

Estudo cinético da reação de desprendimento de oxigênio sobre 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 RuO₂ + TiO₂; curvas de Tafel; RDO; eletrocatalise, mecanismo de reação.

Introdução

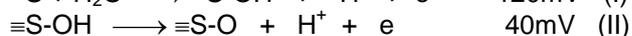
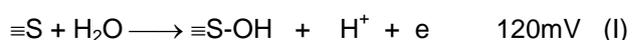
Os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) são caracterizados por apresentarem alta estabilidade química, mecânica e atividade eletrocatalítica para muitas reações de eletrodos [1]. Desde a introdução desta tecnologia, o número de estudos sobre as propriedades destes materiais cresceu substancialmente, destacando-se a potencialidade de aplicação dos eletrodos recobertos de óxidos em outras atividades eletroquímicas, por exemplo, na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), oxigênio (RDO) e na degradação de poluentes. Aspectos que têm sido investigados visando elucidar os fenômenos responsáveis pelo desempenho destes eletrodos são: técnica de preparação, natureza dos precursores, temperatura de calcinação, variação da composição [2], suporte, entre outros. 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 a cinética da RDO.

Resultados e Discussão

As misturas precursoras foram preparadas a partir de soluções 0,4 mol dm⁻³ dos sais RuCl₃ e TiCl₄, 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 etilenoglicol 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 (10x10x0,15mm). 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 mol dm⁻³ de H₂SO₄. Para isso, curvas E vs. j (Tafel) foram registradas a uma velocidade de 0,56 mV s⁻¹ desde +1,25V (ERH) até a obtenção de uma corrente de 0,1 A cm⁻². Determinou-se também a ordem de reação com respeito ao íon H⁺. As curvas de Tafel (E vs. log j)) apresentaram sempre duas inclinações. A tabela I reúne os valores obtidos. A ordem de reação encontrada experimentalmente (quimicamente significativa) apresentou um valor unitário (=1) para todos eletrodos investigados. Os resultados sugerem o seguinte mecanismo para a RDO:

Tabela I : Dependência do coeficiente de Tafel com a forma de preparação dos eletrodos.

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



As etapas I, II e V formam o mecanismo conhecido como “óxido eletroquímico”. Ele descreve bem a cinética da RDO para os eletrodos preparados segundo Pechini e sol-gel. Já, por sua vez, os eletrodos preparados pelo método convencional apresentam etapa determinante de velocidade com coeficientes ao redor de 60 mV (b₁) e b₂ muito diferentes dos normalmente observados indicando que sob estes eletrodos, a cinética é diferente. As etapas I, III, IV e V em conjunto também descrevem a RDO em meio ácido e é conhecido como mecanismo de Krasil'shchikov. A inclinação de 60mV obtida para a e.d.v. sob eletrodos convencionais, apontam este mecanismo como a que melhor descreve a RDO nestes eletrodos.

Conclusões

Os resultados cinéticos da RDO mostram que metodologias diferentes de preparar eletrodos de óxidos não só influenciam as propriedades geométricas [2] como também as de natureza eletrônica. Estudos de corrosão acelerada encontram-se em andamento para verificar a estabilidade destes eletrodos frente as diferentes metodologias de preparação.

Agradecimentos

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

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.; Fernandes, K.C. e De Faria, L.A., “Propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ru + Ti preparados através de diferentes metodologias”, 32ª Reunião Anual da SBQ, 2009, Fortaleza - CE.