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

“Estudo da substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 em eletrodos binários de óxido de rutênio: Preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica”

JOSIMAR RIBEIRO

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Química.

RIBEIRÃO PRETO - SP

Agosto/2002

Agradecimentos

Agradeço a **Deus** pela oportunidade e amor.

Agradecimentos

Este trabalho é dedicado...

Agradecimentos

...a minha esposa *Adriana* pelo amor, companheirismo, dedicação, compreensão e muita paciência em todos os momentos durante esta caminhada.

Agradecimentos

...ao meu filho *Arthur*, por toda a alegria
que ele esta me proporcionando.

Agradecimentos

...aos meus pais Benício e Ilda, aos meus irmãos Ricardo, Leandro e minha irmã Josiane pelo apoio e torcida.

Agradecimentos

...aos meus grandes amigos Joel e Isaías.

Agradecimentos...

... especial a Professora *Adalgisa Rodrigues de Andrade*, pela orientação e contribuição na minha formação enquanto pesquisador, e pela sua sincera amizade e paciência;

... aos Professores do laboratório Paulo Olivi, Herenilton Oliveira e Julien F. C. Boodts pelas importantes contribuições;

... ao Professor José Fernando de Andrade, primeiro incentivador dos meus caminhos na pesquisa;

... ao Professor Germano Tremilliosi-Filho, do Instituto de Química da USP – São Carlos, que permitiu a utilização do equipamento de Microscopia e contribuições para o meu primeiro artigo científico;

... ao Carlos Bento, do Instituto de Química da USP – São Carlos, pela realização das medidas de MEV e EDX;

... ao Carlão, do Departamento de Física da USP – Ribeirão Preto, pela realização das medidas de Raios-X;

... aos funcionários do Departamento de Química, da Secretaria e Seção de Pós-Graduação;

... à CAPES pela bolsa de estudo e auxílios financeiros concedidos;

... a amiga Carmem pela primeira amizade e auxílio no meu primeiro dia neste laboratório;

... aos amigos Dane e Carlinhos pelas primeiras piadas;

... a Tânia, Luíza, Juliane, Alexandre e Helder que me ajudaram com discussões e compartilharam momentos de alegria;

... a Regina, Demetrius, Luciene, Roberta e Fernando Teruel pelas longas conversas e momentos de reflexão;

... aos amigos André e Gilmar pelas divertidas e emocionantes partidas de xadrez (aprendi muito com eles);

... a todo o pessoal do laboratório: Elaine, Marlene, Paula, Vitor, Fernando Carmona, Daphine, Liliane, Elídia e Magali.

... a todos da 33^a turma de Química da FFCL-RP/USP... em especial aos amigos: Everaldo, Ricardo, Lucelena, Maria Silva, Fernanda, Gabriela e Jairo.

Agradecimentos

... e a todos aqueles que de algum modo (direta ou indiretamente) tenham contribuído para a realização deste trabalho.

Sumário

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	v
Abreviações e Símbolos	vi
Resumo	ix
Abstract	x
 CAPÍTULO I.....	 1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis ADE.....	1
1.2 A estabilidade anódica dos ADE.....	2
1.3 Aspectos gerais da eletrocatalise.....	5
1.4 Revisão bibliográfica do sistema Ru/Ta.....	11
1.5 Método de preparação.....	12
1.6 Caracterização físico-química (ex-situ).....	13
1.6.1 Estrutura.....	13
1.6.1.a Difração de raios-X (DRX).....	13
1.6.2 Morfologia e composição química.....	14
1.6.2.a Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	14
1.6.2.b Energia dispersiva de raios-X (EDX).....	15
1.7 Caracterização eletroquímica (in-situ).....	15
1.7.1 Voltametria cíclica (VC).....	15
 CAPÍTULO II.....	 16
2. OBJETIVOS.....	16

CAPÍTULO III.....	17
3. EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Reagentes.....	17
3.2 Equipamentos utilizados.....	18
3.3 Células eletroquímicas e eletrodos.....	19
3.4 Procedimento experimental.....	21
3.4.1 Preparação.....	21
3.4.1.a <i>Preparação e padronização das soluções precursoras.....</i>	21
3.4.1.b <i>Tratamento do suporte metálico.....</i>	22
3.4.1.c <i>Preparação dos eletrodos.....</i>	22
3.4.1.d <i>Eletrólitos e gases.....</i>	27
3.4.2 Caracterização da superfície ex-situ.....	27
3.4.2.a <i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	27
3.4.2.b <i>Caracterização morfológica e composicional.....</i>	28
3.4.3 Caracterização da superfície in-situ.....	28
3.4.3.a <i>Medida do potencial em circuito aberto (E_{ca}).....</i>	28
3.4.3.b <i>Registros dos voltamogramas cíclicos (VC).....</i>	29
3.4.3.c <i>Capacidade e rugosidade aparente.....</i>	30
3.4.3.d <i>Registro da curva de polarização (Tafel).....</i>	30
3.4.3.f <i>Ordem de reação com respeito ao íon H^+.....</i>	31
3.4.3.g <i>Teste acelerado de vida (TAV).....</i>	32
CAPÍTULO IV.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1 Estudos ex-situ.....	33
4.1.1 Análises de DRX.....	33
4.1.2 Caracterização por MEV e EDX.....	38
4.2 Estudos in-situ.....	51
4.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{ca}).....	51
4.2.2 Curvas voltamétricas (VC).....	53

4.2.3	Capacidade e rugosidade aparente.....	58
4.2.4	Reação de desprendimento de oxigênio (RDO).....	60
4.2.4.a	<i>Curvas de Tafel</i>	60
4.2.4.b	<i>Ordem de reação com respeito ao íon H^+</i>	64
4.2.4.c	<i>Mecanismo para a RDO no sistema RuO_2/Ta_2O_5</i>	68
4.2.4.d	<i>Atividade eletrocatalítica</i>	69
4.2.5	Teste acelerado de vida (TAV).....	71
4.2.5.a	<i>Estabilidade anódica</i>	71
4.2.5.b	<i>Efeito do conteúdo de rutênio</i>	74
 CAPÍTULO V.....		76
5. PRINCIPAIS CONCLUSÕES.....		76
 CAPÍTULO VI.....		79
6. PERSPECTIVAS PARA O FUTURO.....		79
 CAPÍTULO VII.....		80
7. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS SOBRE A DISSERTAÇÃO.....		80
 CAPÍTULO VIII.....		82
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		82

Índice de Figuras

Figura 1.	Célula de vidro utilizada nos estudos de caracterização dos eletrodos.....	19
Figura 2.	Esquema do circulador de água termostatizada e a célula eletroquímica usada nos experimentos de TAV.....	20
Figura 3.	Fluxograma da preparação dos eletrodos de trabalho.....	24
Figura 4.	Ilustração do suporte que contém uma camada de óxido depositado pelo método acima descrito.....	25
Figura 5.	Configuração final do eletrodo de trabalho.....	25
Figura 6.	Programa de potencial utilizado na determinação da ordem de reação com respeito ao íon H^+ na RDO (aproximação anódica).....	32
Figura 7.	Padrões de raios-X obtidos a partir de óxidos suportados em chapas de titânio, para o sistema RuO_2/Ta_2O_5 . ($\square$) TiO_2 (rutílica) [JCPDS – 01-1292]; ($\bullet$) Ta_2O_5 (ortorrômbico) [JCPDS – 05-0258]; ($\dagger$) Ta_2O_5 [JCPDS – 05-0315]; ($\circ$) Ti metálico [JCPDS – 01-1197]; ($\star$) RuO_2 (rutílica) [JCPDS – 40-1290]. Inserção refere-se a região pontilhada. Espessura nominal, $\phi = 2 \mu m$	35
Figura 8.	Padrões de raios-X obtidos a partir de óxidos suportados em chapas de titânio, para o sistema RuO_2/Ta_2O_5 . ($\square$) TiO_2 (rutílica) [JCPDS – 01-1292]; ($\bullet$) Ta_2O_5 (ortorrômbico) [JCPDS – 05-0258]; ($\dagger$) Ta_2O_5 [JCPDS – 05-0315]; ($\circ$) Ti metálico [JCPDS – 01-1197]; ($\star$) RuO_2 (rutílica) [JCPDS – 40-1290]. Inserção refere-se a região pontilhada. Espessura nominal, $\phi = 10 \mu m$	37
Figura 9.	Micrografia do filme com composição nominal $10\%RuO_2 + 90\%Ta_2O_5$. A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $2 \mu m$ B) após o TAV ($2 \mu m$) C) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $10 \mu m$	39
Figura 10.	Micrografia do filme com composição nominal $30\%RuO_2 + 70\%Ta_2O_5$. A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $2 \mu m$ B) após o TAV ($2 \mu m$) C) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $10 \mu m$	40

- Figura 11.** Micrografia do filme com composição nominal $80\%RuO_2 + 20\%Ta_2O_5$.
A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $2\ \mu m$ B) após o TAV ($2\ \mu m$) C) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $10\ \mu m$ 41
- Figura 12.** Micrografia do filme com composição nominal $50\%RuO_2 + 50\%TiO_2$. A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal $2\ \mu m$ B) após o TAV ($2\ \mu m$)..... 42
- Figura 13.** (A) A micrografia do filme com $50\% (RuO_2) + 50\% (Ta_2O_5)$ espessura nominal $2\ \mu m$; $T_{calc.} = 450\ ^\circ C$; fluxo de $O_2 = 5\ mol\ dm^{-3}$. As linhas indicam o posicionamento da análise de EDX para os elementos Ru, Ta, Ti e O. (B) o círculo (●) indica o início da análise, escala em μm 43
- Figura 14.** (A) Micrografia do eletrodo com composição nominal $Ti/0,1(RuO_2) + 0,9(Ta_2O_5) - 10\ \mu m$. (B) Mapeamento por EDX para os elementos: (1) Oxigênio; (2) Tântalo; (3) Titânio e (4) Rutênio..... 44
- Figura 15.** (A) Micrografia da camada com $50\ %\ mol$ de $RuO_2 - 10\ \mu m$, com a microanálise elementar em linha. (B) Mapeamento da seção transversal em relação aos elementos: (1) Oxigênio; (2) Tântalo; (3) Titânio e (4) Rutênio. 46
- Figura 16.** (A) Micrografia do eletrodo com $50\% mol$ de RuO_2 e espessura nominal $2\ \mu m$ (B) microanálise por EDX na linha 1..... 48
- Figura 17.** Micrografia do eletrodo $50\% mol$ de RuO_2 espessura nominal $10\ \mu m$, embutido em resina acrílica. Vista da seção transversal..... 49
- Figura 18.** Porcentagem atômica de Ru, nominal e por EDX, nos filmes para o sistema RuO_2/Ta_2O_5 50
- Figura 19.** Potencial de circuito aberto dos eletrodos binários recém-preparados $Ti/x(RuO_2) + (1 - x)(Ta_2O_5)$ em função do tempo, em solução $0,5\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$ $T_{calc.} = 450\ ^\circ C$; fluxo de $O_2 = 5\ dm^3\ min^{-1}$; $\phi = 2\ \mu m$ 52
- Figura 20.** Potencial de circuito aberto do sistema RuO_2/Ta_2O_5 em função da composição em $0,5\ mol\ dm^{-3}$ de H_2SO_4 ; $T_{calc.} = 450\ ^\circ C$; fluxo de $O_2 = 5\ dm^3\ min^{-1}$; $\phi = 2\ \mu m$. Todas as medidas foram realizadas após aproximadamente 24 h da perturbação eletroquímica..... 53

- Figura 21.** Comportamento do eletrodo mediante os procedimentos de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 55
- Figura 22.** Voltamogramas cíclicos em função do conteúdo de RuO_2 no sistema $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2) + (1 - x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$, em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 55
- Figura 23.** Abertura do potencial em incremento de 50 mV para a RDH e RDO. Condições: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 56
- Figura 24.** Carga voltamétrica (q_a^*), do sistema $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2) + (1 - x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ (por integração da curva voltamétrica como aquela da Figura 22) em função da composição do óxido (-■-) depois do CA (-▽-) e após intensa evolução de O_2 (Tafel), em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Inserção: razão da q_a^* / q_c^* em função da composição nominal RuO_2 57
- Figura 25.** Fator de rugosidade (R_{ap} - ■) e Capacidade aparente (C_{ap} - ○) em função da composição obtida da voltametria. Inserção mostra o gráfico j versus v . Corrente foi medida em $1,065 \text{ V}$ / ERH em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 59
- Figura 26.** Curva de Tafel para a RDO do eletrodo de composição nominal $\text{Ti}/0,8(\text{RuO}_2) + 0,2(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ obtida em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, velocidade de varredura de $56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Valores (—) antes da correção para queda ôhmica; (—) após correção para jR_Ω 62
- Figura 27.** Dependência da corrente em sobrepotencial constate em função do pH para a RDO em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 65
- Figura 28.** Dependência da densidade de corrente (j) e densidade de corrente normalizada (j/q_a^*) a $1,54 \text{ V}$ vs. ERH, sobre a composição do óxido para a evolução de oxigênio em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para velocidade de varredura $56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$ (dados extraídos da terceira curva de Tafel)..... 70

Figura 29. Comportamento da curva potencial-tempo em função da composição dos eletrodos sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ\text{C}$). Inserção: Voltamogramas cíclicos antes e após o TAV.....	72
Figura 30. Eficiência do recobrimento em função do conteúdo de RuO_2	73
Figura 31. A dependência do tempo de vida do sistema $\text{Ti}/x\text{RuO}_2(1 - x)\text{Ta}_2\text{O}_5$ referente ao conteúdo de rutênio na camada ativa. Sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2}) em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ\text{C}$	75
Figura 32. Quantidade de Ru na camada ativa em função da composição do eletrodo antes e após TAV sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ\text{C}$).....	75

Índice de Tabelas

Tabela I.	Estudos de estabilidade anódica em eletrodos de óxidos.....	5
Tabela II.	Mecanismos mais comuns propostos para a RDO nos ADE.....	9
Tabela III.	Reagentes utilizados.....	17
Tabela IV.	Concentrações das soluções precursoras após padronização.....	21
Tabela V.	Massa de óxido teórica e experimental em função da composição.....	26
Tabela VI.	Soluções de trabalho preparadas para a determinação da ordem de reação com respeito ao H^+ para a RDO.....	31
Tabela VII.	Porcentagem atômica dos elementos rutênio, tântalo e titânio da camada de óxido da amostra 50% (RuO_2) + 50% (Ta_2O_5) – 10 μm nominal, embutida em resina acrílica.....	49
Tabela VIII.	Composição nominal e por EDX para o sistema RuO_2/Ta_2O_5	50
Tabela IX.	Possíveis etapas de vários mecanismos propostos para a RDO em meio ácido.....	61
Tabela X.	Valores da resistência ôhmica, e valores da inclinação de Tafel (b) depois da correção da queda ôhmica.....	63
Tabela XI.	Resultados do teste acelerado de vida, valores médios.....	73

Resumo

Neste trabalho estudou-se a influência da substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 nas propriedades estruturais e eletrocatalíticas do sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Uma investigação sistemática das propriedades estruturais, morfológicas, eletroquímicas e eletrocatalíticas para a produção de O_2 em meio ácido foi conduzida usando ânodos de composição nominal $\text{Ti}/(\text{x})\text{RuO}_2(1 - \text{x})\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{x} = 0,1; 0,3; 0,5; 0,8$), preparados por decomposição térmica (450 e 500 °C por 1h sob fluxo de 5 L min^{-1} de O_2) das misturas precursoras preparadas em isopropanol (Aldrich). Os sais de cloretos precursores foram ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ e TaCl_5 – Aldrich). Análises da composição e da morfologia da camada de óxidos foram feitas antes e após os testes acelerados de vida (TAV), através das técnicas de EDX (Energia dispersiva de raios-X) e MEV (Microscopia eletrônica de varredura) respectivamente. A microscopia mostrou estrutura de “barro-rachado” para a maioria dos filmes. As análises de EDX evidenciaram uma redução do conteúdo do Ru após o TAV. Os dados sobre a estrutura foram obtidos por DRX (Difração de raios-X) e mostraram forma rutílica para o RuO_2 e ortorrômbica para Ta_2O_5 .

Os voltamogramas cíclicos deste sistema em meio ácido ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4) apresentaram as bandas características da dupla $\text{Ru(III)} / \text{Ru(IV)}$. Em baixos sobrepotenciais, o coeficiente de Tafel, b , apresenta valores entre 40 mV e 60 mV . Os valores de resistência ôhmica ($0,5 - 2,0 \Omega$) sugerem que a queda ôhmica do sistema pode ser atribuída principalmente à resistência da solução. A atividade eletrocatalítica apresentou uma forte dependência em relação ao conteúdo de RuO_2 no filme, aumentando conforme o aumento da quantidade de RuO_2 na composição. A estabilidade do sistema foi avaliada pelo TAV, utilizando eletrólise a corrente constante (750 mA cm^{-2} e $T = 80$ °C em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). As análises dos resultados mostraram uma relação entre o tempo de operação do eletrodo e a quantidade do componente ativo (RuO_2). A substituição de titânio por tântalo ($\text{x} = 0,5$) apresentou uma melhora considerável (35%) no tempo de operação destes óxidos. Estes resultados apontam o sistema Ru/Ta como um recobrimento bastante promissor para operação em condições drásticas.

Abstract

In this work it was investigated the structural and electrochemical properties of the $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ system. A systematic investigation of structural, morphologic, electrochemical and eletrocatalytic properties for O_2 evolution from acidic solutions was conducted using anodes of nominal composition $\text{Ti}/(\text{x})\text{RuO}_2(1 + \text{x}) \text{Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{x} = 0.1; 0.3; 0.5; 0.8$), prepared from appropriate mol ratio by thermal decomposition (450 and 500 $^\circ\text{C}$ for 1 h under O_2 -flux of 5 L min^{-1}) from alcoholic (isopropanol – Aldrich) solutions of the precursors mixtures ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ and TaCl_5 - Aldrich). Analyses of the composition and the morphology of the oxide layer were investigated before and after accelerated life tests (ALT), through EDX techniques (Energy Dispersive X-rays) and SEM (Scanning Electron Microscopy) respectively. SEM results showed typical mud-flat-cracking morphology for the majority of the films. EDX analyses even after total deactivation evidenced the reduction of the content of Ru in the coating. Structure data have been obtained by XRD (X-rays diffraction) and which showed the rutile-type struture for RuO_2 and orthorhombic one for Ta_2O_5 .

Cyclic voltammograms of this system where registered in acidic solutions (0.5 mol dm^{-3} of H_2SO_4). The observed peak has been attributed to the solid-state redox transition of $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$. At low overpotentials, Tafel slope, b , ranges from $40 - 60$ mV. The R_Ω -values found ($0.5 - 2.0 \Omega$), are in agreement with other RuO_2 -based oxide electrodes. This is a good evidence that the ohmic drop of the system can be attributed mainly to solution resistance. The eletrocatalytic activity shows a strong dependence with the RuO_2 content in the film. The stability of the electrodes are evaluated by the ALT, performed at 0.5 mol dm^{-3} in aqueous H_2SO_4 (750 mA cm^{-2} and $T = 80$ $^\circ\text{C}$). The results shows a straight relation between the ALT-values and the amount of active component (RuO_2) presented in the coating. Changing TiO_2 by Ta_2O_5 ($\text{x} = 0.5$) showed a considerable improvement (35%) in the ALT-values of these oxides. These results it is a good indication that Ru/Ta system might be a promising coating to operate under drastic conditions.

Capítulo I

1. Introdução

1.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

Os ânodos dimensionalmente estáveis foram desenvolvidos por Beer [1] em meados da década de 60. Estes ânodos consistem de uma mistura de óxidos (como, por exemplo: RuO_2 ; SnO_2 ; TiO_2 ; Co_3O_4 ; IrO_2 ; Ta_2O_5) preparados usualmente por decomposição térmica dos respectivos precursores, depositados sobre um suporte de metal (Titânio, Tântalo, Nióbio). As propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas favoráveis estimularam sua imediata adoção pela indústria de cloro-álcali. Estes eletrodos existem há quase cinco décadas, entretanto, a natureza das suas propriedades eletrocatalíticas, bem como a relação das suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas não estão completamente desvendadas.

Os principais sistemas empregados como eletrodos óxidos dividem-se, quanto à estrutura cristalográfica, na seguinte forma [2]:

- óxidos tipo rutilo: sistema tetragonal; ex.: RuO_2 ; TiO_2 , IrO_2 ;
- óxidos tipo espinélio: estrutura cúbica de face centrada (cfc), com interstícios tetraédricos e octaédricos; ex.: Co_3O_4 ; Fe_3O_4 ; MCo_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Ni}$, Mn , Cr ;
- óxidos tipo perovskitas: predominantemente cúbico de corpo centrado (ccc); ex.: NiMO_3 , onde $\text{M} = \text{La}$, Pr , Nd ;
- outros: NiO_x ; PdO ; Rh_xWO_3 ; $\text{Li}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_4$; SrPd_3O_4 .

Óxidos de metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) [3]. Em particular, o RuO_2 é o óxido que mais tem sido empregado como eletrocatalisador devido às excelentes

propriedades eletrocatalíticas apresentadas por este material. No entanto, sistemas baseados em RuO_2 como eletrocatalisador podem apresentar perda de material em meio ácido quando atingem potenciais acima de 1,5 V vs. ERH pela volatilização na forma RuO_4 ou como H_2RuO_5 solúvel em solução ácida [4-5]. Entretanto, sua atividade e estabilidade podem ser otimizadas através de sua combinação com outros óxidos, visando a obtenção de filmes com características específicas para a reação de interesse [6]. Raramente óxidos puros apresentam aplicações práticas em processos eletroquímicos. Por isso, normalmente é adicionado um segundo ou terceiro componente óxido com o intuito de modular as propriedades do filme.

Além da obtenção de materiais mais seletivos e mais resistentes a processos de corrosão, misturas entre óxidos também podem ser efetuadas com o intuito de aprimorar as propriedades elétricas e químicas de um dado óxido.

Resumidamente, a tendência atual da pesquisa eletrocatalítica aplicada é:

- melhoria da atividade eletrocatalítica para as reações desejadas;
- diminuição da atividade eletrocatalítica para as reações não desejadas;
- estabilização dos materiais eletródicos para o uso prolongado;
- substituição de materiais contendo metais preciosos por materiais mais baratos;
- encontrar substitutos para materiais poluentes (Pb, Cr, Ni)

1.2 A estabilidade anódica dos ADE

Atualmente, há uma crescente utilização dos ADE no campo da RDO, a qual representa a reação anódica de muitos processos. O tempo de operação desses ânodos durante o processo de eletrólise é uma das mais importantes propriedades no tocante a qualquer aplicação industrial e é principalmente dependente das condições de operação.

Poucos materiais eletródicos podem suportar uma combinação de condições fortemente oxidantes e ambientes ácidos. Essencialmente, os mesmos restringem-se a

filmes de óxidos preparados termicamente. Uma melhoria da estabilidade desses materiais pode ser obtida às custas da sua atividade eletrocatalítica

Óxidos metálicos constituídos de rutênio e titânio termicamente preparados sobre substrato de titânio tem recebido muita atenção como catalisadores para a oxidação orgânica [7]. Estudos anteriores mostram que a oxidação de materiais orgânicos ocorre simultaneamente com a RDO [8-9]. Nestas condições o tempo de vida dos recobrimentos é relativamente baixo, principalmente devido à passivação anódica da base de titânio [10]. A polarização anódica da base metálica de titânio origina um filme isolante de TiO_2 entre o substrato e a camada ativa. A passivação pode ser induzida pela penetração da solução ácida através das rachaduras e fendas da estrutura de barro rachado e poros do recobrimento óxido [10]. O comportamento de desativação é função das propriedades corrosivas do titânio em solução ácida. Conseqüentemente, a passivação pelo filme de dióxido de titânio, o qual cresce muito rapidamente, conduz a uma diminuição das propriedades eletrocatalíticas e um aumento na sobrevoltagem do eletrodo durante a eletrólise.

A literatura mostra que a estabilidade anódica dos eletrodos está intimamente ligada a base metálica e a estrutura do filme óxido formado sobre ela [11]. Na Tabela I encontram-se alguns estudos sobre a estabilidade anódica de eletrodos de óxidos.

A análise desta tabela mostra que recobrimentos com $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresentam os maiores tempos de operação. A variação no tempo de operação depende de alguns fatores tais como: condições experimentais; modo de preparação e substrato utilizados. Geralmente os óxidos contendo RuO_2 como material eletroativo apresentam tempos de vida entre 80 e 4 h.

Neste enfoque outros tipos de óxidos, tais como o Ta_2O_5 tem sido estudado, mostrando um comportamento promissor, na estabilidade e também no melhoramento do tempo de vida do eletrodo [12-13].

Nos recentes anos, filmes de Ta_2O_5 tornou-se o assunto de intensa pesquisa por causa de suas diferentes aplicações potenciais. Sua alta constante dielétrica permite a aplicação como material dielétrico na geração de novos dispositivos microeletrônicos semelhantes a capacitores dielétricos em memórias de acesso dinâmico e aleatório (MADA – do inglês DRAM – Dynamic random access memories) aumentando a capacidade de estocagem destas células [14-15].

Seu alto índice de refração e baixa absorção em um grande intervalo de comprimento de onda no espectro visível permite aplicações como guia de onda óptica em recobrimentos anti-refratários para células solares [16-17]. Por causa de sua alta acidez, o Ta_2O_5 é considerado como um catalisador promissor em importantes processos tais como: a oxidação de hidrocarbonetos e diminuição de poluentes [18]. Pequenas adições de pentóxido de tântalo em catalisadores conhecidos (Cu, Ni) melhoram a sua atividade, seletividade e tempo de vida. Estendendo a última aplicação ao campo da eletrocatalise na RDO, observa-se a necessidade de substituir os ânodos baseados em chumbo (para evitar problemas ambientais) por materiais mais estáveis e ambientalmente menos críticos [19]. Até o momento, Ta_2O_5 estabilizando IrO_2 é considerado como a melhor alternativa promissora para ânodos tradicionais em processos de eletrodeposição de metais [20-21].

De fato eletrodos comerciais para a produção de oxigênio são baseados em 30% IrO_2 /70% Ta_2O_5 [13]. Outra vantagem da mudança do óxido de titânio por óxido de tântalo é baseada no fato de que o último ($\text{Ta}_2\text{O}_5 = 10^5 \Omega \text{ cm}$) tem uma menor resistividade específica comparada com TiO_2 ($10^{13} \Omega \text{ cm}$) [10,22-23].

Atualmente, os filmes de Ta_2O_5 espontaneamente formados sobre condições de oxidação exibem uma estrutura amorfa, fortemente aderida ao metal de base, extremamente fina e limitante de seu próprio crescimento. Este comportamento assegura a estabilidade da base metálica e dificulta a perda eletrocatalítica do eletrodo durante a eletrocatalise [24]. Além disso, a habilidade do Ta_2O_5 de formar compostos em misturas de óxidos é uma das possíveis razões para a sua performance na estabilidade [25].

Tabela I. Estudos de estabilidade anódica em eletrodos de óxidos.

Eletrodo	Condições Experimentais	Tempo (h)	Ref.
Ti/IrO ₂ +Ta ₂ O ₅	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T = 25 °C; 2 A cm ⁻² / decomposição térmica 450 °C	52 – 7049 h	26
Ta/IrO ₂ +Ta ₂ O ₅	30% H ₂ SO ₄ ; T = 80 °C; 750 mA cm ⁻² / decomposição térmica 550 °C	1700 h	11
Ti/ IrO ₂ +Ta ₂ O ₅	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T = 25 °C; 2 A cm ⁻² / decomposição térmica 450 °C, substrato tratado	1500 h	27
M/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	30% H ₂ SO ₄ ; T = 80 °C; 750 mA cm ⁻² / decomposição térmica 550 °C	17 – 240 h	13
Ti/IrO ₂ +Ta ₂ O ₅	30% H ₂ SO ₄ ; T = 80 °C; 750 mA cm ⁻² / decomposição térmica 550 °C	120 h	28
RuO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂	1,0 mol dm ⁻³ HClO ₄ ; T = 25 °C; 400 mA cm ⁻² / Processo Pechini 400 °C	30 – 80 h	29
Ti/RuO ₂ +SnO ₂	2 N H ₂ SO ₄ ; T = 30 °C; 500 mA cm ⁻² / decomposição térmica 500 °C	37,8 h	30
RuO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂	1,0 mol dm ⁻³ HClO ₄ ; T = 25 °C; 400 mA cm ⁻² / decomposição térmica 400 °C	17 – 35 h	31
RuO ₂ + IrO ₂	30% H ₂ SO ₄ ; T = 80 °C; 700 mA cm ⁻² / processo sol-gel 400 °C	0,5 – 30 h	32
IrO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂	1,0 mol dm ⁻³ HClO ₄ ; T = 25 °C; 800 mA cm ⁻² / decomposição térmica 400 °C	5 – 15 h	33
RuTaO _x	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T = 25 °C; 50 mA / decomposição térmica 350 °C	16 h	34
Ti/RuO ₂ +SnO ₂	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T = 25 °C; 400 mA cm ⁻² / decomposição térmica 450 °C	12 h	35
RuO ₂ + IrO ₂	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T = 25 °C; 1 mA cm ⁻² / depositado por sputtering	8 h	36
Ti/RuO ₂ +TiO ₂	1,0 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; T = 30 °C; 400 mA cm ⁻² / calcinação a laser 15 W e 35mm s ⁻¹	8 h	37
Ti/RuO ₂ +TiO ₂	2 N H ₂ SO ₄ ; T = 30 °C; 500 mA cm ⁻² / decomposição térmica 400 °C	4,2 h	30

1.3 Aspectos gerais da eletrocatalise

A eletrocatalise é um assunto que desperta grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. O conceito mais difundido a respeito da eletrocatalise é a dependência da velocidade da reação eletródica em função da natureza do material do eletrodo [6]. Pesquisas fundamentais neste campo possuem o objetivo de encontrar novos materiais que apresentem maior efeito catalítico. Neste sentido os seguintes conceitos são avaliados:

- Consumo de energia: Um material é considerado como tendo maior atividade eletrocatalítica que outro quando, em um valor de potencial constante, uma dada reação procede mais rapidamente no primeiro que no segundo, ou quando uma reação de redução ou oxidação ocorre em um valor de potencial menor, ou seja, uma menor quantidade de energia é necessária para converter a mesma massa de substrato;
- Corrente efetiva: é a fração da carga total do processo que é gasta na formação do produto desejado. Um eletrodo é um bom catalisador quando temos máxima eficiência de corrente;
- Rendimento: é a fração do material inicial que é convertida no produto desejado;
É fundamental aliar a um bom material eletródico uma boa estabilidade.

Uma difícil tarefa na ciência da eletrocatalise é encontrar base teórica para o desenvolvimento de novos materiais eletródicos. Relações podem somente ser formuladas se os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas forem identificados. Sabe-se que, geralmente, fatores geométricos e eletrônicos governam a catalise nos óxidos.

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

De modo geral, a atividade eletrocatalítica de óxidos está relacionada com os estados de oxidação disponíveis nos metais de transição constituintes destes materiais [6,38].

Um requerimento para a investigação de um dado processo eletrocatalítico é possuir conhecimento dos passos através dos quais ocorrem determinados processos eletródicos (mecanismo cinético). Mecanismos para as reações de formação e desprendimento de cloro e oxigênio têm sido propostos enfatizando a sua ocorrência via comportamento redox dos sítios ativos superficiais [39-40].

A produção de oxigênio ocorre através de várias etapas consecutivas e para cada uma destas etapas, a velocidade global é afetada pelas propriedades do material eletródico. Existe um grande número de mecanismos possíveis para a RDO se todos os intermediários da reação forem considerados. A Tabela II mostra alguns dos mecanismos mais utilizados para representar a RDO nos ADE [41].

A primeira etapa destes mecanismos consiste da descarga de moléculas de água (ou OH⁻ em soluções alcalinas) e oxidação dos sítios ativos:

As etapas subseqüentes serão função das forças de interação entre o sítio ativo e intermediário oxigenado o que varia com a natureza do óxido. Esta primeira etapa é comum entre as reações de desprendimento de O₂ e Cl₂ sugerindo uma íntima relação entre estes dois processos podendo até ocorrer paralelamente dependendo do material eletródico.

Inclinações de Tafel de 120 mV observadas para eletrodos de Ti/PtOx em meio ácido, podem sugerir a primeira etapa de oxidação dos sítios ativos como determinante de velocidade. Lodi e Trasatti [41] propuseram o mecanismo eletroquímico como caminho reacional para a RDO sobre eletrodos de RuO₂ compactos (b = 40 mV), e o mecanismo químico para amostras com elevados valores de carga voltamétrica (b = 30 mV). O aumento da inclinação de Tafel com a diminuição da carga foi associada a diminuição da energia de ligação =S-OH o que, conforme os autores, conduziria a uma transição de mecanismo.

O mecanismo eletroquímico também tem sido proposto para explicar valores de inclinação de Tafel próximos a 35-50 mV encontrados para eletrodos de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$, independente do pH da solução [41].

Mudanças de inclinações de Tafel, em regiões de altos sobrepotenciais, normalmente observadas para eletrodos contendo RuO_2 , tem sido relacionadas a fatores como: mudança de e.d.v (etapa determinante de velocidade) dentro do mesmo mecanismo, mudança de mecanismo eletródico, e formação de TiO_2 isolante entre o suporte metálico e a camada de óxido. Entretanto alguns autores também relacionam a mudança no coeficiente de Tafel em altos sobrepotenciais com um processo paralelo de dissolução do eletrodo em condições anódicas severas [5]. Com base em todos os mecanismos eletródicos sugeridos na literatura, é de se esperar valores integrais para a ordem de reação com respeito ao pH. Entretanto ordens de reação com respeito ao H^+ são freqüentemente fracionárias e geralmente próximas a 1,5, principalmente para eletrodos contendo RuO_2 . Geralmente ordens de reação fracionárias surgem de efeitos de dupla camada quando os experimentos não são executados em força iônica constante [42]. Para eletrodos de óxidos, valores fracionários podem ser observados mesmo que esta exigência seja satisfeita. Este comportamento parece intimamente relacionado com as propriedades superficiais ácido-base destes eletrodos. A variação do pH da solução conduz a mudanças no valor da carga líquida da superfície eletródica produzindo uma variação do potencial elétrico ϕ^* do plano reacional, num comportamento que segue a seguinte relação:

$$\phi^* \propto -2,303(RT/F)\text{pH} \quad (2)$$

Se o valor de ϕ^* for introduzido na equação cinética que descreve a RDO, poderemos observar valores fracionários de ordem de reação dependendo do valor da inclinação de Tafel.

Tabela II. Mecanismos mais comuns propostos para a RDO nos ADE [41].

MECANISMOS PARA A RDO	
<ul style="list-style-type: none"> Mecanismo eletroquímico $=S + H_2O \rightarrow =S-OH + H^+ + e$ $=S-OH \rightarrow =S-O + H^+ + e$ $2 =S-O \rightarrow 2 =S + O_2$ <ul style="list-style-type: none"> Mecanismo Krasil'Shchikov $=S + H_2O \rightarrow =S-OH + H^+ + e$ $=S-OH \rightarrow =S-O^- + H^+$ $=S-O^- \rightarrow =S-O + e$ $2 =S-O \rightarrow 2 =S + O_2$	Meio ácido <ul style="list-style-type: none"> Mecanismo químico $=S + H_2O \rightarrow =S-OH + H^+ + e$ $2 =S-OH \rightarrow =S-O + =S + H_2O$ $2 =S-O \rightarrow 2 =S + O_2$ <ul style="list-style-type: none"> Mecanismo peróxido de hidrogênio $4 =S + 4 H_2O \rightarrow 4 =S-OH + 4 H^+ + 4 e$ $2 =S-OH \rightarrow =S-H_2O_2 + =S$ $=S-H_2O_2 + =S-OH \rightarrow =S-OH_2 + =S-O_2H$ $=S-O_2H + =S-OH \rightarrow =S-H_2O + S + O_2$

Onde =S é um sítio superficial ativo.

Um dos maiores desafios da indústria eletrolítica é conseguir aplicar uma diferença de potencial à célula eletroquímica (ΔV) mais próxima possível do valor termodinâmico (ΔE^0). Do ponto de vista teórico, tem-se a seguinte relação:

$$\Delta V = \Delta E^0 + \eta_a + \eta_c + \Delta V_\Omega \quad (3)$$

onde η_a e η_c são os respectivos sobrepotenciais anódico e catódico, e representam a energia elétrica adicional necessária para “ativar” a reação eletródica e vencer os gradientes de concentração e o ΔV_Ω é a queda ôhmica. Ambos η e ΔV_Ω são dependentes da densidade de corrente (j), do material eletródico e do tempo (em experimentos de longa duração). Mas enquanto esta dependência é linear para jR_t , onde R_t é a resistência total (lei de ohm), de uma forma simplificada ela é logarítmica para η (lei de Tafel) [43].

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

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{\Delta H}{nF(\Delta E^0 + \Sigma\eta + \Delta V_{\Omega})} \quad (4)$$

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

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

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

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

1.4 Revisão bibliográfica sobre o sistema Ru/Ta

Poucos dados foram encontrados sobre o sistema Ru/Ta entre eles pode-se citar os trabalhos de:

- R. S. Yeo e colaboradores (1981) [34], que estudaram misturas de Ru/Ir/Ta preparadas por decomposição térmica (350 °C), eles concluíram que a atividade catalítica e estabilidade do óxido de rutênio podiam ser melhoradas com a introdução de irídio e /ou tântalo;
- A. De Battisti e colaboradores (1986) [44], estudando o sistema RuO₂/Ta₂O₅, observaram uma sensibilidade relativa da composição superficial com a mudança da razão Ru/Ta no interior do recobrimento. Eles encontram a existência da fase rútilica para RuO₂ e a fase amorfa para Ta₂O₅, e não encontraram evidências sobre a formação de solução sólida. A influência da concentração do metal nobre sobre a atividade catalítica também foi avaliada, sendo encontrada máxima atividade para a razão atômica Ru/Ta perto de 1 para o recobrimento com 1µm de espessura. Recobrimentos mais espessos exibiam um aumento da atividade com o aumento da quantidade de metal nobre;
- C. Comninellis e Vercesi (1991) [11] investigando o tempo de operação de vários tipos de recobrimentos para ADE, observaram uma boa estabilidade para composições com conteúdo de óxido de rutênio entre 50 e 80% em eletrodos binários RuO₂/Ta₂O₅. Eles observaram também que a mistura de Ru/Ta apresentava uma fase referente ao óxido condutor (RuO₂) e uma segunda fase amorfa, atribuída ao Ta₂O₅;
- J. H. Hwang e colaboradores [45], comparando as características dielétricas de eletrodos com filmes finos de Ta₂O₅ depositados sobre RuO₂ e Ru metálico, calcinados em fluxo de oxigênio a 700 °C por 30 min observaram a cristalização da fase β-Ta₂O₅ e também a estrutura rútilica para o RuO₂;
- D. S. Wu e colaboradores (2001) [46] estudando filmes de Ta-Ru depositados por “sputter” em substratos de Si oxidados, observaram também que após oxidação amostras ricas em Ru (> 70 %) não apresentavam variação de

resistividade, no entanto àquelas com alto teor de tântalo (> 50%) favoreciam a passivação do Ru em altas temperaturas.

Os altos valores de tempo de vida para os recobrimentos com Ta₂O₅, as importantes propriedades do RuO₂ para a RDO e os poucos estudos sobre o sistema RuO₂/Ta₂O₅ justificam o interesse na investigação de suas propriedades e características, além é claro, de pesquisa envolvendo desenvolvimento em qualidade e desempenho de suas propriedades.

1.5 Método de Preparação

Para se obter óxidos com características apropriadas deve-se levar em consideração o método de preparação utilizado, pois, muitas vezes pode-se direcionar as propriedades e características dos eletrodos formados. Na literatura encontram-se vários métodos de preparação de eletrodos óxidos, entre os quais podem-se citar: decomposição térmica dos cloretos [1,7,11], método de spray-pirólise [47], método sol-gel [32,48] e decomposição térmica de precursores poliméricos (processo Pechini) [29].

Dentre eles foi escolhido para esta dissertação, a metodologia tradicional para preparar os eletrodos de trabalho, ou seja, a decomposição térmica de sais metálicos na forma de cloretos. Essa metodologia é adotada desde a década de 60 e utilizada para vários estudos intensivos [11,41]. Consiste na deposição de finas camadas da solução do sal precursor (cloreto), seguido de sucessivas calcinações a temperaturas elevadas, geralmente acima de 300 °C, sendo obtidos os óxidos a partir da decomposição térmica de cloretos dos metais desejados. Os sais de cloretos tornaram-se “padrões” na obtenção da camada destes eletrodos. A vantagem deste

método é a facilidade de preparação, disponibilidade e baixo custo dos sais empregados. Entretanto, pode ocorrer envenenamento por cloretos remanescentes na superfície do óxido ou perdas de material volátil durante o processo de calcinação [33,49].

A principal característica deste método é a obtenção de uma morfologia com um aspecto de “barro-rachado”. Na literatura encontram-se vários trabalhos utilizando eletrodos óxidos preparados a partir da decomposição térmica de cloretos: [11,30-31,41,50].

1.6 Caracterização Físico-Química (ex-situ)

Análises “ex-situ” considerando a superfície do eletrodo seguem os métodos usados na química de superfície. Estes métodos fornecem resultados relacionados com a morfologia, estrutura e composição química do material..

1.6.1 Estrutura

1.6.1.a Difração de raios-X (DRX)

O aparelho básico de difração de raios-X consiste em uma fonte de raios-X, (metal - cobre ou níquel) que emite a radiação sobre a amostra. A difração ocorre quando um feixe de raios-X interage com os elétrons de átomos ou íons de uma estrutura cristalina, com distância interatômica da ordem do comprimento de onda dos raios-X incidentes. A condição de difração construtiva é que a diferença de caminho, entre as distâncias interatômicas de um plano para o outro da amostra, permita a passagem de um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente. O resultado destas difrações construtivas pela estrutura cristalina gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos,

correspondentes as diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra com seus correspondentes índices de Miller, (hkl). Com estas informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina do óxido obtido, através de comparações com tabela de padrões que relacionam distância interatômica e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido desejado.

1.6.1 Morfologia e Composição Química

1.6.2.a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes ao feixe de elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução e à grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional. O MEV consiste basicamente de uma coluna ótica-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia (20 kV) é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre a superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar [51].

A interpretação da imagem na MEV é direta, pois geralmente é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra. As características morfológicas dos eletrodos preparados por decomposição térmica apresentam-se, na sua maioria, com um grande número de trincas e poros comumente descritos na literatura como “barro-rachado”. Com a variação dos precursores podem ser encontradas superfícies lisas, compactas ou com formação globular.

1.6.2.b Energia dispersiva de raios-X (EDX)

Esta técnica é geralmente usada acoplada a MEV. O EDX consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra removendo elétrons da camada interna do átomo, fazendo com que o elétron da camada externa salte para ocupar a posição do elétron removido, resultando em uma emissão de energia característica do elemento analisado. Os raios-X são analisados e o número obtido é graficado como uma função de energia de raios-X. As posições dos picos dão informações sobre os átomos presentes, quando o fator de sensibilidade é corrigido obtêm-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na amostra [52]. O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios-X de modo simultâneo, o que permite análise qualitativa rápida dos constituintes principais.

1.7 Caracterização Eletroquímica

1.7.1 Voltametria cíclica

O estudo de voltametria cíclica tem como finalidade estudar o efeito da composição dos óxidos na sua superfície em relação à natureza dos processos de oxidação / redução. Nesta técnica, aplica-se uma varredura de potencial de forma triangular, gerando uma resposta de corrente característica do eletrodo em estudo. Através de comparações entre o pico anódico e catódico, como distância entre estes picos e a razão entre as suas áreas, pode-se afirmar que o óxido sofre processo de oxi-redução reversível correspondente a um par de picos ou não.

Esta técnica possibilita a caracterização “in-situ” da superfície eletródica o que a torna um instrumento poderoso e indispensável na caracterização dos ADE. As curvas voltamétricas geralmente são registradas dentro do intervalo de potenciais compreendido entre o início da RDO e da RDH, em meio de eletrólito suporte inerte.

Além de fornecer informações sobre os estados de oxidações do material eletródico utilizado, podem dar informações sobre: área eletroquimicamente ativa (q^*); capacidade experimental (C); rugosidade aparente (R_{ap}).

Capítulo II

2. Objetivos

O presente estudo tem por objetivo preparar e investigar eletrodos com composição nominal: $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2) + (1 - x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ sendo $x = 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,8$ depositados sobre titânio metálico e preparados através do processo de decomposição térmica (450 e 500 °C).

Para alcançar estes objetivos serão feitos estudos das propriedades eletroquímicas tais como: comportamento do voltamograma cíclico, área eletroquimicamente ativa, carga anódica, propriedades superficiais, parâmetro cinéticos e estabilidade química, mecânica e eletroquímica sobre condições drásticas. Além destes estudos, serão feitas caracterizações das propriedades estruturais e morfológicas tais como: estrutura cristalina, tamanho médio de cristalitos, morfologia da superfície do filme, análise qualitativa e quantitativa do óxido formado. E por fim comparar o efeito da substituição do TiO_2 por Ta_2O_5 em ânodos binários de óxidos de rutênio.

Capítulo III

3. Experimental

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos sais precursores, das soluções eletrolíticas e os gases utilizados nos experimentos estão representados na Tabela III.

Tabela III. Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)	Procedência
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07	99,5 - 102,5	Synth
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	95 – 98	Synth
Ácido clorídrico	HCl	36,46	mín. 37	Merck
Sulfato de Sódio	Na_2SO_4	142,04	p.a	Carlo Erba
Hexacloroplatínico	$H_2Cl_6Pt \cdot xH_2O$	409.82	p.a	Merck
Acetato de Chumbo	$C_8H_{12}O_8Pb$	443,37	p.a	Merck
Isopropanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	60,10	99,98	Aldrich
Cloreto de Rutênio	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	207.43	p.a	Aldrich
Cloreto de Tântalo	$TaCl_5$	358,21	99,9	Aldrich
Água purificada	H_2O	18	18,2 MΩcm	Milli-Q
Gás Nitrogênio	N_2	28	Industrial	White Martins
Gás Oxigênio	O_2	16	Industrial	White Martins

3.2 Equipamentos utilizados

1) Mufla e Termopar: Mufla EDG equipamentos modelo EDG Com 3P acoplado a um termopar do tipo “K” Níquel-Cromo / Níquel-Alumínio com junção de referência à 0 °C.

2) Difração de Raios-X (DRX): aparelho SIEMENS D5005 com ânodo de cobre (radiação Cu K α = 1,54056 nm) e monocromador de grafite e base de dados JCPDS de 1997.

3) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX):

- a) aparelho ZEISS modelo 940 acoplado a um ZAF 4FLF LINK ANALYTICAL com método de correção das interferências da matriz (número atômico, absorbância e fluorescência) (Instituto de Física de São Carlos / USP);
- b) aparelho Leica-Zeiss LEO modelo 440 SEM acoplado a um analisador Oxford modelo 7060, também com correção das interferências da matriz (Instituto de Química de São Carlos / USP).

4) Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}): Multímetro Autoranging Microvolt DMM da KEITHLEY modelo 197A.

5) Caracterização Eletroquímica (VC, Tafel, ordem de reação, TAV): Potenciostato/Galvanostato da EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A acoplado a um microcomputador.

3.3 Células Eletroquímica e Eletrodos

A Figura 1 mostra uma representação esquemática da célula eletrolítica utilizada nos estudos eletroquímicos de caracterização por voltametria cíclica (VC). Esta célula, confeccionada em vidro pirex, é constituída de 4 diferentes compartimentos. O compartimento principal, com capacidade de aproximadamente 220 mL, permite a introdução do eletrodo de trabalho, de um borbulhador de gás e de uma saída de gás. Dois compartimentos laterais, separados do principal por placas de vidro sinterizado, reservados para os eletrodos auxiliares, sendo que, os dois eletrodos auxiliares estão dispostos estrategicamente de modo que as duas faces do eletrodo de trabalho sejam monitoradas, pois, as duas faces do eletrodo ficam expostas simetricamente a dois eletrodos auxiliares. O quarto compartimento, reservado para o eletrodo de referência, é munido de um capilar de Luggin-Harber, para minimização da queda ôhmica, além de ser separado do corpo principal da célula por placa de vidro sinterizado. (nota: os experimentos de Tafel foram efetuados numa cela semelhante a esta, mas com uma diferença, os compartimentos anódico e catódico não eram separados por placas de vidro sinterizado).

O teste acelerado de vida (TAV) dos filmes óxidos foram efetuados em uma célula de um único compartimento, termostatzada ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) com o auxílio de um circulador de água (Haake, modelo F 423), conforme representado na Figura 2.

Figura 1. Célula de vidro utilizada nos estudos de caracterização eletroquímica.

Figura 2. Esquema do circulador de água termostaticada e a célula eletroquímica usada nos experimentos de TAV.

Os eletrodos auxiliares utilizados foram fios de platina platinizados enrolados em forma de espiral (Figura 1). A platinização foi efetuada galvanostaticamente aplicando-se uma corrente de 30 mA durante 5 minutos. A solução eletrolítica, mantida sob forte agitação magnética, continha 1,0 g de ácido hexacloroplatínico mais uma pequena quantidade (40 mg) de acetato de chumbo (PbOAc) dissolvidos em 100 mL de água deionizada. A função do acetato de chumbo é de melhorar a aderência do negro de platina.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Este eletrodo foi construído alojando o fio de Pt platinizado num tubo de vidro de modo a isolá-lo do resto da solução. Essa parte do eletrodo foi preenchida com solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e, em seguida, colocada na célula (já contendo a mesma solução). Após isto, aplicou-se, galvanostaticamente, uma corrente catódica de 25 mA durante aproximadamente 100 segundos. O gás de H_2 formado fica preso no invólucro de vidro, obtendo-se assim o ERH. Considerando que o potencial do eletrodo de referência é de fundamental importância e que a produção de H_2 é rápida e fácil, a renovação do ERH foi efetuada, em média, a cada novo experimento.

3.4 Procedimento Experimental

3.4.1 Preparação

3.4.1.a Preparação e padronização das soluções precursoras

As soluções estoques de todos os precursores foram preparadas com concentração aproximada de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Para isto, transferiu-se a massa desejada do cloreto metálico para um balão volumétrico de 100 mL. Dissolveu-se, respectivamente, 0,5185 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 0,3582 g de TaCl_5 em isopropanol, para total dissolução dos sais foi necessário colocar a solução em ultra-som por 20 minutos.

O procedimento termogravimétrico foi adotado como método de padronização das soluções precursoras. Uma alíquota de 1,00 mL da solução precursora foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. Em seguida, evaporou-se o solvente numa temperatura de $80 - 90^\circ\text{C}$ utilizando uma chapa de aquecimento. Finalmente, o resíduo foi calcinado a 450°C (em mufla pré-aquecida) até massa constante (este procedimento foi realizado em triplicata). As reações globais de decomposição dos precursores são:

A partir das massas de RuO_2 e Ta_2O_5 , calculou-se as seguintes concentrações para as soluções precursoras (ver Tabela IV):

Tabela IV. Concentrações das soluções precursoras após padronização.

Solução em isopropanol	Concentração (mol dm^{-3})	Desvio
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,0719	$\pm 0,0005$
TaCl_5	0,0825	$\pm 0,0003$

3.4.1.b Tratamento do suporte metálico

O suporte metálico de titânio foi jateado com granalha de ferro (granulação 0,5 μm) para obtenção de uma superfície com alto grau de rugosidade. Em seguida, foi deixado em água corrente por 5 minutos, após a lavagem com água, as placas foram fervidas por 30 minutos (tempo cronometrado a partir da fervura) em água deionizada. O passo seguinte foi colocá-las no ultra-som com álcool isopropílico por mais 30 minutos, para o desengorduramento. Após isto, tornou-se a lavar as placas e ferveu-as em ácido clorídrico (20% v/v) em ebulição por mais 30 minutos, este procedimento tem o objetivo de retirar as partículas de ferro que poderiam ter ficado no processo de jateamento, lavou-as novamente com água deionizada e submeteu-as posteriormente a um ataque químico com ácido oxálico em ebulição (10% p/p) por 20 minutos. Este ataque químico tem a finalidade de remover a fina película de TiO_2 , não condutiva, que cobre a superfície do suporte. Os suportes foram finalmente lavados, secos e pesados. Imediatamente após o procedimento de limpeza, iniciou-se a deposição das soluções precursoras para a obtenção da composição desejada para cada série de eletrodo.

3.4.1.c Preparação dos eletrodos

Os eletrodos de trabalhos (ADE) foram preparados pelo método da decomposição térmica de sais dos cloretos precursores. Foi construída uma série de quatro eletrodos de diferentes composições, partindo-se da composição com 10% mol de RuO_2 + 90% mol de Ta_2O_5 , então o conteúdo de rutênio foi sendo acrescido para 30, 50 e 80% mol de RuO_2 respectivamente, resultando em eletrodos de composição nominal: 0,1(RuO_2) + 0,9(Ta_2O_5); 0,3(RuO_2) + 0,7(Ta_2O_5); 0,5(RuO_2) + 0,5(Ta_2O_5); 0,8(RuO_2) + 0,2(Ta_2O_5) e um eletrodo de composição 0,5(RuO_2) + 0,5(TiO_2) para comparar os dados de TAV.

Considerando as diferentes densidades dos óxidos e sendo a composição variada, foi necessário adequar a massa de óxido aplicada para obter uma espessura

nominal teórica das camadas de óxidos de 2 e 10 μm . Face ao exposto, a massa a ser aplicada foi calculada através da equação 7:

$$\text{Massa(g)} = \text{vol. camada (cm}^3\text{)} \times [(\% \text{I.d(I)} + \% \text{II.d(II)})] \text{ (g cm}^{-3}\text{)} \quad (7)$$

I é o RuO_2 , II é o Ta_2O_5 ou TiO_2 d = densidade do óxido

As densidades dos respectivos óxidos empregados foram tomadas como sendo [53]: d (RuO_2) = 6,97 g cm^{-3} ; d (Ta_2O_5) = 8,20 g cm^{-3} ; d (TiO_2) = 4,21 g cm^{-3} . Considerando a espessura nominal teórica de 2 μm e tendo a placa de titânio de $10 \times 10 \times 0,15$ mm, o volume total de óxido a ser depositado é de 4×10^{-4} cm^3 , visto que ambos os lados do suporte eram revestidos.

Visando analisar a influência da temperatura de calcinação no tempo de operação dos eletrodos foram preparadas placas com espessura e área nominal de 2 μm e 0,5 cm^2 respectivamente (suporte – $10 \times 5 \times 0,15$ mm) nas temperaturas de 450 e 500 $^\circ\text{C}$.

Nos experimentos de caracterização eletroquímica foram utilizadas placas com espessura e área nominal de 2 μm e 2 cm^2 respectivamente (suporte – $10 \times 10 \times 0,15$ mm). Todos os eletrodos referidos foram preparados em duplicata.

Para a caracterização ex-situ dos revestimentos por DRX (Difração de raios-X), foram utilizadas placas com espessura de 2 e 10 μm e área de 1 cm^2 nominal (suporte – $10 \times 10 \times 2$ mm) e calcinadas a 450 e 500 $^\circ\text{C}$.

As placas destinadas às análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDX (Espectroscopia Dispersiva de raios-X) foram calcinadas a 450 $^\circ\text{C}$ e tinham espessura e área nominal de 2 e 10 μm e 0,5 cm^2 respectivamente (suporte – $10 \times 5 \times 2$ mm).

Os suportes previamente tratados foram recobertos com a mistura das diferentes composições, com o auxílio de uma micropipeta (50 μL), onde colocava-se pequenas porções das misturas precursoras através de gotas (20 μL) sobre o suporte metálico. Evaporou-se o solvente com uma corrente de ar quente ($T = 80$ $^\circ\text{C}$) e calcinou-se o resíduo na mufla previamente aquecida nas temperaturas de

decomposição ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), por 5 minutos sob fluxo contínuo e constante de O_2 ($5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$). Estas temperaturas foram escolhidas por assegurar a decomposição completa do sal precursor ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), como sugerido por curvas termogravimétricas [22]. Finalmente, por diferença de massa, obteve-se a massa de óxido depositada sobre a base de titânio. Repetiu-se a operação de gotejamento e calcinação tantas vezes quanto se fez necessário para obtenção das massas teóricas desejadas (foram necessárias em média 6 a 9 gotas para as placas com espessura de $2\text{ }\mu\text{m}$ nominal e para as placas com espessura nominal de $10\text{ }\mu\text{m}$ em média foram necessárias de 15 a 20 gotas com volume de $20\text{ }\mu\text{L}$). Após a obtenção da massa almejada, procedeu-se a calcinação final durante 1 (uma) hora sob fluxo de O_2 de $5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ constante e contínuo.

O procedimento descrito acima é o procedimento padrão adotado nas preparações de camadas de óxidos pelo método de decomposição térmica dos sais precursores e pode ser melhor visualizado através do fluxograma na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma da preparação dos eletrodos de trabalho.

A Figura 4 mostra o esquema de um suporte de titânio e a camada de óxido depositada sobre a superfície do Ti.

Figura 4. Ilustração do suporte que contém uma camada de óxido depositado pelo método acima descrito.

Procedeu-se a montagem final do eletrodo após o depósito da camada ativa do óxido. Para isto, enrolou-se um fio fino de cobre (previamente lixado) ao redor da haste do suporte de Ti (também previamente lixado) e soldou-os com auxílio de uma solda de ponta, obtendo um excelente contato elétrico. Na extremidade oposta do fio de cobre foi soldado um pedaço de fio de cobre (lixado) grosso para o contato elétrico. O conjunto foi inserido num tubo de vidro pirex ($\varnothing$ interno 4 mm, $\varnothing$ externo 6 mm e comprimento igual a 15 cm) e fixado com cola de silicone. Veja na Figura 5 o esquema do eletrodo utilizado na sua configuração final.

Figura 5. Configuração final do eletrodo de trabalho.

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

Tabela V. Massa de óxido teórica e experimental em função da composição.

Composição (nominal)	Área (cm ²)	Espessura nominal (mm)	Massa teórica (mg)	Massa experimental (mg)	Experimento	Temperatura (°C)	Série
0,1(RuO ₂) + 0,9(Ta ₂ O ₅)	2	2	3,23	3,37	in-situ (1)	450	1
	2	2	3,23	3,30	in-situ (1)		2
	0,5	2	0,81	0,77	in-situ (2)		3
	0,5	2	0,81	0,79	in-situ (2)		4
	0,5	2	0,81	0,82	ex-situ (1)		5
	0,5	10	4,04	3,94	ex-situ (1)		6
	1	2	1,62	1,62	ex-situ (2)	450 / 500	7
	1	10	8,08	8,02	ex-situ (2)		8
	0,5	2	0,81	0,88	in-situ (2)	500	9
	0,5	2	0,81	0,87	in-situ (2)		10
0,3(RuO ₂) + 0,7(Ta ₂ O ₅)	2	2	3,13	3,14	in-situ (1)	450	1
	2	2	3,13	3,25	in-situ (1)		2
	0,5	2	0,78	0,80	in-situ (2)		3
	0,5	2	0,78	0,77	in-situ (2)		4
	0,5	2	0,78	0,81	ex-situ (1)		5
	0,5	10	3,92	3,85	ex-situ (1)		6
	1	2	1,57	1,52	ex-situ (2)	450 / 500	7
	1	10	7,83	7,87	ex-situ (2)		8
	0,5	2	0,78	0,79	in-situ (2)	500	9
	0,5	2	0,78	0,74	in-situ (2)		10
0,5(RuO ₂) + 0,5(Ta ₂ O ₅)	2	2	3,04	3,10	in-situ (1)	450	1
	2	2	3,04	3,06	in-situ (1)		2
	0,5	2	0,76	0,75	in-situ (2)		3
	0,5	2	0,76	0,81	in-situ (2)		4
	0,5	2	0,76	0,71	ex-situ (1)		5
	0,5	10	3,80	3,79	ex-situ (1)		6
	1	2	1,52	1,64	ex-situ (2)	450 / 500	7
	1	10	7,59	7,60	ex-situ (2)		8
	0,5	2	0,76	0,80	in-situ (2)	500	9
	0,5	2	0,76	0,77	in-situ (2)		10
0,8(RuO ₂) + 0,2(Ta ₂ O ₅)	2	2	2,89	3,02	in-situ (1)	450	1
	2	2	2,89	2,96	in-situ (1)		2
	0,5	2	0,72	0,75	in-situ (2)		3
	0,5	2	0,72	0,77	in-situ (2)		4
	0,5	2	0,72	0,74	ex-situ (1)		5
	0,5	10	3,61	3,74	ex-situ (1)		6
	1	2	1,44	1,51	ex-situ (2)	450 / 500	7
	1	10	7,22	7,26	ex-situ (2)		8
	0,5	2	0,72	0,80	in-situ (2)	500	9
	0,5	2	0,72	0,78	in-situ (2)		10
0,5(RuO ₂) + 0,5(TiO ₂)	2	2	3,04	3,09	in-situ (1)	450	1
	0,5	2	0,76	0,80	in-situ (2) ex-situ (1)		2

in-situ (1) = Voltametria cíclica, rugosidade, Tafel e O. de reação; in-situ (2) = Teste acelerado de vida
ex-situ (1) = MEV e EDX; ex-situ (2) = Difração de raio-X.

3.4.1.d Eletrólitos e gases

Todos os eletrólitos foram preparados com água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com Ltda., SP). Utilizou-se como reagente para a preparação do eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (Synth, p.a.). O eletrólito de suporte utilizado foi preparado volumetricamente pela transferência do volume necessário. Durante todas as medidas eletroquímicas a solução de trabalho foi mantida sob forte agitação através do borbulhamento de nitrogênio (White Martins).

3.4.2 Caracterização da superfície ex-situ

3.4.2.a Difração de raios-X (DRX)

Os óxidos suportados em chapas de titânio foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X. As medidas foram feitas sob ângulo rasante (1°), intervalo de medida $2\theta = 20^\circ$ a 85° , passo = $0,02^\circ$, tempo de passo = 5 s, tempo total de cada análise = 4,5 h.

Objetivo deste estudo foi determinar a estrutura dos óxidos formados durante o processo de calcinação. Para isso foram feitos estudos:

- (i) variando-se a temperatura de calcinação (450°C e 500°C);
- (ii) a espessura da camada depositada ($2 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$), este estudo teve dois objetivos:
 - evitar que o feixe do raios-X atingisse a base de titânio;
 - maior definição dos sinais com o aumento da quantidade de amostra.
- (iii) tempo de calcinação da camada de óxido.

3.4.2.b Caracterização Morfológica e Composicional

Os filmes óxidos suportados em chapas de titânio foram preparados de duas maneiras diferentes para a caracterização morfológica, quantitativa e qualitativa, através das análises de MEV e EDX:

- 1) Os filmes foram colocados sobre um porta-amostra de alumínio e conectados através de um fita adesiva de carbono. Para a análise na lateral do filme foi necessário lixar (lixa d'água 1200) a borda do eletrodo.
- 2) Os filmes foram primeiramente colocados em resina acrílica, após secagem da resina, o sistema foi submetido a um tratamento de polimento que consiste em lixar a resina até a parte central do eletrodo com lixa d'água de nº 100 → 220 → 280 → 360 → 600 → 1200 e finalmente com alumina: 1; 0,3 e 0,05 micro. Após este tratamento o sistema foi colocado em um porta-amostra de alumínio e conectado com cola de prata, para aumentar o contato elétrico da resina o sistema foi revestido com ouro.

As análises de MEV e EDX foram realizadas sobre a amostra na posição superficial e na posição lateral. No estudo por EDX as análises foram executadas em ampliação de 100x e para os estudos de MEV a amostra foi ampliada 500x e 2000x vezes.

3.4.3 Caracterização da superfície in-situ

3.4.3.a Medida do potencial em circuito aberto (E_{ca})

Com a finalidade de monitorar as propriedades da superfície eletródica, principalmente em função de seu uso, foram efetuadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}). O valor de E_{ca} pode fornecer indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial de eletrodos de óxidos condutores e também

contribuir para a elucidação do que acontece durante o processo de decomposição térmica.

Apesar da alta velocidade de resposta do potencial, comportamento característico de óxidos preparados termicamente [54], a leitura foi executada após 15 minutos da imersão do eletrodo na solução eletrolítica. Tomou-se os devidos cuidados para a não polarização do eletrodo antes de ter-se executado a medida de E_{ca} . Esta precaução faz-se necessária visto que E_{ca} , envolvendo equilíbrios no estado sólido, levam horas (às vezes dias) para retornar ao estado de equilíbrio.

3.4.3.b Condicionamento Cronopotenciométrico (CC) e Registros dos voltamogramas cíclicos (VC)

A primeira etapa nos estudos com os eletrodos óxidos binários foi verificar se o sistema era estável durante o registro do voltamograma cíclico (VC), o qual consiste no registro da curva voltamétrica (curva potencial / corrente) a uma velocidade de varredura, v , igual a 50 mV s^{-1} , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, cobrindo o intervalo de potencial contido entre $+ 0,20$ e $+ 1,20 \text{ V vs ERH}$. Normalmente, neste intervalo de potencial, situado antes do início da RDH (limite catódico) e RDO (limite anódico), apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais dos óxidos ativos são observadas. Esta determinação consiste em fazer vários voltamogramas cíclicos (≈ 100 ciclos) e acompanhar a evolução das cargas anódicas e catódicas. Verifica-se um ligeiro aumento da carga em relação ao VC do eletrodo recém-preparado. Desta forma, com o intuito de verificar se realmente a camada ativa atingiu um estado estacionário, foi adotado um procedimento de condicionamento cronopotenciométrico (CC). Esse método consiste em aplicar uma corrente (50 mA cm^{-2}) por um determinado tempo (3 horas) e então acompanhar a variação da carga do eletrodo via voltamétrica cíclica. O procedimento foi repetido até obter voltamogramas idênticos.

Finalmente, a carga anódica do eletrodo (q_a^*) foi determinada mediante a integração das curvas corrente vs. potencial (após CC), a qual é um parâmetro representativo do número de sítios ativos do eletrodo, ou seja, da área

eletroquimicamente ativa. Assim, a carga voltamétrica foi determinada antes e depois de cada série de experimentos e permite o monitoramento da superfície do eletrodo em função do seu uso. A integração das curvas voltamétricas foi feita pelo programa M-270 da Electrochemical Analysis Software 3.00.

3.4.3.c Capacidade aparente (C_{ap}) e Rugosidade aparente (R_{ap})

A capacidade aparente, C_{ap} , foi obtida registrando-se curvas voltamétricas, i vs. E , em intervalos de potencial específico e com diferentes velocidades de varredura. Em todas estas curvas, leu-se a corrente no mesmo potencial (determinada em um potencial fixo localizado fora da região de potencial onde transições redox significativas ocorrem, $E = 1,065$ V vs. ERH) e construiu-se gráficos das correntes vs. a velocidade de varredura. A partir da inclinação destes gráficos obtém-se o valor de C_{ap} . O intervalo de potencial analisado foi entre +0,20 V à +1,20 V vs. ERH. Assim, registrou-se curvas voltamétricas nas seguintes velocidades de varredura: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mV s⁻¹. O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³.

A rugosidade aparente, R_{ap} , foi obtida dividindo a capacidade aparente por 80 μF cm⁻². Esta capacidade da dupla camada foi sugerida por Lavine e colaboradores [55] e Siviglia e colaboradores [56] para um filme de RuO₂ tendo uma estrutura rutílica, lisa e compacta.

3.4.3.d Registro da curva de polarização (Tafel)

Este estudo foi realizado em soluções de H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³, mantidas sob forte borbulhamento de gás N₂, utilizando-se como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Antes de cada estudo, condicionou-se a superfície do eletrodo de trabalho mantendo o potencial durante 15 segundos em 1,20 V vs. ERH. Posteriormente, iniciou-se o registro da curva de polarização a uma velocidade

de varredura de $56 \mu\text{V s}^{-1}$ até a corrente atingir aproximadamente o valor de 100 mA. Este procedimento é chamado de “varredura anódica”. Na “varredura catódica”, executou-se o mesmo procedimento, porém em sentido contrário, isto é, o potencial foi diminuído até 1,20 V vs. ERH.

3.4.3.f Ordem de reação com respeito a íon H^+

A fim de determinar a ordem de reação com respeito aos prótons, foram preparadas cinco soluções de H_2SO_4 , com concentrações de H^+ variando entre 0,1 e $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, mantendo-se a força iônica constante em $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ pela adição de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

A concentração protônica desejada foi obtida misturando-se volumes apropriados das soluções estoque conforme é mostrado na Tabela VI.

Tabela VI. Soluções de trabalho preparadas para a determinação da ordem de reação com respeito ao H^+ para a RDO.

$[\text{H}^+]$ (mol dm^{-3})	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mol dm^{-3})	Vol. Na_2SO_4^* (mL)	Vol. H_2SO_4^* (mL)	$\text{Log}[\text{H}^+]$
1,00	0,00	0,00	200	0,00
0,50	0,50	100	100	0,30
0,30	0,70	140	60	0,52
0,18	0,82	164	36	0,74
0,10	0,90	180	20	1,00

(*) Concentrações das soluções estoques: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Assim, para se obter os valores de corrente em função do tempo nas diferentes atividades de H^+ , condicionou-se a superfície dos eletrodos de uma única forma. A Figura 6 mostra o programa de perturbação utilizado na chamada “aproximação anódica”. Aplicou-se, durante 5 minutos, um potencial de + 1,20 V,

seguido de um potencial de + 1,55 V por mais 5 minutos. A seguir, saltou-se para um potencial de + 1,40 V vs. ERH e registrou-se a curva i vs. t durante 15 minutos.

Figura 6. Programa de potencial utilizado na determinação da ordem de reação com respeito ao íon H^+ na RDO (aproximação anódica).

Os valores de potenciais utilizados foram escolhidos de acordo com o comportamento observado nas curvas de polarização. O potencial escolhido para o registro de i vs. t , de 1,40 V vs. ERH, deve-se ao fato deste valor se localizar na parte linear de todas as curvas de polarização em baixos sobrepotenciais. Após cada experimento, os eletrodos foram recondicionados, aplicando-se um potencial de +1,20 V vs. ERH durante 5 minutos.

3.4.3.g Teste acelerado de vida (TAV)

A estabilidade dos eletrodos em função de sua composição foi avaliada pela anodização em uma densidade de corrente de 750 mA cm^{-2} sob condições galvanostática em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ\text{C}$. O potencial foi registrado em função do tempo e a vida útil dos eletrodos foi considerada como sendo o tempo necessário para o potencial atingir 6 V vs. ERH nas curvas cronopotenciométricas. Acima deste valor de potencial o eletrodo foi considerado inativo para a RDO.

Curvas voltamétricas foram feitas no início e no final do experimento, no intervalo de + 0,20V a 1,20 V vs. ERH, a fim de se avaliar as mudanças ocorridas nos eletrodos após o estudo de TAV.

Capítulo IV

4. Resultados e Discussão

4.1 Estudos ex-situ

4.1.1– Difração de raios-X

Na Figura 7 são apresentados os padrões de raios-X da mistura de óxidos 50% (RuO_2) + 50% (Ta_2O_5) representativo do sistema com espessura nominal de 2 μm para diferentes temperaturas e tempos de calcinação. Para todas as composições estudadas os sinais referentes ao óxido de rutênio são bem definidos, com exceção para a composição nominal de 10% mol de RuO_2 . No entanto, os picos referentes ao Ta_2O_5 apresentam baixa intensidade e, além disso, a sobreposição de alguns picos dificulta muito a análise dos difratogramas. Uma análise mais detalhada dos difratogramas (inserções nas Figuras 7 e 8) revelou a existência de vários picos referentes ao óxido de tântalo entre os ângulos de 20 ° a 40 °, onde também se encontram os picos mais intensos do RuO_2 . Observou-se também, para as amostras com espessura nominal de 2 μm , a presença de sinais estreitos e intensos, relacionados ao substrato de Ti metálico com índices de Miller (100), (101) e (110) [57 - JCPDS - 01-1197]. As amostras com espessura nominal de 10 μm apresentam picos de Ti menos intensos.

Comparando os picos obtidos nos difratogramas com os padrões, determinou-se que o RuO_2 formado durante a decomposição térmica a 450 °C é de estrutura rúflica com picos mais intensos (110), (101) e (211) [58 - JCPDS – 40-1290]. Para o óxido de tântalo observou-se pico referente a duas estruturas: uma ortorrômbica com picos de difração representados pelos índices de Miller (501), (701) e (12 0 0) [59 -

JCPDS – 05-0258]; e outra apresentando um sistema não definido [60 - JCPDS – 05-0315]. Wu e colaboradores [46] investigando ligas de Ru-Ta calcinadas em ar por 1 hora a 600 °C relataram a formação dos picos (101) e (202) para Ta₂O₅. Eles observaram também que após oxidação, amostras ricas em Ru (> 70%) não apresentavam variação de resistividade, no entanto aquelas com alto teor de tântalo (> 50%) favoreciam a passivação do Ru em altas temperaturas. Comninellis e colaboradores [11] investigando vários tipos de recobrimentos para ADE, observaram que a mistura de RuO₂-Ta₂O₅ apresentava uma fase referente ao óxido condutor (RuO₂) e uma segunda fase amorfa, atribuída ao Ta₂O₅. Mikolajick e colaboradores [61] estudando o comportamento de filmes de Ta₂O₅ obtido por deposição de vapor químico de precursor organometálico a baixa pressão, observaram que a cristalização do Ta₂O₅ só ocorria a temperaturas acima de 700 °C, o qual foi identificado como sendo β-Ta₂O₅ [62 - JCPDS – 250922]. Outros autores [45], comparando as características dielétricas de eletrodos com filmes finos de Ta₂O₅ depositados sobre RuO₂ e Ru metálico, calcinados em fluxo de oxigênio a 700 °C por 30 min, também observaram a cristalização da fase β-Ta₂O₅ com picos mais intensos (001), (1 11 0) e (1 11 1) [JCPDS – 25-0922] e para RuO₂ a estrutura rútilica com pico intenso em (101) [JCPDS – 40-1290]. No entanto, a temperatura empregada para a calcinação foi de 700 °C, temperatura está superior a utilizada neste estudo. G. P. Vercesi et al. [63] estudando o efeito da temperatura de preparação dos óxidos mistos IrO₂-Ta₂O₅, identificaram fases cristalinas de óxido de tântalo somente a 750 °C.

Resumidamente observa-se que o aumento da temperatura de calcinação favorece a cristalização e formação da estrutura β-Ta₂O₅. Entretanto, os nossos resultados sugerem a formação de óxido de tântalo a 450 °C. Esta temperatura é inferior a apresentada para a formação de Ta₂O₅ a partir de dados de curva termogravimétrica (580 °C) [22]. Uma possível explicação para este fato é a atmosfera de ar utilizada para obter a curva termogravimétrica. János Kristóf e colaboradores utilizaram a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa para investigar o crescimento de filmes finos de óxido de tântalo sobre titânio metálico e observaram a formação de Ta₂O₅ a 500 °C [25].

Os picos nos difratogramas dos óxidos mistos, quando comparados aos padrões dos respectivos óxidos puros (JCPDS ASTM) [JCPDS ASTM, File 40-1290; File 05-0315; File 05-0258], não mostraram deslocamentos significativos. Isto significa que não há evidência de formação de solução sólida e que os óxidos mistos não apresentam distorção da rede cristalina. Esta distorção eventualmente pode ocorrer se houver impurezas no retículo cristalino [6]. As impurezas mais comuns são cloretos remanescentes do processo de decomposição térmica. De acordo com a literatura, esta contaminação é dependente da temperatura de calcinação dos óxidos. [64-65]

Figura 7. Padrões de difração de raios-X obtidos a partir de óxidos suportados em chapas de titânio, para o sistema RuO₂/Ta₂O₅. (□) TiO₂ (rutílica) [JCPDS – 01-1292]; (●) Ta₂O₅ (ortorrômbico) [JCPDS – 05-0258]; (⊕) Ta₂O₅ [JCPDS – 05-0315]; (○) Ti metálico [JCPDS – 01-1197]; (☆) RuO₂ (rutílica) [JCPDS – 40-1290]. Inserção refere-se a região pontilhada. Espessura nominal, $\phi = 2 \mu\text{m}$.

Com o aumento da temperatura (500 °C) e independente do tempo de calcinação empregado (1 hora - 3 horas) as fases observadas na Figura 7 ficam mais nítidas, sem no entanto ocorrer a formação ou o desaparecimento das fases observadas em 450 °C. O aumento da espessura da amostra para 10 µm não causou mudanças drásticas na estrutura formada anteriormente, mas os picos referentes a fase do Ta₂O₅ apresentam-se mais amorfos (ver Figura 8).

É interessante notar que os picos de Ti metálico bem visíveis na camada com 2 µm de espessura, praticamente não são observados nas amostras com espessura de 10 µm, isto sugere que o feixe de raios-X não alcança a base metálica em virtude do aumento de espessura. Contudo, todos os difratogramas dos óxidos suportados em substrato de Ti apresentaram sinais referentes a TiO₂, cuja intensidade não é afetada pela mudança na composição do filme depositado. De fato, a presença de TiO₂ neste sistema, em princípio pode causar estranheza, visto que esse componente não foi incorporado à mistura de óxidos. Uma possível explicação para esse fato é a oxidação da base metálica de Ti durante o processo de preparação do eletrodo, o qual envolve a calcinação do mesmo, conduzindo a formação de TiO₂, na forma rúflica [66 - JCPDS – 01-1292], [67]. Já a presença de TiO₂ nas amostras com espessura nominal de 10 µm, sugere a difusão do TiO₂ para o interior da camada de óxido, esta conclusão é apoiada pelas análises de EDX (ver seção 4.1.2), onde observou-se um importante gradiente de concentração dos átomos de Ti na região da intercamada, região está situada entre a base metálica de Ti e a camada de óxido [68].

Uma amostra da solução precursora de cloreto de tântalo foi calcinada por 3 horas a 500 °C, e a análise de raio-X evidenciou uma estrutura semelhante à encontrada nos filmes finos [JCPDS – 05-0315], no entanto, a presença da estrutura ortorrômbica não foi detectada. Isto sugere que o suporte metálico e/ou a própria mistura dos óxidos exercem influência sobre a microestrutura da camada de óxido. Alves e colaboradores [67] estudando o sistema ternário IrO₂/TiO₂/CeO₂, observaram que as estruturas formadas a partir de filmes suportados em Ti não reproduziam àquelas obtidas em amostra de pó.

Figura 8. Padrões de difração de raios-X obtidos a partir de óxidos suportados em chapas de titânio, para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. (□) TiO_2 (rutílica) [JCPDS – 01-1292]; (●) Ta_2O_5 (ortorrômbico) [JCPDS – 05-0258]; (†) Ta_2O_5 [JCPDS – 05-0315]; (○) Ti metálico [JCPDS – 01-1197]; (☆) RuO_2 (rutílica) [JCPDS – 40-1290]. Inserção refere-se a região pontilhada. Espessura nominal, $\phi = 10 \mu\text{m}$.

4.1.2 Caracterização por MEV e EDX

As Figuras 9-11 mostram as micrografias obtidas dos filmes preparados sobre titânio. A morfologia superficial do óxido formado está relacionada com a composição e a espessura do recobrimento investigado. Por exemplo, o filme fino (2 μm) contendo quantidade de RuO_2 igual a 10% mol (Figura 9A) apresenta uma superfície compacta e menos rugosa com pequenas porções de rachaduras e fendas, as quais não eram afetadas com o aumento da espessura (Figura 9C). Os filmes finos contendo quantidade de $\text{RuO}_2 \geq 30\%$ mol (Figuras 10A e 11A) mostraram uma superfície mais rugosa e um maior número de rachaduras e fendas. Com o aumento da espessura do recobrimento e independentemente da composição investigada a magnitude das rachaduras e fendas sofreu um significativo aumento apresentando uma superfície mais rugosa com a típica morfologia de “barro-rachado” (2 – 7 μm) [24,54] (Figuras 9-10C).

A Figura 12A mostra a micrografia para o filme contendo 50% mol de TiO_2 , o qual também evidenciou uma típica morfologia de “barro-rachado”.

As micrografias dos filmes de $\text{RuO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ após o experimento de TAV (Figuras 9-11B) não revelaram, para todos os eletrodos investigados, alteração significativa no aspecto morfológico. No entanto, quando se troca Ta_2O_5 por TiO_2 (50% mol de TiO_2) observa-se uma drástica modificação da superfície após o experimento de TAV. Nota-se uma estrutura bastante deteriorada, isto sugere perda de material através do processo de erosão e/ou corrosão durante o TAV.

Figura 9. Micrografia do filme com composição nominal 10%RuO₂ + 90%Ta₂O₅.

A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal 2 μm B) após o TAV (2 μm) C) Eletrodo recém-preparado espessura nominal 10 μm.

Figura 10. Micrografia do filme com composição nominal 30%RuO₂ + 70%Ta₂O₅.

A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal 2 μm B) após o TAV (2 μm) C) Eletrodo recém-preparado espessura nominal 10 μm.

Figura 11. Micrografia do filme com composição nominal 80%RuO₂ + 20%Ta₂O₅.

A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal 2 μm B) após o TAV (2 μm) C)

Eletrodo recém-preparado espessura nominal 10 μm.

Figura 12. Micrografia do filme com composição nominal 50%RuO₂ + 50%TiO₂.

A) Eletrodo recém-preparado espessura nominal 2 µm B) após o TAV (2 µm).

A Figura 13 ilustra para três regiões distintas do filme com 50% mol de RuO₂ representativo do sistema RuO₂/Ta₂O₅, as análises de EDX realizadas em linha. A análise por EDX mostra, para todos os recobrimentos, que os filmes (RuO₂ + Ta₂O₅ obtidos por decomposição térmica a 450 °C) apresentam distribuição regular com respeito aos elementos Ru, Ta e O. Nota-se que a composição atômica de todos os elementos praticamente permanece constante sem uma modificação significativa ao longo da análise. Contudo, o conteúdo de titânio apresenta um aumento quando o feixe do raio-X encontra uma rachadura sobre o óxido.

Análises de EDX foram realizadas também em pontos aleatórios sobre os filmes (Figura 14A) e apresentam uma excelente relação entre os dados de composição experimental e nominal em termos de Ru e Ta para os filmes finos. Somente um súbito enriquecimento de átomos de Ti foi observado quando a análise de EDX focalizava regiões de fissuras e rachaduras no filme.

A Figura 14B mostra o mapeamento por EDX para os elementos Ru, Ta e O sobre a superfície dos recobrimentos, representativo do sistema RuO₂/Ta₂O₅ e

confirma os dados apresentados anteriormente, evidenciando uma distribuição uniforme dos elementos sobre a superfície do óxido.

Figura 13. (A) A micrografia do filme com 50% (RuO_2) + 50% (Ta_2O_5) espessura nominal 2 μm ; $T_{\text{calc.}}$ 450 $^{\circ}\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas indicam o posicionamento da análise de EDX para os elementos Ru, Ta, Ti e O. (B) o círculo (●) indica o início da análise, escala em μm .

Figura 14. (A) Micrografia do eletrodo com composição nominal $\text{Ti}/0,1(\text{RuO}_2) + 0,9(\text{Ta}_2\text{O}_5) - 10 \mu\text{m}$. (B) Mapeamento por EDX para os elementos: (1) Oxigênio; (2) Tântalo; (3) Titânio e (4) Rutênio.

A Figura 15A mostra uma micrografia da secção lateral do filme depositado sobre a base de titânio. A análise da seção transversal (200 μm) da amostra com 10 μm de espessura nominal revelou três regiões distintas: (i) a primeira, composta fundamentalmente de uma camada espessa de óxidos ($\text{RuO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$) com um valor médio aproximado de 70 μm (7 vezes maior do que o valor nominal); (ii) a segunda apresenta uma região intermediária de aproximadamente 60 μm onde além dos óxidos depositados termicamente observa-se uma elevada concentração de TiO_2 ; e (iii) uma terceira região, relacionada com a base metálica de titânio. O mapeamento da seção transversal (Figura 15B) mostrou uma interdifusão aparente de átomos de rutênio e tântalo para o interior do substrato de titânio, sugerindo uma maior quantidade de átomos de Ru do que Ta. Isto pode ser explicado assumindo uma melhor interação entre os átomos de Ru e Ti, os quais favorecem a formação de solução sólida [69]. A análise de EDX também revelou a presença de oxigênio no interior da base de Ti, sugerindo que o substrato pode ter sido oxidado durante o processo de calcinação. A camada externa do óxido não apresenta quantidades significativas de Ti.

A análise da seção transversal para os depósitos com espessura nominal de 2 μm para o sistema $\text{RuO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ permitiu definir a espessura do filme de 20 μm . Novamente a microanálise por EDX em linha revelou três regiões, as quais somente eram diferentes da análise anterior no tamanho. Na região de cruzamento entre a interface substrato/filme foi observado também um importante gradiente de concentração dos elementos. A partir dos resultados pode-se sugerir que o aumento da espessura dos filmes pode estar diretamente relacionado com a profunda oxidação do substrato de titânio durante o processo de preparação da superfície. Nota: todas as análises feitas até o momento foram realizadas na borda da chapa de titânio.

Figura 15. (A) Micrografia da camada com 50 % mol de RuO_2 – 10 μm , com a microanálise elementar em linha. (B) Mapeamento da seção transversal em relação aos elementos: (1) Oxigênio; (2) Tântalo; (3) Titânio e (4) Rutênio.

As Figuras 16A e 17 mostram as micrografias da seção transversal dos eletrodos com 50 % mol de RuO_2 com 2 e 10 μm de espessura respectivamente, realizadas nas amostras embutidas em resina acrílica. Observa-se um valor de espessura médio de aproximadamente de 13 μm tanto para o recobrimento com 2 μm quanto para o de 10 μm . Valor este diferente dos encontrados anteriormente (20 e 70 μm , respectivamente). Neste caso a análise foi realizada na região central da chapa de titânio. A grande diferença entre os valores sugere que a camada de óxido próximo a borda do eletrodo tenha maior espessura devido ao acúmulo de material durante o processo de preparação.

A microanálise em linha do recobrimento na amostra com 2 μm nominal (Figura 16B) novamente evidenciou uma interdifusão entre a interface substrato/óxido. Pode-se observar agora a existência de 4 camadas distintas: a primeira relacionada com o suporte metálico de titânio; a segunda, com aproximadamente 5 μm de espessura relacionada com oxidação do suporte metálico (TiO_2); a terceira com cerca de 3 μm mostrando uma mistura dos óxidos (TiO_2 , Ta_2O_5 e RuO_2); e a quarta relacionada somente com filme depositado (RuO_2 + Ta_2O_5).

A análise pontual do filme (Figura 17) é mostrada na Tabela VII. Observa-se a segregação de tântalo para a superfície do filme similarmente ao observado para Ti na composição RuO_2 + TiO_2 [41].

Através das análises de EDX obteve-se uma identificação quantitativa dos elementos presentes no filmes.

A Tabela VIII mostra o resultado do EDX para todos os filmes investigados obtido com ampliação de 100x. Os dados experimentais para os recobrimentos com 2 μm de espessura nominal mostram uma excelente correlação entre os valores nominais e experimentais. Com exceção para os recobrimentos de 10 μm de espessura nominal que mostram uma baixa porcentagem de átomos de Ru para as composições intermediárias comparadas a composições nominais. Este fato, pode ser explicado pela segregação de Ta para a superfície conforme evidenciado na Figura 17. Para esta espessura (10 μm) o sinal do Ti praticamente não é observado, o qual é detectado com filmes mais finos (2 μm nominal).

Figura 16. (A) Micrografia do eletrodo com 50% mol de RuO_2 e espessura nominal 2 μm (B) microanálise por EDX na linha 1.

Figura 17. Micrografia do eletrodo 50% mol de RuO_2 espessura nominal $10\ \mu\text{m}$, embutido em resina acrílica. Vista da seção transversal.

Tabela VII. Porcentagem atômica dos elementos rutênio, tântalo e titânio da camada de óxido da amostra 50% (RuO_2) + 50% (Ta_2O_5) – $10\ \mu\text{m}$ nominal, embutida em resina acrílica.

Elemento	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto3 (%)	Ponto 4 (%)
Ru	14,51	49,07	36,22	20,25
Ti	77,87	10,36	4,26	2,91
Ta	7,62	40,57	59,52	76,84

De acordo com a Figura 18 observa-se que a segregação de Ta é função da espessura investigada, sendo observada somente para espessuras maiores (10 μm). Os resultados encontrados sugerem que a espessura da intercamada de TiO_2 formada durante o processo de calcinação do eletrodo é dependente do tempo e da temperatura de calcinação. Baseados no TAV pode-se afirmar que o tempo de operação dos filmes também é dependente da espessura da intercamada de TiO_2 . Portanto do tempo e da temperatura de calcinação.

Tabela VIII. Composição nominal e por EDX para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

<i>Porcentagem atômica [nominal e experimental] %</i>			
2 mm		10 mm	
Ru	Ta	Ru	Ta
10 (11)	90 (88)	10 (13)	90 (87)
30 (27)	70 (73)	30 (17)	70 (83)
50 (54)	50 (46)	50 (29)	50 (71)
80 (77)	20 (23)	80 (72)	20 (28)

() Dados experimentais.

Figura 18. Porcentagem atômica de Ru, nominal e por EDX, nos filmes para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

4.2 Estudos in-situ

4.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{ca})

O valor de E_{ca} pode fornecer indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial de eletrodos de óxidos condutores e também contribuir para a elucidação do que acontece durante o processo de decomposição térmica.

A Figura 19 mostra a dependência do E_{ca} em função da composição nominal do eletrodo e do tempo de uso. Nota-se que o aumento de RuO_2 na composição da camada ativa desloca o potencial para valores menos positivos. O monitoramento do E_{ca} em função do tempo (2 h) mostrou que quanto maior o conteúdo de RuO_2 mais estável é o sistema.

Os valores dos potenciais padrões dos possíveis pares redox presentes na superfície eletródica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ são [70]:

Comparando os resultados experimentais com estes dados teóricos sugere que a eletroquímica da superfície é controlada pela dupla redox Ru_2O_3/RuO_2 .

Os valores observados neste estudo são similares aos relatados para o sistema $RuO_2 + TiO_2$ [10,71].

A Figura 20 mostra a variação do E_{ca} em função da composição após ativação eletroquímica: estudos Cronopotenciometricos (CC) e estudos de Tafel.

O tratamento dos eletrodos submetidos a ativação CC consistiu em:

- Ciclização continua por 100 ciclos na região da dupla camada (0,2 - 1,2V vs. ERH);
- Aplicação de corrente constante (50 mA cm^{-2}) por 3 horas.

Todas as medidas de E_{ca} foram realizadas após estabilização, em água, por aproximadamente 24 horas após os estudo acima.

Nota-se que para todas as composições nominais o E_{ca} desloca-se para potenciais mais positivo após o estudo de CC. Após estudos de Tafel observa-se para

composições intermediárias de RuO_2 um aumento sistemático do E_{ca} . O aumento do E_{ca} observado após estudos de Tafel pode estar ligado a modificação da superfície e sugerem que a razão $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$ aproxima-se de 1:1, analogamente ao observado para o óxido de irídio [72]. Estudos recentes envolvendo óxidos ternários de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, preparados pelo método de Pechini, mostraram comportamento similar [29]. Indicando que o valor de E_{ca} é dependente de fatores externos aos quais o eletrodo é submetido e que o valor inicial observado pode estar diretamente relacionado com o que acontece durante o processo de decomposição térmica [71].

Figura 19. Potencial de circuito aberto dos eletrodos binários recém-preparados $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2) + (1 - x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ em função do tempo, em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$.

Figura 20. Potencial de circuito aberto do sistema RuO₂/Ta₂O₅ em função da composição em 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; T_{calc.} = 450 °C; fluxo de O₂ = 5 dm³ min⁻¹; ϕ = 2 μ m. Todas as medidas foram realizadas após aproximadamente 24 h da perturbação eletroquímica.

4.2.2 Registros dos voltamogramas cíclicos (VC)

A Figura 21 ilustra o comportamento do eletrodo 0,5 (RuO₂) + 0,5 (Ta₂O₅) que é representativo das demais composições investigadas. Verifica-se um ligeiro aumento da carga em relação ao VC do eletrodo recém-preparado. Desta forma, com o intuito de verificar se realmente a camada ativa atingiu um estado estacionário, foi adotado um procedimento de condicionamento cronopotenciométrico (CC). Observou-se que a carga aumentava em função do tempo do CC, para todas as composições estudadas. Um estado estacionário aparente foi obtido após 3 horas de experimento de CC. Esse aumento da carga pode estar relacionado a hidratação e

conseqüentemente ao aumento dos sítios ativos mais internos do eletrodo [10] e/ou ao aumento dos defeitos pela formação e desprendimento de O_2 [6].

A Figura 22 mostra os VC obtidos em condições de estado estacionário aparente em função da composição da camada ativa. Nota-se um pico largo e bem definido, situado em aproximadamente 0,5 – 1,0 V vs. ERH. Vários trabalhos na literatura, utilizando RuO_2 como material eletroativo, mostram um pico largo situado na mesma região, o qual é atribuído à transição redox do estado sólido $Ru(III)/Ru(IV)$ [7,50,73]. O aumento do conteúdo de RuO_2 no recobrimento levou a uma melhor definição das transições redox e o eletrodo com conteúdo de 30% mol de RuO_2 mostrou um pico mais estreito e definido.

A Figura 23, mostra o início da RDO e RDH para os diferentes recobrimentos. A RDO é antecipada (@ 100 mV) com o aumento do conteúdo de RuO_2 na composição. Observa-se também que ocorre uma inversão desta seqüência entre os eletrodos de 50% mol e 30% mol de RuO_2 . O eletrodo com 10% mol de RuO_2 é bastante inativo comparado com os demais. Comportamento similar também é apresentado para a mistura RuO_2-TiO_2 [74]. Fixando a composição em 30% mol de RuO_2 observa-se um ligeiro deslocamento da RDO (50 mV) para potenciais mais positivos com a introdução de Ta_2O_5 em comparação aos resultados apresentados por Arikawa e colaboradores para o sistema RuO_2-TiO_2 [74].

No caso da RDH, uma tendência sistemática pode ser identificada, a RDH foi antecipada $\cong 300$ mV com o aumento da porcentagem de RuO_2 na composição.

A Figura 24 ilustra a variação da carga com respeito a composição nominal do eletrodo. Além disso, a Figura 24 mostra o comportamento da carga após estudos de CC e registro de polarização sob condições pseudo-estacionárias. A carga obtida é representativa do número de sítios ativos do agente catalisador (Ru), expostos à solução e, por conseguinte, a carga pode ser tomada como sendo proporcional a área superficial eletroquimicamente ativa.[75-76].

Figura 21. Comportamento do eletrodo mediante os procedimentos de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{cal}} = 450^\circ\text{C}$, fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$.

Figure 22. Voltamogramas cíclicos em função do conteúdo de RuO_2 no sistema $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2) + (1-x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$, em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \mu\text{m}$.

Figura 23. Abertura do potencial em incremento de 50 mV para a RDH e RDO. Condições: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$.

Observa-se para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ um aumento da carga anódica (q_a^*) com a introdução de quantidades maiores de RuO_2 na camada ativa do eletrodo, mostrando que a carga é diretamente proporcional ao conteúdo de RuO_2 (Figura 24), comportamento similar é observado por T. Arikawa para eletrodos RuO_2/Ti [74]. Frequentemente eletrodos binários ($\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$) [77] e ternários ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$) [71], mostram um aumento da carga para composições intermediárias. Este comportamento é atribuído à formação de cristalitos menores ou à formação de uma camada de óxido finamente dividida devido ao baixo grau de interação entre os diferentes óxidos formados. Dados de carga anódica para o sistema $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ mostram valores entre $70 - 26 \text{ mC cm}^{-2}$ [10].

Figura 24. Carga voltamétrica (q_a^*), do sistema $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2) + (1 - x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ (por integração da curva voltamétrica como aquela da Figura 22) em função da composição do óxido (-■-) depois do CC (-▽-) e após intensa evolução de O_2 (Tafel), em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$. Inserção: razão da q_a^*/q_c^* em função da composição nominal RuO_2 .

Nota-se que mesmo após o uso destes eletrodos em diferentes experimentos a carga anódica obtida mantém-se aparentemente estável, isto evidencia que o material ativo na camada não é perdido por processo de erosão e/ou corrosão durante estes experimentos. Eletrodos com $\text{RuO}_2 \geq 50\% \text{ mol}$ apresentam aumento de carga (cerca de 10 mC cm^{-2}), o qual pode estar relacionada com a hidratação de novos sítios anteriormente não alcançados conforme discutido anteriormente, desta forma, um número maior de sítios ativos são expostos à solução.

A inserção na Figura 24 mostra as razões de carga anódica / carga catódica, q_a^*/q_c^* , em função da composição nominal em RuO_2 . Observa-se esta razão praticamente igual a 1, sugerindo transições redox superficiais reversíveis para estas composições, mostrando que estes eletrodos podem funcionar como capacitores,

capazes de serem carregados e descarregados reversivelmente sem grandes mudanças estruturais [37].

4.2.3 Capacidade e Rugosidade aparente

A capacidade aparente, C_{ap} , dos óxidos/interface solução foi estimada a partir do coeficiente angular da relação linear obtida entre a corrente e a velocidade de varredura. Como mostrado na inserção da Figura 25 uma excelente relação linear entre a corrente e a velocidade de varredura foi obtida para os filmes finos contendo % mol de $RuO_2 \geq 30\%$. Já o eletrodo com 10% mol de RuO_2 apresentou um comportamento muito resistivo, desta forma, não foi possível determinar sua capacidade experimental. A Figura 25 mostra ainda, a rugosidade aparente, R_{ap} , e a capacidade experimental em função do conteúdo de RuO_2 no filme. A rugosidade aparente foi obtida dividindo a capacidade experimental por $80 \mu F cm^{-2}$. Esta capacidade teórica foi sugerida por Levine e colaboradores [55] e Siviglia e colaboradores [56] para um filme de RuO_2 tendo uma estrutura rutilica, lisa e compacta.

Os valores de R_{ap} que foram obtidos para o sistema RuO_2/Ta_2O_5 são similares a outros sistemas binários baseados em RuO_2 geralmente relatado na literatura [78-79]. Por exemplo, filmes binários de RuO_2-TiO_2 contendo 20 - 30% de metal precioso, apresentam R_{ap} da ordem de 200 à 250 [80], Spasskaya e colaboradores [81] mostraram para filmes de RuO_2-TiO_2 contendo 30% mol de RuO_2 que o aumento da temperatura de calcinação (400 °C para 700 °C) provocava um diminuição no valor de R_{ap} (570 para 90).

Dados de capacidade em eletrodos contendo Ta_2O_5 só foram encontrados para o sistema binários de $IrO_2-Ta_2O_5$ preparados por decomposição térmica, que apresentam a mesma ordem de grandeza encontrada na Figura 25 [28]. J. Krýsa e colaboradores [82], investigando as propriedades do sistema $IrO_2-Ta_2O_5$ (Ir:Ta = 6,5:3,5), encontraram valores de capacidade entre 0,8 – 6,4 $mF cm^{-2}$, os quais dependiam da quantidade de Ir no recobrimento.

Figura 25. Fator de rugosidade (R_{ap} - ■) e Capacidade aparente (C_{ap} - ○) em função da composição obtida da voltametria. Inserção mostra o gráfico j versus v . Corrente foi medida em 1,065 V / ERH em solução de H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} , $T_{calc.} = 450^\circ C$; fluxo de $O_2 = 5 dm^3 min^{-1}$; $f = 2 mm$.

4.2.4 Reação de desprendimento de oxigênio (RDO)

4.2.4.a Curvas de Tafel

Curvas de Tafel (E vs. $\log j$) foram obtidas pelo tratamento logarítmico das curvas de polarização experimentais registradas sob condições pseudo-estacionárias ($56 \mu\text{V s}^{-1}$). A parte linear da curva fornece o coeficiente de Tafel ($b = dE/d\log j$).

A RDO pode ser explicada por um grande número de mecanismos eletródicos se todos os intermediários forem considerados [41,83-84]. A Tabela IX apresenta possíveis etapas para vários mecanismos eletródicos (em meio ácido).

Em todos os eletrodos investigados foi observada uma pequena histerese entre o registro da curva na direção anódica e catódica.

A Figura 26 mostra uma curva de Tafel representativa para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. De modo geral, as curvas de Tafel exibiram sempre uma reta bem definida na região de baixos sobrepotenciais ($< 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), e um desvio da linearidade na região de altos sobrepotenciais, definindo outro segmento linear. Vários fatores podem explicar o desvio da linearidade observado em elevados sobrepotenciais, como por exemplo:

Tabela IX. Possíveis etapas de vários mecanismos propostos para a RDO em meio ácido [41,83-84].

Etapa	Mecanismo	b / mV
1	$=S + H_2O \rightarrow =S-OH + H^+ + e^-$	120
2	$=S-OH \rightarrow =S-O^- + H^+$	60
3	$=S-O^- \rightarrow =S-O + e^-$	40
4	$2 =S-OH \rightarrow =S-O + =S + H_2O$	30
5	$=S-OH \rightarrow =S-O + H^+ + e^-$	40
6	$2 =S-O \rightarrow =S + O_2$	15

(=S) é um sítio superficial ativo.

- i. resistência da interface suporte de Ti/camada ativa, a qual é predominantemente composta de TiO_2 oriundo da decomposição térmica;
- ii. resistência da camada de óxidos, resistência da solução;
- iii. mudança no mecanismo eletrodico da RDO, causando uma mudança no coeficiente de Tafel ou ainda;
- iv. uma combinação dos fatores anteriores.

A estimativa da resistência ôhmica total foi feita com base no tratamento matemático proposto por Shub e Reznik [85-86]. O método consiste na obtenção do valor inicial de R_Ω (resistência total) à partir das curvas ΔE vs. i , onde ΔE é a diferença entre o valor experimental e o obtido pela extrapolação da parte linear da curva de Tafel (baixos η). A curva ΔE vs. i deve ser linear e passar pela origem, e o coeficiente angular da reta fornece uma estimativa do valor de R_Ω . Todavia, a aplicação direta proposta por Shub e Reznik não resultou em curvas com correção apreciável.

Figura 26. Curva de Tafel para a RDO do eletrodo de composição nominal $\text{Ti}/0,8(\text{RuO}_2) + 0,2(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ obtida em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, velocidade de varredura de $56 \mu\text{Vs}^{-1}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$. Valores (—) antes da correção para queda ôhmica; (—) após correção para jR_Ω .

Assim, o gráfico ΔE vs. i , proposto pelos autores, foi utilizado apenas para estimar um valor inicial para a resistência ôhmica. Para se obter valores mais precisos fez-se um ajuste no valor inicial de R utilizando-se um programa gráfico (no caso foi o Origin 6.0). O valor final de R foi tomado como sendo aquele que resultasse em segmentos lineares com coeficientes de correlação de no mínimo 0,999 na curva E vs. $\log j$. Desta forma, pequenas variações no coeficiente de Tafel puderam ser detectadas com maior clareza.

O fato de obter duas regiões lineares de Tafel após correção para queda ôhmica indica que o desvio da linearidade na região de alta sobretensão é consequência de uma combinação da queda ôhmica + mudança de mecanismo.

Os valores dos coeficientes de Tafel para os baixos sobrepotenciais (b1) e altos sobrepotenciais (b2), bem como a resistência ôhmica, para as varreduras na polarização anódica e catódica são apresentados na Tabela X.

Tabela X. Valores da resistência ôhmica, e valores da inclinação de Tafel (b) depois da correção da queda ôhmica.

%RuO ₂	Série	Sentido anódico *			Sentido catódico *		
		b1 mV/dec	b2 mV/dec	R _w Ohm	b1 mV/dec	b2 mV/dec	R _w Ohm
30	1	57,3	160,2	2,0	57,0	226,0	0,5
30	2	54,6	158,3	1,2	52,9	202,0	0,5
50	1	45,7	145,7	1,0	55,3	147,5	0,5
50	2	41,8	81,60	2,0	45,4	103,0	1,5
80	1	35,9	147,0	0,5	32,7	82,70	0,5
80	2	33,5	111,8	0,7	42,0	82,30	0,7
100**	-	30,0	-	-	-	-	-

(*) Valores extraídos da terceira curva de Tafel. (**) Referência 41.

A análise da Tabela X permite fazer as seguintes afirmações:

1. Os valores dos coeficientes de Tafel variam em função do conteúdo de RuO₂ na camada ativa. Quanto maior a quantidade de RuO₂ menor o valor de b. Portanto, recobrimentos com grandes quantidades de RuO₂ são mais eletrocatalíticos para a RDO;
2. Em baixa densidade de corrente ($j \leq 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), o coeficiente de Tafel situa-se entre 30 e 60 mV. Um valor médio de 40 mV foi obtido para os eletrodos com 50 - 80% mol de RuO₂ para as varreduras na polarização anódica e catódica. Enquanto para o eletrodo rico em Ta₂O₅ um coeficiente médio de 55 mV.

Em altos sobrepotenciais, após correção da queda ôhmica, um segundo coeficiente de Tafel é observado tendo valores bem superiores aos da região de baixos sobrepotenciais para todos os recobrimentos investigados.

Um único exemplo de estudo de Tafel para o sistema $\text{RuO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ foi encontrado na literatura onde uma mistura de RuTaOx (sem especificação da composição nominal dos óxidos individuais) apresentou coeficientes de Tafel para baixos e altos sobrepotenciais de 30 mV e 40 mV respectivamente [34]. Comparando os valores obtidos neste trabalho com os apresentados para o sistema $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ (30% mol de RuO_2) observa-se diferenças significativas. Misturas contendo TiO_2 apresentam uma única reta para o tratamento de Tafel, independente do valor do sobrepotencial empregado, o valor de b relatado é de 35 mV [41]. Apesar do sistema $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ apresentar menor sobrepotencial para a RDO. O tempo de operação do sistema $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ sob condições drásticas é bem superior, o que torna este sistema bastante atrativo do ponto de vista de aplicação tecnológica (ver seção 4.2.5).

Estudos de coeficiente de Tafel para o sistema $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ preparados a 450 °C, mostram valores entre 60 – 100 mV em baixos sobrepotenciais e 120 – 305 mV em altos sobrepotenciais [82,26-27], os quais são consistentes com os valores encontrados neste trabalho.

Segundo Trasatti [41], alterações do valor de b podem ocorrer como resultado de modificações na concentração superficial de sítios ativos provocando uma variação na etapa determinante de velocidade devido a uma mudança na interação superfície-espécies intermediárias.

4.2.4.b Ordem de Reação com respeito ao H^+

Os resultados do estudo da ordem de reação com respeito à concentração protônica (em força iônica constante) para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) são mostrados na Figura 27. Dentro do erro experimental e da dispersão de alguns pontos, a corrente, de modo geral, não varia com o pH. Desta forma, verifica-se que a ordem de reação com respeito ao próton, em sobrevoltagem constante, é zero e independente do material eletrodico. Como foi usado um eletrodo de referência o ERH, a ordem de reação obtida não é a real, mas sim, uma ordem de reação “aparente”. A relação matemática existente entre ambas é dada por [87]:

Figura 27. Dependência da corrente em sobrepotencial constante em função do pH para a RDO em $0,5\text{mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$. Para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

$${}_{pH}(\mathbf{n})_h = {}_{pH}(\mathbf{n})_E - g \quad (10)$$

onde:

${}_{pH}(\mathbf{n})_h$ = ordem de reação sobrepotencial constante (aparente)

${}_{pH}(\mathbf{n})_E$ = ordem de reação a potencial constante (quimicamente significativa)

g = coeficiente de transferência observável (ou aparente)

Onde o parâmetro γ é obtido a partir da seguinte relação:

$$b = 2,303 \times (RT/\gamma F) \quad (11)$$

Tomando-se o valor de $RT/F = 25,6$ mV e o coeficiente de Tafel igual à 40 mV (Ti/(0,5RuO₂ + 0,5Ta₂O₅)) a ordem de reação, quimicamente significativa, $pH(n)_E$, assume um valor de 1,5. Por outro lado, para um coeficiente de Tafel igual a 60 mV, obtém-se $pH(n)_E = 1$. Assim, a ordem de reação com respeito ao pH, em potencial constante, apresenta valores que dependem da composição do óxido da mesma forma que o coeficiente de Tafel.

Ordem de reação fracionária tem sido freqüentemente observada para a RDO sobre eletrodos de óxidos e tem sido interpretada em termos do equilíbrio ácido-base sobre a superfície do óxido [40,42]. Segundo Trasatti e colaboradores [88] é possível que o intermediário =S-OH seja formado primeiramente como uma espécie instável a qual necessita rearranjar-se, através de uma reação superficial (spillover), para um espécie mais estável a qual é ativa para a RDO. Desta forma, o equilíbrio superficial pode ser assim representado:

Como o grau de dissociação é uma função do pH, o potencial elétrico nos sítios superficiais, f^ , também se torna função do pH [89]:*

$$f^* \mu (RT/F) \ln[H^+], \text{ ou seja, } f^* \mu -(RT/F)pH \quad (13)$$

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

Se a etapa 5 do mecanismo da Tabela IX para a RDO for a mais lenta, a velocidade da reação é dada por:

$$j \mu [=S-OH] \exp\{[a(E - f^*)F/RT]\} \quad (14)$$

onde a é o coeficiente de transferência usual.

A concentração superficial de =S-OH pode ser obtida da etapa 1, em equilíbrio:

$$E = cte. + (RT/F)\ln\{[=S-OH].[H^+]\} \quad (15)$$

Da qual:

$$[=S-OH].[H^+]^{-1}.\exp\{[\alpha(E - cte.)F]/RT\} \quad (16)$$

Substituindo a equação 16 em 14:

$$j \propto [H^+]^{-1}\exp[EF/RT]\exp\{[\alpha(E - \phi^*)F]/RT\} \quad (17)$$

Da dependência do pH com ϕ^* temos:

$$j \propto [H^+]^{-1}\exp[EF/RT]\exp[\alpha EF/RT]\exp\{-\alpha \ln[H^+]\} \quad (18)$$

Finalmente:

$$j \propto [H^+]^{-(1+\alpha)}\exp\{[(1+\alpha)EF]/RT\} \quad (19)$$

Aplicando-se a definição, $_{pH(v)}\eta = (d\log j/dpH)_E$ e considerando $\alpha = 0,5$, tem-se:

$$_{pH(v)}\eta = (d\log j/dpH)_E = 1 + \alpha = 1,5 \quad (20)$$

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

4.2.4.c Mecanismo da RDO no sistema RuO₂-Ta₂O₅

Filmes óxidos com alto teor de RuO₂ apresentam em média coeficiente Tafel de 40 mV o qual sugere a segunda transferência eletrônica como passo determinante de velocidade, apoiando o mecanismo conhecido como “mecanismo eletroquímico” [83].

Assim, o mecanismo geral que melhor representa a RDO no sistema RuO₂/Ta₂O₅, com conteúdo de RuO₂ [≈] 50% mol, pode ser escrito da seguinte forma:

Por sua vez, o valor do coeficiente de Tafel de 60 mV, obtido para os recobrimentos com baixo teor de óxido de rutênio, sugerem o mecanismo proposto por Krasil'Shchikov [90], representado por:

Portanto, para o eletrodo de composição nominal Ti/0,3RuO₂ + 0,7Ta₂O₅ em baixo sobrepotencial, com $pH(V)_E = 1$, o mecanismo que melhor representa a RDO é:

Quando a equação 23 for a etapa lenta, ou seja, a etapa determinante de velocidade (e.d.v), o coeficiente de Tafel assume o valor de 40 mV. Alternativamente, a equação 27 pode ser a etapa lenta, portanto, a e.d.v. Desta forma o coeficiente de Tafel assume o valor de 60 mV.

4.2.4.d Atividade Eletrocatalítica

A atividade de um eletrocatalisador pode ser expressa pelo coeficiente de Tafel, que reflete a especificidade de mecanismos de reação de diferentes materiais. Para fins práticos, é muito importante avaliar o desempenho catalítico dos eletrodos em condições operacionais, ou seja, em elevadas densidades de correntes e altos sobrepotenciais. Deste modo, a atividade eletrocatalítica global de um material pode ser avaliada de uma maneira relativa, comparando-se as densidades de corrente num potencial constante. No entanto, desde que a carga voltamétrica é uma função da composição do óxido, o efeito eletrocatalítico intrínseco pode ser somente discutido depois de normalizado a corrente por unidade de área superficial ativa para propiciar a comparação entre diferentes composições, ou seja, dividindo-se a densidade de corrente medida num dado potencial pela carga voltamétrica (q^*_a). A Figura 28 mostra o comportamento da densidade de corrente (j) e densidade de corrente normalizada (atividade eletroquímica, j/q^*_a) [91-92] em função da composição do recobrimento, obtida em 1,54 V vs. ERH.

Figura 28. Dependência da densidade de corrente (j) e densidade de corrente normalizada (j/q_a^*) a 1,54 V vs. ERH, sobre a composição do óxido para a evolução de oxigênio em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para velocidade de varredura $56 \mu\text{V s}^{-1}$ (dados extraídos da terceira curva de Tafel).

Observa-se na Figura 28 que a atividade eletrocatalítica aparente apresenta uma forte dependência do conteúdo de RuO_2 . Os valores aumentam progressivamente com o aumento do conteúdo do óxido catalítico. O eletrodo com 10% mol de RuO_2 apresentou uma atividade quase igual a do eletrodo com 50% mol de RuO_2 . Não foram encontrados dados na literatura que pudessem explicar o comportamento encontrado. Recentemente J. C. Forti et al [29], estudando eletrodos ternários ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$) preparados pelo método de Pechini [64], observaram que eletrodos com quantidades menores de SnO_2 apresentavam valores crescentes de atividade eletroquímica, os autores atribuem este aumento a fatores eletrônicos.

4.2.5 Teste acelerado de vida (TAV)

4.2.5.a Estabilidade anódica

A Figura 29 apresenta uma curva cronopotenciométrica representativa do sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ em função do conteúdo de RuO_2 . Independente da composição, estas curvas se caracterizam por uma variação muito lenta do potencial com o tempo de anodização, seguido de um aumento abrupto deste valor no final do experimento. Este comportamento sugere a perda lenta de material eletroativo.

Os voltamogramas cíclicos registrados antes e após o TAV (ver inserção na Figura 29) mostram, independente da composição do eletrodo, uma diminuição acentuada da carga após o final do TAV, sugerindo novamente perda de material eletroativo. No entanto, os voltamogramas ainda exibiam a transição redox do estado sólido Ru(III)/Ru(IV) . Este resultado está em acordo com dados de EDX (ver seção 4.1.2), os quais confirmam a presença de Ru na camada de óxido após o TAV. Krýsa e colaboradores [82] estimaram para o sistema $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ que o mínimo de Ir para sustentar a formação de oxigênio em baixo sobrepotencial é de aproximadamente $0,06 \text{ mg Ir cm}^{-2}$. A quantidade de rutênio após o TAV é da ordem de $0,045 \text{ mg Ru cm}^{-2}$. Fazendo-se uma analogia ao trabalho de Krýsa e colaboradores [82] pode-se sugerir que esta quantidade seria suficiente para promover a RDO. Portanto, o aumento abrupto do potencial no final do teste deve estar relacionado com a passivação da base metálica de titânio, a qual é provavelmente a principal causa da desativação dos eletrodos e ocorre independente da grande quantidade de RuO_2 presente na camada de óxido.

O aumento no tempo de vida destes eletrodos, promovida pelo aumento da proporção de RuO_2 , pode estar intimamente ligada a quantidade de material eletroativo (RuO_2) (vide item 4.2.5.b).

A Tabela XI mostra os valores médios de TAV para os eletrodos $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ em função da composição nominal de óxido de rutênio.

A Figura 30 mostra o resultado de eficiência ($A \cdot h \cdot mol^{-1}$ de RuO_2) dos eletrodos em função da composição para as amostras calcinadas em duas temperaturas investigadas (450 e 500 °C). A normalização pelo conteúdo de material eletroativo permite comparar o desempenho real dos vários recobrimentos. Observa-se que o aumento em 50 °C favorece um ligeiro decréscimo da eficiência. Provavelmente devido a sinterização (compactação) da camada de óxido. Para os eletrodos calcinados a 450 °C observa-se uma melhor eficiência. Este comportamento é independente da quantidade de RuO_2 existente na camada ativa. Dados similares são relatados na literatura [28]. Os valores encontrados de eficiência são 3 vezes maiores. Comparando o eletrodo 50% $RuO_2 + 50\%$ Ta_2O_5 com o eletrodo 50% $RuO_2 + 50\%$ TiO_2 , a eficiência é 50% maior.

Figura 29. Comportamento da curva potencial-tempo em função da composição dos eletrodos sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ \text{C}$). Inserção: Voltamogramas cíclicos antes e após o TAV.

Tabela XI. Resultados do teste acelerado de vida, valores médios.

	Eletrodo	10%RuO ₂ 90%Ta ₂ O ₅	30%RuO ₂ 70% Ta ₂ O ₅	50%RuO ₂ 50%Ta ₂ O ₅	80%RuO ₂ 20% Ta ₂ O ₅	50%RuO ₂ 50%TiO ₂
450°C	Tempo	4,1 min	0,3 h	4,0 h	8,5 h	2,6 h
500°C	Tempo	15 seg.	0,2 h	3,0 h	9,7 h	-

Figura 30. Eficiência do recobrimento em função do conteúdo de RuO₂.

4.2.5.b Efeito do conteúdo de rutênio

O efeito do conteúdo de rutênio sobre o tempo de vida dos eletrodos $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ durante o teste acelerado de vida (TAV) é mostrado na Figura 31. Pode ser visto que os eletrodos com conteúdo de rutênio de $0,045 - 0,15 \text{ mg cm}^{-2}$ o TAV foi extremamente baixo tanto para eletrodos calcinados a 450°C quanto para 500°C . Para os recobrimentos com conteúdo de rutênio de $0,25\text{-}0,65 \text{ mg cm}^{-2}$ o TAV apresentou valores superiores aos eletrodos baseados em $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ [30], apresentando uma melhora considerável (35%) no tempo de operação destes óxidos. O comportamento do sistema sugere que a camada ativa (RuO_2) está intimamente relacionada com o tempo de vida desses eletrodos, isto também é constatado pelos voltamogramas cíclicos antes do experimento e após o experimento de TAV (ver inserção da Figura 29), uma diminuição da carga observada pode estar ligada a dissolução do material eletródico durante o teste. Sistema contendo IrO_2 também apresentam dissolução uniforme durante teste acelerado de vida [82].

É interessante notar que o aumento da temperatura de calcinação não provocou alteração significativa no tempo de vida dos recobrimentos com conteúdo de rutênio entre $0,15\text{-}0,65 \text{ mg cm}^{-2}$, mas para os eletrodos com quantidade de $0,045 \text{ mg cm}^{-2}$ a mudança é muito grande passando de alguns minutos para poucos segundos. Uma possível explicação para este fato observado experimentalmente é a formação de uma camada mais espessa de TiO_2 na base do suporte devido ao aumento da temperatura de calcinação levando a uma desativação mais rápida do eletrodo, já que a quantidade de material eletroativo é muito pequena.

A Figura 32 apresenta a relação entre a quantidade de material eletroativo em função da composição nominal do eletrodo antes e após o TAV. Nota-se que mesmo após a desativação do eletrodo a camada ativa apresentava altas quantidades de Ru, para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Comparando o eletrodo com TiO_2 no recobrimento a perda de material eletroativo chega a ser 90%. Isto sugere, para os filmes contendo óxido de tântalo, que a principal razão para a desativação do eletrodo é a formação de um filme isolante de TiO_2 entre o substrato e a camada de óxido.

Figura 31. A dependência do tempo de vida do sistema $\text{Ti}/x\text{RuO}_2(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_5$ referente ao conteúdo de rutênio na camada ativa. Sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2}) em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ \text{C}$.

Figura 32. Quantidade de Ru na camada ativa em função da composição do eletrodo antes e após TAV sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80^\circ \text{C}$).

Capítulo V

5. Conclusões

As principais conclusões obtidas para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ foram:

- Os valores de E_{ca} e os voltamogramas cíclicos deste sistema em meio ácido ($0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) apresentam um comportamento característico da dupla $\text{Ru(III)} / \text{Ru(IV)}$;
- A forma dos voltamogramas não sofre modificações drásticas, com a substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 ;
- O eletrodo $\text{Ti}/0,1(\text{RuO}_2)+0,9(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ apresenta um comportamento bastante resistivo;
- Os potenciais para a RDO e RDH são antecipados com a introdução de quantidade maiores de óxido de rutênio;
- A razão carga anódica/catódica foi constante e aproximadamente igual a 1 para os eletrodos com conteúdo de RuO_2 de 30% - 80% mol, sugerindo que as transições redox superficiais são reversíveis para estes recobrimentos;
- Obteve-se, após correção da queda ôhmica, duas retas para todos os recobrimentos: uma em baixo sobrepotencial e outra em alto sobrepotencial. Em baixos sobrepotenciais, o coeficiente de Tafel apresenta dois valores: 40 mV para os eletrodos que contêm RuO_2 em 50% e 80% mol na camada de óxidos, os quais sugerem a etapa 5 com e.d.v (mecanismo eletroquímico) e 60 mV para os eletrodos com 30% mol de RuO_2 , sugerindo a etapa 2 como e.d.v (mecanismo de Krasil'Shchikov);
- Os valores de resistência ôhmica ($0.5 - 2.0 \Omega$) sugerem que a queda ôhmica do sistema pode ser atribuída principalmente a resistência da solução;
- Com respeito a atividade eletrocatalítica: Os valores de densidade de corrente normalizada são consistentes com eletrodos óxidos, sendo que o máximo na

atividade catalítica localiza-se no mesmo intervalo de composição onde se observa os menores coeficientes de Tafel;

- Uma análise global do estudo de corrosão em condições aceleradas mostrou que o tempo de operação dos eletrodos tem uma forte dependência com o conteúdo de RuO_2 ;
- Resultados comparativos com eletrodos de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ mostram uma melhora de 35% no tempo de operação pela substituição do TiO_2 por Ta_2O_5 ;
- A análise de raio-X do filmes finos suportados em Ti metálico, apresentaram os picos característicos do RuO_2 na forma rutílica e de Ta_2O_5 na forma ortorrômbica e outra não identificada e sinais de TiO_2 na forma rutílica que foi atribuído a uma possível oxidação da base metálica de Ti durante o processo de preparação do eletrodo;
- *Aumento da espessura da amostra não possibilitou uma melhor definição dos picos referentes a fase Ta_2O_5 , ao contrário observa-se uma estrutura mais amorfa.*
- *As análises por MEV mostraram que a morfologia superficial do óxido tem clara relação com a composição do filme e espessura. Filmes finos contendo quantidade de $\text{RuO}_2 \approx 30\%$ mol mostraram uma superfície mais rugosa e típica morfologia de “barro-rachado”. O aumento da espessura promove o aumento da magnitude das rachaduras e fendas no filme.*
- *Recobrimentos com 10% mol de RuO_2 mostram uma morfologia mais compacta e lisa independente da espessura nominal da camada depositada.*
- *As análises por EDX mostraram uma boa relação entre a composição nominal e experimental para os filmes com espessura nominal de 2 μm . Filmes com espessura nominal de 10 μm apresentaram um enriquecimento de Ta na superfície.*
- *O mapeamento da superfície evidenciou uma distribuição homogênea dos elementos sobre o recobrimento.*
- *A microanálise de EDX em linha realizada na seção transversal mostrou a existência de uma intercamada composta por: TiO_2 , RuO_2 e Ta_2O_5 e revelou a ocorrência de um importante gradiente de concentração nesta região. Além*

disso, o mapeamento evidenciou a segregação de Ru perto da base metálica e uma aparente interdifusão de átomos de Ti para o interior da camada de óxido.

- *Comparando as micrografias antes e após o TAV pode-se afirmar que provavelmente o processo de desativação do sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ocorre devido a oxidação da base de titânio e conseqüentemente a formação de uma camada de TiO_2 não condutora passivando o eletrodo para a RDO. No entanto, para o eletrodo $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ a MEV mostrou uma forte corrosão/erosão do filme após o TAV, que sugere como principal causa da desativação a perda de material eletroativo.*
- *Observa-se que a segregação de Ta é função da espessura investigada, sendo observada somente para espessuras maiores (10 nm).*
- *Os resultados encontrados sugerem que a espessura da intercamada de TiO_2 formada durante o processo de calcinação do eletrodo é dependente do tempo e da temperatura de calcinação. Baseando-se no TAV pode-se afirmar que o tempo de operação dos filmes também é dependente da espessura da intercamada de TiO_2 . Portanto do tempo e da temperatura de calcinação.*

Capítulo VI

6. Perspectivas para o futuro

- Serão realizados estudos sistemáticos com os eletrodos na região da dupla camada e RDO por Espectroscopia de Impedância Faradáica com o intuito de determinar os parâmetros elétricos do sistema, tais como: resistência da solução (ôhmica), resistência do filme de óxido, resistência de transferência de carga, capacitância do filme de óxido, capacitância da dupla camada, etc..
- Além disso, têm-se como projeto de Doutorado o estudo do sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ preparado pelo processo Pechini, e a aplicação dos eletrodos recobertos por $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ em eletroquímica orgânica investigando a quebra da ligação C-C em moléculas modelos (etanol e ácido acético).

Capítulo VII

7. Produção científica sobre a Dissertação

- ***Trabalhos publicados em periódicos indexados***

- **Ribeiro, J.; Andrade, A. R. de; Bento, C. A. S. and Tremiliosi-Filho, G.** “Surface Morphology and Chemical Composition of Thermally prepared $(\text{RuO}_2)_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_y/\text{Ti}$ Coatings”, *Acta Microscopica*, aprovado – aguardando publicação.
- **Ribeiro, J.; Andrade, A. R. de.** “Superficial and Electrochemical investigation of Ru-based oxides containing Ta_2O_5 ”, *Electrochimica Acta*, em preparação.

- ***Trabalhos apresentados em congressos nacionais***

- Participação no Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (CSBMM 2001) – Trabalho: “***Surface Morphology and Chemical Composition of Thermally Prepared $(\text{RuO}_2)_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_y/\text{Ti}$ Coating***” - realizado no Hotel Monte Real, em Águas de Lindóia – SP, no período de 28 a 31 de outubro de 2001.
- Participação na 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ com o trabalho “***Caracterização dos eletrodos de composição: $\text{Ti}/x(\text{RuO}_2)+(1-x)(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ - ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,8$)***” – realizado no Hotel Palace, em Poços de Caldas, MG, no período de 28-31/05/2001.

- *Trabalhos submetidos em congressos internacionais*

- Trabalho submetido e aceito no XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica, intitulado: *“Investigação da reação de formação de oxigênio em meio ácido no sistema: $Ti/x(RuO_2)+(1-x)(Ta_2O_5)$ ”*, que será realizado em Évora, Portugal, no período de 8-13 de Setembro de 2002.

Capítulo VIII

8. Referências Bibliográficas

- [1] H. B. Beer, , Neth. Pat, Appl., 216 (1957)199. US. Pat. 3 236 756 (1966).
- [2] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1504.
- [3] S. Trasatti; *Croat. Chem. Acta*. **63** (1990) 313.
- [4] C. Iwakura, K. Hirao and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 329.
- [5] R. Kötz, S. Stucki, D. Scherson and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **172** (1984) 211.
- [6] S. Trasatti: *Electrochim. Acta*. **36** (1991) 225.
- [7] C. P. L. S. Zanta, A. R. de Andrade, J. F. C. Boodts, *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 467.
- [8] C. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1857.
- [9] C. Comninellis E. G. Pulgarin, *J. Appl. Electrochim.*, **21** (1991) 23.
- [10] S. Trasatti and G. Lodi, *Properties of conductive transition metal oxides with rutile type structure*. In S. Trasatti (es), Part A, chapter **7**, pp. 310-358 (1980).
- [11] C. Comninellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 335
- [12] J. Kolb, C. R. Franks and B. A. Schenker. US Pat **3 793 164**.
- [13] F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, C. Comninellis, G. Manoli and O. Leclerc, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 245.
- [14] A. Y. Mao, K. A. Son, D. A. Hess, L. A. Brown, J. M. White, D. L. Kwong, D. A. Roberts, R. N. Vrtis, *Thin Solid Films*, **230** (1999) 349.
- [15] K. A. McKinley, N. P. Sandler, *Thin Solid Films*, **290** (1996) 440.
- [16] F. Rubio, J. Denis, J. M. Albella, J. M. Martinez-Duart, *Thin Solid Films*, **90** (1982) 405.
- [17] H. O. Sankur, W. Gunning, *Appl. Opt.*, **28** (1989) 2806.
- [18] T. Ushicudo, *Catal. Today*, **57** (2000) 331.
- [19] J. Kristóf, S. Daolio, C. Piccirillo, B. Facchin, C. Pagura, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **9** (1995) 1475.

- [20] S. Daolio, J. Krist Mihály, C. Piccirillo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10** (1996) 1881.
- [21] N. Bestaoui, E. Prouzet, P. Deniard, R. Brec, *Thin Solid Films*, **235** (1995) 35.
- [22] J. Rolewicz, C. Comninellis, E. Plattner, and J. Hinden, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 573.
- [23] B. V. Tilak, V. I. Birss, J. Wang, C. P. Chen and S. K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (9) D 112 (2001).
- [24] J. Rolewicz, C. Comninellis, E. Plattner and J. Hinden, *Chimia*, **42** (1988) 75.
- [25] J. Kristóf, A. De Battisti, G. Keresztury, E. Horváth, and T. Szilágyi, *Langmuir*, **17** (2001) 1637.
- [26] R. Mraz, J. Krýsa, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 1262.
- [27] J. Krysa, L. Kule, R. Mraz, I. Rousar, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 999.
- [28] C. Comninellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 136.
- [29] J. C. Forti, P. Olivi, A. R. de Andrade, *Electrochim. Acta*, **47** (2001) 913.
- [30] Shin-Min Lin, Tem-Chim Wen, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 487.
- [31] J. Ribeiro, *12^o Encontro Regional de Química*, resumo FQ 14, Ribeirão Preto, Brazil, 1999.
- [32] F. I. Mattos-Costa, P. De Lima-Neto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 1515.
- [33] T. A. F. Lassali, L. O. S. Bulhões, J. F. C. Boodts, *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 625.
- [34] R. S. Yeo, J. Orehotsky, W. Visscher, S. Srinivasan. *J. Electrochem. Soc.: Science and Technology*, **128** (1981) 1900.
- [35] C. Iwakura and K. Sakamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2420.
- [36] R. Kotz and S. Stucki, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1311.
- [37] R. R. L. Pelegriño, L. C. Vicentin, A. R. de Andrade, R. Bertazzoli, *Electrochemistry Communications*, **4** (2002) 139.
- [38] J. O'M. Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 290.
- [39] P. Rasiyah, C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 803.
- [40] L. I. Krishtalik, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 329.
- [41] S. Trasatti (Ed), "Electrodes for Conductive Metallic Oxides" Part B, Elsevier, Amsterdam, 1980 e 1981.

- [42] C. Angelinetta, M. Falciola e S. Trasatti, *J. Eletroanal. Chem.*, **205** (1986) 347.
- [43] A. J. Bard, I. R. Faulkner, “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, 1980, John Wiley & Sons Inc.
- [44] A. De Battisti, R. Brina, G. Gavelli, A. Benedetti and G. Fagherazzi, *J. Electroanal. Chem.*, **200** (1986) 93.
- [45] J. H. Huang, Yi-Sheng Lai, J. S. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) 133.
- [46] D. S. Wu, C. C. Chan, R. H. Horng, *Thin Solid Films*, **84** (2000) 373.
- [47] S. P. Singh, S. Samuel, S. K. Tiwari, R. N. Sing, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21** (1996) 171.
- [48] S. Trasatti, G. Spinolo, S. Ardizzone, *J. Electroanal. Chem.*, **423** (1997) 49.
- [49] G. P. Vercesi, M. J. Rolewicz, C. Comninellis, *Acta Termochim.*, **176** (1991) 31.
- [50] A. R. de Andrade, P. M. C. donato, P. P. D. Alves, C. H. V. Fidelis, J. F. C. Boodtes, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3839.
- [51] H. J. Kestenbch, , W. J. Botta Filho, “*Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*”, A. B. M., São Paulo, 1994.
- [52] J. O. M. Bockris, S. U. M. Khan, “*Surface Electrochemistry*”, Plenum Press, N. Y., 1993.
- [53] “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 55th Edition (1974-75), CRC Press, INC, Cleveland, Ohio.
- [54] R. Caravaglia, C. M. Mari, S. Trasatti, *Surf. Technol.*, **23** (1984) 41.
- [55] S. Lavine and A. L. Smith, *Discuss Faraday Soc.*, **128** (1981) 2141.
- [56] P. Siviglia, A. Daggetti, and S. Trasatti, *Colloids Surf.*, **7** 15 (1982).
- [57] JCPDS - 01-1197
- [58] JCPDS – 40-1290
- [59] JCPDS – 05-0258
- [60] JCPDS – 05-0315
- [61] T. Mikolajick, R. Kühnhold, H. Ryssel, *Sensors and Actuator B*, **44** (1997) 262.
- [62] JCPDS – 25-0922
- [63] G. P. Vercesi, J. Y. Salamin and C. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 991.
- [64] Lodi, G. Bigli, C. de Asmundis, C., *Mater. Chem.*, **1** (1976) 177.

- [65] S. Pizzini, B. Buzzana, C. Mari, L. Rossi, S. Torchio, *Materials Bulletin*, **7** (1972) 449.
- [66] JCPDS – 01-1292.
- [67] V. A., Alves, L. A. da Silva, J. F. C. Boodts, *Química Nova*, **23** (5) (2000) 608.
- [68] J. Ribeiro, A. R. de Andrade, C. A. S. Bento, and G. Tremilliosi-Filho, *Microscopica Acta*, in press.
- [69] X-ray Spectrometry, “*Practical Spectroscopy Series*”, Vol. **2**, H. K. Herglotz and L. S. Birks, Editors, Marcel Dekker Inc., New York (1979).
- [70] M. Pourbaix, “*Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*” Pergamon Press, N. Y. (1996).
- [71] J. F. C. Boodts, S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3784.
- [72] T. A. F. Lassali, L. O. S. Bulhões, L. M. Abeid, J. F. C. Boodts, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3348.
- [73] L. Nanni, S. Polizzi, A. Benedetti, and A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1) (1999) 220.
- [74] T. Arikawa, U. Murakami, Y. Takasu, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 511.
- [75] R. F. Savinell, R. I. Zeller III and J. A. Adams, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 489.
- [76] D. V. Kokoukina, T. v. Ivanova, Yu. I. Krasovitskaya, Z. I. Kudryavtseva and L. I. Jrishtalid, *Soviet Electrochem.*, **13** (1977) 1293.
- [77] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **8** (1978) 135.
- [78] J. Kristóf, J. Liszi, A. De Battisti, A. Barbieri, and P. Szabó, *Mater. Chem. Phys.*, **37** (1994) 23.
- [79] E. K. Spasskaya, Yu. B. Makarychev, A. A. Yakovleva and L. M. Yakimenko, *Elektrokhimiya*, **13** (1977) 327.
- [80] J. Krýsa, J. Maixner, R. Mráz, I. Rousar, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 369.
- [81] A. Damjanovic, “*Modern Aspects of Electrochemistry*”; Bockris, J. O’M. and Conway, B. E. (Eds); **Vol. 5**, Butterworths, London, (1969) p. 369.
- [82] A. Damjanovic, *Discussion Faraday Soc.* **52** (1971) 290.
- [83] D. M. Shub, M. F. Reznik, *Elektrokhimiya*, **21** (1985) 855.
- [84] D. M. Shub, M. F. Reznik, *Elektrokhimiya*, **21** (1985) 937.

- [87] R. Parsons, *Pure Appl. Chem.* **52** (1979) 233.
- [88] E. Veggetti, I. M. Dodintsev, S. Trasatti., *J. Electroanal. Chem.* **339** (1992) 255.
- [89] M. H. P. Santana, *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia Instituto de Química, (2000).
- [90] A. I. Krasil'Shchikov, *Zh. Fiz. Khim*, **37** (1963) 273.
- [91] L. A. de Faria, *Tese de Doutorado*, FFCL-RP –USP, Ribeirão Preto, Brasil, (1993).
- [92] L. M. Da Silva J. F. C. Boodts, L. A. de Faria, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 2719.
- [93] M. P. Fechini, N. Adams, US Pat. **3 330 697** (1967).