

Artigo

Estudo da Reação de Desprendimento de Oxigênio em Eletrodos do Tipo Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂

Gonzalez, I. L.; Moreira, J. A. B.; de Andrade, A. R.; Ribeiro, J.*

Rev. Virtual Quim., 2016, XX (XX), no prelo. Data de publicação na Web: 25 de outubro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Study of the Oxygen Evolution Reaction on Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ Type Electrodes

Abstract: This paper aimed to prepare electrodes DSA[®]-type (dimensionally stable anode) consisting of transition metal oxides such as ruthenium, titanium and tantalum with the following nominal compositions: TiO₂ (100 %); RuO₂-TiO₂ - Ru:Ti = 30:70 % atomic; RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ - Ru:Ti:Ta = 30:40:30 % atomic; Ta₂O₅ (100 %); RuO₂-Ta₂O₅ - Ru:Ta = 30:70 % atomic e RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ - Ru:Ta:Ti = 30:40:30 % atomic. The electrodes were obtained from the thermal decomposition of polymeric precursors (MPP). The morphology and elemental composition were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) techniques. The results showed that the thin films of oxides formed on the metal surface is typically mud-crack with morphology, crevices and cracks of the order of 1-3 μm, and films without ruthenium oxide have large plates between cracks. The crystalline structure of the material was analyzed by X-ray diffraction, and data shows that the ruthenium and titanium oxides presents tetragonal form and tantalum oxide in the orthorhombic form. The results obtained by electrochemical analyses, such as cyclic voltammetry and Tafel showed that electrodes that have pentoxide tantalum in its composition or that it had the titanium base replacement by tantalum showed improvements in the electrochemical properties those electrodes.

Keywords: Oxygen evolution reaction; Ditantalum pentaoxide; Ruthenium dioxide; Tafel.

Resumo

O presente trabalho teve como principal objetivo preparar eletrodos do tipo ADE[®] (Âodos Dimensionalmente Estáveis) constituídos por óxidos de metais de transição tais como: rutênio, titânio e tântalo com as seguintes composições nominais: TiO₂ (100 %); RuO₂-TiO₂ - Ru:Ti = 30:70 % atômico; RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ - Ru:Ti:Ta = 30:40:30 % atômico; Ta₂O₅ (100 %); RuO₂-Ta₂O₅ - Ru:Ta = 30:70 % atômico e RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ - Ru:Ta:Ti = 30:40:30 % atômico. Os eletrodos foram obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP). A morfologia e composição elementar foram analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados mostraram que a morfologia dos filmes finos de óxidos formados sobre a superfície metálica é típica de barro-rachado com fissuras, fendas e rachaduras da ordem de 1-3 μm, e que filmes sem óxido de rutênio apresentam grandes placas entre rachaduras. A estrutura cristalina do material foi analisada por difração de raios X, e os dados mostram que os filmes são compostos por óxidos de rutênio e titânio na forma tetragonal e o óxido de tântalo na forma ortorrômbica. Os resultados obtidos pelas análises eletroquímicas, tais como voltametria cíclica e Tafel mostram que os eletrodos constituídos por pentóxido de ditântalo ou pela substituição da base de titânio por tântalo apresentam melhorias nas propriedades eletroquímicas desses eletrodos.

Palavras-chave: Reação de desprendimento de oxigênio; Pentóxido de ditântalo; Dióxido de Rutênio; Tafel.

* Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Av. Fernando Ferrari, 514 Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

✉ josimar.ribeiro@ufes.br

DOI:

Estudo da Reação de Desprendimento de Oxigênio em Eletrodos do Tipo Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂

Igor L. Gonzalez,^a Jéssica A. B. Moreira,^a Adalgisa R. de Andrade,^b Josimar Ribeiro^{a,*}

^a Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Av. Fernando Ferrari, 514 Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

^b Universidade de São Paulo, Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Avenida Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto-SP, Brasil.

* josimar.ribeiro@ufes.br

Recebido em 15 de novembro de 2015. Aceito para publicação em 24 de outubro de 2016

1. Introdução

2. Parte experimental

- 2.1. Preparação dos eletrodos de trabalho
- 2.2. Investigação físico-química
- 2.3. Investigação eletroquímica

3. Resultados e discussão

- 3.1. Estudos de morfologia, composição e estrutura
- 3.2. Estudos eletroquímicos

4. Conclusões

1. Introdução

O aumento dos limites de restrição para o descarte de materiais tóxicos tem gerado a necessidade de desenvolver tecnologias avançadas para realizar o efetivo tratamento de vários tipos de efluentes contaminados.¹ Atualmente, a oxidação eletroquímica tem sido considerada uma tecnologia alternativa e promissora para tratar efluentes contaminados.²⁻⁵ Além disso, existem uma tendência mundial em diminuir a emissão de CO₂ na atmosfera, o qual é produto principal da queima de combustível fóssil, em virtude

do grande apelo da comunidade científica com respeito ao aquecimento global.⁶ Uma das soluções possíveis é a utilização de hidrogênio como vetor energético, por exemplo, em células a combustível em veículos automotivos elétricos.⁶⁻⁸ Contudo, a produção de hidrogênio é cara e se for feita pela reforma de gás natural, pode ficar contaminado com CO, o que é muito danoso para o catalisador da célula a combustível.⁹ Uma alternativa é a eletrólise da água para produzir hidrogênio, que não gera hidrogênio contaminado com resíduos de carbono.¹⁰ Outra reação importante, durante a eletrólise da água é reação de formação e

desprendimento de oxigênio (RDO),¹¹ além de ser inevitavelmente a reação anódica em muitos processos de oxidação. Assim, é fundamentalmente importante escolher de forma apropriada o material que será usado como ânodo.

Há várias décadas os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE[®]) são utilizados para a reação de desprendimento de oxigênio.¹² Os ADE[®] surgiram em meados do século XX e constituem uma classe de eletrodos extremamente importantes para a indústria eletroquímica. Tais eletrodos possuem morfologia definida e microestrutura porosa^{13,14} e vêm sendo estudados desde a década de 60, quando surgiu o primeiro ADE[®] comercial, em substituição aos eletrodos de grafite.^{15,16} São inúmeras as aplicações tecnológicas destes materiais: da produção de cloro-soda e de oxigênio^{16,17} a oxidação de substâncias orgânicas.¹⁻⁵

Na década de 1980, o grupo de pesquisa do professor Comninellis^{18,19} estudou a reação de desprendimento de oxigênio utilizando diferentes materiais como componente catalítico, tais como: dióxido de rutênio, dióxido de irídio, platina, etc. Contudo, estes materiais nobres são extremamente caros, e em geral, outros materiais são adicionados a composição do eletrodo para diminuir o preço e também para estabilizar a estrutura da camada de óxido e modular a atividade catalítica. Esses materiais são: dióxido de titânio,^{5,12} dióxido de estanho,³ pentóxido de ditântalo,¹³ pentóxido de dinióbio,²⁰ dióxido de cério,¹ etc.

No Brasil, a companhia De Nora Do Brasil Ltda. comercializa eletrodos de duas composições tradicionalmente usadas na indústria cloro-álcali e na produção de gases especiais: 70-TiO₂/30-RuO₂ e 45-IrO₂/55-Ta₂O₅.²¹

Nesse trabalho investigou-se as propriedades eletrocatalítica de eletrodos constituídos por óxidos de rutênio, titânio e tântalo. A escolha destes materiais se deu pela reconhecida eficiência eletrocatalítica do

RuO₂ para a RDO, particularmente devido a sua excelente condutividade metálica (10⁻⁴ S cm⁻¹) e aos moduladores e estabilizadores TiO₂ e Ta₂O₅. O uso do TiO₂ (US\$ 6,10/kg) é interessante do ponto de vista econômico, pois ele tem menor preço comparado ao Ta₂O₅ (US\$ 94,00/kg).²² Contudo, resultados na literatura têm demonstrado que o RuO₂ estabilizado por Ta₂O₅ gera eletrodos mais eletroquimicamente ativos, robustos e com maior tempo de estabilidade comparado ao TiO₂.²³⁻²⁵ Além disso, o Brasil é o principal produtor do metal tântalo, com 29,1 % da produção mundial e sua reserva é estimada na ordem de 36 %, sendo o segundo maior em reserva do mundo, com aproximadamente 97 mil toneladas do metal, o qual é encontrado na série do mineral columbita-tantalita (Mg,Mn,Fe)(Ta,Nb)₂O₆, presentes em rochas graníticas/pegmatitos e alcalinas.²² Levando em consideração essas informações, é interessante para o Brasil transformar uma matéria-prima em um produto tecnológico, passando a ser um exportador de tecnologia e não somente um consumidor dela.

2. Parte experimental

2.1. Preparação dos eletrodos de trabalho

Os filmes finos com composição nominal TiO₂ (100 %); RuO₂-TiO₂ - Ru:Ti = 30:70 % atômico; RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ - Ru:Ti:Ta = 30:40:30 % atômico; Ta₂O₅ (100 %); RuO₂-Ta₂O₅ - Ru:Ta = 30:70 % atômico e RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ - Ru:Ta:Ti = 30:40:30 % atômico foram obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP).²⁵⁻²⁷ Nesse método as soluções precursoras foram preparadas pela adição de Ácido Cítrico (AC) (Isofar) e Etilenoglicol (EG) (Merck) a 60-65 °C. Após total dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi aumentada até 90 °C (etapa de esterificação) e os precursores metálicos de RuCl₃.xH₂O (Acros), Ta(OC₂H₅)₅ (Aldrich) e TiCl₄ (Acros) dissolvidos

em solventes apropriados foram adicionados lentamente, sob agitação, nas razões molares de $\text{RuCl}_3/\text{AC}/\text{EG}$ (1:4:16), $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5/\text{AC}/\text{EG}$ (1:5:25) e $\text{TiCl}_4/\text{AC}/\text{EG}$ (1:4:16). As concentrações da resina de rutênio, tântalo e titânio recém-preparadas foram determinadas por gravimetria e os valores foram: $5,803 \times 10^{-5}$ mol de Ru/g de resina; $6,597 \times 10^{-5}$ mol de Ta/g de resina e $4,407 \times 10^{-4}$ mol de Ti/g de resina, respectivamente.

Os suportes de titânio e tântalo metálicos ($1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ de área geométrica) previamente jateados com areia foram desengraxados primeiramente com água destilada à fervura por 20 minutos, então foram transferidos para um béquer contendo isopropanol e o mesmo ficou no banho de ultrassom por mais 20 minutos. A cada etapa do tratamento, os eletrodos metálicos eram lavados com bastante água deionizada. Em seguida, os suportes foram submetidos a ataque químico por ácido clorídrico 10 % a fervura por 5 minutos. Os eletrodos eram estocados então em isopropanol para evitar a formação de óxido na superfície tratada. Contudo, antes de realizar o procedimento de deposição da camada de óxido sobre o suporte, os suportes de titânio eram tratados com ácido oxálico 10 % (20 minutos) e o suporte de tântalo com ácido fluorídrico 10 % (10 minutos) para a completa remoção de qualquer óxido formado. Posteriormente, eram lavados novamente com bastante água deionizada, secos e então pesados.

Finalmente, a deposição dos metais foi realizada sobre o suporte metálico utilizando as soluções precursoras das resinas metálicas nas proporções desejadas, pelo pincelamento de finas camadas sobre a base metálica. Posteriormente, a camada foi secada com uma corrente de ar quente para eliminação do excesso de solvente. Após a aplicação da solução precursora, a mesma era submetida a um tratamento térmico: primeiramente a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ na estufa por 5 minutos para polimerização da resina e então, calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos em mufla em ar atmosférico. Este procedimento foi repetido até que se obtivesse a massa desejada (cerca

de 4 mg, correspondente a $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Finalmente, o eletrodo foi calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora para completa formação do óxido desejado.

Procedeu-se a montagem final do eletrodo. Para isso, enrolou-se um fio fino de cobre (previamente lixado) ao redor da haste do suporte de Ti ou de Ta (também previamente lixados) e soldou-os com auxílio de uma solda de ponta, obtendo excelente contato elétrico. O conjunto (eletrodo/fio) foi inserido num tubo de vidro pirex[®] (diâmetro interno 0,4 cm, externo 0,6 cm e comprimento igual a 15 cm) e fixado com resina epóxi Araldite[®].

2.2. Investigação físico-química

Os padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrodos preparados foram obtidos em um difratômetro da Shimadzu modelo XDR6000. O ângulo de difração (2θ) variou de 10 a 90° em intervalos de $0,05^\circ$, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e tempo de passo = 5 s.

A morfologia da superfície, microestrutura e a composição do filme óxido foram analisadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico da Shimadzu SS-550 acoplado ao detector Shimadzu SEDX-500. No estudo por EDX as análises foram executadas em ampliação de 100x e para os estudos de MEV as amostras foram ampliadas em 500, 1000 e/ou 2000x.

2.3. Investigação eletroquímica

As análises eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato da AUTOLAB modelo 302N com sistema GPES/FRA. Uma célula eletroquímica de compartimento único de 50 mL foi utilizada para os estudos eletroquímicos, a qual continha um contraeletrodo de carbono ($2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$) e

um eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. O eletrólito suporte usado foi H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Antes de qualquer medida eletroquímica, os eletrodos foram ativados por voltametria cíclica entre o intervalo de potencial de $+0,00$ e $+1,20 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ por 50 ciclos em velocidade de varredura, v , igual a 50 mV.s^{-1} . Normalmente, nesse intervalo de potencial, situado antes do início da RDH (reação de desprendimento de hidrogênio) e da RDO (reação de desprendimento de oxigênio), apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais dos óxidos ativos (RuO_2) são observadas.¹¹

As curvas de Tafel foram obtidas no mesmo sistema eletroquímico, contudo, a velocidade de varredura foi de $56 \mu\text{V.s}^{-1}$ até o potencial atingir $1,40 \text{ V}$. Executou-se o mesmo procedimento, em sentido contrário, na direção de potencial inicial.

3. Resultados e discussão

3.1. Estudos de morfologia, composição e estrutura

As Figuras 1-6 mostram as micrografias obtidas dos filmes de óxidos recém-

preparados sobre titânio metálico pelo método MPP. A morfologia do óxido formado está relacionada diretamente com a composição do recobrimento investigado. Por exemplo, filmes contendo óxido de rutênio (30 % atômico) apresentam uma superfície mais rugosa, com grandes porções de rachaduras e fendas, com a típica morfologia de barro-rachado ($1-3 \mu\text{m}$) (Figuras 3, 5 e 6).^{1,2,11-13} Por outro lado, filmes sem óxido de rutênio apresentam grandes placas entre rachaduras e fendas (Figuras 1 e 4). Com respeito a Figura 2 foi observado uma estrutura mista com segregação de óxido de rutênio bem visível, caracterizado por pequenos aglomerados sobre a superfície da estrutura de barro-rachado.

As rachaduras e trincas observadas em todas as micrografias obtidas da superfície dos filmes recém-preparados é um fenômeno comum, o qual ocorre durante o processo de preparação dos eletrodos. Os óxidos formados dos metais precursores expandem-se durante o aquecimento e ao serem resfriados contraem-se de forma diferente da base metálica devido aos diferentes coeficientes de expansão/dilatação da base e do material depositado, gerando, desta forma, as trincas e rachaduras. É importante salientar que o processo de fabricação dos eletrodos ocorre com sucessivas calcinações.

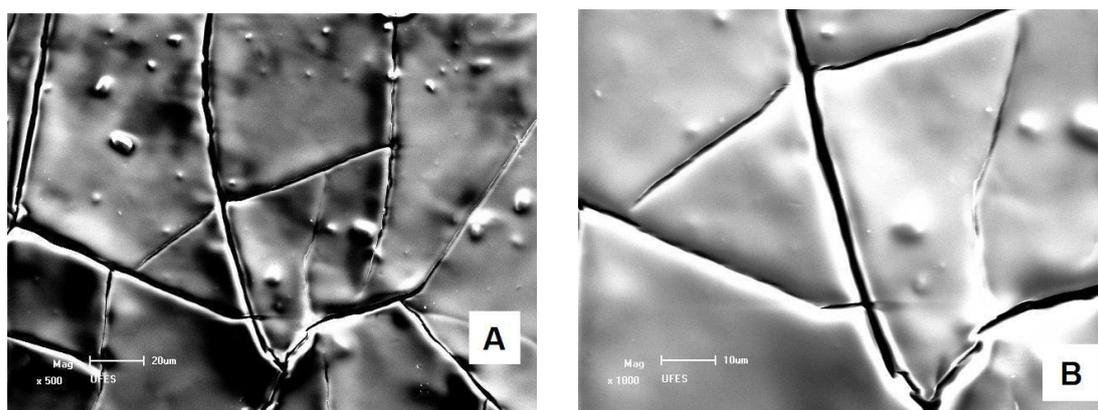


Figura 1. Micrografias do filme com composição nominal Ti/TiO_2 . Ampliação de: (A) 500 e (B) 1000 vezes

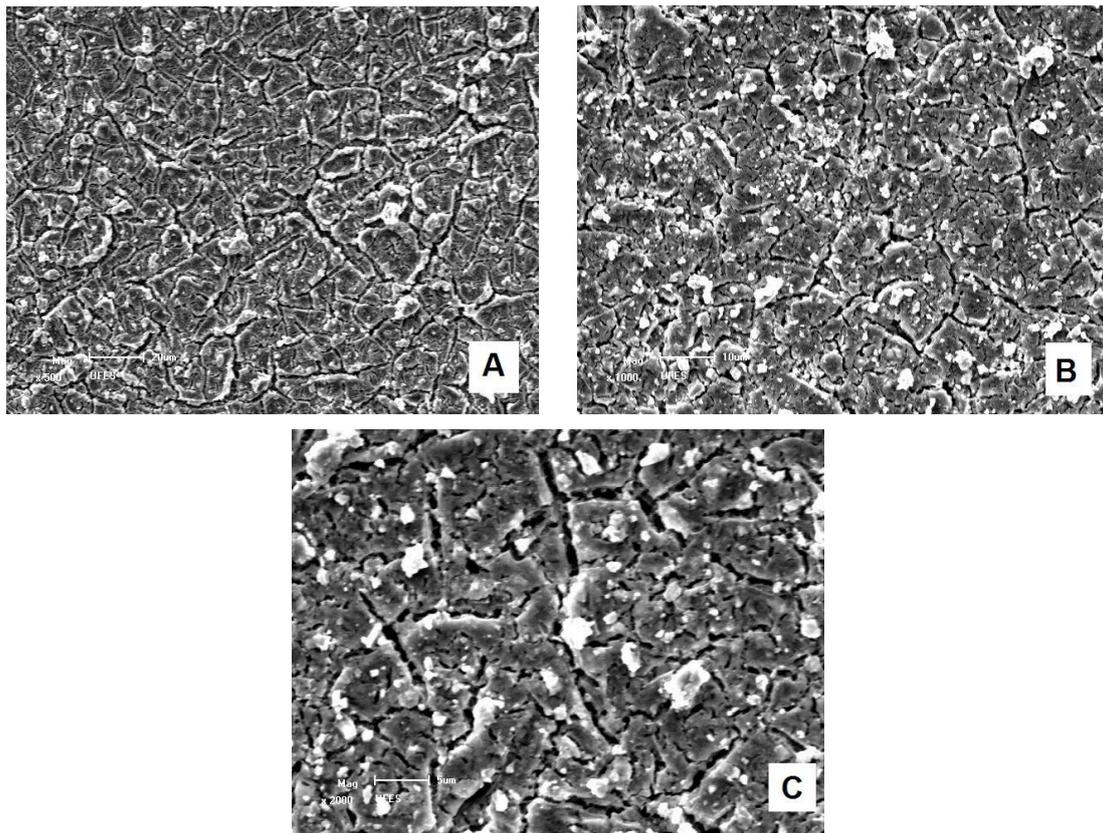


Figura 2. Micrografias do filme com composição nominal $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2 - \text{Ru:Ti} = 30:70$. Ampliação de: (A) 500; (B) 1000 e (C) 2000 vezes

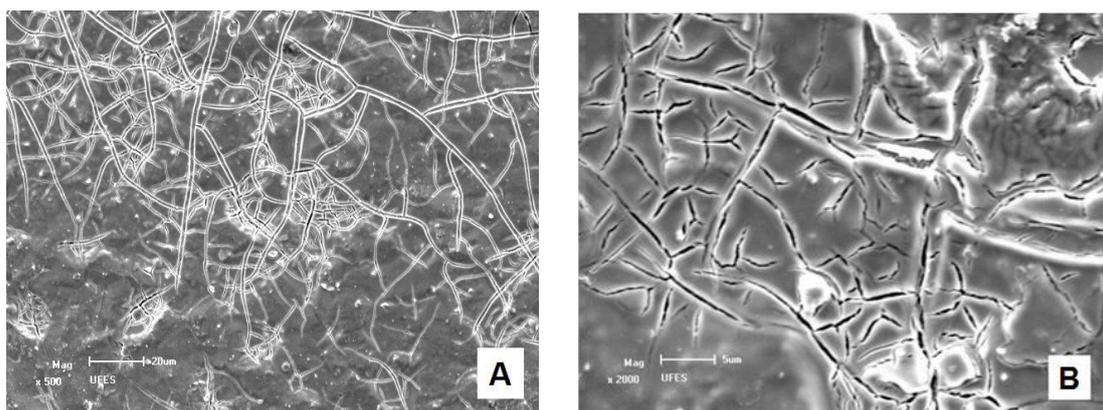


Figura 3. Micrografias do filme com composição nominal $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 - \text{Ru:Ti:Ta} = 30:40:30$. Ampliação de: (A) 500 e (B) 2000 vezes

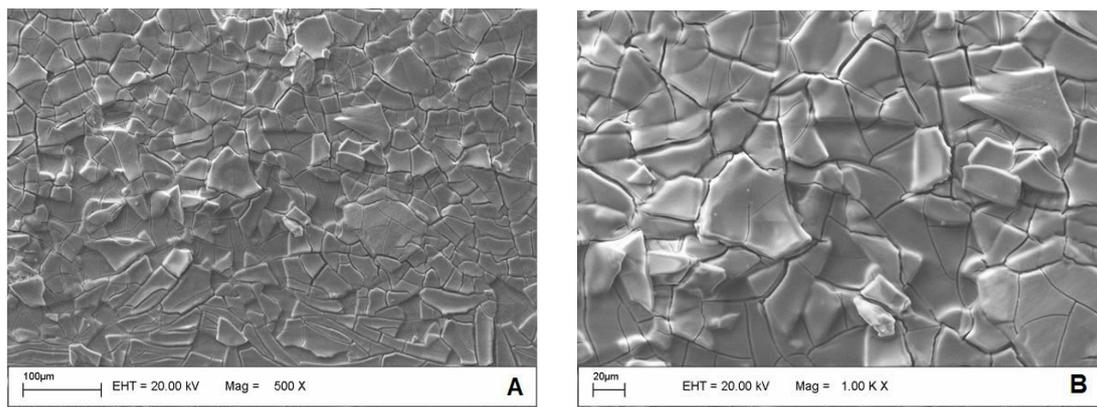


Figura 4. Micrografias do filme com composição nominal Ta/Ta₂O₅. Ampliação de: (A) 500 e (B) 1000 vezes

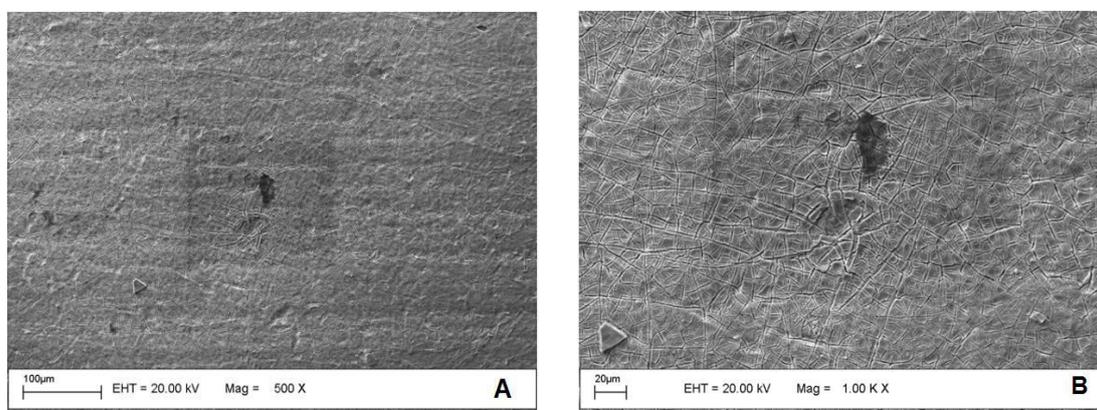


Figura 5. Micrografias do filme com composição nominal Ta/RuO₂-Ta₂O₅ – Ru:Ta = 30:70. Ampliação de: (A) 500 e (B) 1000 vezes

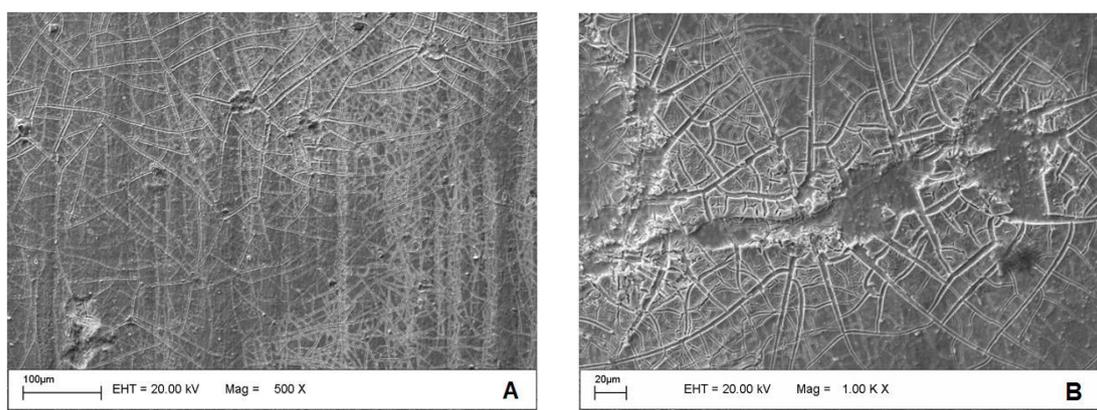


Figura 6. Micrografias do filme com composição nominal Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ – Ru:Ta:Ti = 30:40:30. Ampliação de: (A) 500 e (B) 1000 vezes

Os resultados obtidos por EDX dos filmes recém-preparados com ampliação de 100x são apresentados na Tabela 1. Como

podemos observar, a composição experimental está próxima da nominal, com exceção do eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅, que

apresentou um enriquecimento em titânio, com consequente diminuição da % atômica em Ta. Além disso, quando levamos em consideração a composição dos eletrodos de Ti/TiO₂ e Ta/Ta₂O₅ observamos que a porcentagem de oxigênio está dentro do esperado para os óxidos presentes na estrutura composicional dos eletrodos.

Na Figura 7 são apresentados os padrões de difração de raios X da mistura de óxidos do sistema Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅. Observa-se para todas as amostras investigadas sinais relacionados as fases de RuO₂, TiO₂ e Ta₂O₅. Comparando os picos obtidos das misturas com os picos dos padrões dos óxidos puros, determinou-se que o óxido de rutênio (RuO₂) e de titânio (TiO₂) formados durante a decomposição térmica são ambos de estrutura rutilica PDF-40-1290²⁸ e PDF-65-

0192,²⁸ respectivamente para RuO₂ e TiO₂. No caso do óxido de tântalo, observaram-se picos referentes à estrutura ortorrômbica PDF-25-0922,²⁸ um pico em 2θ = 28,7° e outro em 2θ = 55,3°. Além disso, é possível observar uma diminuição da intensidade do pico (2θ = 29,5°) do ternário RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ em relação às outras duas composições. Isso pode ser atribuído à diminuição na proporção atômica do óxido de titânio de 100 e 70 % nos eletrodos de Ti/TiO₂ e Ti/RuO₂-TiO₂, respectivamente, para 40 % do total dos óxidos no eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅. Analisando o padrão PDF-25-0922, pode-se inferir que houve deslocamento do pico característico 2θ = 27,44°, o qual pode estar relacionado à formação de solução sólida entre os diferentes componentes do eletrodo.

Tabela 1. Porcentagens atômicas encontradas na análise por EDX e as porcentagens teóricas esperadas dos diferentes eletrodos de base metálica de titânio e tântalo

ELETRODO	ELEMENTO	PORCENTAGEM ATÔMICA	TEÓRICA
Ti/TiO ₂	O	82,9	67
	Ti	17,1	33
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	Ti	75,3	70
	Ru	24,7	30
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	Ti	51,2	40
	Ru	33,4	30
Ta/Ta ₂ O ₅	Ta	15,4	30
	O	76,1	71
Ta/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅	Ta	23,9	29
	Ta	73,2	70
Ta/RuO ₂ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	Ru	26,8	30
	Ta	34,7	40
Ta/RuO ₂ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	Ru	37,5	30
	Ti	27,8	30

Um procedimento análogo pode ser feito, para análise das difrações nos eletrodos com base metálica de tântalo. Na Figura 8 são apresentados os padrões de difração de raios

X da mistura de óxidos do sistema Ta/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅. Como o observado para os eletrodos com base de titânio, observa-se para todas as amostras investigadas sinais

relacionados as fases de RuO_2 , TiO_2 e Ta_2O_5 . Na Figura 8 temos a sobreposição dos eletrodos numa região compreendida entre $2\theta = 20$ a 27° , com picos característicos do

Ta_2O_5 com estrutura ortorrômbica PDF-25-0922. O Ta_2O_5 apresenta um pico característico ($2\theta = 22,8^\circ$), que se encontra deslocado para o valor de $2\theta = 21,6^\circ$.

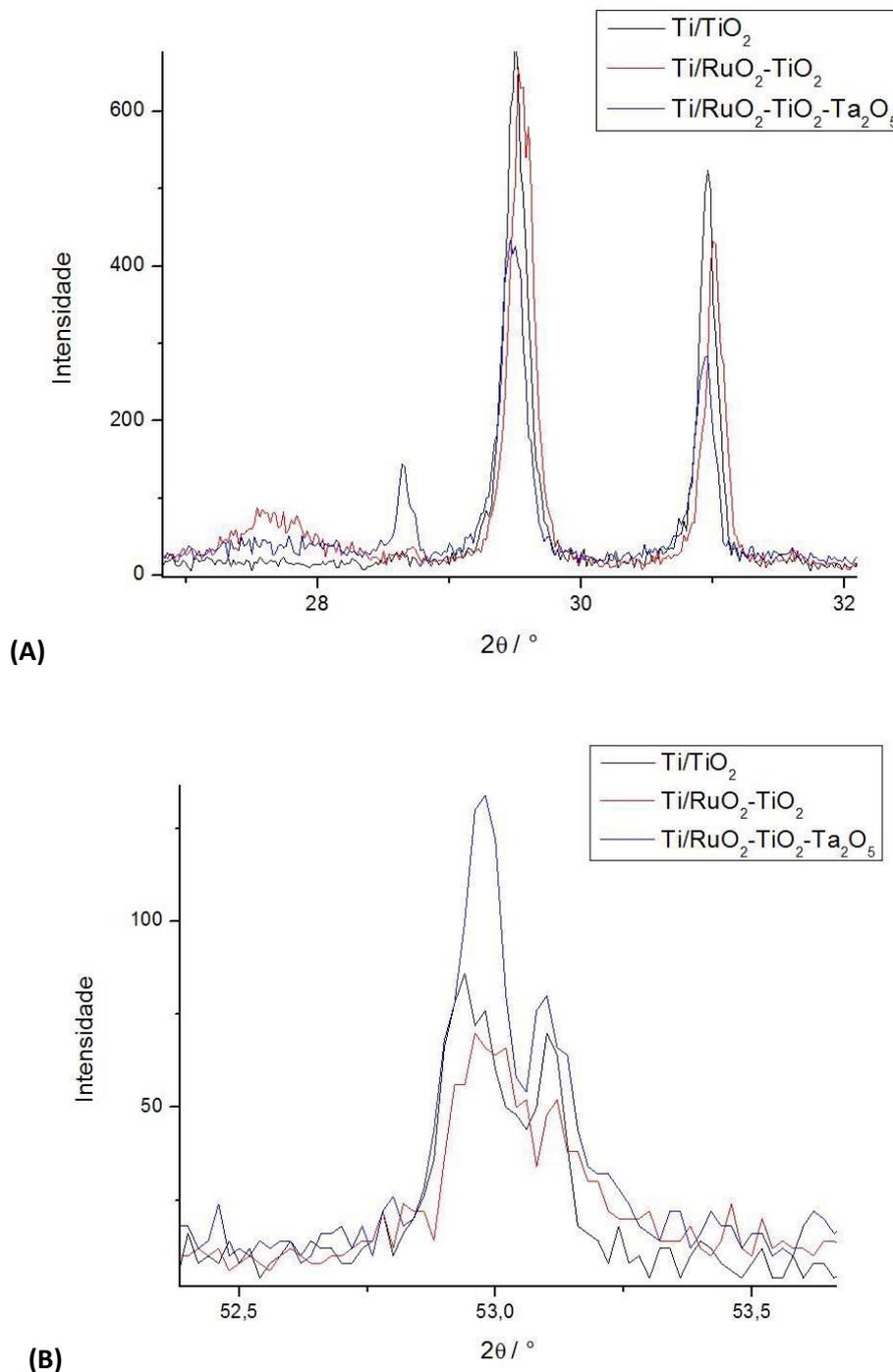


Figura 7. Padrões de difração de raios X do sistema $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, com ampliação de 2θ na região entre (A) $27\text{--}32^\circ$ e (B) $52\text{--}54^\circ$

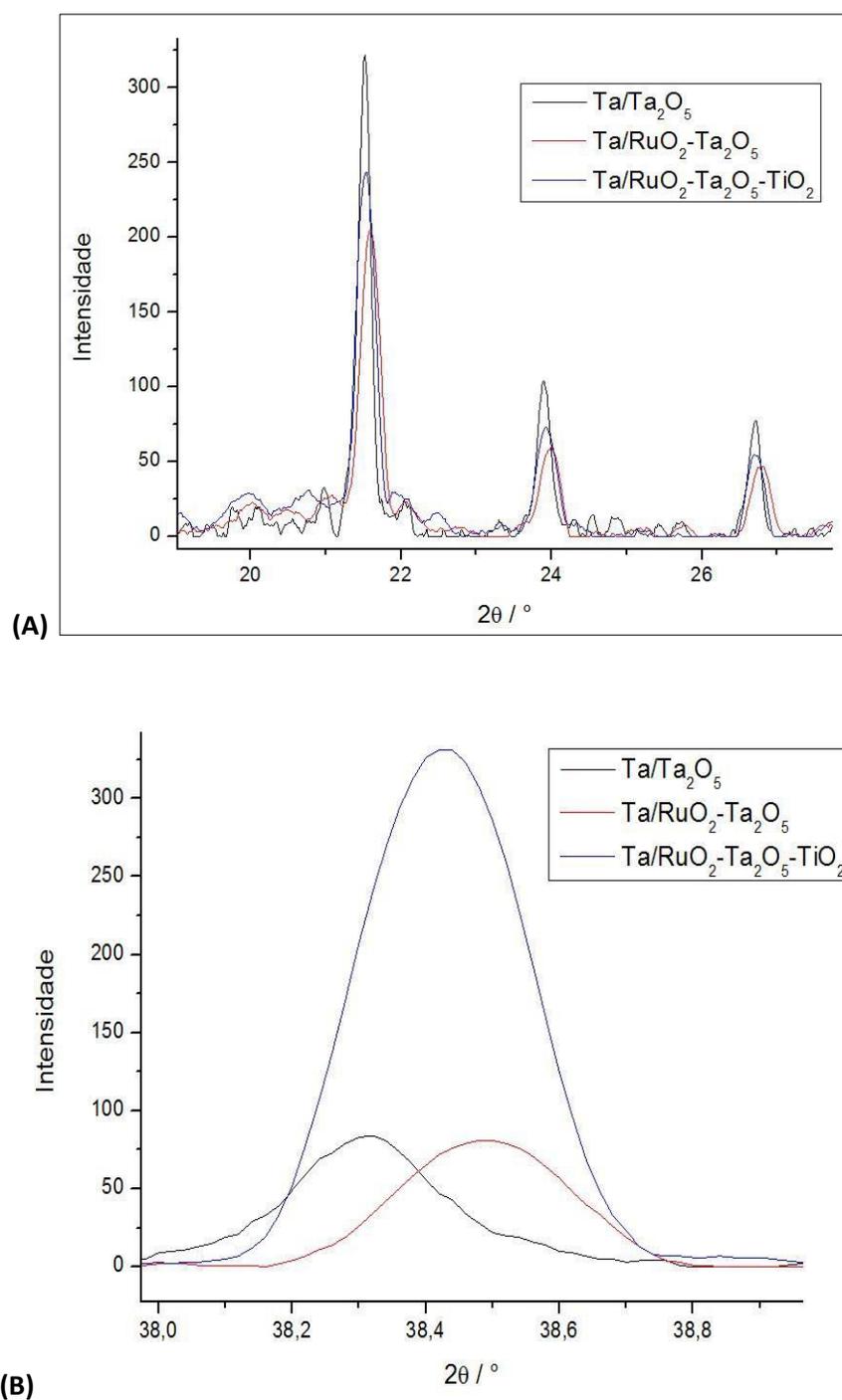


Figura 8. Padrões de difração de raios X do sistema Ta/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅, com ampliação de 2θ na região entre (A) 20–27° e (B) 38–39°

3.2. Estudos eletroquímicos

As Figuras 9 e 10 mostram os voltamogramas cíclicos (VC) obtidos em meio

ácido para os eletrodos do tipo Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅ e Ta/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅, respectivamente. Eletrodos que utilizam RuO₂ como material eletroativo, particularmente com quantidades Ru 30 %

atômico, apresentam um pico alargado na região entre 0,3 – 0,8 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$, que é atribuído a transição redox do estado sólido $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$.^{1,10,12,24,27}

Pode-se observar também que adição de Ta_2O_5 na composição do eletrodo de base titânio não altera significativamente a densidade de carga anódica e catódica do eletrodo, porém a adição de TiO_2 ao eletrodo

de base tântalo aumenta densidade de carga, isto sugere um aumento da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos ternários, já que a quantidade de carga está diretamente relacionada à quantidade de sítios ativos presente na camada ativa de óxido do eletrodo, sendo o eletrodo ternário de tântalo o que apresentou maior área quimicamente ativa.

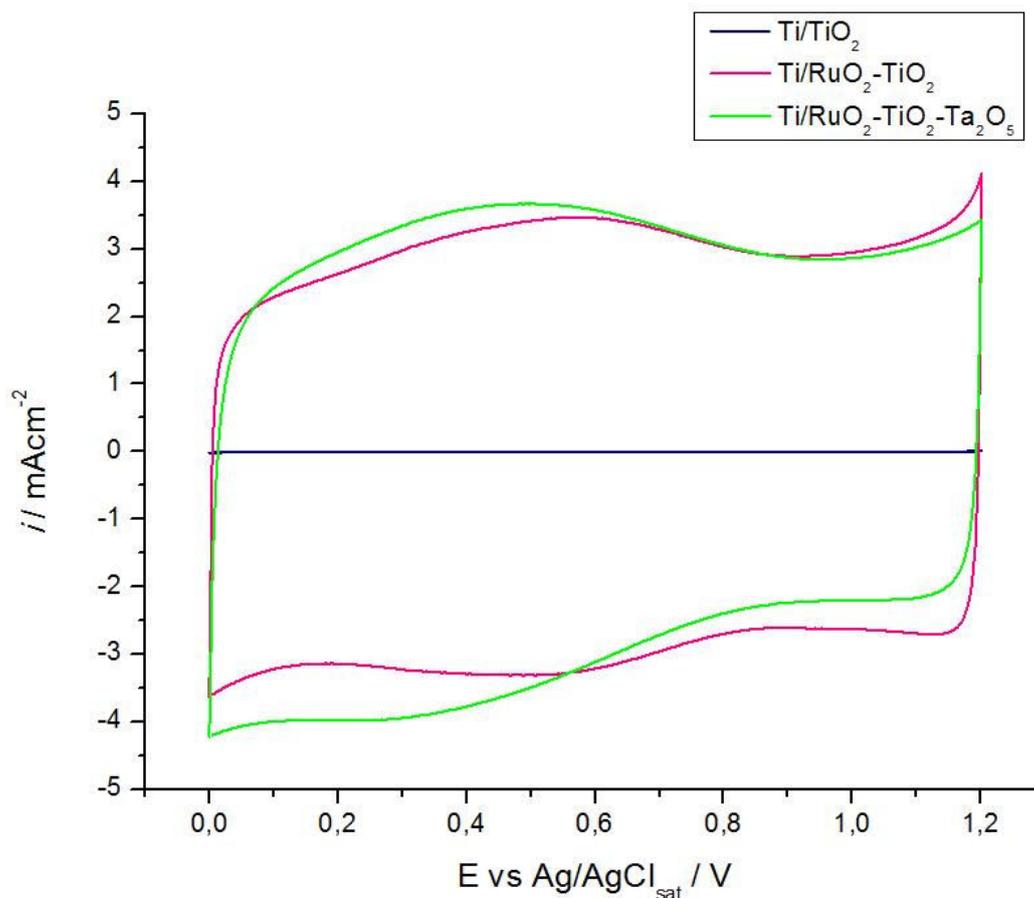


Figura 9. Voltamogramas cíclicos registrados para os eletrodos com base de titânio, em $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de H_2SO_4 e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

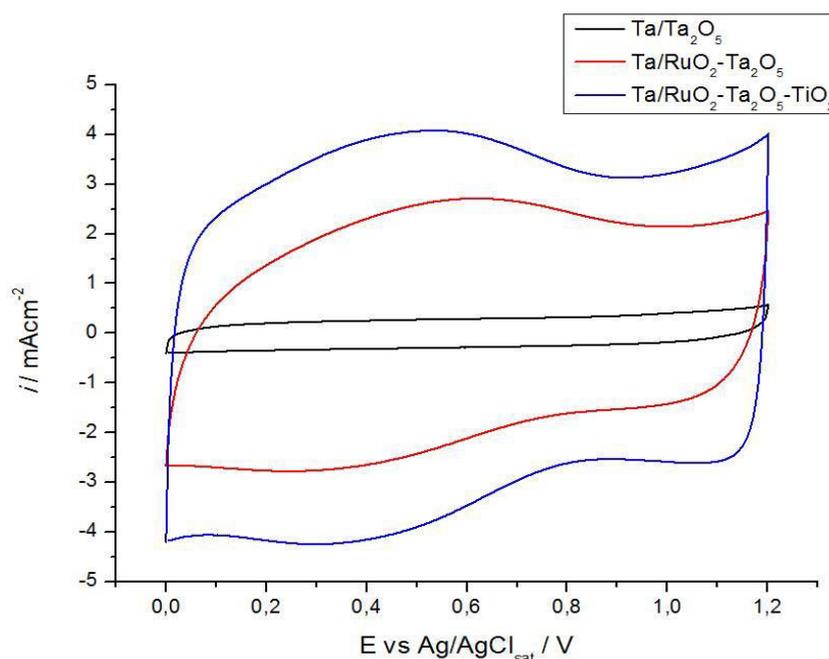
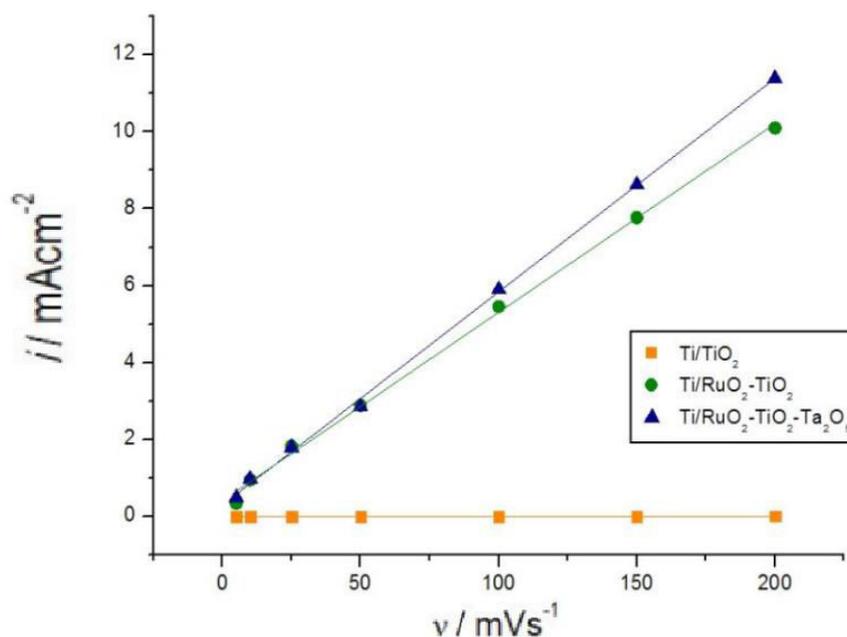


Figura 10. Voltamogramas cíclicos registrados para os eletrodos com base de tântalo, em 0,5 mol.dm⁻³ de H₂SO₄ e v = 50 mV.s⁻¹.

Outro estudo que vem corroborar os resultados encontrados é a medida da rugosidade aparente de cada eletrodo, o qual foi obtido experimentalmente por meio do estudo dos VCs em diferentes velocidades de

varredura (5 mV s⁻¹ a 200 mV s⁻¹). O potencial escolhido para a medida da densidade de corrente foi de 0,93 V vs. Ag/AgCl_{sat}, os resultados são mostrados na Figura 11.



(A)

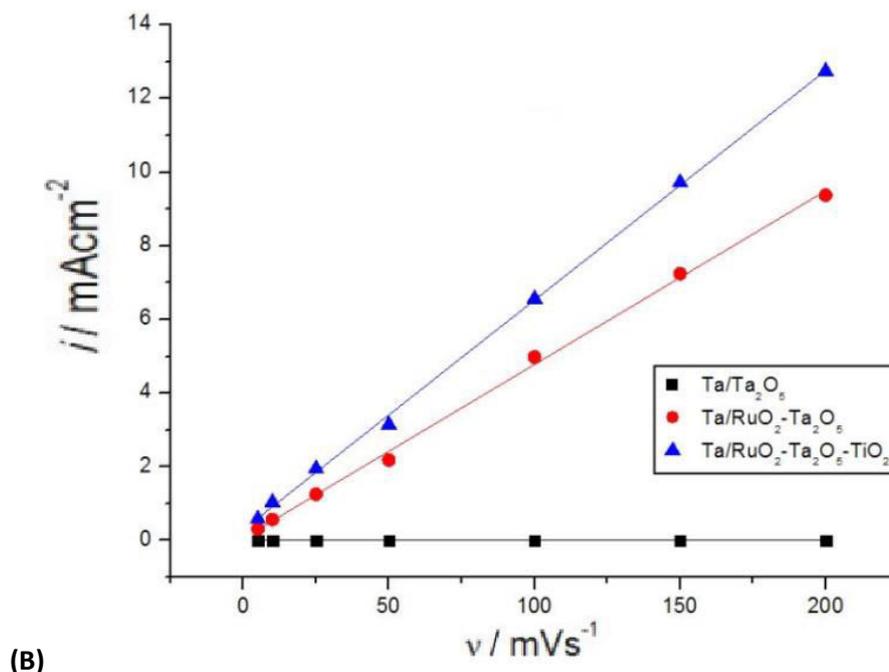


Figura 11. Densidades de corrente em função da velocidade de varredura para os diferentes eletrodos com base de titânio (A) e base de tântalo (B). A densidade de corrente foi medida no potencial de 0,93 V em cada voltamograma

A capacidade aparente, C_{ap} , foi estimada a partir do coeficiente angular da relação linear obtida entre a densidade de corrente e a velocidade de varredura. Novamente, percebe-se que o eletrodo ternário de Tântalo apresenta maior capacidade aparente em relação aos demais eletrodos e na comparação entre eletrodos preparados com mesma base, aqueles de Titânio não apresentam diferenças significativas na sua capacidade aparente quando comparamos o eletrodo binário Ti/RuO₂-TiO₂ com o eletrodo ternário Ti/RuO₂-TiO₂-Ta₂O₅.

A rugosidade aparente, R_{ap} , foi obtida dividindo a capacidade aparente por $80 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta capacidade teórica foi sugerida por Levine e colaboradores²⁹ e Siviglia e colaboradores³⁰ para um filme de RuO₂ tendo uma estrutura rutilica, lisa e compacta. Os valores obtidos para cada eletrodo são mostrados na Tabela 2. Nota-se que a rugosidade aparente no eletrodo de Ti

ternário tem aumento menos significativo se comparado ao eletrodo binário de mesma base, comportamento diferente da R_{ap} para os eletrodos binário e ternário de base Ta, que tem um aumento mais acentuado. Isso sugere que o eletrodo de tântalo ternário tem maior superfície eletroquimicamente ativa que os demais eletrodos.

Spaskaya *et al.* estudando eletrodos de RuO₂-TiO₂ com 30% de RuO₂ apresentavam R_{ap} em torno de 570, para calcinação a 400°C.³¹ Já os dados de capacidade aparente para eletrodos de Ta₂O₅, só foram encontrados valores para o sistema binário IrO₂-Ta₂O₅, praticamente na mesma ordem de grandeza.³² Estudos anteriores para o sistema binário Ti/RuO₂-Ta₂O₅ mostrou valores de R_{ap} variando de 310-650 em função do aumento da quantidade de RuO₂ na camada de óxido dos eletrodos.²³ E os valores obtidos nestes estudos estão em acordo com outros estudos da literatura.^{33,34}

Tabela 2. Valores calculados de Rugosidade aparente e das relações entre as densidades de cargas anódica e catódica para cada um dos eletrodos.

ELETRODO	CARGA CATÓDICA (q_c) / C cm ⁻²	CARGA ANÓDICA (q_a) / C cm ⁻²	q_a/q_c	Rugosidade Aparente (R_{ap})
Ti/TiO ₂	5,02.10 ⁻⁵	4,49.10 ⁻⁵	1,12	-
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	1,09.10 ⁻¹	1,10.10 ⁻¹	0,99	612
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ -TiO ₂	1,23.10 ⁻¹	1,24.10 ⁻¹	0,99	693
Ta/TaO ₂	1,65.10 ⁻⁵	1,64.10 ⁻⁵	1,01	-
Ta/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅	7,88.10 ⁻²	7,84.10 ⁻²	1,01	590
Ta/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ - TiO ₂	1,16.10 ⁻¹	1,17.10 ⁻¹	0,99	779

Observa-se para o sistema Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ um aumento considerável da carga anódica (q_a) em relação ao sistema Ta/RuO₂-Ta₂O₅, porém comparando ao sistema Ti/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ não percebe-se diferenças significativas, sugerindo pouca diferença na superfície ativa entre os eletrodos ternários. Na Tabela 2 podemos ainda perceber que as razões entre as densidades de carga anódica e catódica, q_a/q_c , para todos os eletrodos é praticamente 1, com exceção do eletrodo de Ti/TiO₂ que apresentou um desvio maior (12 %). Isso sugere que as transições redox do estado sólido superficiais são reversíveis para esses eletrodos, ou seja, podem funcionar como capacitores, capazes de serem carregados e descarregados reversivelmente sem grandes mudanças estruturais.³⁵

As curvas de Tafel (E vs. $\log i$) foram obtidas pelo tratamento logarítmico das curvas de polarização experimentais registradas sob condições pseudo-estacionárias (56 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$). A parte linear da curva fornece o coeficiente de Tafel ($b = dE/d\log i$). O intervalo de potencial analisado na curva de todos os eletrodos foi de 1,15 a 1,40 V vs. Ag/AgCl_{sat}, no sentido anódico.

Para todos os eletrodos foi observada uma pequena histerese (ou pequeno retardo) entre o registro da curva na direção direta e inversa de potencial. A Figura 12 mostra uma curva de Tafel representativa para o sistema Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ analisando apenas o sentido direto.

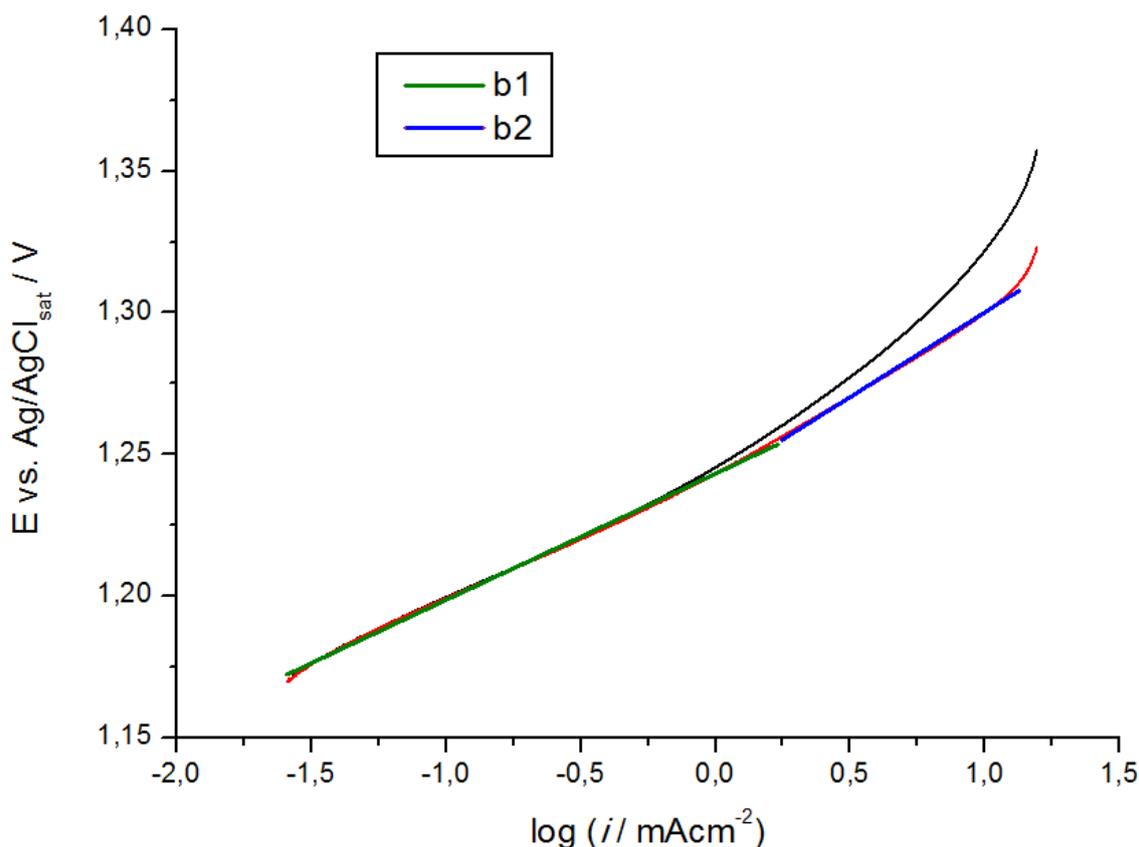


Figura 12. Curva de Tafel representativa do sistema Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ obtida em H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³, $v = 56 \mu\text{V s}^{-1}$, com valores antes da correção da queda ôhmica (**preta**) e após correção (**vermelha**), e as respectivas retas dos coeficientes b1 e b2.

A estimativa da resistência ôhmica total foi feita com base no tratamento matemático.³⁶ O método consiste na obtenção do valor inicial de R_{Ω} (resistência total) a partir das curvas E vs. i , onde E é a diferença entre o valor experimental e o obtido pela extrapolação da parte linear da curva de Tafel. A curva E 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.

Assim, o gráfico E 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 o software computacional. 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. $\log i$. Desta forma, pequenas variações no coeficiente de Tafel puderam ser detectadas com maior clareza.

De modo geral, como podemos notar na Figura 12, as curvas de Tafel exibiram sempre uma reta bem definida na região de sobrepotenciais $< 1,24$ V ($i = 1,8$ mA cm⁻²), e um desvio da linearidade na região posterior, definindo outro segmento linear. Na Tabela 3 temos descritos os referentes valores das quedas ôhmicas e dos coeficientes de Tafel para cada eletrodo.

Tabela 3. Valores das inclinações de Tafel (b) dos respectivos eletrodos, após correção da queda ôhmica. Varredura no sentido da polarização direta

ELETRODO		% atômica Ru-Ta-Ti	b1 (mV / dec)	b2 (mV / dec)
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	A	30-0-70	41,3	74,0
	B		44,0	83,4
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ -TiO ₂	A	30-30-40	41,2	61,1
	B		45,0	63,0
Ta/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅	A	30-70-0	49,6	86,0
	B		47,3	83,8
Ta/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ -TiO ₂	A	30-40-30	44,6	60,0
	B		46,2	63,2

A e B indica que os eletrodos foram analisados em duplicada.

O fato de ter obtido duas regiões lineares de Tafel após correção da queda ôhmica na grande maioria dos eletrodos estudados e os valores dos coeficientes obtidos sugere que o desvio da linearidade na região de maior sobrepotencial é consequência de uma combinação da queda ôhmica e de mudança do mecanismo da RDO. Outros fatores também podem explicar esse desvio da linearidade, como por exemplo: resistência da camada de óxidos, resistência da solução (R_{Ω}) e no caso dos eletrodos de Titânio, resistência do suporte de Ti/camada ativa, a qual é predominantemente composta de TiO₂ oriundo da decomposição térmica.

Analisando os resultados obtidos (Tabela 3), podemos inferir algumas afirmativas:

1) Eletrodos de Tântalo apresentam valores médios dos coeficientes de Tafel a baixos sobrepotenciais (b1 = 47) pouco mais elevados que aqueles dos eletrodos de Titânio (b1 = 43);

2) Já para coeficientes de Tafel para altos sobrepotenciais (b2), a adição de Ta₂O₅ a eletrodos de titânio assim como a adição de TiO₂ a eletrodos de tântalo diminui o valor do coeficiente de Tafel.

Os coeficientes médios de Tafel sugerem a etapa determinante para baixos sobrepotenciais dos eletrodos de Ti como aquelas com b = 40, ou seja, as etapas 3 e 4 da Tabela 4. Já no caso dos eletrodos de Ta, o mecanismo determinante deve ser um misto entre as etapas 2 (b = 60) e 3 (b = 40) da Tabela 4. Para altos sobrepotenciais os mecanismos que correspondem a etapa determinante da velocidade não ficaram totalmente esclarecidos, tanto para os eletrodos de Ti quanto Ta, tendendo a ser aqueles para elevados b, das etapas 1 a 2 da Tabela 4.

Segundo Trasatti,³⁸ 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-espécie intermediária.

Como podemos ver os resultados obtidos nas diversas análises para os eletrodos que tenham alguma adição de tântalo, seja ela mudando sua base ou adicionando um óxido correspondente, apresentam melhorias nas diversas características eletroquímicas dos eletrodos.

Tabela 4. Possíveis mecanismos propostos para RDO em meio ácido.³⁷⁻³⁸

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	$=S-OH \rightarrow =S-O + H^+ + e^-$	40
5	$2 =S-OH \rightarrow =S-O + =S + H_2O$	30
6	$2 =S-O \rightarrow =S + O_2$	15
*(=S) é um sítio superficial ativo.		

4. Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo preparar eletrodos do tipo ânodo dimensionalmente estáveis constituídos por óxidos de metais de transição tais como: rutênio, titânio e tântalo por meio da decomposição térmica dos precursores poliméricos. Os resultados obtidos por EDX mostram que a composição dos eletrodos preparados está bem próxima da composição nominal, isso evidencia que a metodologia de preparação é adequada para preparar esse tipo de eletrodo. Além disso, os resultados de morfologia obtida por MEV mostraram que os filmes finos de óxidos formados sobre a superfície metálica é típica de barro-rachado com fissuras e rachaduras da ordem de 1-3 μm . Dados obtidos por difração de raios X mostram que os filmes são compostos por óxidos de rutênio e titânio na forma tetragonal e o óxido de tântalo na forma ortorrômbica.

Pelas análises dos dados de VC, observou-se para o sistema Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ um aumento considerável da carga anódica (q_a) em relação ao sistema Ta/RuO₂-Ta₂O₅, porém comparando ao sistema Ti/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂ não se percebe diferença significativa. Além disso, os coeficientes médios de Tafel sugerem a etapa determinante para baixos sobrepotenciais dos eletrodos de Ti como aquelas com $b = 40$. Enquanto no caso dos eletrodos com base de Ta, o mecanismo determinante deve ser um misto entre as etapas 2 ($b = 60$) e 3 ($b = 40$).

Finalmente, os resultados obtidos pelas análises eletroquímicas, tais como VC e Tafel

mostram que os eletrodos constituídos por pentóxido de ditântalo ou pela substituição da base de titânio por tântalo apresentam melhorias nas propriedades eletroquímicas desses eletrodos.

Referências Bibliográficas

- Liu, Y.; Liu, H.; Ma, J.; Li, J. Preparation and electrochemical properties of Ce-Ru-SnO₂ ternary oxide anode and electrochemical oxidation of nitrophenols. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 213–214, 222. [CrossRef] [PubMed]
- Wu, W.; Huang, Z-H.; Lim, T.-T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 480, 58. [CrossRef]
- Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 166–167, 603. [CrossRef]
- Sun, J.; Lu, H.; Du, L.; Lin, H.; Li, H. Anodic oxidation of anthraquinone dye Alizarin Red S at Ti/BDD electrodes. *Applied Surface Science*, **2011**, 257, 6667, [CrossRef]
- Kumar, S.; Singh, S.; Srivastava, V. C. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: Parametric, kinetic and mechanistic study. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 263, 135. [CrossRef]
- Winter, C-J. Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-

- system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, S1. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Friedl, J.; Stimming, U. Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells, *Electrochimica Acta*, **2013**, *101*, 41. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Hua, T.; Ahluwalia, R.; Eudy, L.; Singer, G.; Jermer, B.; Asselin-Miller, N.; Wessel, S.; Patterson, T.; Marcinkoski, J. Status of hydrogen fuel cell electric buses worldwide. *Journal of Power Sources*, **2014**, *269*, 975. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Ralph, T. R.; Hogarth, M. P. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Part II: The anode challenges. *Platinum Metals Review*, **2002**, *46*, 117. [[Link](#)]
- ¹⁰ Audichon, T.; Mayousse, E.; Morisset, S.; Morais, C.; Comminges, C.; Napporn, T. W.; Kokoh, K. B. Electroactivity of RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 16785. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, **1984**, *29*, 1503. [[CrossRef](#)]
- ¹² Trasatti, S. Eletrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, **2000**, *45*, 2377. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Ribeiro, J.; de Andrade, A. R.; C. Bento, A. S.; Tremiliosi-Filho, G. Surface morphology and chemical composition of thermally prepared (RuO₂)_x(Ta₂O₅)_y/Ti coatings. *Acta Microscopica*, **2003**, *12*, 115. [[Link](#)]
- ¹⁴ Shieh, D. T.; Hwang, B. J. Oxygen evolution on PTFE-modified ruthenium oxide electrodes investigated by CV techniques, *Electrochimica Acta*, **1993**, *38*, 2239. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Duby, P. The history of progress in dimensionally stable anodes, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, **1993**, *45*, 41. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Trasatti, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides, *Electrochimica Acta*, **1991**, *36*, 225. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Iwakura, C.; Inai, M.; Manabe, M.; Tamura, H. The cause of the activity loss of Titanium-supported Ruthenium dioxide electrodes during the anodic evolution of oxygen. *Denki Kagaku*, **1980**, *48*, 91. [[Link](#)]
- ¹⁸ Vercesi, G. P.; Rolewicz, J.; Comninellis, C.; Hinden, J. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal. *Termochimica Acta*, **1991**, *176*, 31. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Rolewicz, J.; Comninellis, C.; Plattner, E.; Hinden, J. Base-metal catalytic-coating type electrodes. *Chimia*, **1988**, *42*, 75.
- ²⁰ Bertazzoli, R.; Forti, J.F.; Ribeiro, J.; Lanza, M.R.V.; de Andrade, A.R., Electrochemical Characterization of DSA®-Type Electrodes Using Niobium Substrate, *Electrocatalysis*, **2010**, *1*, 129. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Fornazari, A. L. T.; Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Motheo, A. J. Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol – Formaldeído. *2nd International Workshop Advances In Cleaner Production*, **2009**, *2*. [[Link](#)]
- ²² Neves, C. A. R.; Lima, T. M. Sumário Mineral. *Departamento Nacional de Produção Mineral. DNPM*, **2014**, *34*. [[Link](#)]
- ²³ Ribeiro, J.; De Andrade, A. R. Characterization of RuO₂-Ta₂O₅ Coated Titanium Electrode Microstructure, Morphology, and Electrochemical Investigation. *Journal of the Electrochemical Society*, **2004**, *151*, D106. [[Link](#)]
- ²⁴ Ribeiro, J.; Moats, M. S.; De Andrade, A. R. Morphological and electrochemical investigation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films prepared by the Pechini-Adams method. *Journal of Applied Electrochemistry*, **2008**, *38*, 767. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Ribeiro, J.; Purgato, F. L. S.; Léger, J. -M.; de Andrade, A. R. Application of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes in the electrooxidation of ethanol and derivants: Reactivity versus electrocatalytic efficiency. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*, 7845. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Pechini, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form a capacitor, in US Patent, 3, 330, 697, 1 1967*. [[Link](#)]
- ²⁷ Terezo, A. J.; E. C. Pereira. Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes

obtained by polymeric precursor method. *Electrochimica Acta*, **1999**, *44*, 4507.

[CrossRef]

²⁸ Joint Committee on Powder Diffraction Standards Inter. Center for Diffraction Data (2011) Powder Diffraction File: 40-1290, 65-0192, 25-0922, v. PDF-2.

²⁹ Levine, S.; Smith, A. L. Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface. *Discussions of the Faraday Society*, **1971**, *52*, 290. [CrossRef]

³⁰ Siviglia, P.; Daggetti, A.; Trasatti, S. Influence of the preparation temperature of Ruthenium dioxide on its point of zero charge. *Colloids Surfaces*, **1982**, *7*, 15. [CrossRef]

³¹ Spasskaya, E. K.; Makarychev, Yu. B.; Yakovleva, A. A.; Yakimenko, L. M. Surface properties of titanium-ruthenium oxide anodes with different RuO₂-TiO₂ ratios in the coating. *Soviet Electrochemistry*, **1977**, *13*, 279.

³² Krýsa, J.; Maixner, J.; Mráz, R.; Rousar, I. Effect of coating thickness on the properties of IrO₂-Ta₂O₅ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1998**, *28*, 369. [CrossRef]

³³ Kokoukina, D. V.; Ivanova, T. V.; Krasovitskaya, Yu. I.; Kudryavtseva, Z. I.;

Krishtalid, L. I. Charging of ruthenium oxide — titanium oxide electrodes and their surface area. *Soviet Electrochemistry*, **1977**, *13*, 1293.

³⁴ Lodi, G.; Sivieri, E.; De Battisti, A.; Trasatti, S. Ruthenium dioxide-based film electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1978**, *8*, 135. [CrossRef]

³⁵ Pelegrino, R. R. L.; Vicentin, L. C.; de Andrade, A. R.; Bertazzoli, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA(R) type oxide electrodes. *Electrochemistry Communications*, **2002**, *4*, 139. [CrossRef]

³⁶ Varela H.; Câmara, G. A.; Scatena Jr., H.; Gonzalez, E. R. Reação de geração de oxigênio em eletrodos de Mn₂O₃ suportados em aço inoxidável, *Química Nova*, **2000**, *23*, 721. [Link]

³⁷ Trasatti, S.; Lodi, G. *Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes*, in S. Trasatti (Ed.), *Electrode of Conductive Metallic Oxides, Part B*, 1a. ed.; Elsevier: Amsterdam, 1981, pp. 521-626.

³⁸ Damjanovic, A. *Modern Aspects of Electrochemistry*. vol. 5,, Butterworths; London, 1969, pp. 369.