

PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DE ELETRODOS DE ÓXIDOS DE Ru + Ti PREPARADOS ATRAVÉS DE DIFERENTES METODOLOGIAS

Renata Aparecida Gonçalves Silva (IC)*, Karla Carvalho Fernandes (PG) e Luiz Antonio de Faria(PQ)
email: regoncalvesilva@hotmail.com

Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química – Av. João Naves de Ávila 2121 – Uberlândia-MG, CEP: 38408-100.

Palavras Chave: eletrodos de $RuO_2 + TiO_2$; curvas de Tafel; RDO; eletrocatálise

Introdução

Os ânodos dimensionalmente estáveis(ADE) são caracterizados por apresentarem alta estabilidade química, mecânica e atividade eletrocatalítica para muitas reações de eletrodos [1]. Aspectos que têm sido investigados visando elucidar os fenômenos responsáveis pelo desempenho destes eletrodos são: técnica de preparação, natureza dos precursores, temperatura de pirólise, variação da composição, suporte etc. Dando continuidade aos estudos de caracterização [2], o objetivo deste trabalho é investigar os efeitos que os diferentes métodos de preparação: (a) convencional (pirólise das soluções aquosas dos sais precursores), (b) sol-gel e (c) método de Pechini, exercem sobre as curvas corrente-potencial (Tafel) para a RDO. Como eletrodo será utilizado uma mistura binária de 30% mol RuO_2 e 70% mol de TiO_2 , suportada sobre titânio metálico.

Resultados e Discussão

As misturas precursoras foram preparadas a partir de soluções $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ dos sais $RuCl_3$ e $TiCl_4$, os quais foram dissolvidos conforme a metodologia aplicada: (a) HCl concentrado (1:1, v/v) no método convencional; (b) em isopropanol no método sol-gel e (c) ácido cítrico e etilenglicol no método de Pechini. As soluções precursoras continham 30% mol de Ru e 70% mol de Ti e foram aplicadas por pincelamento sobre suportes de titânio ($10 \times 10 \times 0,15 \text{ mm}$). A temperatura de pirólise final foi de 400°C para todos os métodos investigados. A RDO foi estudada através da obtenção de curvas de Tafel em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . Para isso, curvas E vs. J, foram registradas a uma velocidade de $0,56 \text{ mV s}^{-1}$ desde $+1,25 \text{ V}$ (ERH) até a obtenção de uma corrente de $0,1 \text{ A cm}^{-2}$. As curvas de Tafel (E vs. log j) apresentaram pouca histerese entre as varreduras de ida e volta) e apresentaram sempre duas inclinações, b_1 (baixos sobrepotenciais) e b_2 (elevados sobrepotenciais). A tabela 1 mostra que, após correção para a queda ôhmica, os eletrodos preparados segundo Pechini e sol-gel apresentaram valores de Tafel (b_1) inferiores ao convencional e situados ao redor de 40 mV . Esta inclinação sugere um mecanismo onde a segunda transferência eletrônica é determinante da velocidade. O valor entre $50-60 \text{ mV}$, obtidos para o eletrodo convencional sugere a participação de prótons no mecanismo da reação. Estudos da ordem de reação com respeito a $[H^+]$ poderão esclarecer este aspecto.

Tabela 1. Dependência do coeficiente de Tafel com a forma de preparação dos eletrodos. Dados corrigidos para queda-ôhmica.

Eletrodo	b_1/mV	b_2/mV
Convencional 1	56	283
Convencional 2	54	299
Sol-gel 1	49	107
Sol-gel 2	44	105
Pechini 1	44	111
Pechini 2	45	120

Os valores para o segundo coeficiente de Tafel em elevados sobrepotenciais sugerem que, para os eletrodos obtidos segundo sol-gel e Pechini, a etapa de descarga da água ($\sim 120 \text{ mV}$) é a determinante da velocidade. Os eletrodos convencionais apresentaram valores fora dos padrões tornando sua interpretação mais difícil. É possível que um intermediário OH seja formado como uma espécie instável a qual rearranja-se através de uma reação superficial (spillover).

Conclusões

Os resultados mostram que, de fato, a metodologia de preparação influencia não somente fatores geométricos dos filmes dos óxidos mas também fatores eletrônicos. Isto é consequência dos diferentes fatores de morfologia que as superfícies apresentam : convencional $>$ Pechini \geq sol-gel. Maior fator de morfologia significa uma região interna de maior acessibilidade com possível participação do suporte de Ti no mecanismo da RDO.

Agradecimentos

R.A.G.Silva agradece a Bolsa de IC/PIBIC/CNPq. L.A.De Faria agradece ao CNPq.

¹ De Faria L.A., Boodts J.F.C. and Trasatti S., "Physico-Chemical and Electrochemical Characterization of Ru-based Oxides Containing Ti and Ce", *Electrochimica Acta* (13): 2511-2518, 1992.

² Silva R.A.G. e De Faria, L.A., "Comparação do desempenho de eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ preparados através de diferentes metodologias para a RDO", XVII SIBBE, 2009, Fortaleza-CE.