

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
CURSO DE QUÍMICA



**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA GERAÇÃO DE OXIGÊNIO A PARTIR DE  
SOLUÇÕES BÁSICAS EMPREGANDO-SE ÂNODOS  
DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.**

**Taline de Fátima Gonçalves**

Diamantina  
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA GERAÇÃO DE OXIGÊNIO A PARTIR DE  
SOLUÇÕES BÁSICAS EMPREGANDO-SE ÂNODOS  
DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.**

**Taline de Fátima Gonçalves**

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

**Prof. Ms. Eduardo Henrique de Matos Lima**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Química, como  
parte dos requisitos exigidos para a  
conclusão do curso.

Diamantina  
2010

Ficha Catalográfica - Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Rodrigo Martins Cruz

G635e Gonçalves, Taline de Fátima  
Estudo eletroquímico da geração de oxigênio a partir de soluções básicas empregando-se ânodos dimensionalmente estáveis. / Taline de Fátima Gonçalves. – Diamantina: UFVJM, 2010.  
55 p.

Orientador: Leonardo Morais da Silva

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Ânodo dimensionalmente estável. 2. Reação de desprendimento de oxigênio. I. Título.

**CDD 572.53**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA GERAÇÃO DE OXIGÊNIO A PARTIR DE  
SOLUÇÕES BÁSICAS EMPREGANDO-SE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE  
ESTÁVEIS.**

**Taline de Fátima Gonçalves**

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

**Prof. Ms. Eduardo Henrique de Matos Lima**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Química, como  
parte dos requisitos exigidos para a  
conclusão do curso.

APROVADO em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Flávio Santos Damos – UFVJM

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristina Fontes Diniz – UFVJM

---

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva - UFVJM

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, pelo apoio e envolvimento para a realização deste sonho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva pela oportunidade, confiança e por todos os ensinamentos durante a graduação.

A Prof<sup>a</sup> Rita de Cássia Silva Luz, a Prof<sup>a</sup> Cristina Fontes Diniz e ao Prof. Dr. Flávio Santos Damos por se disponibilizarem a participar da banca.

Aos integrantes do Grupo PET Química e dos colegas de laboratório que contribuíram na conclusão deste estudo.

Aos amigos e colegas conhecidos durante todos esses anos em Diamantina.

Ao meu namorado pela paciência e pelo carinho.

Enfim, agradeço a Deus por colocar em meu caminho pessoas que tiveram grande envolvimento em meu trabalho.

## RESUMO

Eletrodos de composição  $Ti/(Co_xNi_y)$  foram preparados por decomposição térmica realizado em  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e forma caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X, de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O estudo DRX revelou que os óxido misto apresentam a estrutura espinélio ( $M/M_2O_4$ ). Estes resultados indicam que o óxido misto apresenta uma composição nominal de  $Ti/[Co_3O_4+NiCo_2O_4]$ . O estudo de caracterização in-situ usando voltametria cíclica revelaram que a morfologia da superfície do óxido misto é muito porosa/rugosa, apresentando assim um fator de morfologia muito alto de 0,97. O estudo cinético sobre o processo de reação de desprendimento de oxigênio (RDO), realizado em meio básico foi baseada no registro das curvas de polarização em condições quase-estacionárias e revelou a existência de dois coeficientes de Tafel distribuídos nos domínios de baixo e alto sobrepotencial. O estudo EIS revelou que o processo eletródico desenvolve uma barreira de extensão finita (barreira transmissiva) no interior das regiões da superfície interna da camada. Além disso, verificou-se que todo o processo cinético no domínio da baixa frequência foi governado pelo processo de transferência de carga que ocorrem nas regiões da superfície externa da camada. Um modelo cinético para a RDO foi proposto com base na *d.c* e *a.c* encontrados experimentalmente.

## ABSTRACT

Electrodes of composition  $Ti/(Co_xNi_y)$  have been prepared by thermal decomposition carried out at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  and were characterized by means of the x-ray diffraction, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The XRD study revealed that mixed oxides presents the spinel structure ( $M'M_2O_4$ ). These findings indicated that the mixed oxide presents a nominal composition of  $Ti/[Co_3O_4+NiCo_2O_4]$ . The in-situ characterization study using cyclic voltammetry revealed that the surface morphology of the mixed oxide is very porous/rough, thus presenting a very high morphology factor of 0.98. The kinetic study concerning the oxygen evolution reaction (OER) process conducted in alkaline conditions was based on registration of the polarization curves under quasi-stationary conditions and revealed the existence of two Tafel slopes distributed in the low and high overpotential domains. The EIS study revealed that the electrode process develops a finite length barrier (transmissive barrier) inside the inner surface regions of the coating. In addition, it was verified that the overall kinetic process in the low frequency domain was governed by the charge transfer process taking place at the outer surface regions of the coating. A kinetic model for the OER was proposed based on the *d.c.* and *a.c.* experimental findings.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Configuração final do eletrodo utilizado nos ensaios eletroquímicos.....	16
<b>FIGURA 2</b> - Difratorômetro da Shimadzu modelo XRD 6000 utilizado para a caracterização ex-situ do ADE.....	16
<b>FIGURA 3</b> - Potenciostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 128N, utilizado nos ensaios eletroquímicos.....	17
<b>FIGURA 4</b> - Célula eletroquímica de dois compartimentos.....	19
<b>FIGURA 5</b> - Difratoograma de Raios-X obtido a partir do óxido misto suportado em titânio metálico.....	21
<b>FIGURA 6</b> – VC do ADE em meio básico.....	23
<b>FIGURA 7</b> - VC em função da velocidade de varredura em NaOH 1,0 mol/L. (A) baixos $v$ e (B) altos $v$ .....	24
<b>FIGURA 8</b> - Dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, $j_c$ , com a velocidade de varredura do potencial, $v$ .....	25
<b>FIGURA 9</b> - Curva de Tafel antes e após a correção para a queda ôhmica.....	28
<b>FIGURA 10</b> - Diagrama de Nyquist ortogonal experimental e teórico (simulação CNLS).....	31
<b>FIGURA 11</b> - Gráfico de Bode parcial durante a evolução de oxigênio em solução 1,0 M NaOH, onde a curva contínua representa a simulação via CNLS.....	31
<b>FIGURA 12</b> - Modelo de interface e o respectivo circuito equivalente (CE) empregado para representar a resposta em frequência da interface ADE/solução durante a RDO...32	32
<b>FIGURA 13</b> - Dependência de $\sigma$ , CPE1 e $R_{TC}$ com o potencial d.c. no domínio da RDO.....	33
<b>FIGURA 14</b> - Dependência de CPE2 e $R_p$ com o potencial d.c. no domínio da RDO...35	35

<b>FIGURA 15 - Curva de Tafel obtida no estudo de EIS.....</b>	<b>37</b>
--	-----------

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Mecanismos eletródicos propostos para a RDO em meio básico, com os respectivos coeficiente de Tafel previstos [21].....	27
---	----

## LISTAS DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

- $q^*$  – Carga voltamétrica  
 $v$  – velocidade de varredura do potencial  
 $\delta$  – Número de elétrons e prótons  
 $\varphi$  – Fator de Morfologia  
 $\tau$  – Constante de tempo  
 $\sigma$  – Parâmetro Difusional  
 $\omega$  – Freqüência  
ac – Corrente alternada  
ADE – nodos Dimensionalmente Estáveis  
 $b$  – Coeficiente de Tafel  
 $C$  – Capacitância  
CE – Circuito Equivalente  
CNLS – Método de regressão não-linear dos dados complexos  
CPE – Pseudo – capacitância  
dc – Corrente contínua  
DRX – Difração de Raios – X  
DSA – Dimensionally Stable Anodes  
 $E$  – Potencial  
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica  
adv – etapa determinante da velocidade  
FLW – Linha de Transmissão com terminação resistiva  
 $I$  – Força Inica  
 $IR_{\Omega}$  – Corrigido para queda ôhmica  
 $j_c$  – Densidade de Corrente  
 $P$  – Porosidade Eletroquímica  
PEO – Produção Eletroquímica de Ozônio  
 $R_{\Omega}$  – Queda ôhmica  
RDO – Reação de Desprendimento de Oxignio  
RDCl – Reação de Desprendimento de Cloro  
RDH – Reação de Desprendimento de Hidrognio

$R$  – Resistência

$R_p$  – Resistência de transferência a polarização

$R_{TC}$  – Resistência de transferência de carga

VC – Voltametria Cíclica

$\chi^2$  – Parâmetro de ajuste

XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios – X

$Z$  – Impedância

$Z'$  – Parte real do diagrama de Nyquist

$Z''$  – Parte imaginária do diagrama de Nyquist

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	01
1.1 <i>Os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE<sup>®</sup>) e os Processos Eletroquímicos</i> .....	01
1.2 <i>Óxidos Mistos</i> .....	03
1.3 <i>Metodologia de obtenção dos ADE</i> .....	03
1.4 <i>Caracterização estrutural dos ADE através da técnica de Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	04
1.5 <i>A técnica de Voltametria Cíclica</i> .....	05
1.5.1 <i>A metodologia proposta por Trasatti et al.</i> .....	06
1.5.2 <i>A metodologia proposta por Da Silva et al.</i> .....	07
1.6 <i>A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> .....	09
<b>2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b> .....	13
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	15
3.1 <i>Preparação do eletrodos</i> .....	15
3.2 <i>Caracterização ex-situ do ADE</i> .....	16
3.3 <i>Caracterização in-situ do ADE empregando-se Voltametria Cíclica</i> .....	17
3.4 <i>Estudos referentes a RDO</i> .....	18
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	21
4.1 <i>Caracterização Físico-Química ex-situ</i> .....	21
4.1.1 <i>Análise estrutural dos óxidos mistos por Difração de Raios – X</i> .....	21
4.2 <i>Caracterização in-situ</i> .....	22
4.3 <i>Estudo cinético da RDO</i> .....	26
4.3.1 <i>Estudo de polarização d.c.</i> .....	26
4.3.2 <i>Estudo de polarização a.c.</i> .....	30
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	39
5.1 <i>Caracterização ex-situ e in-situ dos eletrodos</i> .....	39
5.2 <i>Estudo cinético da RDO</i> .....	39
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	41

## REVISÃO DA LITERATURA

### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE<sup>®</sup>) e a Eletrocatalise Heterogênea

O tipo de ânodo necessário em processos eletrolíticos varia desde eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam alto sobrepotencial para a reação de oxidação de interesse [1]. Na maioria dos processos, o uso de ânodos com baixo sobrepotencial leva a uma considerável redução nos custos do processo, pois reduz a diferença de potencial operacional da célula. Isto ocorre em diversos processos, por exemplo [1-3]:

- a) na indústria de cloro-soda, onde são utilizados eletrodos baseados numa mistura de óxidos (Ex.  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ ) denominada *ânodos dimensionalmente estáveis* (ADE, ou a sigla inglesa DSA<sup>®</sup>) visando a produção de cloro de alta pureza (> 98%);
- b) em eletrolisadores do tipo ABB – Membrel<sup>®</sup>, onde eletrodos do tipo ADE catalisam a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) em reatores do tipo filtro-prensa empregando-se eletrólitos poliméricos sólidos.

Em alguns processos eletrolíticos, entretanto, é desejável que o sobrepotencial para a RDO seja o mais alto possível [4]. Isto ocorre na combustão eletroquímica de compostos orgânicos [5] e na geração eletrolítica de ozônio [6-8].

Inicialmente, a indústria cloro-solda utilizava ânodos de grafite (1900 – 1960) [9-11] que apresentavam algumas desvantagens como, por exemplo: (i) elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de cloro, e (ii) desgaste acentuado do grafite causado pela ação oxidante do  $\text{O}_2$  ( $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) que é o produto anódico secundário na produção do  $\text{Cl}_2$  [12]. Neste processo, pode-se destacar também que a corrosão do grafite aumentava a distância entre o ânodo e o cátodo, provocando um aumento no valor da resistência ôhmica e, conseqüentemente, aumentava o consumo de energia. Portanto, os ânodos de grafite tinham que ser substituídos periodicamente, tornando indispensável a manutenção freqüente visando a reposição dos ânodos corroídos, o que implicava em altos custos operacionais [1,10].

Estes inconvenientes apresentados pelo eletrodo de grafite intensificaram a busca por ânodos com melhores propriedades eletrocatalíticas e maior estabilidade para

o processo da reação de desprendimento de cloro (RDCl) [1]. Iniciou-se assim a busca por materiais eletródicos alternativos ao grafite que deu origem aos eletrodos do tipo ADE [13]. Dentre os materiais alternativos ao grafite estão o de Pt e Pd.

Antes do desenvolvimento dos eletrodos metálicos ( $Ti^0$ ) revestidos por uma fina camada de óxidos condutores ( $\sim 2$  a  $4 \mu m$ ), os estudos envolveram o uso de finas camadas de metais nobres (ligas) depositadas sobre placas de  $Ti^0$  [13-17]. Isto introduziu duas novidades: (i)  $Ti^0$  como um material de suporte (substrato) que pode ser facilmente moldado em diferentes formas, e (ii) o conceito de “ativação do eletrodo” utilizando materiais nobres em pequenas quantidades, que se tornou uma prática comum, especialmente no campo de eletrodos difusores de gás [16].

As ligas metálicas depositadas sobre o suporte de  $Ti^0$  eram catalíticas (baixos sobrepotenciais), mas instáveis para serem utilizadas nas condições de trabalho das células da indústria do cloro-soda. Os problemas apresentados pelas ligas metálicas despertaram o interesse de Beer [17] para a investigação de eletrodos preparados por decomposição térmica a partir de precursores metálicos apropriados que resultassem na formação de finas camadas de óxidos contendo metais nobres dispersos num óxido estabilizador sem função catalítica (Ex.  $RuO_2$  em  $TiO_2$ ). Estes estudos foram realizados no início da década de 60 do século passado, e a patente do processo foi registrada em 1965 com o nome comercial de DSA<sup>®</sup> - “Dimensionally Stable Anodes” [18].

As importantes potencialidades dos ADE em relação aos ânodos de grafite para a RDCl revelaram-se imediatamente, como por exemplo: (i) diminuição do sobrepotencial anódico (efeito eletrocatalítico), (ii) maior estabilidade dimensional (corrosão), (iii) melhor estabilidade química (corrosão), resultando assim num maior tempo de vida útil dos eletrodos, (iv) diminuição dos custos operacionais de manutenção, e, finalmente, (v) uma maior versatilidade na fabricação do eletrodo em geometrias diversas.

Em 1968 os ADE foram então aplicados na indústria do cloro-soda provocando uma revolução tecnológica na indústria eletroquímica de base [19]. Do ponto de vista tecnológico, o sucesso dos ADE foi extraordinário [1]. Entretanto, o estudo das propriedades fundamentais destes materiais pela comunidade científica só começou alguns anos depois de sua invenção, sendo o primeiro artigo, descrevendo as propriedades fundamentais de alguns tipos de ADE publicado somente em 1971 [20].

A partir deste estudo, as pesquisas envolvendo os ADE aumentaram consideravelmente e suas aplicações se estenderam para vários processos eletródicos, onde destacam-se as reações de desprendimento de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (eletrólise da água), a redução de O<sub>2</sub>, a produção de H<sub>2</sub>, e a oxidação e eletrosíntese de compostos orgânicos [21].

## **1.2. Óxidos mistos**

Comumente, filmes de óxidos puros de metais nobres (Ex: RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>) não possuem aplicações práticas em processos eletroquímicos e, portanto, utilizam-se óxidos mistos nas formas binárias, ternárias, e até mesmo quaternárias [22,23]. O emprego de óxidos mistos visa a obtenção de uma maior estabilidade dimensional associada a um melhor desempenho eletrocatalítico e menores custos. Atualmente, o objetivo principal das pesquisas sobre ADE baseia-se no desenvolvimento de novos materiais voltados para diversos processos eletroquímicos, exceto para o da RDCI que já é considerado um processo super otimizado [24]. Neste contexto o desenvolvimento de novos ADE é delineado pela busca da combinação dos seguintes fatores [25]:

- 1- boa atividade eletrocatalítica para a reação de interesse;
- 2- baixa atividade eletrocatalítica para reações paralelas;
- 3- boa estabilidade química e mecânica;
- 4- baixo custo e grande disponibilidade (troca dos metais nobres por outros metais);
- 5- elevada área superficial (efeito eletrocatalítico aparente);
- 6- baixa resistência ôhmica (boa condutividade);
- 7- baixo impacto ambiental (não ser poluente).

## **1.3 Metodologia de obtenção dos ADE**

A pesquisa fundamental visa a preparação de eletrodos com a melhor combinação possível entre as propriedades químicas e físicas desejadas de acordo com as necessidades tecnológicas do processo em apreço. Dentre estas podemos citar: (1)

suporte metálico de baixo custo; (2) baixa espessura da camada ativa; (3) rapidez e facilidade na construção do eletrodo, e (4) alta estabilidade mecânica e química da camada ativa. Este resultado pode ser alcançado pela combinação adequada das matérias primas e das técnicas de preparação dos filmes eletrocatalíticos.

O método mais utilizado para se obter eletrodos revestidos por óxidos policristalinos é a decomposição térmica de um sal apropriado, que pode ser nitratos, cloretos, carbonatos, etc. [1]. Neste sentido, foi demonstrado que o suporte metálico sobre o qual é depositada a camada ativa exerce pouco efeito sobre o comportamento eletrocatalítico do eletrodo [26]. Entretanto, a escolha da temperatura de decomposição do sal não depende apenas do sal de partida, mas também do tipo de suporte escolhido. Em princípio, a temperatura deve ser suficientemente alta para se obter a decomposição do sal, porém não deve ultrapassar o ponto onde ocorre a sinterização e cristalização extensiva do óxido. O único inconveniente apresentado pela utilização do suporte de titânio é que a temperatura de calcinação não deve ultrapassar a 550 °C, pois neste caso a resistência mecânica do filme diminui devido ao processo de estufamento (“swelling effect”) do suporte metálico [21].

Estudos revelaram que um aumento na área superficial ativa (rugosidade superficial) resulta num aumento considerável das propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos constituídos dos ADE [27]. Assim, a variação da temperatura de calcinação é um parâmetro que pode ser empregado para modular a área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Normalmente, o emprego de temperaturas mais elevadas resulta numa maior sinterização do óxido originando assim eletrodos menos rugosos/porosos [28].

#### ***1.4 Caracterização estrutural e superficial dos ADE através da técnica de difração de raios-X (DRX)***

O desempenho eletrocatalítico global de um eletrocatalisador para um dado processo eletroquímico depende de fatores de natureza química e morfológica. Na tentativa de se avaliar as causas reais que afetam este desempenho global, tem-se a necessidade da investigação das propriedades estruturais e superficiais sobre o processo eletródico [1,21,24].

A análise por DRX permite avaliar distorções ocorridas na estrutura cristalina do material eletródico, o processo de formação de diferentes fases cristalográficas e o grau de cristalinidade do óxido. A análise de ADE através da técnica de DRX mostra que a decomposição térmica dos sais precursores resulta, normalmente, na decomposição apenas parcial da mistura precursora [21,24]. Estudos revelaram que a decomposição de precursores de cloretos é mais difícil de ser conduzida quando comparada a nitratos e precursores orgânicos [24].

Além das propriedades estruturais elucidadas mediante os estudos de DRX, tem-se que o estudo das propriedades superficiais é de primordial importância visto que o processo eletródico, ou seja, a eletrocatalise heterogênea é um fenômeno conduzido sobre a superfície do eletrodo.

Neste contexto, tem-se que a caracterização superficial “ex-situ” empregando-se as técnicas de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) desempenha um papel fundamental para a determinação da composição superficial dos ADE e na identificação de processos de segregação superficial dos metais constituintes [1,24].

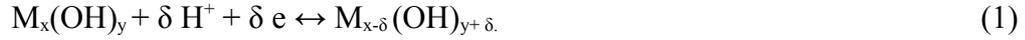
### **1.5 A técnica de voltametria cíclica**

A literatura [21,24,29-35] mostra que o registro de voltamogramas cíclicos em soluções aquosas, ácidas ou básicas, para um ADE no intervalo de potencial pseudo-capacitivo (região da dupla camada elétrica) permite a obtenção do perfil voltamétrico denominado *espectro eletroquímico*, o qual pode fornecer uma espécie de “impressão digital” referente ao par redox dominante da eletroquímica superficial.

Além disso, com base nos valores da carga voltamétrica,  $q^*$ , (anódica ou catódica) é possível investigar processos de dissolução catódica e anódica do material eletroativo num dado meio eletrolítico bem como o grau de reversibilidade do processo de transição redox superficial no estado sólido (Ex:  $\text{Ru(III)} \leftrightarrow \text{Ru(IV)}$ ) [24,29].

Tais considerações se devem ao fato que a carga voltamétrica,  $q^*$ , pode ser utilizada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa do ADE devida à interface entre o óxido e o eletrólito constituir uma espécie de *capacitor protônico* [24]. Neste caso, o número de elétrons envolvidos no processo superficial, ou seja, os valores

de  $q^*$  são diretamente proporcionais à concentração superficial dos sítios ativos de acordo com a seguinte reação [1,24,31]:



onde M é o metal constituinte do sítio ativo e  $\delta$  é o número de elétrons e prótons envolvidos no processo. Deve-se mencionar que neste processo pseudo-capacitivo, o valor de  $q^*$  é um somatório entre as cargas “estáticas” estocadas na dupla camada elétrica de Helmholtz com as cargas “dinâmicas” (elétrons) envolvidas no processo de oxidação superficial dos sítios ativos.

De acordo com a literatura [24,29-35], a caracterização superficial “in-situ” de eletrodos do tipo ADE pode ser conduzida empregando as metodologias propostas por Trasatti *et al.* [31-33] e por Da Silva *et al.* [29,34,35]. Enquanto que a metodologia proposta por Trasatti *et al.* baseia-se no modelo de difusão linear semi-infinita dos prótons (ver eq.1), tem-se que a metodologia de Da Silva *et al.* fundamenta-se no conceito de dupla camada elétrica não homogênea mediante a determinação do parâmetro adimensional denominado Fator de Morfologia,  $\phi$ .

### 1.5.1 A metodologia proposta por Trasatti *et al.*

Neste caso a carga voltamétrica,  $q^*$ , é considerada ser dependente da velocidade de varredura do potencial,  $\nu$ , devido à existência de regiões do filme de óxido de mais difícil acesso denominada “inner-surface” (Ex. rachaduras, poros profundos, etc.), as quais tornam-se progressivamente excluídas da resposta eletroquímica à medida que a velocidade da reação dada pela eq. 1 é acentuada pela elevação da velocidade de varredura [31]. De acordo com estas considerações, os autores propuseram que a carga voltamétrica total,  $q^*_T$ , é o somatório das cargas pertinentes às regiões da camada de óxido de mais fácil (superfície externa),  $q^*_E$ , e de mais difícil acesso (superfície interna),  $q^*_I$ , de acordo com a seguinte equação [31]:

$$q^*_T = q^*_I + q^*_E \quad (2)$$

Na aplicação desta metodologia os valores de  $q^*$  são graficados em função da velocidade de varredura,  $v$ , onde extrapolando-se para  $v \rightarrow 0$  e  $v \rightarrow \infty$  obtém-se os valores limites referentes a  $q^*_T$  e  $q^*_E$ , respectivamente. Tal consideração é sustentada na suposição da ocorrência da difusão linear semi-infinita para o transporte de prótons através da microestrutura porosa/rugosa que constitui os ADE. Assim, é considerado que  $q^*_T$  seja uma função linear de  $1/\sqrt{v}$  de acordo com a seguinte expressão [31]:

$$q^*(v) = q^*_\infty + C_1(1/\sqrt{v}) \quad (3)$$

onde  $q^*_\infty \equiv q^*_E$  na eq. 2, sendo  $C_1$  uma constante empírica.

Visto que  $q^*$  aumenta linearmente com  $1/\sqrt{v}$  tem-se, portanto, que  $1/q^*$  é linear com  $\sqrt{v}$  de acordo com a seguinte expressão [31]:

$$1/q^*(v) = (1/q^*_0) + C_2\sqrt{v} \quad (4)$$

onde  $q^*_0 \equiv q^*_T$  na eq. 2, sendo  $C_2$  uma constante empírica.

Conforme mencionado acima, os valores das densidades da carga voltamétrica obtidos por extrapolação permitem calcular os valores de  $q^*_T$  e  $q^*_E$ , onde a partir da eq. 2 obtém-se o valor de  $q^*_l$ . De acordo com estes autores, “a porosidade eletroquímica” do ADE,  $P$ , é calculada a partir da definição  $P \equiv q^*_l / q^*_T$  [31-33].

Uma análise da literatura envolvendo os trabalhos de Trasatti *et al.* [31-33] mostra que um ponto fraco desta metodologia reside no fato que as eqs. 3 e 4 nem sempre apresentam uma correlação linear. Além disso, os valores de  $q^*_T$  e de  $q^*_E$  obtidos por extrapolação (a partir do coeficiente *linear*) são pouco precisos para coeficientes de correlação inferiores a 0,998, o que ocorre para a maioria dos casos [31-33].

### 1.5.2 A metodologia proposta por Da Silva *et al.*

Nesta metodologia, a partir da dependência linear da densidade de corrente voltamétrica pseudo-capacitiva,  $j_c$ , com a velocidade de varredura,  $v$ , observada nos

domínios dos baixos e elevados valores de  $v$ , é possível determinar as capacitâncias interfaciais interna (superfície interna) e externa (superfície externa) de filmes constituídos de óxidos puros ou mistos [29,34,35].

Conforme demonstrado por Da Silva *et al.* [29], a influência de  $v$  sobre o perfil voltamétrico pseudo-capacitivo,  $E$  vs.  $j_c$ , pode ser compreendida representando-se a interface eletrodo/solução por uma combinação resistor-capacitor ( $RC$ ) em série, onde  $C$  é a pseudo-capacitância interfacial distribuída em dois domínios distintos (interno e externo) e  $R$  é o somatório de todas as possíveis resistências ôhmicas envolvidas no processo interfacial ( $= R_{\Omega} + R_{\text{filme}} + R_{\text{poro}}$ ) [36].

Aplicando-se a lei de Kirchhoff ao modelo proposto para uma varredura linear de potencial,  $E = E_i + vt$ , para um curto intervalo do potencial pseudo-capacitivo  $\Delta E$  ( $\approx 100$  mV), onde  $C$  possa ser considerado praticamente constante, tem-se que o perfil voltamétrico em função das variáveis  $C$ ,  $R$ , e  $v$  é dado pela seguinte expressão [29]:

$$j_c = Cv[1 - \exp(-\Delta E/RCv)] \quad (5)$$

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

De acordo com a eq. 5, para  $\Delta E \gg RCv$ , ou seja quando  $E \gg E_{\lambda,c}$ , tem-se que o transiente voltamétrico é desprezível resultando em valores de  $j_c$  praticamente constantes. Portanto, visto que nestas condições  $j_c \cong Cv$ , o valor de  $C$  pode ser estimado a partir do coeficiente angular presente na curva experimental  $j_c$  vs.  $v$ , onde o valor de  $j_c$  deve ser obtido em  $E \gg E_{\lambda,c}$  [29].

Considerando-se que a carga voltamétrica total engloba toda a extensão da superfície rugosa do ADE, tem-se que a corrente voltamétrica total,  $j_T$ , é dada pelo somatório das correntes que fluem através das regiões de mais fácil (superfície externa),  $j_E$ , e de mais difícil (superfície interna),  $j_I$ , acesso do filme. Neste contexto, assumindo-se um modelo de interface representado por dois capacitores em paralelo do tipo Helmholtz e na ausência da influência da dupla camada elétrica difusa ( $I > 0,1$  M), tem-se [29]:

$$j_T = j_I + j_E \quad (6)$$

Diferenciando-se a eq. 6 com respeito à velocidade de varredura, obtém-se a capacitância distribuída total para a interface rugosa do ADE [29]:

$$C_T = C_I + C_E \quad (7)$$

A análise do modelo proposto por Da Silva *et al.* revela que à medida que a velocidade de varredura de potencial aumenta, tem-se que  $C_I \rightarrow 0$  devida a corrente elétrica na condição de eletroneutralidade interfacial ser limitada pelo transporte iônico viscoso (lei de Stokes) nos canais estreitos e fissuras do filme. Além disso, ocorre que o potencial elétrico superficial é mais acentuado nas regiões de pico quando comparado aos vales. Assim, tem-se no domínio dos elevados valores de  $v$  que a corrente pseudo-capacitiva fluiria preferencialmente pelo caminho de mais fácil acesso (superfície externa) excluindo, portanto, o carregamento das regiões superficiais de mais difícil acesso (superfície interna) da resposta eletroquímica, permitindo a determinação de  $C_E$ .

Contrariamente, em baixas velocidades de varredura do potencial, onde a condição de equipotencialidade do potencial superficial é mais homogênea e o transporte iônico é mais facilitado, têm-se que a corrente fluiria através de todas as regiões da superfície permitindo, portanto, a determinação de  $C_T$ .

Frente a estas hipóteses, o valor de  $C_I$  poderia ser calculado a partir da eq. 7. Estas considerações foram fortemente sustentadas mediante diversos estudos experimentais envolvendo a voltametria cíclica, onde verificou-se para diversos tipos de eletrodos ADE a existência de duas linearidades no perfil  $j_c$  vs.  $v$ , além de ser constatada uma dependência linear de  $C_I$  com o raio da esfera de solvatação dos diferentes ânions (raio termoquímico) presentes no eletrólito [29]. De acordo com a proposta de Da Silva *et al.* [29], a “porosidade eletroquímica” do ADE pode ser representada mediante a definição do parâmetro *Fator de Morfologia*,  $\varphi \equiv C_I/C_T$ .

Um fato interessante que ocorre quando se compara as metodologias propostas por Trasatti *et al.* e Da Silva *et al.* relaciona-se com a dependência de  $q^*$  com  $v$ . De acordo com Trasatti *et al.* [31], os valores de  $q^*$  diminuem com a elevação dos valores de  $v$  de acordo com a eq. 3 devida a difusão linear semi-infinita dos prótons envolvidos no processo redox superficial. Já no caso da proposta de Da Silva *et al.* [29], a diminuição dos valores de  $q^*$  com o aumento de  $v$  é simplesmente uma consequência de natureza puramente elétrica devida a existência do transiente voltamétrico pseudo-capacitivo que pode ser descrito pela seguinte equação [29]:

$$q^* = C\Delta E - C^2\nu R[1 - \exp(\Delta E / \nu RC)] \quad (8)$$

A simulação numérica do decaimento teórico dos valores de  $q^*$  com o aumento de  $\nu$  calculado a partir da eq. 8 para diferentes valores de  $R$  e considerando-se um valor de  $C = 100$  mF e  $\Delta E = 100$  mV pode ser verificada na ref. [29].

Devido ao comportamento não-ideal exibido pelas interfaces porosas eletrodo/solução, tem-se que a eq. 8 é significativa somente do ponto de vista qualitativo, pois a obtenção precisa dos valores de  $q^*$  em função de  $R$ ,  $C$  e  $\nu$  requer o aprimoramento deste tipo de modelo através da introdução de parâmetros eletroquímicos ajustáveis que levem em consideração os desvios da idealidade introduzida pelo elevado grau de rugosidade e porosidade do eletrodo que são refletidas na porção transiente do voltamograma cíclico [36,37,38].

Vistas estas considerações, o comportamento não-linear freqüentemente observado na aplicação das eqs. 3 e 4 nos estudos de Trasatti *et al.* [32,33] sugere que os termos  $C_1$  e  $C_2$  presentes nestas equações, cujo significado físico é desconhecido, pode ser dependente de  $\nu$  e, provavelmente, está relacionado com o transporte anômalo dos prótons na interface eletrodo/solução.

### **1.6 A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

A espectroscopia de impedância eletroquímica, *EIE*, que é um caso particular das diferentes técnicas de *EI* existentes [39], é uma técnica onde o parâmetro essencial é o tempo ou a freqüência, sendo seu grande destaque o fato desta técnica ser essencialmente de estado estacionário, o que permite o acesso ao fenômeno de relaxação sobre várias ordens de magnitude no domínio de freqüência. O estado estacionário permite o uso da amostragem do sinal resposta dentro de um único experimento, permitindo assim um ganho de alto nível na precisão da medida. Tais características permitem que diferentes processos físicos e químicos, caracterizado por diferentes constantes de tempo, possam ser detectados individualmente com grande precisão em diferentes domínios da freqüência.

Um método bastante genérico para a investigação da dinâmica de um sistema físico ou químico consiste no estudo de sua resposta frente a uma pequena excitação. Assim, algum parâmetro físico,  $A$ , pode ser derivado por uma pequena quantidade  $\Delta A$ , e a subsequente variação  $\Delta B$  de algum outro parâmetro  $B$  pode ser medida. Considerando-

se o exemplo de uma excitação senoidal em uma frequência  $\omega/2\pi$ , pode-se escrever que [40]:

$$\Delta A = \text{Re}[\Delta A_0 \exp(j\omega t)] \quad (9)$$

$$\Delta B = \text{Re}[\Delta B_0 \exp(j\omega t)] \quad (10)$$

onde a razão  $\chi_{BA}(\omega) = \Delta B_0 / \Delta A_0$  é a função resposta de  $B$  para  $A$  (ou susceptibilidade generalizada, ou admitância). Esta é uma função complexa ( $\chi = \chi' + j\chi''$ ), e sua definição pode ser estendida para todos os valores reais de  $\omega$ . A impedância generalizada,  $Z$ , é a função  $1/\chi_{BA}(\omega)$ , ou seja,  $Z = [\chi_{BA}(\omega)]^{-1}$ .

Considerando-se pequenas excitações, estas podem ser sobrepostas (*teoria da resposta linear*), e daí, efetuando a decomposição de Fourier, a resposta para toda forma de excitação pode ser prevista do conhecimento de  $\chi_{BA}(\omega)$ . Isto é especialmente verdadeiro para um pulso de excitação (função de Dirac) de onde se obtém [40]:

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(j\omega t) d\omega / 2\pi \quad (11)$$

$$\Delta B(t) = \Delta A_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{BA}(\omega) \exp(j\omega t) d\omega / 2\pi \quad (12)$$

$$\Delta B(t) = \Delta A_0 \times f_{BA}(t) \quad (13)$$

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

O uso das perturbações senoidais de potencial (ou corrente) para o estudo de processos eletrônicos cresce a cada dia, e dentre as diversas contribuições para o desenvolvimento da EIE vale a pena destacar os trabalhos pioneiros de Sluyters [41], Macdonald [42], Armstrong [43], Gerischer [44], e Epelboin e Keddam [45].

O emprego de perturbações senoidais de baixa amplitude ( $< 10\text{mV}$  (p/p)) resulta num tratamento matemático dos dados experimentais relativamente simples. Tal característica da EIE reside no fato das baixas amplitudes senoidais da perturbação

conferir linearidade na relação corrente-potencial e assegurando, portanto, que uma perturbação numa frequência fundamental  $\omega$  resulte numa resposta única em corrente de mesma frequência  $\omega$ , ou seja, sem a interferência indesejável de respostas harmônicas devido as frequências  $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n$  [42].

## 2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Confeccionar e caracterizar o ADE de composição nominal  $Ti/(Co_xNi_y)O_z$  preparado pelo método térmico (decomposição dos sais precursores a 400 °C e 1,5 h).

Visto que o processo da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é um dos mais sensíveis às propriedades superficiais e eletrocatalíticas dos eletrodos do tipo ADE, este processo eletródico será utilizado no presente estudo como modelo com a finalidade de se caracterizar “in-situ” o ADE empregando-se as técnicas de voltametria cíclica (VC) e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).



### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. *Preparação dos eletrodos*

A mistura precursora equimolar foi preparada a partir das soluções estoques  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$  contendo cada um dos sais  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  (Vetec) e  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$  (Vetec) dissolvidos em isopropanol.

O ADE de composição nominal  $\text{Ti}/(\text{Co}_x\text{Ni}_y)\text{O}_z$  foi preparado em duplicata mantendo-se a espessura nominal da camada ativa entre 4 - 6  $\mu\text{m}$  (método da pesagem) [23]. A preparação dos eletrodos iniciou-se através do desengorduramento do suporte de Ti em isopropanol. A partir deste momento, para evitar contaminação, os suportes foram manipulados com o auxílio de uma pinça, evitando-se tocá-los diretamente com as mãos. Após a eliminação do isopropanol por lavagem copiosa com água destilada, os suportes foram submetidos a um ataque químico com ácido oxálico (10% m/m) em ebulição durante 5 min, visando assim remover a fina película de  $\text{TiO}_2$  que cobre à superfície do suporte.

Em seguida os suportes foram novamente lavados com água destilada e secados empregando-se uma corrente de ar (secador de cabelo). Posteriormente, os suportes foram pesados e pincelados com a mistura precursora desejada. Evaporou-se o solvente da mistura precursora aplicada mantendo-se o cuidado para não haver ebulição da solução precursora e posteriormente cada suporte foi inserido na mufla pré-aquecida a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por um intervalo de calcinação de 10 min. Pesou-se novamente o eletrodo e obteve-se por diferença, a massa de óxido depositada nesta calcinação. Esta etapa foi repetida até se obter a massa aproximada de 2 a 4  $\text{mg cm}^{-2}$  [23].

A figura 1 mostra o esquema a configuração final do eletrodo de trabalho.

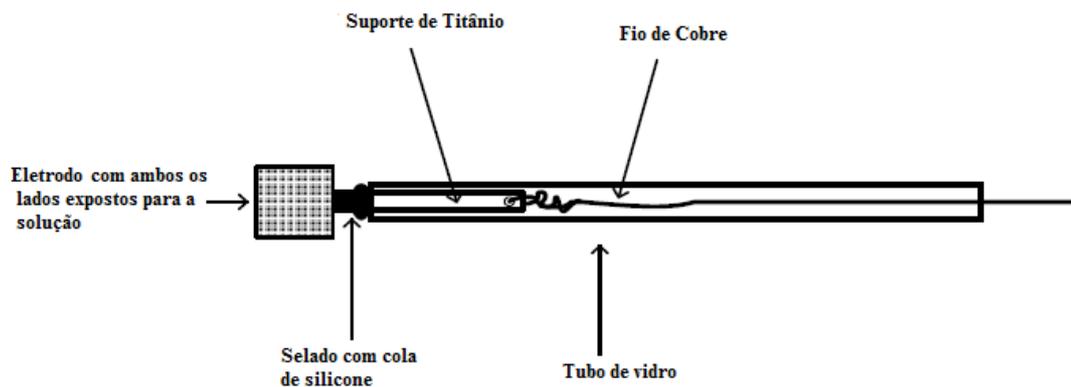


Figura 1 - Configuração final do eletrodo utilizado nos ensaios eletroquímicos.

### 3.2 Caracterização *ex-situ* do ADE

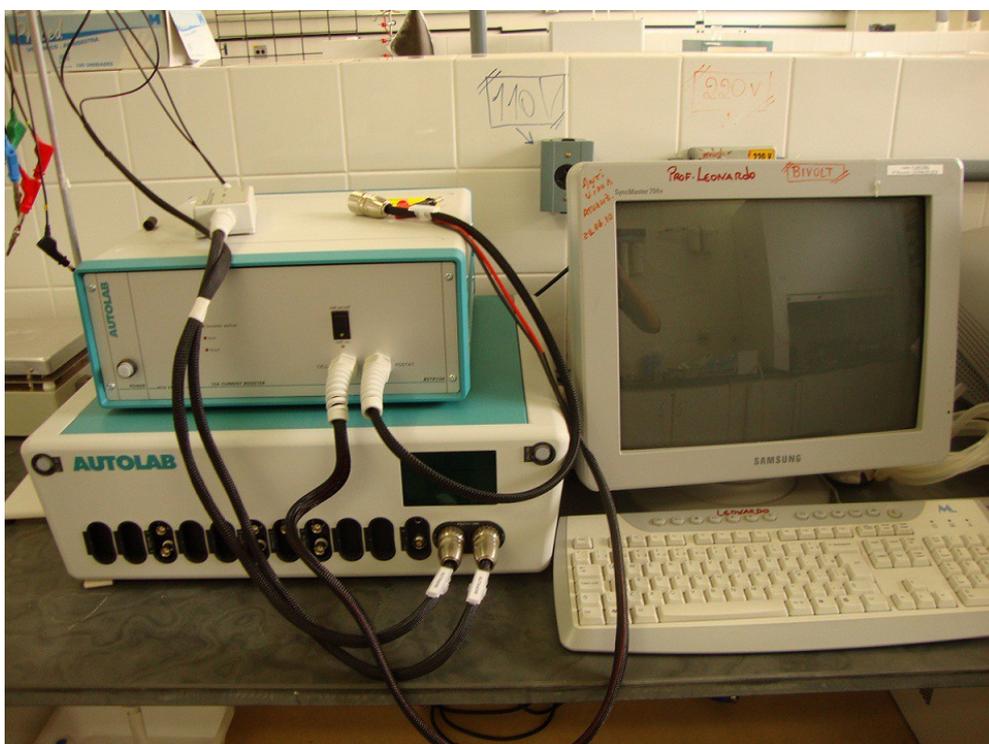
Os eletrodos suportados em titânio metálico foram caracterizados empregando-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX) com o auxílio do difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000, localizado no Bloco LABVALE da UFVJM.



Figura 2: Difratômetro da Shimadzu modelo XRD 6000 utilizado para a caracterização *ex-situ* do ADE

### 3.3 Caracterização *in-situ* do ADE empregando-se a Voltametria Cíclica

Os estudos de caracterização *in situ* foram realizados em pH básico aplicando-se a metodologia proposta por Da Silva et al. [29], empregando-se o Potenciostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 128N, como mostrado na Figura 3. A metodologia de Trasatti et al. não foi incluída devido os estudos prévios terem revelado a não adequação do modelo proposto pelos autores ao nosso sistema (falta de linearidade).



**Figura 3:** Potenciostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 128N, utilizado nos ensaios eletroquímicos.

As curvas voltamétricas foram registradas no intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 200 mV localizado entre os processos da RDH e RDO, aplicando-se velocidades de varredura do potencial,  $v$ , no intervalo de 5 a 300  $\text{mV s}^{-1}$ . A partir dos valores da densidade de corrente voltamétrica,  $j_c$ , quase estacionários presente no gráfico  $E$  vs.  $j_c$ , os valores das pseudo-capacitâncias,  $C$ , foram calculados considerando

os coeficientes angulares das curvas  $j_c$  vs.  $v$ . Seguindo as recomendações da literatura [29], os valores de  $j_c$  foram lidos próximo ao potencial de retorno anódico.

De acordo com a análise efetuada por Da Silva *et al.*[29], a inclinação no domínio das baixas velocidades de varredura de potencial corresponde à capacidade interfacial total,  $C_T$ , enquanto que a inclinação observada no domínio das elevadas velocidades de varredura de potencial é atribuída à capacidade interfacial externa,  $C_E$ , a qual é representativa das regiões de mais fácil acesso de óxidos (superfície externa). Os valores da capacidade interfacial interna,  $C_I$ , a qual é correspondente às regiões superficiais de mais difícil acesso do filme (superfície interna), foram calculados de acordo com a relação  $C_I = C_T - C_E$  [29]. Os valores do Fator de Morfologia,  $\phi$ , foram calculados de acordo com a razão  $C_I/C_T$ [29].

O eletrólito utilizado em todas as medidas voltamétrica foi a solução 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  de NaOH.

### **3.4 Estudos cinéticos referentes a RDO**

Os estudos cinéticos para o processo eletródico irreversível da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) foram conduzidos através da obtenção das curvas de polarização (Tafel) em condições quase-estacionárias (1,0  $\text{mV s}^{-1}$ ), cujo registro teve início no potencial referente ao circuito aberto ( $E_{\text{PCA}}$ ) prosseguindo-se até se obter uma densidade de corrente aparente de 50  $\text{mA cm}^{-2}$ . Adicionalmente, o processo eletródico foi investigado com o auxílio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Para a realização dos diferentes estudos eletroquímicos descritos anteriormente foi utilizado o Potenciostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 128N interfaciado a um microcomputador e munido do módulo FRA para a aquisição dos dados de impedância. Os ensaios eletroquímicos foram realizados empregando-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos, onde o cátodo foi separado do ânodo por uma membrana Nafion 117 da DuPont. Os potenciais do eletrodo foram mensurados em relação ao eletrodo de calomelano saturado, ECS, da Analion.



**Figura 4: Célula eletroquímica de dois compartimentos**

A análise quantitativa dos dados de impedância foram realizados mediante o uso do software EQUIVCRT elaborado por BOUKAMP e fornecido pela AUTOLAB.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Físico-Química *ex situ*

#### 4.1.1 Análise estrutural dos óxidos mistos por difração de raios-x

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

A Figura 5 mostra o difratograma de raios-x obtido para o ADE  $\text{Ti}/(\text{Co}_x\text{Ni}_y)\text{O}_z$ . De acordo com o banco de dados JCPDS, foi possível a identificação de duas fases cristalinas nos difratogramas que indicam a presença dos óxidos  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [46]. Este tipo de comportamento é normalmente verificado para eletrodos do tipo ADE, sendo atribuído a formação de fases cristalinas dispersas na matriz sólida de natureza mais amorfa [1,24]. O grau de amorfismo varia de acordo com o tipo de metal substituinte na estrutura principal (solvente sólido), ou seja, no presente caso da diferença de magnitude nos raios dos cátions ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ).

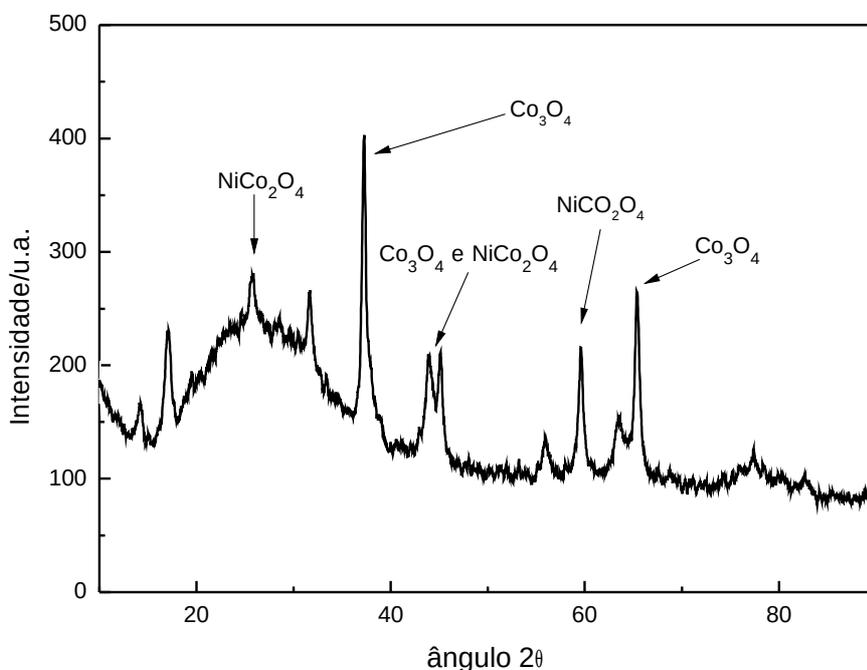


Figura 5 - Difratograma de Raios-X obtido a partir do óxido misto suportado em titânio metálico.

Um estudo bastante detalhado sobre as propriedades cristalográficas de óxidos do tipo espinélio ( $M/M_2O_4$ ) foi conduzido por Chartier et al. [46]. De acordo com este estudo os picos verificados no difratograma da Fig. 5 indicam a formação de fases cristalográficas do sistema cúbico de face centrada do tipo espinélio ( $Co_3O_4$ ) e espinélio invertido ( $NiCo_2O_4$ ).

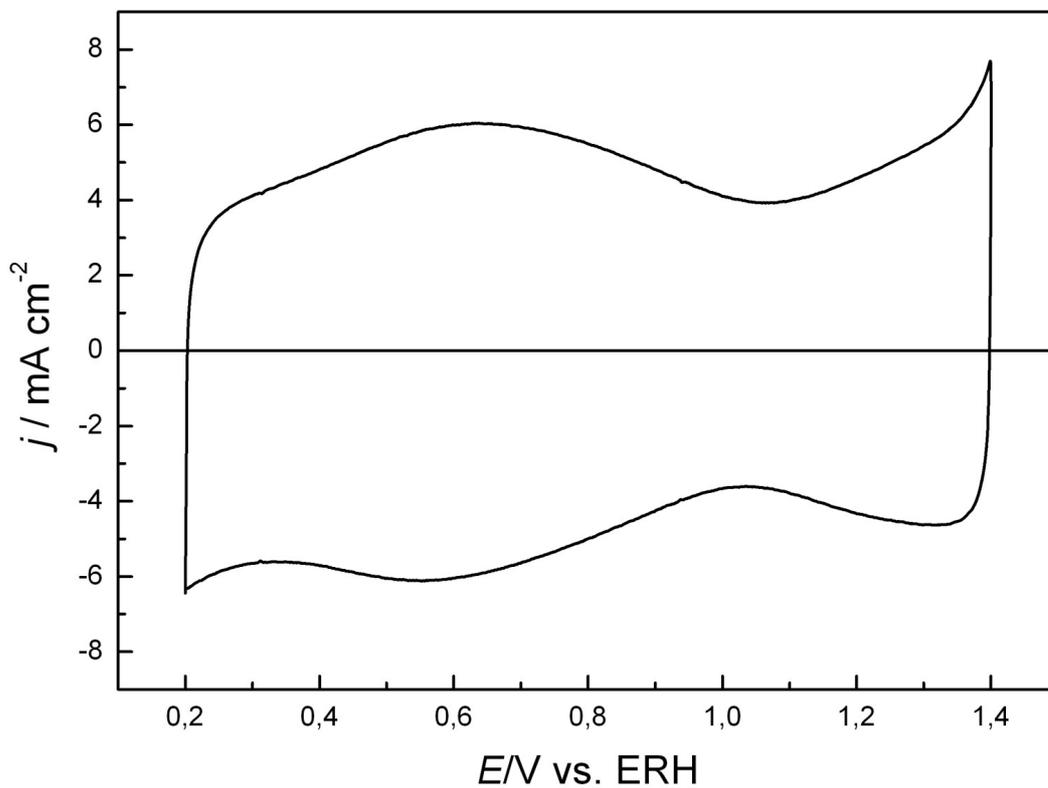
O par de picos (dublete) localizado no intervalo do ângulo  $2\theta$  de 40 a 50 graus é correspondente ao plano hkl 311, o qual é característico desse tipo de sistema [46]. Com base nestes resultados e na sua correspondência com a literatura [46], pode-se inferir que a provável composição nominal do presente ADE é  $Ti/[Co_3O_4 + NiCo_2O_4]$ , ou seja, de um óxido misto do tipo espinélio onde a matriz  $Co_3O_4$  apresenta substituições por níquel resultando na formação da fase cristalina dispensa de composição  $NiCo_2O_4$ .

É oportuno mencionar que o espinélio  $Co_3O_4$  é uma mistura estequiométrica dos óxidos  $CoO + Co_2O_3$ , enquanto que o espinélio invertido  $NiCo_2O_4$  é constituído da mistura  $NiO + Co_2O_3$ .

Estes óxidos mistos apresentam propriedades elétricas que os caracterizam como semicondutores do tipo-p:  $Co_3O_4$  ( $0,01$  a  $2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$ ) e  $NiCo_2O_4$  ( $0,1$  a  $6 \times 10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$ ) [46]. No entanto, quando estas fases são misturadas (dispersas) ou preparadas por decomposição térmica em condições apropriadas verifica-se que a condutividade do material compósito pode ser aumentada em até 03 ordens de magnitude, ou seja, os materiais apresentam uma quase-condutividade metálica [21,46].

#### **4.2 Caracterização *in-situ***

A Fig. 6 mostra o perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de ADE em solução de  $NaOH$   $1,0$  mol/L.



**Figura 6: VC do ADE em meio básico**

Seguindo-se a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [29], os valores das capacitâncias referentes as diferentes regiões, que constituem a complexa micro-estrutura dos óxidos mistos, foram determinados e os correspondentes valores do fator de morfologia,  $\phi$ , foram calculados. A Figura 7 mostra voltamogramas cíclicos representativos de eletrodos rugosos/porosos em função da velocidade de varredura para um intervalo de potencial pseudo-capacitivo.

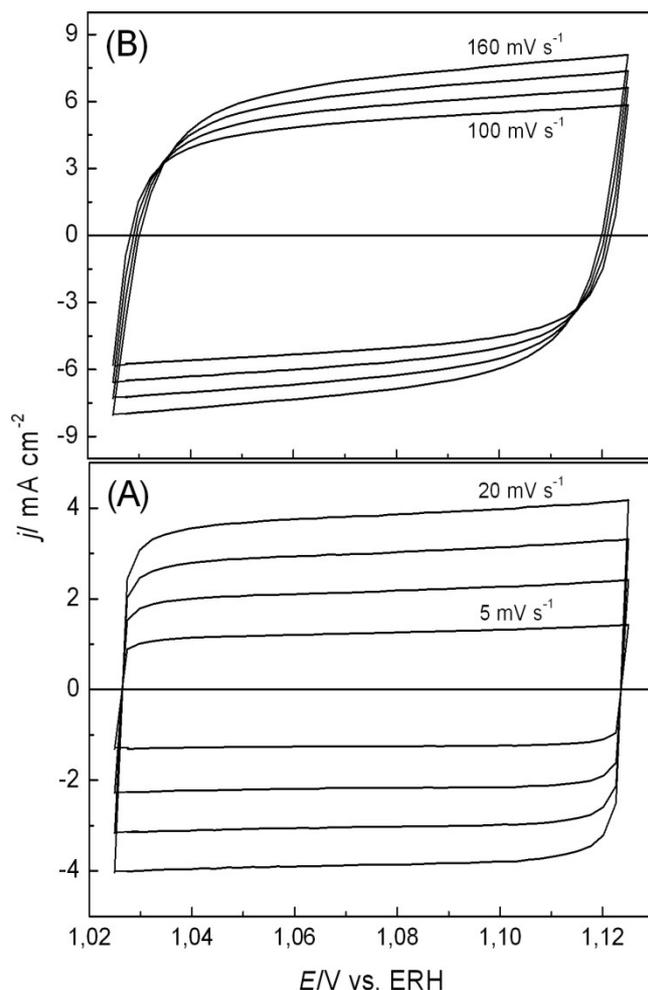
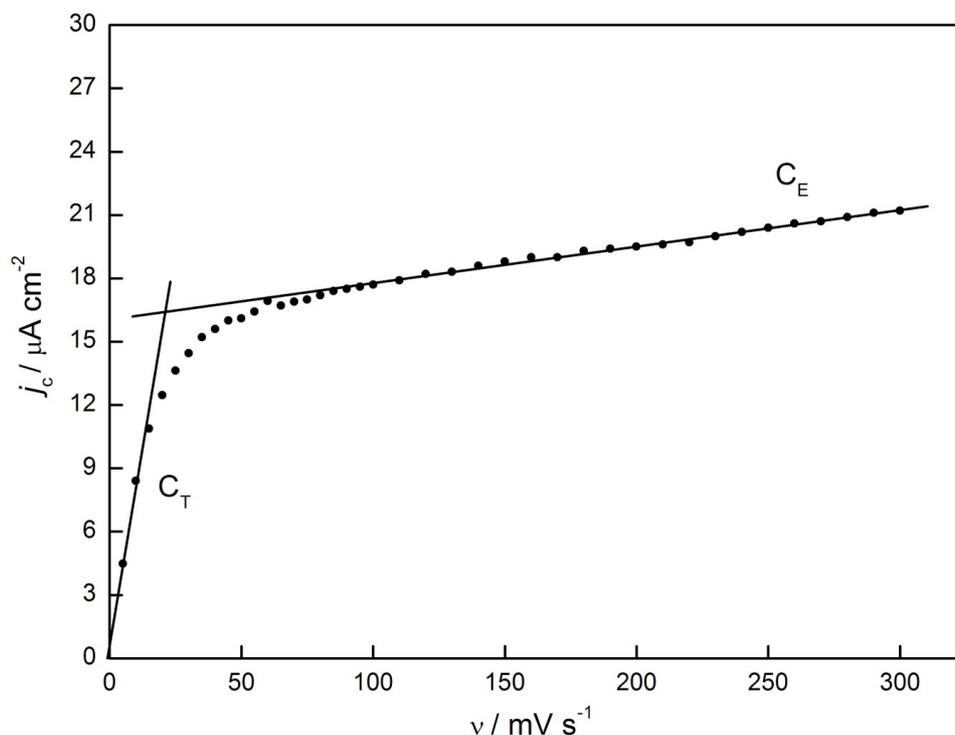


Figura 7: VC em função da velocidade de varredura em NaOH 1,0 mol/L. (A) baixos  $\nu$  e (B) altos  $\nu$ .

Uma análise da Figura 7 revela dois comportamentos distintos da densidade de corrente pseudo-capacitiva,  $j_c$ , em função da velocidade de varredura. Para o domínio de baixas velocidades de varredura (Fig. 7A),  $j_c$  é praticamente constante em todo o intervalo que precede a mudança do potencial anódico, contrário ao que ocorre no domínio das altas velocidades de varredura (Fig. 7B), onde são observados valores constantes de  $j_c$  somente próximo ao potencial de retorno anódico. Este comportamento está de acordo com a literatura [29], sendo uma influência da velocidade de varredura sobre o transiente do perfil voltamétrico, para sistemas puramente capacitivos (ou pseudocapacitivos), onde tem-se que para elevados valores da razão  $E/C\nu R$  que  $j_c \cong C\nu$ . Portanto, os valores da capacidade interfacial são obtidos a partir do coeficiente angular da reta obtida de  $j_c$  vs  $\nu$ . A Fig. 8 mostra um gráfico  $j_c$  vs.  $\nu$  cujo perfil está de acordo com o comportamento exibido por eletrodos rugosos [29]. Como pode ser

observado, há a presença de dois segmentos lineares localizados nos baixos e elevados domínios da velocidade de varredura.



**Figura 8 - Dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva,  $j_c$ , com a velocidade de varredura do potencial,  $v$ .**

De acordo com a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [29], onde  $0 \leq \phi < 1$ , a morfologia superficial do filme de óxidos mistos pode ser classificada de acordo com os seguintes domínios do Fator de Morfologia: (i) óxidos poucos porosos  $\phi < 0,5$ ; (ii) óxidos de média porosidade,  $\phi \cong 0,5$ , e (iii) óxidos muito porosos  $\phi > 0,5$ . Uma análise da literatura [29,31-33] revela que a morfologia dos ADE é fortemente dependente de fatores como: (i) temperatura e procedimento de preparo; (ii) tipo de óxidos envolvidos na mistura, e (iii) composição e pH do eletrólito que controlam a distribuição da carga interfacial.

Os dados extraídos da Fig. 8 forneceram os valores de  $C_T$ ,  $C_E$  e  $C_I$  de  $528 \mu\text{F cm}^{-2}$ ,  $18 \mu\text{F cm}^{-2}$  e  $510 \mu\text{F cm}^{-2}$ , respectivamente, os quais forneceram o valor do Fator de Morfologia de 0,97. Portanto, mediante o tratamento aplicado pode-se inferir que a maior contribuição da interface rugosa/porosa do ADE na resposta eletroquímica

provém da região interna, ou seja, da microestrutura porosa/rugosa do filme constituída por poros profundos e, ou rachaduras profundas e estreitas [31-33].

Este tipo de comportamento já foi verificado para diversos tipos de eletrodos do tipo ADE [8,29,34,35], e expressa a importância da influência da microestrutura do filme sobre o processo da eletrocatalise heterogênea relacionada a processos como a RDO, RDCI, RDH e PEO [33-35].

### **4. 3. Estudo cinético da RDO**

#### **4. 3. 1 Estudo de polarização d.c.**

A reação de desprendimento de oxigênio, RDO, tem grande importância no estudo das propriedades fundamentais de novos materiais eletródicos e tem sido empregada como reação modelo na investigação das propriedades eletrocatalisadores do tipo ADE [21-23, 24].

De acordo com a literatura [1,24], a RDO é um processo eletródico bastante útil na investigação das propriedades de novos materiais, devido ao fato desta reação envolver múltiplas etapas eletrônicas e ser bastante sensível à natureza química do material eletródico. Vários mecanismos eletródicos podem ser empregados para representar a RDO em meio ácido e básico para sistemas do tipo ADE [21,22, 24,47].

A Tabela 1 apresenta três dos principais mecanismos eletródicos propostos para a RDO em meio básico [21]. A elucidação mais aprofundada referente ao mecanismo eletródico mais adequado a RDO depende da determinação dos seguintes parâmetros cinéticos [22]: (i) coeficiente de Tafel; (ii) coeficiente estequiométrico, e (iii) ordem da reação com respeito ao pH.

Devido as peculiaridades do Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), o qual não permite que estudos muito extensos sejam devidamente conduzidos, foi abordado no presente estudo apenas a determinação do coeficiente de Tafel.

Esta escolha arbitrária deve-se ao fato de que este parâmetro cinético é o mais utilizado para se avaliar o desempenho eletrocatalítico de um material eletródico para uma dada reação de interesse [1,21-24].

Tabela 1 – Mecanismos eletródicos propostos para a RDO em meio básico, com os respectivos coeficiente de Tafel previstos [21].

<b>I. Mecanismo Eletroquímico</b>	<b>Coeficiente de Tafel (mV)</b>
<b>(I.1)</b> $\equiv S + OH^- \rightarrow \equiv S - OH + e^-$	120
<b>(I.2)</b> $\equiv S - OH + OH^- \rightarrow \equiv S - O + H_2O + e^-$	40
<b>(I.3)</b> $2\equiv S - O \rightarrow 2\equiv S + O_2$	15
<b>II. Mecanismo de Krasil' shchicov</b>	
<b>(II.1)</b> $\equiv S + OH^- \rightarrow \equiv S - OH + e^-$	120
<b>(II.2)</b> $\equiv S - OH + OH^- \rightarrow \equiv S - O^- + H_2O$	60
<b>(II.3)</b> $\equiv S - O^- \rightarrow \equiv S - O + e^-$	40
<b>(II.4)</b> $2\equiv S - O \rightarrow 2\equiv S + O_2$	15
<b>III. Mecanismo de Yeager</b>	
<b>(III.1)</b> $\equiv S + OH^- \rightarrow \equiv S - OH + e^-$	120
<b>(III.2)</b> $\equiv S^Z - OH \rightarrow \equiv S^{(Z+1)} - OH + e^-$	40
<b>(III.3)</b> $2\equiv S^{(Z+1)} - OH + 2 OH^- \rightarrow 2\equiv S + 2H_2O + O_2$	15
<b>Onde <math>\equiv S</math> é um sítio ativo superficial</b>	

Para a determinação experimental do coeficiente de Tafel, registrou-se as curvas de polarização,  $E$  vs.  $j$ , sob condições de varredura quase estacionárias a fim de assegurar que efeitos transientes e de histerese sejam desprezíveis no domínio da irreversibilidade. A partir dos dados experimentais obtidos na condição de alto campo ( $\eta > 0,1$  V) obteve-se os gráficos  $E$  vs.  $\log(j)$ , ou seja, a curva de Tafel.

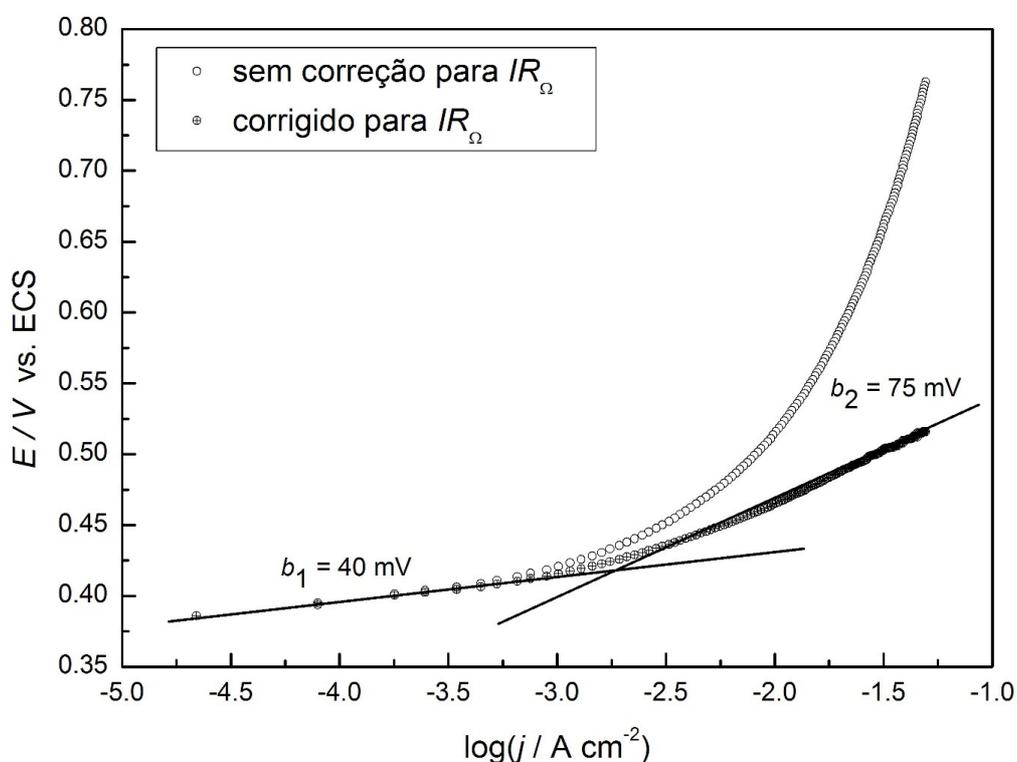
A curva de Tafel obtida apresentou uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente e um desvio da linearidade para correntes mais elevadas. No entanto, após correção para a queda ôhmica,  $IR_{\Omega}$ , observou-se a presença de uma segunda linearidade no domínio das elevadas densidades de corrente.

O procedimento utilizado na correção da queda ôhmica foi baseado no método gráfico de Shub-Reznick, o qual foi aprimorado anteriormente por Da Silva *et al.* [22,34,35,49].

De acordo com a literatura [22, 34] a presença de dois segmentos lineares na curva de Tafel revela que o desvio da linearidade observado nos dados experimentais brutos é devido a uma associação entre fatores de origem cinética (mudança na  $edv$  do mecanismo eletródico, variação coeficiente de transferência eletrônica, etc.) e efeitos de natureza ôhmica (não cinéticos).

O desvio da linearidade observado em elevados domínios de  $j$ , devido ao componente ôhmico, é um resultado do somatório das resistências ôhmicas não compensadas,  $R_{\Omega}$ , presentes nas interfaces sólido/líquido: Ti<sup>0</sup>/ADE/solução.

A Figura 9 mostra a curva de Tafel antes e após a correção para  $IR_{\Omega}$ . O coeficiente de Tafel foi calculado a partir do coeficiente angular das curvas  $E$  vs.  $\log(j)$ , sendo os valores de 40 mV e 75 mV indicativos que o mecanismo eletródico de Krasil'shchikov é o mais adequado, visto que este prevê coeficientes de Tafel de 120 mV, 60 mV e 40 mV. Nos demais mecanismos o coeficiente de 60 mV não é previsto.



**Figura 9- Curva de Tafel antes e após a correção para a queda ôhmica.**

Neste contexto, considerando-se a segunda etapa (II.2) do mecanismo eletródico como sendo a determinante da velocidade ( $edv$ ), tem-se que a velocidade da RDO pode ser descrita pela seguinte relação [21,23,49]:

$$v_{RDO} = \frac{i}{nFA} = k^0 [\equiv S - OH][OH_{(aq)}^-] \quad (14)$$

Considerando-se a etapa (II.1) na condição de pré-equilíbrio, tem-se a expressão para a cobertura superficial do intermediário [34,35,49]:

$$[\equiv S - OH] = [OH_{(aq)}^-] \exp\left[\frac{(E - E_{eq})F}{RT}\right] \quad (15)$$

Combinando-se as eqs. 14 e 15 tem-se a seguinte expressão para a velocidade da RDO:

$$i = 4FAk^0 [OH_{(aq)}^-]^2 \exp\left[\frac{(E - E_{eq})F}{RT}\right] \quad (16)$$

Rearranjando-se a eq. 16, obtém-se a expressão teórica para a lei de Tafel referente ao processo da RDO:

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{F} \{\ln(i) - \ln(k)\}, \text{ onde } k = 4FAk^0 [OH_{(aq)}^-]^2 \quad (17)$$

Aplicando-se a definição referente ao coeficiente de Tafel, obtém-se o valor teórico da inclinação da curva  $E$  vs.  $\log(i)$ :

$$b = \left( \frac{\partial E}{\partial \log(i)} \right)_{T, [OH]} = 2,302 \frac{RT}{F} = 60mV(25^\circ C) \quad (18)$$

Analogamente, considerando-se a etapa (II.3) como sendo a  $edv$ , obtém-se um coeficiente de Tafel de 40 mV (25 °C) – neste caso as etapas II.1 e II.2 são ambas consideradas na condição de pré-equilíbrio.

Com base na análise teórica da curva de polarização apresentada acima pode-se inferir que a variação do coeficiente de Tafel experimental de 40 mV para 75 mV (ver Fig. 4) implica em mudança na  $edv$ , onde a etapa de oxidação responsável pela formação do complexo superficial  $\equiv S-O^{\cdot}$  torna-se a controladora da velocidade do processo eletródico no domínio dos elevados sobrepotenciais. Contrariamente, pode-se

propor para o domínio dos baixos sobrepotenciais que a formação do oxigênio atômico adsorvido é a etapa que apresenta a maior entalpia de ativação relativa [49].

#### 4.3.2 Estudo de polarização *a.c.*

Visando dar suporte e amplitude aos estudos cinéticos descritos anteriormente, foram realizados estudos de polarização *a.c.* no domínio faradáico empregando-se a técnica de EIS.

Para isto, registrou-se espectros  $Z'$  vs.  $Z''$  e de Bode em diferentes valores do potencial *d.c.* localizados no domínio da RDO. A análise dos dados de EIS iniciou-se mediante a inspeção do perfil dos diagramas (Nyquist e Bode), onde verificou-se a existência de duas constantes de tempo distribuídas no domínio de frequência e a existência de um processo difusional. Após isto, vários modelos teóricos da literatura [42,48,49] foram considerados na etapa de análise quantitativa dos espectros envolvendo o método de regressão não linear dos dados complexos (CNLS).

Cada modelo foi ajustado aos dados de EIS com o objetivo de se obter o menor valor possível do erro relativo e na minimização dos desvios no gráfico dos resíduos mediante o parâmetro  $\chi^2$ . O modelo proposto forneceu um  $\chi^2 < 10^{-4}$ .

O modelo teórico para se efetuar o ajuste numérico aos dados de EIS nos diferentes valores de potencial *d.c.* foi escolhido com base na discriminação racional do significado Físico-Químico das constantes de tempo para sistemas do tipo ADE [48-55].

Foi verificado neste processo investigatório os seguintes comportamentos: (i) a constante de tempo no domínio das baixas frequências ( $\tau_1$ ) é caracterizada por capacitâncias pouco influenciadas pelo potencial *d.c.* e por uma resistência que decresce exponencialmente com o aumento deste potencial; (ii) a constante de tempo no domínio das altas frequências ( $\tau_2$ ) foi caracterizada como capacitâncias e resistências praticamente independentes do potencial *d.c.*, e (iii) a resposta localizada no domínio das frequências intermediárias foi caracterizada por um fenômeno difusional em barreira finita (“Finite Length Warburg”), ou seja, a existência da barreira transmissiva onde o fenômeno difusional é caracterizado por uma Linha de Transmissão com terminação resistiva (ôhmica).

As figuras 10 e 11 mostram diagramas de EIS representativos do comportamento da interface  $Ti^0/ADE/solução$  durante a RDO em meio básico.

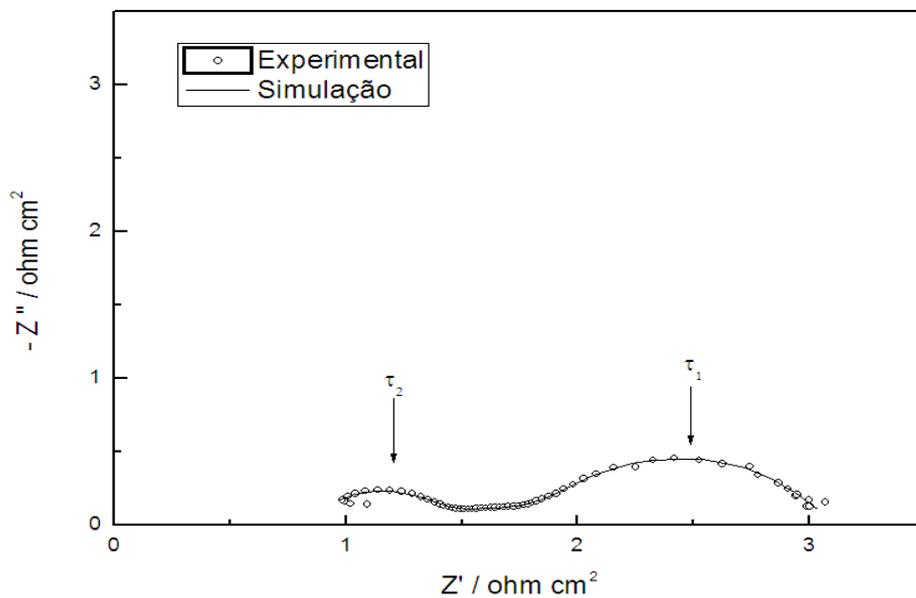


Figura 10 - Diagrama de Nyquist ortogonal experimental e teórico (simulação CNLS).

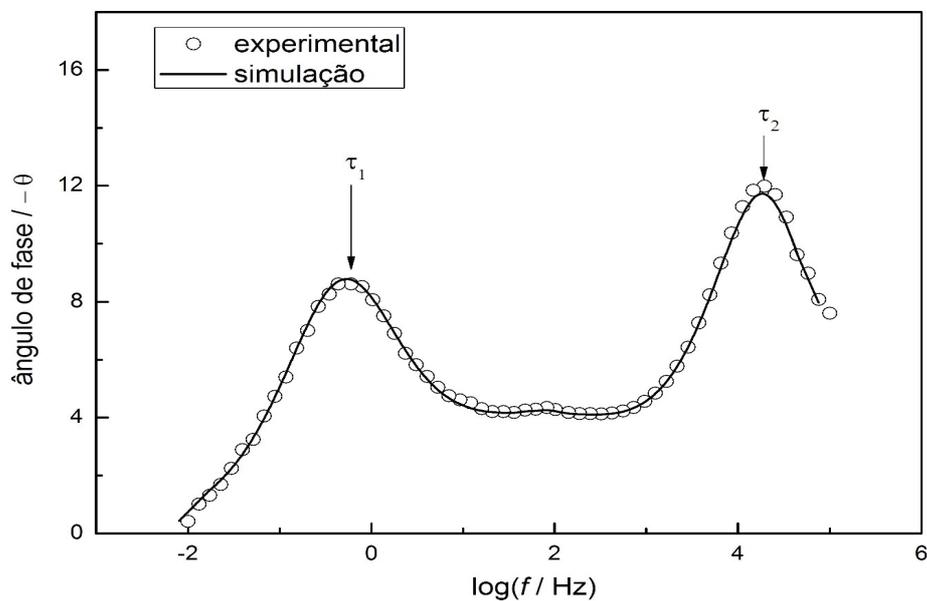
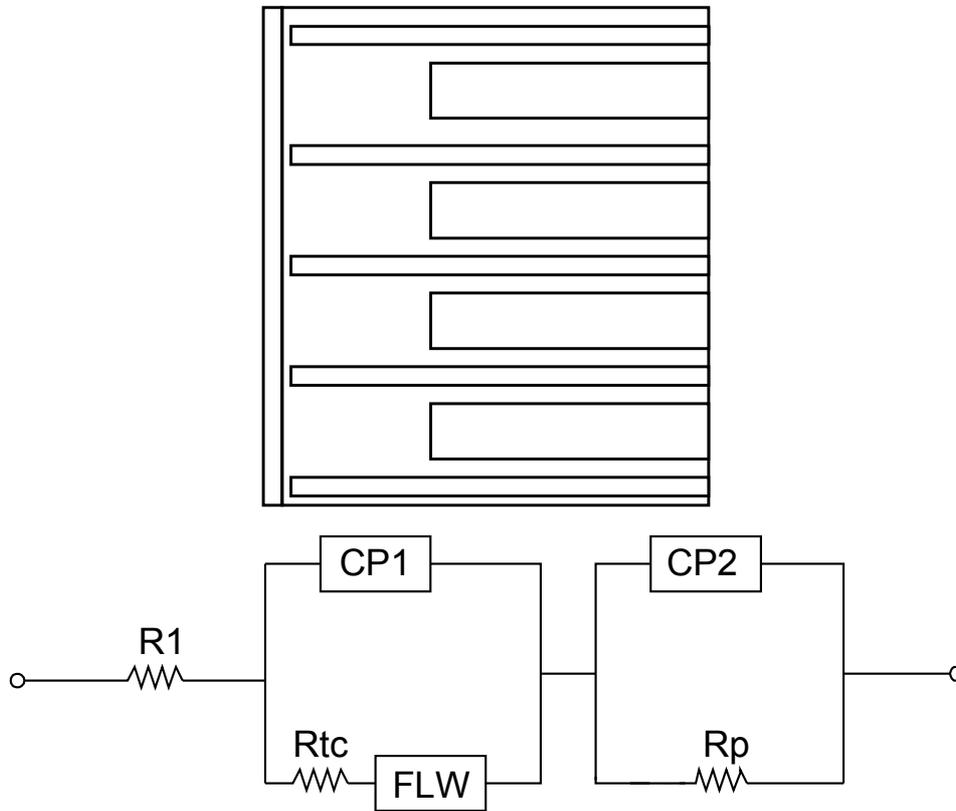


Figura 11 - Gráfico de Bode parcial durante a evolução de oxigênio em solução 1,0 M NaOH, onde a curva contínua representa a simulação via CNLS.

Com base na análise destes dados e de informações prévias acerca de sistemas do tipo ADE [48-55], foi proposto o seguinte esquema para a interface  $Ti^0$ /ADE/solução:



**Figura 12 - Modelo de interface e o respectivo circuito equivalente (CE) empregado para representar a resposta em frequência da interface ADE/solução durante a RDO.**

No modelo descrito na Fig. 12 é explicitado o fenômeno difusional mediante o elemento  $FLW$  e o processo faradáico pelas duas constantes de tempo distribuídas nas regiões internas ( $CPE1$  e  $R_{TC}$ ) e externa ( $CPE2$  e  $R_p$ ) do filme.

Os resultados das simulações empregando-se o CE descrito na Fig.12 são apresentados nas Fig. 13 e 14.

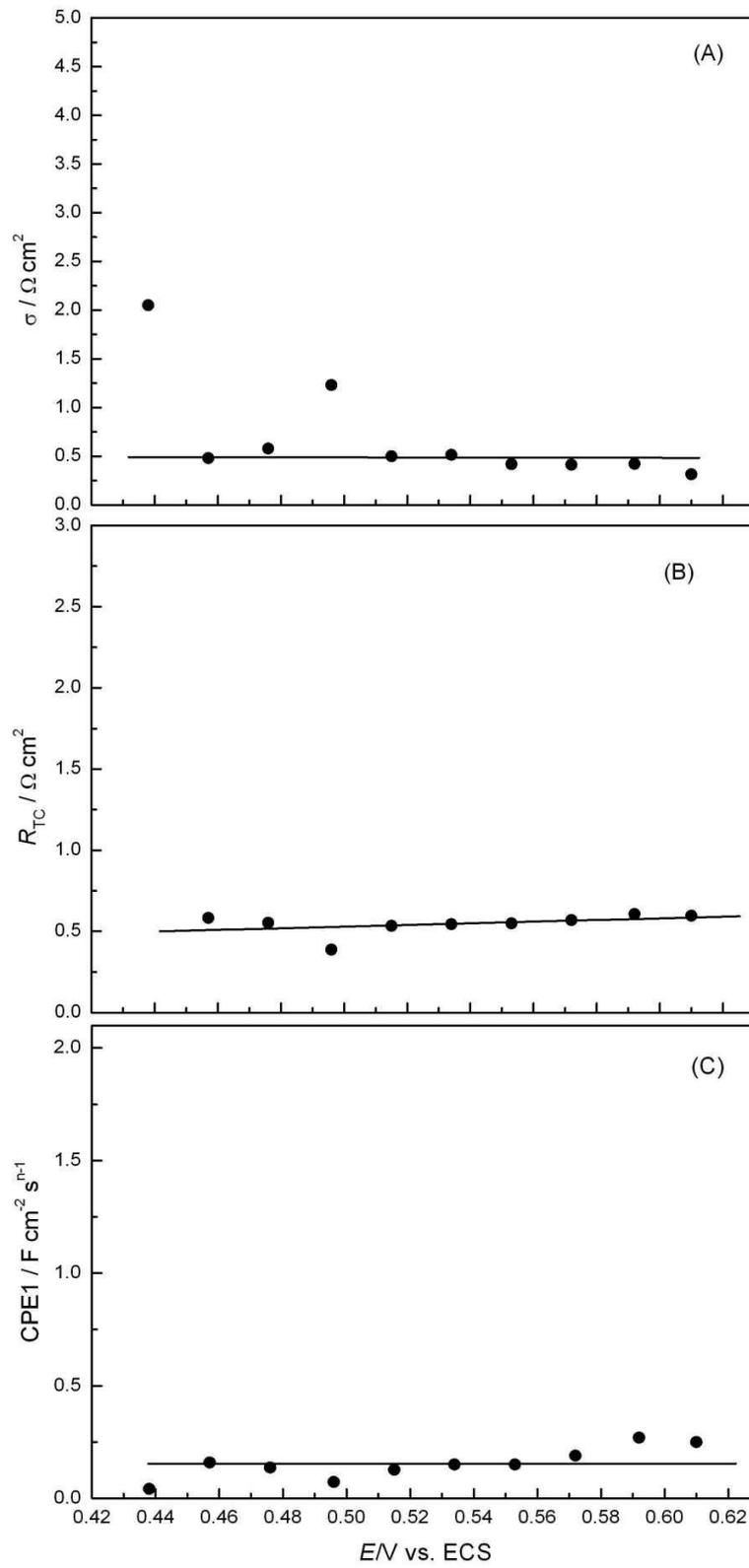


Figura13: Dependência de  $\sigma$ , CPE1 e  $R_{TC}$  com o potencial d.c. no domínio da RDO.

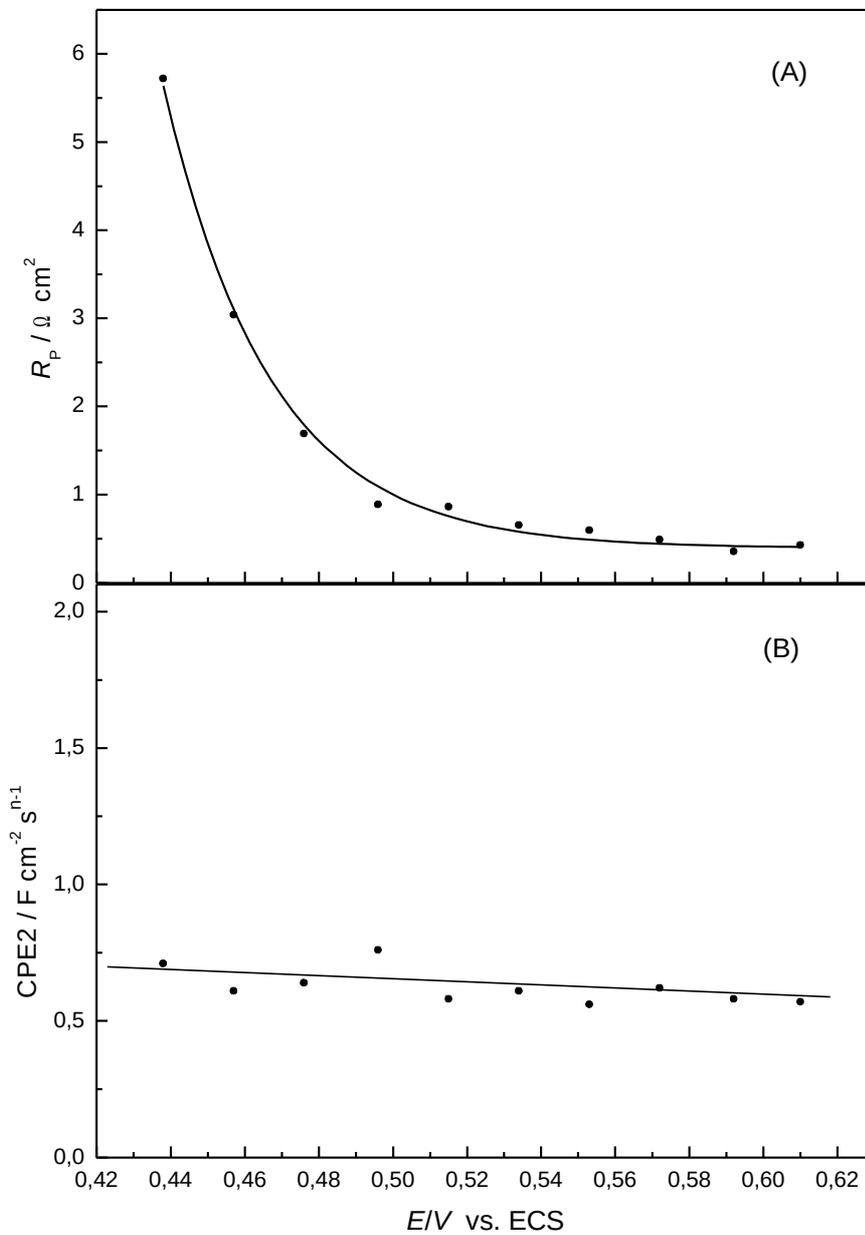
Verificou-se também que a resistência de transferência de carga,  $R_{TC}$ , e a pseudo-capacitância representada pelo CPE1 são ambas praticamente independentes do potencial. Conforme relatado por Franco et al. [54], este comportamento indica que o processo de transferência de carga não constitui a etapa determinante da velocidade.

De acordo com a Fig. 12 a área eletroquimicamente ativa é composta por duas regiões distintas, a saber, área interna (poros profundos e fissuras estreitas) e área externa (parte rugosa em contato mais íntimo com o seio da solução). Dependendo da profundidade e da largura média dos poros e fissuras, ocorre que a área interna pode ou não ser vislumbrada mediante o uso da EIS [49].

Visto que não faz sentido a existência de controle difusional para a região externa do ADE ( $[OH^-] \approx 1M$ ), conclui-se que o componente difusional identificado na análise via CNLS está correlacionado com o transporte de massa na região interna do filme onde a penetração do eletrólito ( $OH^-$ ) compete com o processo de escape das microbolhas produzidas de  $O_2$ .

O ajuste numérico empregando-se o elemento FLW que corresponde a linha de transmissão referente a difusão em barreira linear finita na ausência de total bloqueio forneceu, para a maioria dos potenciais *d.c.*, valores do parâmetro difusional,  $\sigma$ , de  $\approx 0,5 \Omega \text{ cm}^2$ . Estes dados indicaram que o transporte de massa na região interna dos ADE é praticamente independente do potencial aplicado, ou seja, há a formação de uma camada difusional estagnada nas regiões de mais difícil acesso do ADE.

Finalmente, a análise dos dados referentes a região mais externa do filme (ver Fig.14), onde o controle por difusão mássica é irrelevante, revelou uma consistência com os dados obtidos anteriormente baseados na análise da curva de Tafel (polarização *d.c.*), ou seja, a existência de duas linearidades de Tafel. Nesta região interfacial a resposta eletroquímica é caracterizada pela pseudo-capacitância que engloba a adsorção dos intermediários da reação eletródica e a correspondente resistência de transferência a polarização,  $R_p$ , associada ao processo faradaico no domínio da irreversibilidade [48,49].



**Figura 14: Dependência de CPE2 e  $R_p$  com o potencial d.c. no domínio da RDO.**

Apenas para buscar a identidade entre as polarizações *d.c.* e *a.c.*, considera-se que na aproximação de alto campo a corrente faradáica seja representada pela eq. 19:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{\alpha nF(E - E_{eq})}{RT} \right], \quad (19)$$

Tem-se que a resistência a polarização pode ser obtida mediante sua definição:

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial i} \right)_T = \frac{1}{Y_p}, \text{ onde } Y_p \text{ é admitância para este processo.} \quad (20)$$

$$\text{Portanto, tem-se } Y_p = \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_T = \frac{i_0 \alpha nF}{RT} \cdot \exp \left[ \frac{\alpha nF(E - E_{eq})}{RT} \right] \quad (21)$$

$$R_p = \frac{RT}{i_0 \alpha nF} \cdot \exp \left[ \frac{-\alpha nF(E - E_{eq})}{RT} \right] \quad (22)$$

Rearranjando-se a eq. 22, obtém-se:

$$\ln(R_p) = \ln(R_p^0) - \left\{ \frac{-\alpha nF(E - E_{eq})}{RT} \right\} \quad (23)$$

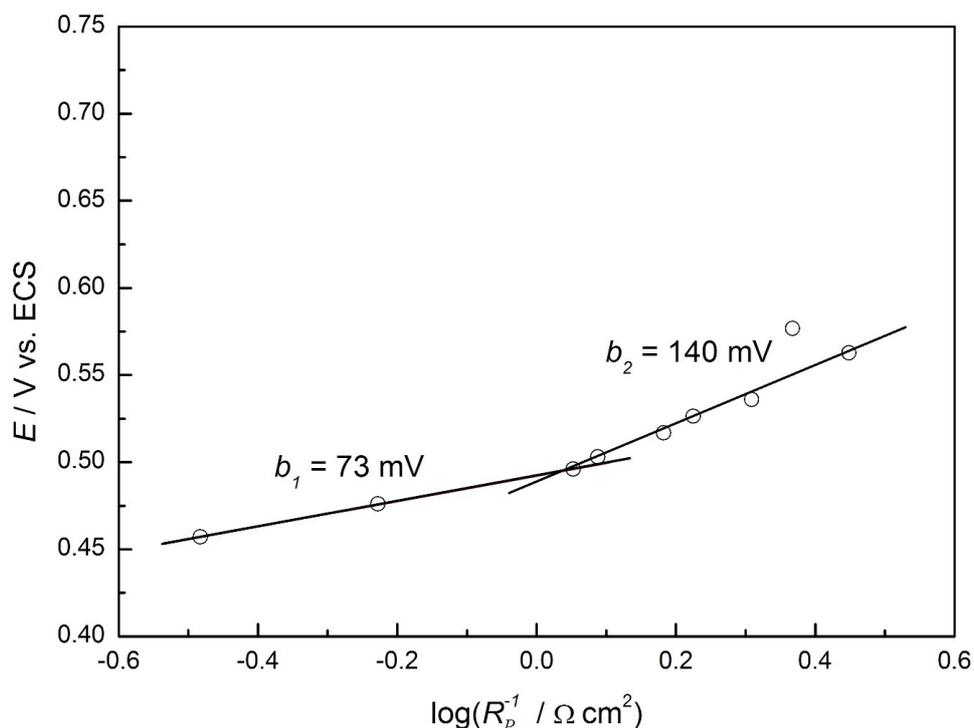
$$E = E_{eq} - \frac{RT}{\alpha nF} \{ \ln(R_p) - \ln(R_p^0) \} \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \log(R_p)} \right)_E = -2,302 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (25)$$

Assim, tem-se a seguinte relação geral para o coeficiente de Tafel na EIS:

$$b = \left( \frac{\partial E}{\partial \log(R_p^{-1})} \right)_E \quad (26)$$

A Fig.15 mostra a curva de Tafel obtida a partir dos dados da EIE apresentados na Fig.14A. Conforme pode ser constatado, o coeficiente de Tafel de 73 mV obtido para o intervalo de potencial entre 0,45 e 0,50 V está em boa concordância com o respectivo valor obtido no estudo de polarização *d.c.* (ver Fig. 9). O valor do coeficiente  $b_2 = 140$  mV indica que a *edv* do processo é acompanhado por uma redução da barreira de ativação, ou seja, o coeficiente de transferência eletrônica efetivo (aparente) é inferior ao valor clássico de 0,5, o qual forneceria um valor de 120 mV.



**Figura 15:** Curva de Tafel obtida no estudo de EIS.

A racionalização dos estudos cinéticos referente a RDO sobre o sistema Ti/(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) realizados empregando-se as abordagens *d.c.* e *a.c.* revela de forma clara que a EIS, além de ser uma técnica de apoio aos estudos voltamétricos convencionais (curvas de polarização quase-estacionárias), é uma técnica que fornece várias informações adicionais sobre os processos elementares inerentes a sistemas eletroquímicos complexos.



## 5 CONCLUSÃO:

### 5.1 Caracterização Físico-Química *ex-situ* e *in situ* dos eletrodos

Os eletrodos de composição nominal  $Ti/(Co_xNi_y)O_z$  preparados por decomposição térmica ( $T = 400\text{ °C}$  e  $t = 1,5\text{ h}$ ), foram caracterizados por Difração de Raios-X, onde verificou-se a presença de vários picos referentes a formação de fases cristalinas dispersas na matriz sólida de natureza mais amorfa. Devido a concordância com a literatura [46] foi proposto que a provável composição nominal do ADE é  $Ti/(Co_3O_4+NiCo_2O_4)$

Através do uso da voltametria cíclica, obteve-se o valor do Fator de Morfologia de 0,97 indicando que a superfície do óxido misto é muito porosa/rugosa.

### 5.2 Estudo cinético da RDO

A curva de Tafel obtida apresentou uma linearidade no domínio de baixas densidades de corrente e um desvio da linearidade para valores superiores de  $\log j$ . No entanto, após correção para a queda ôhmica,  $IR_{\Omega}$ , observou-se a presença de uma segunda linearidade no domínio das elevadas densidades de corrente.

Os valores obtidos para o coeficiente de Tafel ( $b$ ) de 40 e 75 mV indicaram que o mecanismo de Krasil'shchikov é mais provável para o processo da RDO em meio básico. A mudança do coeficiente de Tafel de 40 para 75 mV implica na mudança da  $edv$  onde a formação do complexo superficial  $\equiv S-O^-$  é controladora da velocidade no domínio dos elevados sobrepotenciais.

A análise dos dados de EIS revelou a presença de duas constantes de tempo mais um processo difusional em barreira finita sendo: (i) a constante de tempo no domínio das baixas frequências ( $\tau_1$ ) caracterizada por capacitâncias pouco influenciadas pelo potencial *d.c.* e por uma resistência que decresce exponencialmente com o aumento do potencial, e (ii) a constante de tempo no domínio das altas frequências ( $\tau_2$ ) foi caracterizada por capacitâncias e resistências praticamente independentes do potencial *d.c.*. Além disso, verificou-se mediante o processo de ajuste numérico via CNLS que a resposta no domínio das médias frequências pode ser atribuída a existência de uma

barreira transmissiva, onde o fenômeno difusional é caracterizado por uma Linha de Transmissão com terminação resistiva (ôhmica).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Trasatti S.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2377.
- [2] Kötzt, R.; Stucki, S.; Carcer, B.; *J. Appl. Electrochem.* 1991, 21, 14.
- [3] Cardarelli, F.; Taxil, P.; Savall, A.; Comninellis, C.; Manoli, G.; Leclerc, O.; *J. Appl. Electrochem.* 1998, 28, 245.
- [4] Lipp, L.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta* 1997, 42, 1091.
- [5] Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* 1994, 39, 1857.
- [6] Amadelli, R.; Velichenko, A. B.; *J. Serb. Chem. Soc.* 2001, 66, 835.
- [7] Velichenko, A. B.; Amadelli, R.; Benedetti, A.; Girendko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Danilov, F. I.; *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, C445.
- [8] Silva, L. M. da; Faria, L. A. de; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 2003, 48, 699.
- [9] Kuhn, A T.;(ed.); *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier: New York, 1979.
- [10] Jeffrey, T. c.; Danna, P. A; Holden, H. S.; (eds.), *Chlorine Bicentennial Symposium*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1974.
- [11] Hass, K.; Schmittinger, P.; *Electrochim. Acta* 1976,21, 1115.
- [12] Udupa, H. V. K.; Thangappan, R; Yadav, B. R; Subbiah, P.; *Chem. Age India* 1972, 23,545.
- [13] Hayfield, P. C. S.; *Plat. Met. Rev.* 1998,42,46.
- [14] Hayfield, P. C. S.; *Plat. Met. Rev.* 1998,42,27.
- [15] Hayfield, P. C. S.; *Plat. Met. Rev.* 1998,42, 116.
- [16] Yang, S. c.; Cutlip, M. B.; Stonehart, P.; *Electrochim. Acta* 1990, 35, 869.
- [17] Beer, H. B.; *J Electrochem. Soc.* 1980,127,303.
- [18] Beer, H. B.; *Brit. Patent* 1 147442 1965.
- [19] De Nora, Y.; Nidola, A; *Extend Abstract.; Electrochem. Soco Meeting*, Hokkaido Univ., Los Angeles, 1970, Resumo 270.
- [20] Trasatti, S.; Buzzanca, G.;*J. Electroanal. Chem* 1971,29, 1.
- [21] Trasatti, S. (ed.); *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Elsevier: Amsterdam, Partes A e B, 1981.
- [22] Da Silva, L. M.; Boodts, I. F. C.; De Faria, L. A; *Electrochim. Acta* 2001,46, 1369.
- [23] De Faria, L. A; Boodts, I. F. C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 1992, 37, 2511.
- [24] Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 1991, 36, 225.

- [25] Lodi, G.; Bigli, c.; de Asmundis, C.; *Mater. Chem.* 1976,1,177.
- [26] Spasojevic, M.; Krstajic, N.; Jaksic, M.; *J Res. Inst. Catalysis* 1984, 32, 29.
- [27] Boggio, R.; Carugati, A.; Lodi, G.; Trasatti, S.; *J Appl. Electrochem.* 1985,15,335.
- [28] Duval, C.; em: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1963.
- [29] Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 2001,47,395.
- [30] Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2719.
- [31] Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* 1990, 35, 263.
- [32] De Pauli, C. P.; Trasatti, S.; *J. Electrtoanal. Chem.* 1995, 396, 161.
- [33] Spinolo, G.; Ardizzone, S.; Trasatti, S.; *J Electroanal. Chem.* 1997, 423, 49
- [34] Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 181.
- [35] Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta.* 2003, 48, 699.
- [36] Xianbo Jui; Juntao Lu; *J Power Sources* 2001, 93, 8.
- [37] Austin, L. G. Gagnon, E. G.; *J Electrochem. Soc.*1973, 120,251.
- [38] Zhou, W.; *Electrochemical Measurements*, Shanghai Science and Tehnology Press: Shanghai, 1985, p.120.
- [39] Macdonald, D. D.; Sikora, E.; Engelhardt, G.; *Electrochim. Acta* 1998, 43, 87.
- [40] Chazalviel, J. -N.; *Electrochim. Acta* 1988, 33, 461.
- [41] Sluyters, J. H.; *Rec. Trav. Chim.* 1960, 79, 1092.
- [42] Macdonald, D. D.; *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press: New York, 1977.
- [43] Armstrong, R.; *J. Electroanal. Chem.*1972, 34, 387.
- [44] Gerischer, H.; *Z. Phys. Chem.*1951, 198,286.
- [45] Epelboin, I.; Keddam, M.; *J Electrochem. Soc.* 1971, 117, 1052.
- [46] Singh, R N.; Koenig, I. F.; Poillierat, G.; Chartier, P.; *J Electroanal. Chem* 1991,314, 241.
- [47] O'Grady, W. E.; Iwakura, C.; Huang, J.; Yeager, E.; em: *Electrocatalysis*, Breiter, M. W.; (ed.), The Electrochemical Society: Princeton, 1974, p.286.
- [48] Ho, J. C. K.; Tremiliosi Filho, G.; Simpraga, R.; Conway, B. E.; *J. Electroanal. Chem.* 1994, 366, 147.
- [49] Da Silva, L. M.; Fernandes, K. C.; de Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* 2004, 49, 4893.

- [50] Li, F. B.; Hillman, R.; Lubetkin, S. D.; *Electrochim. Acta* 1992, 37, 2715.
- [51] Gorodetskii, V. V.; Neburchilov, V. A.; Alyab'eva, V. I.; *Elektrokhimiya*. 2005, 41, 1249.
- [52] Da Silva, L. M; Fernandes, K. C; De Faria, L. A; Boodts, J.F.C.; *Electrochim Acta* 2004, 49, 4893.
- [53] Da Silva, L. M; Fernandes, K. C; De Faria, L. A; Boodts, J. *Electroanal Chem.* 2002, 532, 141.
- [54] Franco, D. V.; Da Silva, L.M.; Jardim, W.F.; Boodts, J.F.C.; *J. Braz. Chem Soc.* 2006, 17, 746.
- [55] Lyons, M. E. G. e Brandon, M. P.; *J. Electroanal. Chem.* 2009, 631, 62.
- .

## **AUTORIZAÇÃO**

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

---

Taline de Fátima Gonçalves

Taline\_fg@hotmail.com

Universidade Federal dos vales do Jequitinhonha e Mucuri

Campus JK - Rodovia MGT 367 – Km 583, N° 5000

Bairro Alto da Jacuba – CEP 39100-000 Diamantina/MG