transmissão de um canal é dada pela equação abaixo (27):

$$Z = (\zeta / \chi_1)^{1/2} \coth(L / \lambda), \quad 18$$

onde L é a espessura da camada de difusão do filme, e fornece o comprimento médio dos poros da camada de óxidos do eletrodo e λ é dado por:

$$\lambda = (\zeta / \chi_1)^{1/2}. \quad 19$$

Para facilitar a comparação realizada entre ambas abordagens, os elementos da LT proposta serão denominados da mesma forma que no estudo realizado por CE. A linha de transmissão proposta com seus respectivos elementos, e a estrutura do ADE, está apresentada na FIGURA 47. Terezo *et al.* (39) utilizaram uma linha de transmissão similar, para descrever o sistema de eletrodos de IrO_2 e $\text{IrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados pelo método de precursores poliméricos.

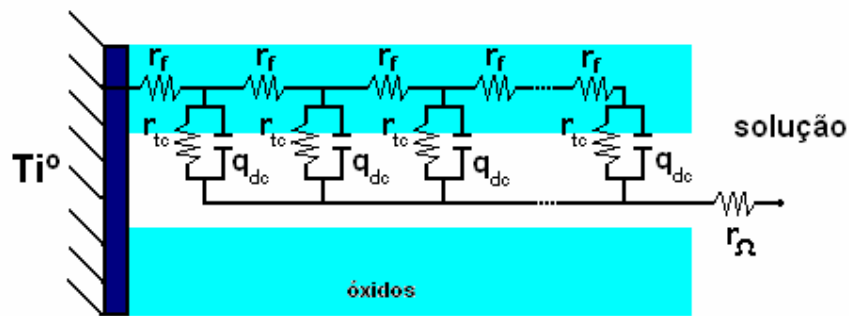


FIGURA 47: Linha de transmissão que melhor ajustou os dados experimentais dos eletrodos $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), no intervalo de potencial de 0,20 a 1,55 V vs. ERH, formada por um canal e a “interface”, com seus respectivos elementos de impedância.

Devido à dificuldade do tratamento de dados de ambas as abordagens, CE e LT, e também ao tempo proposto para conclusão da dissertação (2 anos), a análise quantitativa, dos espectros de impedância de acordo com o modelo de eletrodos porosos, foi realizada em apenas três composições (0, 40 e 70 % de SnO_2).

É importante salientar que a impedância do canal χ_1 é dada por uma resistência r_f (ou um capacitor q_f) distribuída:

$$\chi_1 = r_f \quad 20$$

sendo que a resistência total neste canal é dada por:

$$R_f = r_f L \quad 21$$

Os elementos r_f (ou q_f/n_f) estão relacionados com o filme, ou seja, com a região mais interna dos poros e a camada de TiO_2 . Foi necessária a substituição de r_f por q_f em alguns casos para melhor simulação dos dados experimentais, mas q_f apresenta valores de n_f extremamente pequenos ($n < 0,3$), portanto q_f está bem próximo do comportamento de uma resistência, mas não chega a se comportar como uma resistência com comportamento puramente ôhmico.

Diferentemente do que foi verificado na abordagem por circuito equivalente, a utiliza-se um único do modelo de linha de transmissão, para a análise do sistema $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, em todas as regiões de potenciais investigados, isto é, desde a região da DCE (em 0,20 V vs. ERH) até a região da RDO (em 1,55 V vs. ERH). Destaca-se aqui que o potencial intermediário entre estas duas regiões (1,20 V vs. ERH), pode ser ajustado sem nenhum prejuízo, o que não foi possível utilizando a abordagem de circuito equivalente. O comportamento dos diagramas de Nyquist teóricos, para eletrodos porosos pode ser observado na FIGURAS 48A, B e C (27). Com os valores experimentais obtidos neste trabalho, verifica-se um comportamento bastante similar, FIGURAS 48D, E e F.

De acordo com o modelo utilizado, tem-se três casos distintos que representam três regiões de potenciais diferentes. O *caso a* (FIGURAS 48A e D) descreve a região da DCE, onde ocorrem o carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica, junto às transições eletrônicas do estado sólido Ru(III)/Ru(IV) , nesta região as mudanças observadas são devido ao comportamento capacitivo da dupla camada, portanto o elemento r_{tc} , utilizado na linha de transmissão dos dados experimentais apresenta valores extremamente elevados, $R_{tc} \rightarrow \infty$, pois o semicírculo é extremamente grande e não chega a atingir o eixo real, Z' . O *caso b* (FIGURAS 48B e E) descreve os potenciais intermediários, onde o carregamento da DCE e o início da RDO estão presentes. Neste caso, o diagrama já apresenta um semicírculo que corta o eixo real Z' , portanto a R_{tc} já apresenta valores razoáveis, mas ainda maiores que R_f . Finalmente, o *caso c* (FIGURAS 48C e F) que descreve a RDO, onde já tem-se um transferência de carga significativa, portanto, neste caso $R_{tc} \leq R_f$.

Os valores de todos os elementos da LT estão apresentados na TABELA 9. Os valores de R_Ω e L apresentam comportamento similar ao mostrado na abordagem por CE, tanto em função da composição quanto dos potenciais, e portanto não serão discutidos novamente.

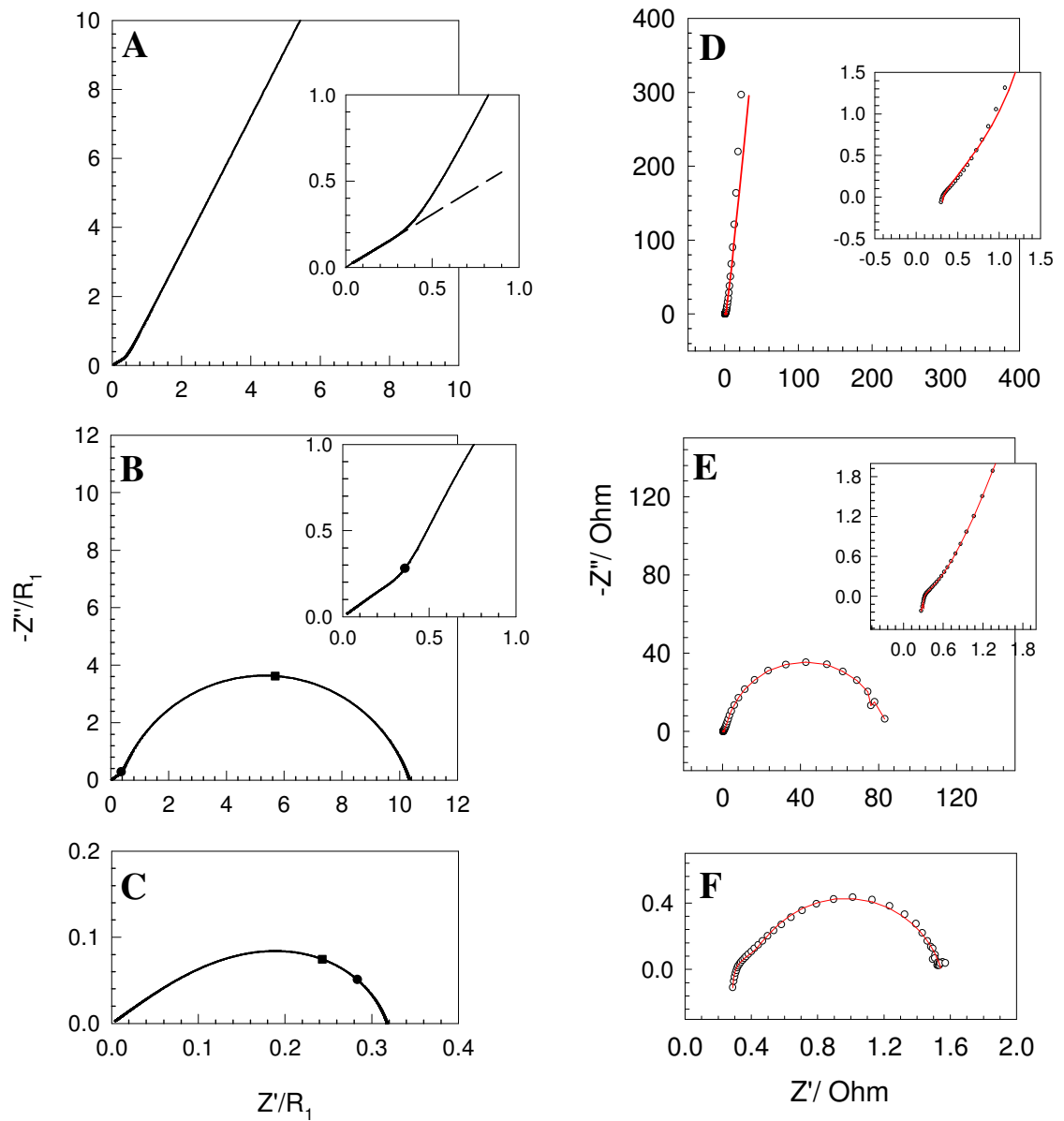


FIGURA 48: Representação esquemática dos diagramas de Nyquist do modelo de poros proposto na literatura (27) para a linha de transmissão apresentada na FIGURA 47. (A) *caso a*, (B) *caso b*, (C) *caso c*. E diagramas de Nyquist experimentais (D) 0,20 V (E) 1,20 V e (F) 1,525 V vs. ERH do eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$. OBS: Nos diagramas A, B e C, estão desconsiderados os valores de R_Ω e L, e nos diagramas dos dados experimentais (D, E e F), estes valores não foram subtraídos.

TABELA 9: Valores dos elementos da LT que melhor atribui os dados experimentais nas regiões da DCE e da RDO para todos os potenciais e três das composições nominais investigadas dos eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$

% SnO ₂	E (V vs. ERH)	R _Ω (mOhm)	L (μH)	r _f (Ohm)	q _f (mF cm ⁻²)	n _f	r _{tc} (Ohm)	q _{dc} (mF cm ⁻²)	n _{dc}
0	0,20	133,8	0,5114	-	307,5	0,2219	4,8.10 ⁶	12,30	0,9762
	0,45	134,2	0,5304	-	156,8	0,2850	4,8.10 ⁶	9,250	0,9783
	0,70	133,4	0,5250	-	274,7	0,2607	4,8.10 ⁶	13,15	0,9887
	0,85	132,8	0,5230	-	362,9	0,2492	4,8.10 ⁶	16,45	0,9915
	1,00	132,9	0,5221	-	318,4	0,2553	4,8.10 ⁶	14,35	0,9929
	1,20	133,5	0,5237	-	173,5	0,2940	4,8.10 ⁶	9,200	0,9870
	1,50	132,4	0,8909	-	1262	0,0321	3,9207	16,60	0,8647
	1,525	135,0	0,8832	-	1275	0,0511	2,5144	17,65	0,8436
1,55	137,1	0,8735	-	1000	0,0783	2,4863	17,45	0,8532	
30	0,20	260,1	0,6687	1,1182	-	-	2,1.10 ⁶	12,55	0,9132
	0,45	257,9	0,9764	0,9481	-	-	2,2.10 ⁶	17,95	0,9423
	0,70	258,8	0,9892	1,0077	-	-	2,4.10 ⁶	16,00	0,9444
	0,85	256,7	1,001	1,2679	-	-	2,3.10 ⁶	10,40	0,9275
	1,00	247,2	1,092	1,7211	-	-	2,7.10 ⁶	9,900	0,8998
	1,20	261,2	0,4381	1,2170	-	-	84,40	14,90	0,8556
	1,50	258,8	0,9899	0,4767	-	-	1,227	12,45	0,8177
	1,525	258,3	1,007	0,4739	-	-	1,133	11,90	0,8178
1,55	274,4	9,501	0,4371	-	-	0,2775	44,60	0,9480	
70	0,20	154,1	0,7003	-	660,0	0,2378	4400	11,20	0,9395
	0,45	154,4	0,6704	-	349,1	0,3180	11198	13,85	0,9668
	0,70	159,8	0,6725	-	291,0	0,3317	19435	13,10	0,9729
	0,85	162,3	0,6741	-	277,6	0,3316	27166	12,20	0,9729
	1,00	160,4	0,6586	-	251,8	0,3421	23464	13,95	0,9752
	1,20	130,5	0,7545	0,1480	-	-	8,891	19,30	0,9126
	1,50	164,2	0,7545	0,0894	-	-	0,3020	15,85	0,7906
	1,525	167,3	0,7296	0,1594	-	-	0,2877	11,90	0,8371
1,55	180,0	0,6533	0,3402	-	-	0,2661	14,35	0,7866	

Os valores de r_f/q_f e n_f estão relacionados com a camada interna da mistura de óxidos, e seus valores não apresentaram variação significativa em função do potencial. Embora tenham sido analisados somente três composições eletródicas, utilizando a abordagem de LT, observa-se uma variação dos elementos da LT, em função da composição. Estudos futuros serão realizados com outras composições para confirmar os resultados obtidos, e permitir uma discussão aprofundada. Os resultados obtidos até o momento, mostram que em todos os potenciais acima de 1,2 V vs. ERH, o eletrodo binário RuO₂/SnO₂ apresenta os menores valores de r_f em relação à composição com 30% de SnO₂, FIGURA 49. Este resultado, confirma os resultados obtidos pela abordagem de CE.

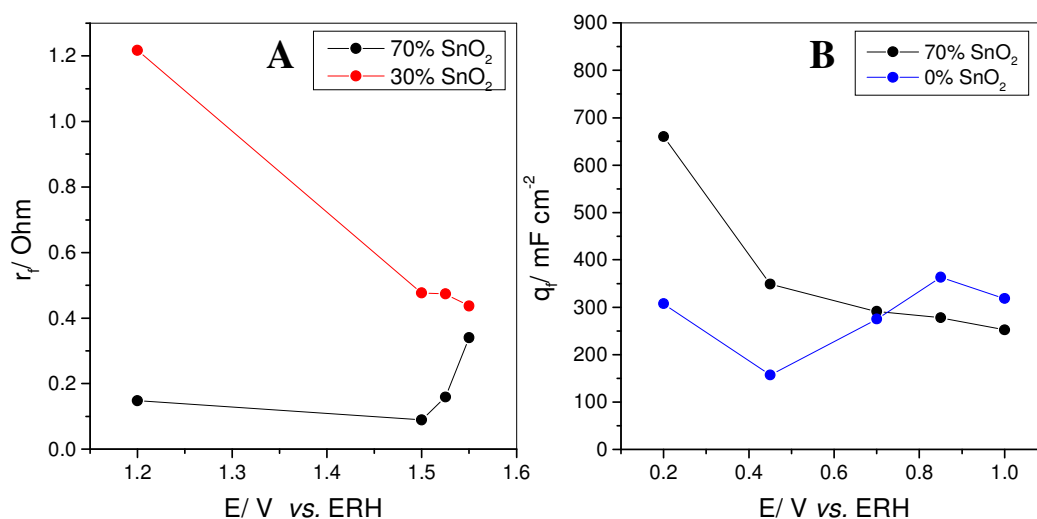


FIGURA 49: (A) Valores de r_f vs. E , obtidos por LT, na região da RDO, para os eletrodos com 30 e 70 % de SnO₂ na composição. (B) Valores de q_f vs. E , obtidos por LT, na região da DCE, para os eletrodos com 0 e 70 % de SnO₂ na composição.

Os valores de q_f na região da DCE dos eletrodos binários, 0 e 70 % SnO₂, não variam significativamente, resultados similar ao observado pela abordagem de CE.

Os valores de r_{tc} estão associados com a RDO, portanto, apresenta valores extremamente elevados na região da DCE. Já com o aumento do potencial, observa-se que os valores de r_{tc} diminuem, indicando um aumento da velocidade da reação de desprendimento de oxigênio, FIGURA 50.

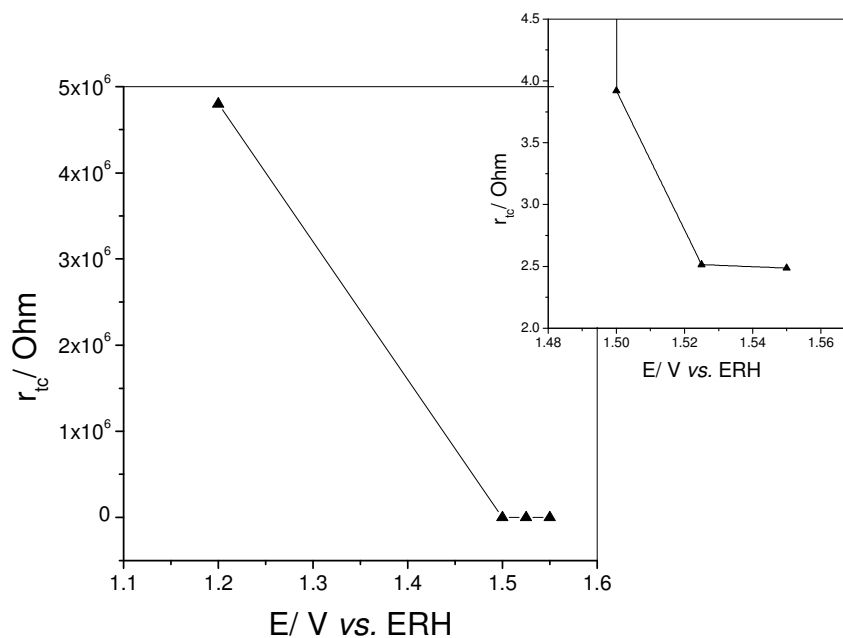


FIGURA 50: Valores de r_{tc} em função do potencial, obtidos por LT, para o eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, representativo da região da RDO.

Os valores de q_{dc} descrevem a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc} , os valores são similares aos valores obtidos por CE, como pode ser visualizado na FIGURA 51.

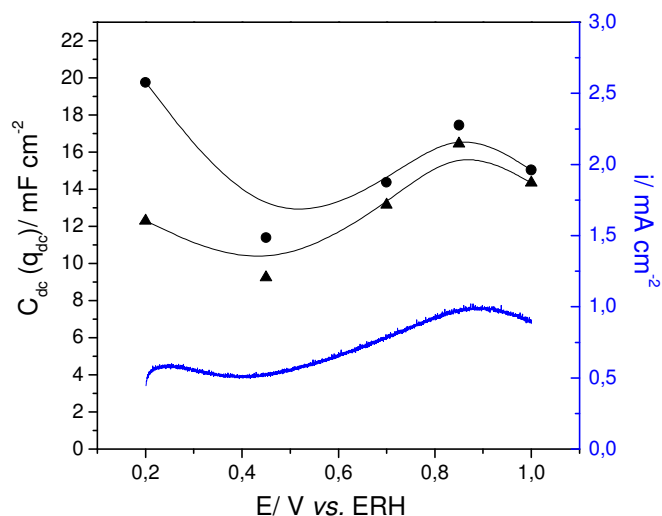


FIGURA 51: $C_{dc}(q_{dc})$ em função do potencial e voltamograma (—), do eletrodo $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. -●- valores de C_{dc} obtidos por CE; -▲- valores de q_{dc} obtidos por LT. Velocidade de varredura = $20 mV s^{-1}$.

III.3.5 Estudo qualitativo do processo de desativação utilizando as abordagens de circuito equivalente e linha de transmissão

O acompanhamento do TVU por EIE foi realizado interrompendo-se sistematicamente a aplicação da corrente ($i = 400 \text{ mA cm}^{-2}$) em determinados potenciais, que serão chamados de potenciais de corte (E_{corte}). Esses potenciais foram escolhidos baseados em experimentos prévios, de acordo com o comportamento do potencial com o tempo, são eles: 2,0; 3,0; 4,5; 5,0; 6,0 e 7,0 V vs. ERH. Todas as medidas de EIE foram realizadas aplicando-se um potencial de 1,0 V vs. ERH, potencial localizado na DCE, como já foi mostrado anteriormente.

O formato típico dos diagramas de Nyquist, obtidos para os eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$, durante o TVU, estão representados na FIGURA 52. O comportamento dos eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ recém preparados ou com tempo de operação pequeno ($E_{\text{corte}} = 2,0 \text{ V}$) é similar ao apresentado para o estudo da DCE.

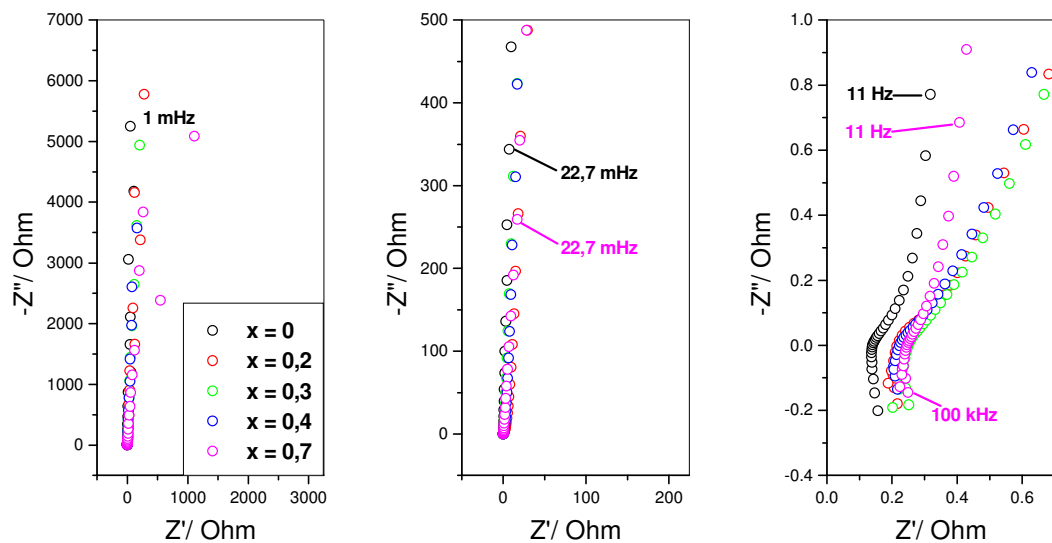


FIGURA 52: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 2,0 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

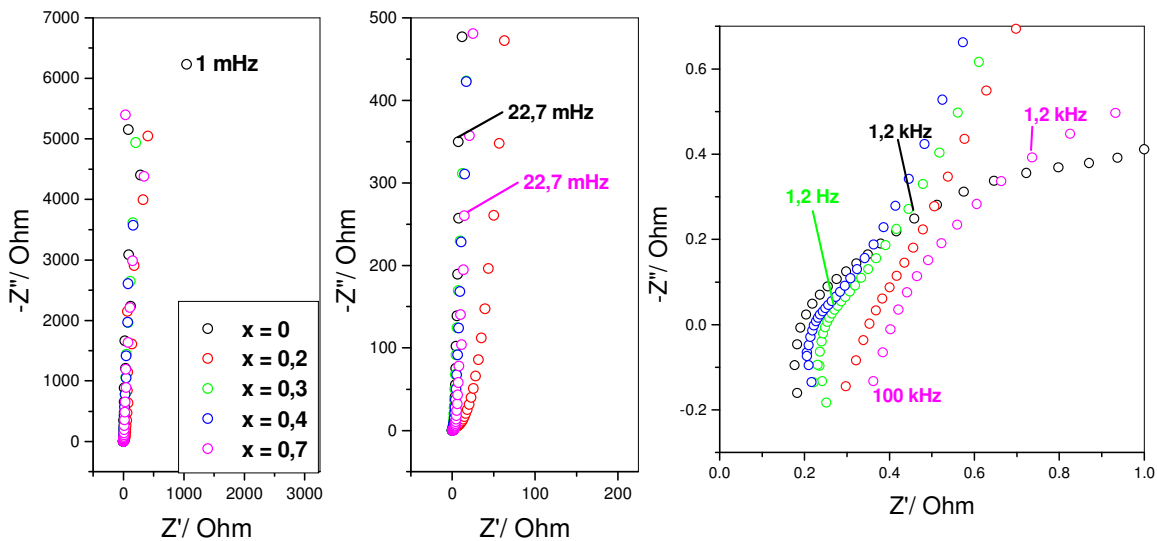


FIGURA 53: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 3,0 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

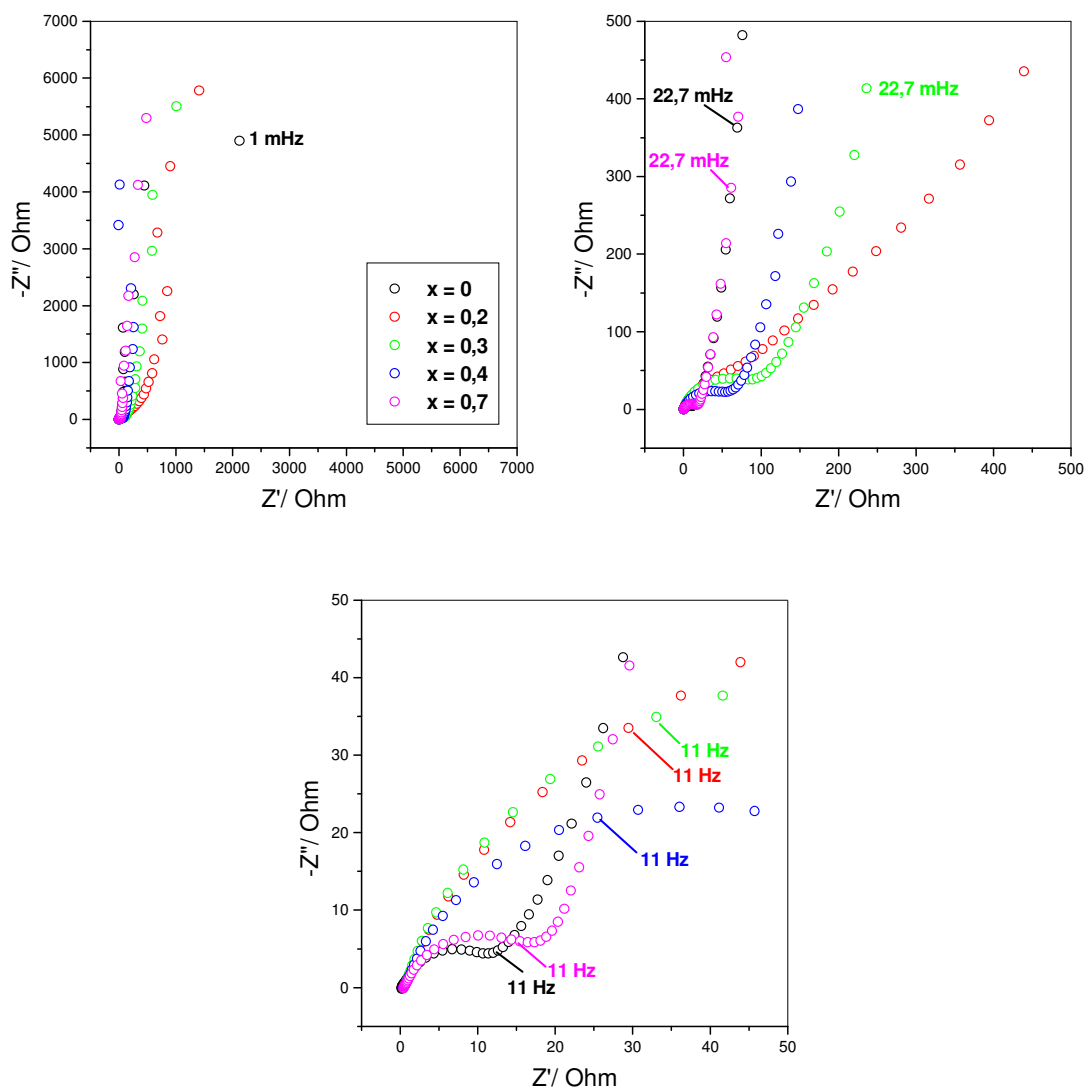


FIGURA 54: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{cor}} = 4,5 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

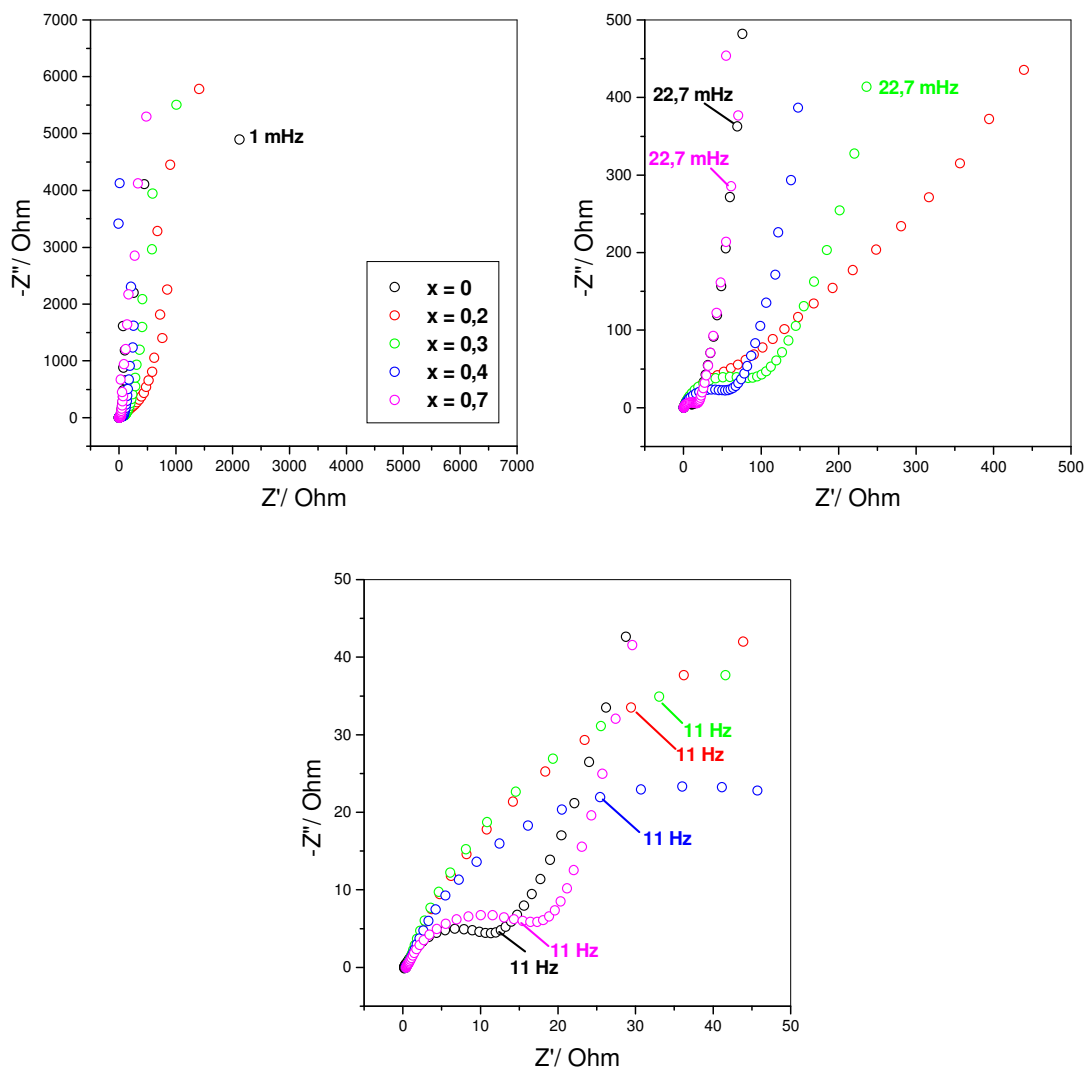


FIGURA 55: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 5,0 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

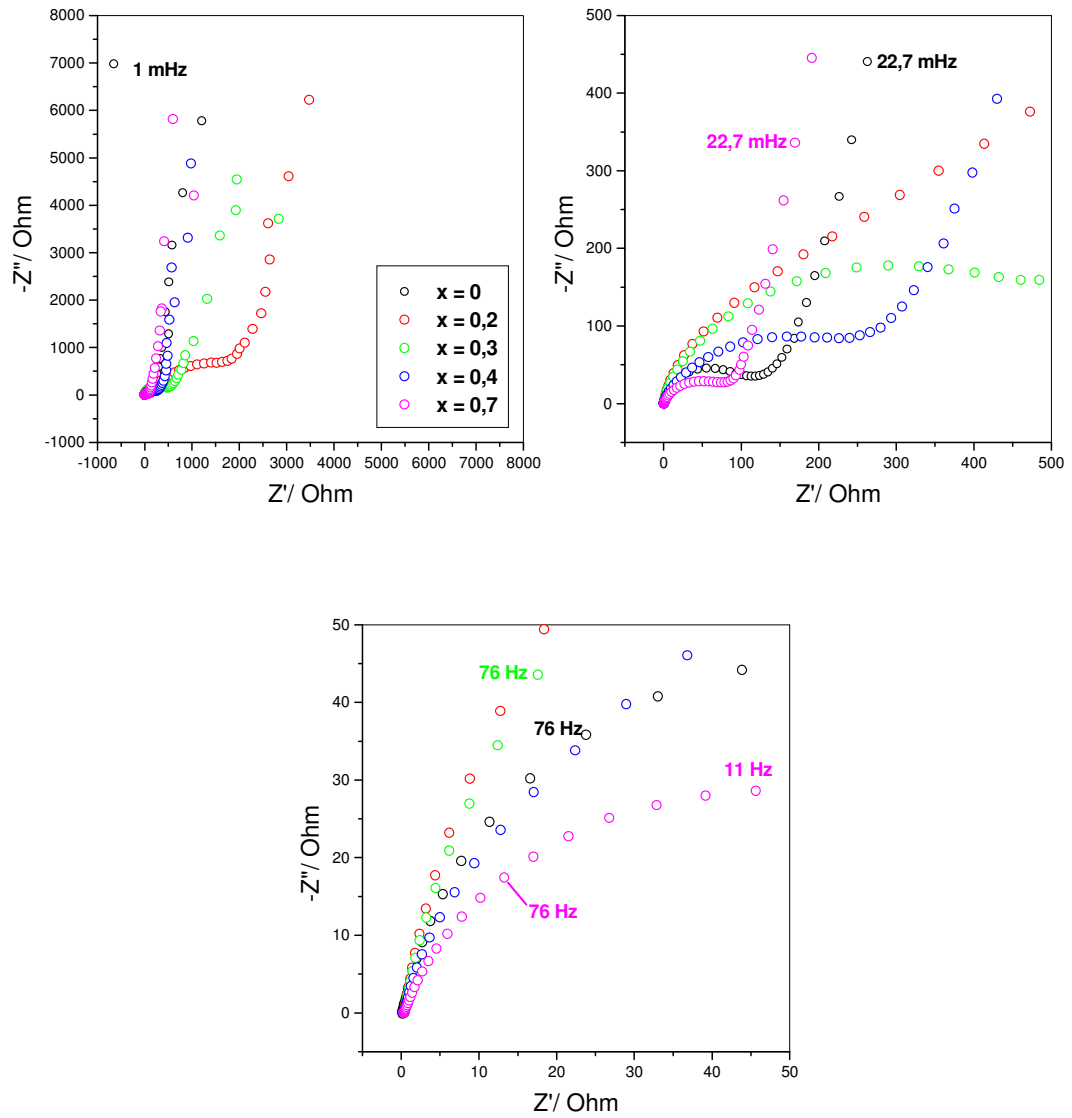


FIGURA 56: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 6,0 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

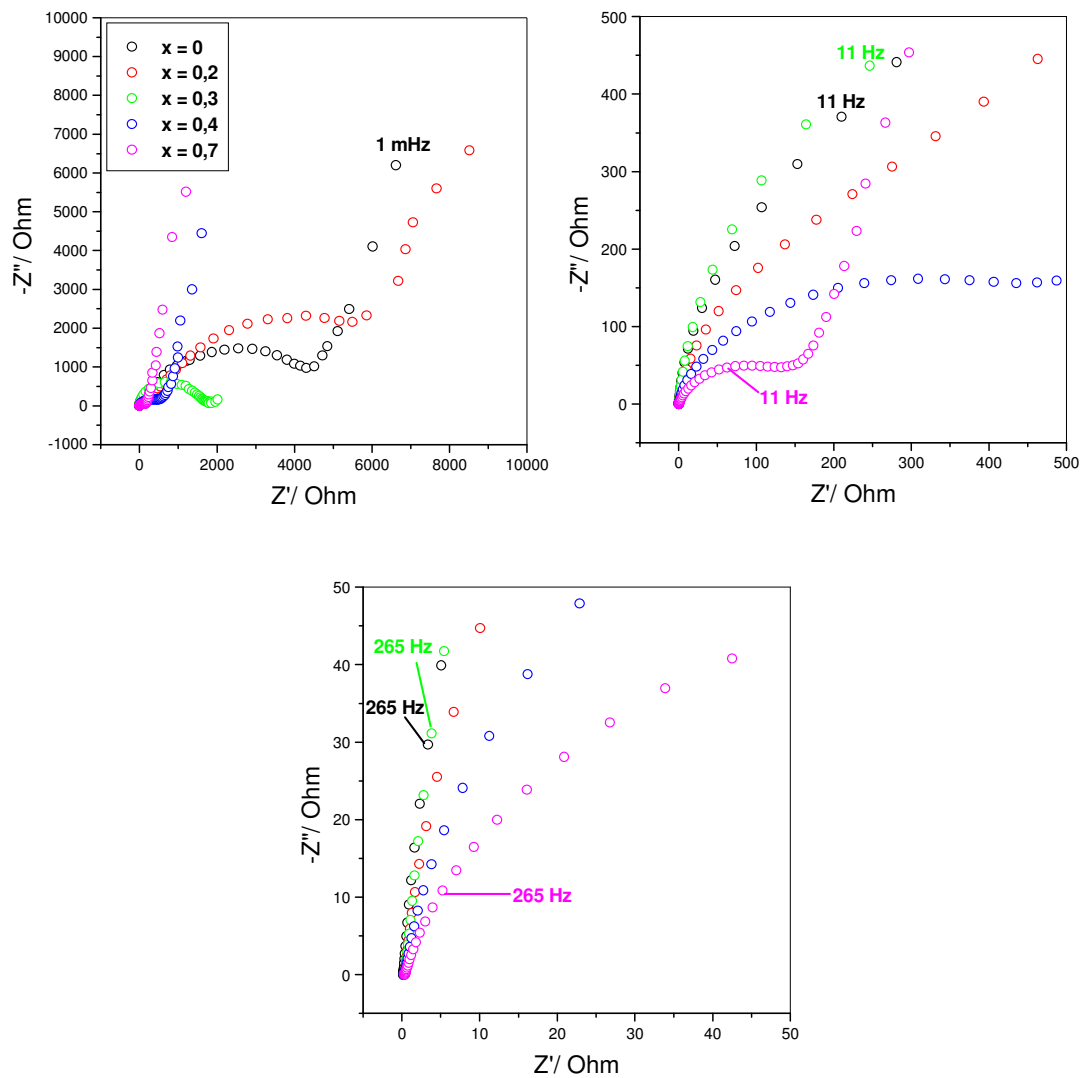


FIGURA 57: Diagrama de Nyquist obtidos durante o TVU dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,7$), $E_{\text{corte}} = 7,0 \text{ V vs. ERH}$, $1 \text{ mHz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$, $A = 5 \text{ mV p/p}$.

A medida que se atinge E_{corte} superiores a 3,0 V vs. ERH, observa-se mudança na impedância do sistema, devido ao aumento de R_f , que deve ser atribuído a camada de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$, que se inicia durante o processo de calcinação do eletrodo, e que cresce durante o processo de degradação, de acordo com os mecanismos descritos na secção III.2.3. A análise quantitativa dos dados experimentais de EIE, durante o processo de desativação será realizada em estudos futuros, com o objetivo de explicar qual destes dois mecanismos é responsável pela desativação do sistema $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$.

Na FIGURA 53 pode-se notar que o aparecimento do semicírculo, ou seja, o aumento de R_f , acontece primeiro nas composições binárias no $E_{\text{corte}} = 3,0$ V vs. ERH, e só após o $E_{\text{corte}} = 4,5$ V vs. ERH todas as composições apresentam esse comportamento.

Observando o comportamento da composição com 0 % de SnO_2 na FIGURA 58, que é similar a todas as outras composições, podemos perceber que ocorre realmente um aumento bastante significativo nos valores de resistência do filme destes materiais com o aumento do E_{corte} . Os valores previstos a partir do comportamento do diagrama de Nyquist, de R_f com o aumento do E_{corte} , podem ser observados na TABELA 10.

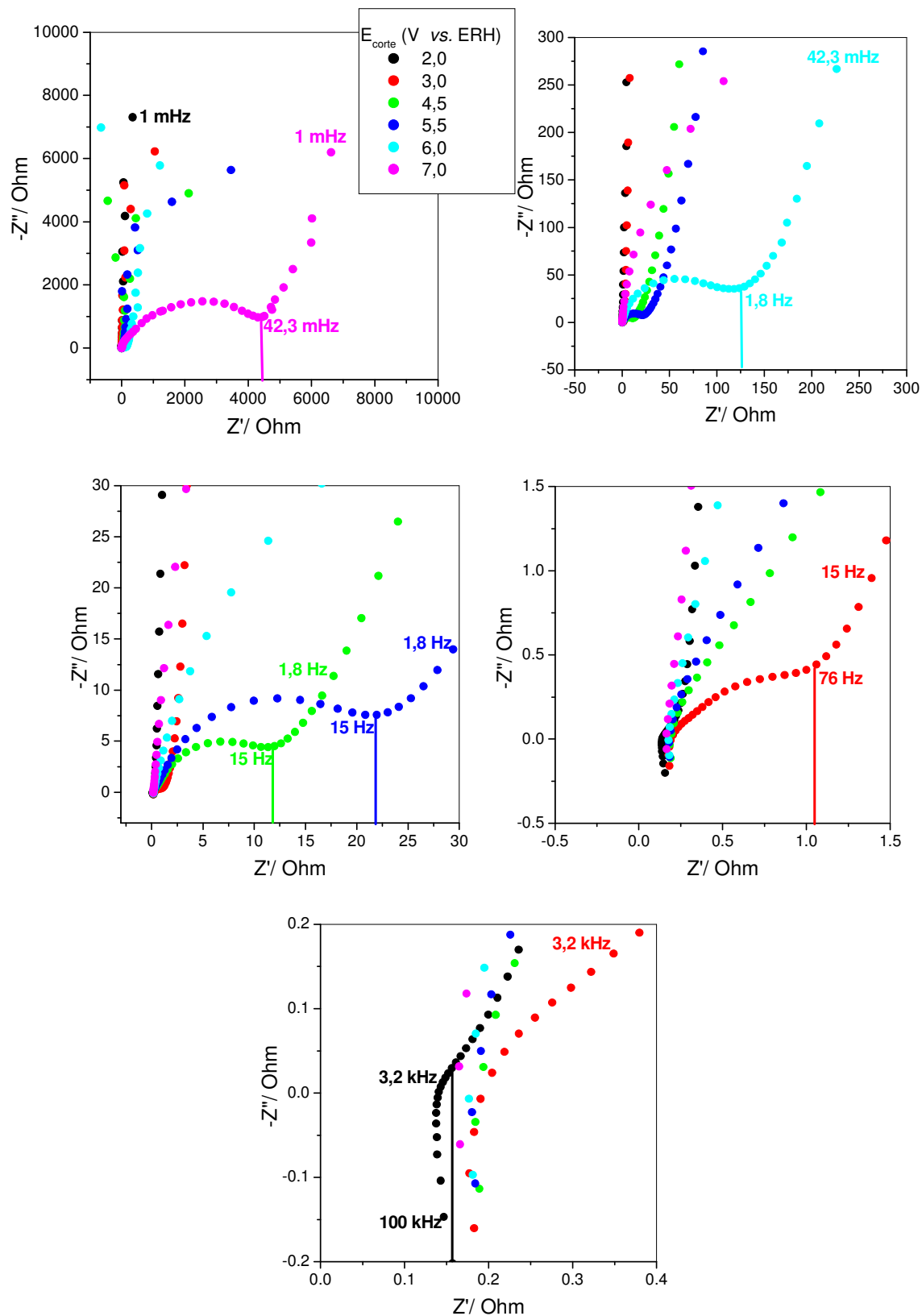


FIGURA 58: Diagrama representativo de Nyquist obtidos durante o TVU do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ em todos os E_{corte} investigados.

TABELA 10: Valores aproximados previstos de R_f em relação ao aumento do E_{corte} do eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$

$E_{\text{corte}} / \text{V vs. ERH}$	$\sim R_f / \text{Ohm}$
2,0	0,1-0,2
3,0	1,0-1,2
4,5	10-13
5,0	20-23
6,0	120-140
7,0	4000-5000

Os resultados dos experimentos de EIE durante o processo de degradação destes eletrodos será investigado através da abordagem de linha de transmissão em futuros estudos.

IV. Conclusões

As principais conclusões obtidas nos estudos das propriedades dos eletrodos ADEs do tipo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), utilizando as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram:

A) Utilizando a abordagem de circuito equivalente (CE):

O circuito que melhor ajustou os dados experimentais para a região da DCE, foi: $R_{\Omega}L(C_{dc}[R_pQ_p])(R_fQ_f)$.

Os valores de R_{Ω} (resistência total do sistema) para uma mesma composição eletródica, são aproximadamente constantes (0,1- 0,3 Ohm) em relação aos potenciais investigados.

O comportamento puramente capacitivo observado em baixas frequências, é a soma da C_{dc} e a pseudocapacitância devido a transição redox, consequência dos filmes de óxidos, preparados por processos térmicos, não serem estequiométricos.

Os valores de R_p , Q_p correspondem à região da interface óxido/solução mais externa. Portanto, observa-se uma resistência relacionada à difusão do eletrólito no poro, R_p e um elemento de fase constante interno, Q_p . Os valores de n_p , relacionados a Q_p , estão entre 0,7-0,9, o que indica que durante o processo de carregamento da DCE, o comportamento predominante é próximo de um capacitor puro (onde $n=1$).

Os elementos R_f e Q_f , estão relacionados a região do filme de óxidos, e com a fina camada de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$. Para uma mesma composição eletródica, os valores de R_f não variam sistematicamente em relação ao potencial, e sim em relação a composição.

O circuito equivalente que melhor ajustou-se aos dados experimentais para os experimentos na região da RDO foi: $R_{\Omega}L(R_{tc}Q_{dc})(R_fQ_f)$. Nesta região, a composição binária, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, apresenta os maiores valores de R_{tc} , em todos os potenciais investigados. A troca de TiO_2 por SnO_2 melhora a eficiência eletrocatalítica na RDO para todas as composições.

B) Utilizando a abordagem de linha de transmissão (LT):

Na abordagem utilizando linha de transmissão foi possível representar o comportamento dos eletrodos $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em ambas regiões (DCE e RDO) utilizando um único modelo de linha de transmissão, formada por um único canal. Os valores de r_{tc} diminuem com o aumento do potencial e com o aumento da quantidade de SnO_2 no sistema. Os diferentes componentes dos circuitos (R_f, C_{dc}, R_Ω e L) obtidos para abordagem de LT e CE, apresentaram comportamentos similares.

Os valores de r_{tc} estão associados com a transferência de carga, e apresenta valores extremamente elevados na região da DCE. Já na RDO pode-se observar que os valores de r_{tc} diminuem com o aumento do potencial. Os valores de q_{dc} descrevem a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc} , os valores são similares aos valores obtidos por CE.

O acompanhamento do TVU por EIE mostrou que, a medida que se atinge E_{corte} superiores a 3,0 V, observa-se mudança acentuada na impedância do sistema, devido ao aumento de R_f , que deve ser atribuído a camada de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ que se inicia durante o processo de calcinação do eletrodo e que cresce durante o processo de degradação.

A substituição de TiO_2 por SnO_2 , favoreceu a formação de eletrodos mais estáveis, propiciando uma melhora no tempo de vida útil (TVU) destes materiais

A abordagem de LT se mostrou mais simples para o tratamento dos dados experimentais, quando comparada com a abordagem de CE. Pois possibilitou a análise de todas as regiões de potenciais investigados através de apenas um único modelo de LT, compostas pelos elementos necessários para descrever os sistema. Já a abordagem de CE, apesar da maior dificuldade no tratamento de dados, e o fato de não ter sido possível investigar o potencial 1,20 V vs. ERH, devido a seu comportamento misto entre as regiões da DCE e RDO, possibilitou a análise de processos de difusão do eletrólito no interior dos poros, através dos elementos, R_p e Q_p .

V. Futuros Estudos

1. Análise qualitativa e quantitativa, dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0,2; 0,4$), utilizando abordagem de linha de transmissão, nas regiões da DCE e RDO.
2. Análise qualitativa e quantitativa, dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), utilizando abordagem de linha de transmissão, em outros valores de potenciais localizados na região da RDO.
3. Análise qualitativa e quantitativa, dos eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), utilizando abordagem de linha de transmissão, dos dados obtidos durante o teste de vida útil.
4. Acompanhamento do comportamento do sistema $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$), na eletrooxidação do etanol, utilizando a EIE (linha de transmissão).

Capítulo VI

VI. Referências Bibliográficas

1. TRASATTI, S. L., G. IN: TRASATTI, S. (Ed), "*Electrode of Conductive Metallic Oxides*", part B, Elsevier, Amsterdam, p. 521 (1981).
2. ITO, M., MURAKAMI, Y., KAJI, H., YAHIKOZAWA, K., TAKASU, Y., *Surface characterization of RuO₂-SnO₂ coated titanium electrodes*, **Journal of the Electrochemical Society**, 143, 32 (1996).
3. ONUCHUKWU, A. I., AND TRASATTI, S., *Effect of Substitution of SnO₂ for TiO₂ on the Surface and Electrocatalytic Properties of RuO₂+TiO₂ Electrodes*, **Journal of Applied Electrochemistry**, 21, 858 (1991).
4. LIN, S. M., WEN, T. C., *Oxygen Evolution on Ir-Ru-Sn Ternary Oxide-Coated Electrodes in H₂SO₄ Solution - an Approach Employing Statistical Experimental Strategy*, **Journal of the Electrochemical Society**, 140, 2265 (1993).
5. DE ANDRADE, A. R., DONATE, P. M., ALVES, P. P. D., FIDELLIS, C. H. V., D BOODTS, J. F. C., *Ethanol electro-oxidation in ruthenium-oxide-coated titanium electrodes*, **Journal of the Electrochemical Society**, 145, 3839 (1998).
6. BURKE, L. D., MURPHY, O. J., *The Electrochemical-Behavior of RuO₂-Based Mixed-Oxide Anodes in Base*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 109, 199 (1980).
7. BURKE, L. D., OSULLIVAN, J. F., ODWYER, K. J., SCANNELL, R. A., AHERN, M. J. G., MCCARTHY, M. M., *Incipient Hydrous Oxide Species as Inhibitors of Reduction Processes at Noble-Metal Electrode*, **Journal of the Electrochemical Society**, 137, 2476 (1990).
8. FIDELIS, C. H. V., DONATE, P. M., DE ANDRADE, A. R., *Electro-oxidation of ethanol in Ti/IrO₂*, **Quimica Nova**, 24, 43 (2001).
9. FORTI, J. C., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R., *Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ electrode - The role of experimental parameters in the selectivity of the products*, **Journal of the Electrochemical Society**, 150, E222 (2003).
10. KOKOH, K. B., HAHN, F., BELGSIR, E. M., LAMY, C., DE ANDRADE, A. R., OLIVI, P., MOTHEO, A. J., TREMILIOSI-FILHO, G., *Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes*, **Electrochimica Acta**, 49, 2077 (2004).

11. ZANTA, C., MICHAUD, P. A., COMNINELLIS, C., DE ANDRADE, A. R., BOODTS, J. F. C., *Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment*, **Journal of Applied Electrochemistry**, 33, 1211 (2003).
12. CORREA LOZANO, A., COMNINELLIS, C., DE BATTIST, A., *Physical Properties of SnO₂-Sb₂O₅ Films Prepared by the Spray Pyrolysis Technique*, **J. Electrochem. Soc.**, 143, 203 (1996).
13. DE OLIVEIRA-SOUSA, A., DA SILVA, M. A. S., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A., DE LIMA-NETO, P., *Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes*, **Electrochimica Acta**, 45, 4467 (2000).
14. PECHINI, M. P., ADAMS, N., *Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form a capacitor*, **US Patent**, 3, 330, 697, 1 (1967).
15. FORTI, J. C., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R., *Characterisation of DSA((R))-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor*, **Electrochimica Acta**, 47, 913 (2001).
16. OLIVI, P., PEREIRA, E. C., LONGO, E., VARELLA, J. A., BULHOES, L. O. D., *Preparation and Characterization of a Dip-Coated SnO₂ Film for Transparent Electrodes for Transmissive Electrochromic Devices*, **Journal of the Electrochemical Society**, 140, L81 (1993).
17. LASSALI, T. A. F., BULHOES, L. O. S., ABEID, L. M. C., BOODTS, J. F. C., *Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn*, **Journal of the Electrochemical Society**, 144, 3348 (1997).
18. POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, **Pergaman Press N. Y.** (1996).
19. BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A., *Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações*, **Press Inc., Oxford University** (1996).
20. BARD, A. J. FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, **John Wiley & Sons Inc, N. Y.**, 316 (1980).
21. Eco Chemie B.V., *Theory and practical aspects of electrochemical impedance measurements*, **Autolab applications**, Kanaalweg 18/J, 3526 KL Utrecht, The Netherlands.
22. ALVES, V. A., DA SILVA, L. A., BOODTS, J. F. C., *Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution*, **Electrochimica Acta**, 44, 1525 (1998).

23. BORRESEN, B., HAGEN, G., TUNOLD, R., *Hydrogen evolution on $Ru_xTi_{1-x}O_2$ in 0.5 M H_2SO_4* , **Electrochimica Acta**, 47, 1819 (2002).
24. BISQUERT, J., GARCIA-BELMONTE, G., FABREGAT-SANTIAGO, F., COMPTE, A., *Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes*, **Electrochemistry Communications**, 1, 429 (1999).
25. SONG, H. K., HWANG, H. Y., LEE, K. H., DAO, L. H., *The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes*, **Electrochimica Acta**, 45, 2241 (2000).
26. BOUKAMP, B. A., *Equivalent Circuit*, **University of Twente**, the Netherlands (1989).
27. BISQUERT, J., GARCIA-BELMONTE, G., FABREGAT-SANTIAGO, F., FERRIOLS, N. S., BOGDANOFF, P., PEREIRA, E. C., *Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO_2 nanoporous in aqueous solution*, **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 2287 (2000).
28. LASIA, A., *Impedance of Porous-Electrodes*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 397, 27 (1995).
29. DA SILVA, L. A., ALVES, V. A., DASILVA, M. A. P., TRASATTI, S., BOODTS, J. F. C., *Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir+Ti+Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution*, **Electrochimica Acta**, 41, 1279 (1996).
30. DA SILVA, L. A., ALVES, V. A., DASILVA, M. A. P., TRASATTI, S., BOODTS, J. F. C., *Oxygen evolution in acid solution on IrO_2+TiO_2 ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM*, **Electrochimica Acta**, 42, 271 (1997).
31. LASSALI, T. A. F., BOODTS, J. F. C., BULHOES, L. O. S., *Charging processes and electrocatalytic properties of $IrO_2/TiO_2/SnO_2$ oxide films investigated by in situ AC impedance measurements*, **Electrochimica Acta**, 44, 4203 (1999).
32. LASSALI, T. A. F., BOODTS, J. F. C., BULHOES, L. O. S., *Faradaic impedance investigation of the deactivation mechanism of Ir-based ceramic oxides containing TiO_2 and SnO_2* , **Journal of Applied Electrochemistry**, 30, 625 (2000).
33. DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F. C., *Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the deactivation mechanism, surface and electrocatalytic properties of $Ti/RuO_2(x)+Co_3O_4(1-x)$ electrodes*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 532, 141 (2002).
34. HU, J. M., MENG, H. M., ZHANG, J. Q., CAO, C. N., *Degradation mechanism of long service life $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ oxide anodes in sulphuric acid*, **Corrosion Science**, 44, 1655 (2002).

35. HU, J. M., ZHANG, J. Q., CAO, C. N., *Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA (R) type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 791 (2004).
36. LIU, Y., LI, Z. Y., LI, J. H., *IrO₂/SnO₂ electrodes: prepared by sol-gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol*, **Acta Materialia**, 52, 721 (2004).
37. XU, L. K., SCANTLEBURY, J. D., *A study on the deactivation of an IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode*, **Corrosion Science**, 45, 2729 (2003).
38. MAHE, E., DEVILLIERS, D., GROULT, H., POUILLEAU, J., *Electrochemical behaviour of platinum-coated Ta/Ta₂O₅ electrodes*, **Electrochimica Acta**, 44, 2307 (1999).
39. TEREZO, A. J., BISQUERT, J., PEREIRA, E. C., GARCIA-BELMONTE, G., *Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO₂ and IrO₂/Nb₂O₅ electrodes*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 508, 59 (2001).
40. GARCIA-BELMONTE, G., BISQUERT, J., PEREIRA, E. C., FABREGAT-SANTIAGO, F., *Switching behaviour in lightly doped polymeric porous film electrodes. Improving distributed impedance models for mixed conduction conditions*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 508, 48 (2001).
41. LEVIE, R., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **P. Delahay (Ed.)**, VI, 329 (1967).
42. HASBACH, A., RETTER, U., SIEGLER, K., KAUTEK, W., *On the impedance of porous electrodes - double-layer charging and charge transfer on an inhomogeneous inside electrode surface*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 561, 29 (2004).
43. HITZ, C., LASIA, A., *Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 500, 213 (2001).
44. LASIA, A., *Hydrogen evolution/oxidation reactions on porous electrodes*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 454, 115 (1998).
45. GARCIA-BELMONTE, G., BISQUERT, J., PEREIRA, E. C., FABREGAT-SANTIAGO, F., *Anomalous transport on polymeric porous film electrodes in the dopant-induced insulator-to-conductor transition analyzed by electrochemical impedance*, **Applied Physics Letters**, 78, 1885 (2001).
46. CASTRO, E. B., REAL, S. G., BONESI, A., VISINTIN, A., TRIACA, W. E., *Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes*, **Electrochimica Acta**, 49, 3879 (2004).

47. PAASCH, G., MICKA, K., GERSDORF, P., *Theory of the Electrochemical Impedance of Macrohomogeneous Porous-Electrodes*, **Electrochimica Acta**, 38, 2653 (1993).
48. RAISTRICK, I. D., PORIS, J., HUGGINS, R. A., *Nitrate Molten-Salt Electrolytes for Use in Intermediate Temperature Lithium Cells*, **Journal of the Electrochemical Society**, 127, C348 (1980).
49. BESSO, M. M., *Tin salts of citric acid and method of preparation*, **US Patent**, 3, 213, 120, 1 (1965).
50. *Handbook, of Chemistry and Physics 55th Edition*, CRC Press, INC, Cleveland, Ohio, (1974-75).
51. IWAKURA, C., SAKAMOTO, K., *Effect of Active Layer Composition on the Service Life of (SnO₂ and RuO₂)-Coated Ti Electrodes in Sulfuric-Acid Solution*, **Journal of the Electrochemical Society**, 132, 2420 (1985).
52. FORTI, J. C., *Novos Materiais para eletrooxidação de substratos orgânicos: o uso de óxidos ternários de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂ na investigação da oxidação do etanol.*, **Dissertação de mestrado**, Departamento de Química-FFCLRP, Universidade de São Paulo, 1 (2000).
53. RIBEIRO, J., DE ANDRADE, A. R., BENTO, C. A. S., TREMILIOSI-FILHO, G., *Surface Morphology and Chemical Composition of Thermally Prepared (RuO₂)_x(Ta₂O₅)_y/Ti Coatings*, **Acta Microscopia**, 12, 115 (2003).
54. HORVAT-RADOSEVIC, V., KVASTEK, K., VUKOVIC, M., MARIJAN, D., *Impedance of ruthenium electrodes in sulphuric acid solution*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 463, 29 (1999).
55. DASILVA, L. A., ALVES, V. A., TRASATTI, S., BOODTS, J. F. C., *Surface and electrocatalytic properties of ternary oxides Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Pt_xO₂. Oxygen evolution from acidic solution*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 427, 97 (1997).
56. LIU, T. C., PELL, W. G., CONWAY, B. E., *Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes*, **Electrochimica Acta**, 42, 3541 (1997).
57. KVASTEK, K., HORVAT-RADOSEVIC, V., *Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials*, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 511, 65 (2001).
58. DA SILVA, L. A., ALVES, V. A., DA SILVA, M. A. P., TRASATTI, S., BOODTS, J. F. C., *Morphological, chemical, and electrochemical properties of Ti/(TiO₂+IrO₂) electrodes*, **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, 75, 1483 (1997).

