

## ESTUDO DE EFEITO DOS SAIS PRECURSORES SOBRE AS PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DE ELETRODOS DE Ti-SnO<sub>2</sub>/Sb PREPARADOS POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Leonardo Santos Andrade, Romeu C. Rocha-Filho\*, Nerilso Bocchi e Sonia R. Biaggio

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 21/7/03; aceito em 22/7/04; publicado na web em 8/10/04

STUDY OF THE EFFECT OF PRECURSOR SALTS ON THE ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF Ti-SnO<sub>2</sub>/Sb ELECTRODES PREPARED BY THERMAL DECOMPOSITION. The physical and electrochemical properties of Ti-SnO<sub>2</sub>/Sb electrodes obtained by the thermal decomposition of solutions of the precursor salts SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/SbCl<sub>3</sub> and SnSO<sub>4</sub>/Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were investigated. The reversibility of the cyclic voltammetric response of the Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> redox couple was assessed using the obtained electrodes. Their catalytic activity for the oxygen-evolving reaction and maximum capacity for electronic transfer were also evaluated by potential and current linear scans in 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Additionally, scanning electron microscopy analyses allowed the visualization of the morphology of the oxide films obtained. The best results were presented by the electrodes obtained from the chloride salt precursors.

Keywords: SnO<sub>2</sub>/Sb anodes; precursor salts; electrocatalytic properties.

### INTRODUÇÃO

O tipo de anodo necessário em processos eletrolíticos varia desde eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam alto sobrepotencial para a reação de oxidação de interesse. Na maioria desses processos, o uso de um anodo com baixo sobrepotencial leva a considerável redução de custos, pois reduz a diferença de potencial operacional da célula. Isto ocorre, por exemplo<sup>1-3</sup>: a) na indústria de cloro-soda, onde são utilizados eletrodos baseados em RuO<sub>2</sub>, conhecidos como *anodos dimensionalmente estáveis* (ADE<sup>®</sup>, ou a sigla inglesa DSA<sup>®</sup>); b) em eletrolisadores do tipo ABB – Membrel<sup>®</sup>, em que eletrodos mistos (RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>) que catalisam a reação de desprendimento de oxigênio são utilizados como anodos.

Em alguns processos eletrolíticos, entretanto, é desejável que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) seja o mais alto possível<sup>4</sup>. Isto ocorre no caso da oxidação eletrolítica de compostos orgânicos<sup>5,6</sup> e na da geração eletrolítica de ozônio<sup>7-9</sup>. Um dos eletrodos que tem demonstrado um bom potencial para esse tipo de anodo é o de óxido de estanho(IV), SnO<sub>2</sub>. Quando dopado com antimônio ou flúor, ele apresenta uma alta condutividade e é razoavelmente estável em meios de diferentes pHs<sup>7,10</sup>. Nos últimos anos, tem-se estudado bastante o uso desse óxido depositado sobre titânio (Ti-SnO<sub>2</sub>) como anodo para oxidação, parcial ou completa, de poluentes orgânicos ou inorgânicos em efluentes<sup>2,5,8-21</sup>.

Filmes de SnO<sub>2</sub> sobre substratos podem ser obtidos por diversos processos, podendo-se citar o de pirólise de spray<sup>2,12,16</sup>, o de vapor químico<sup>22,23</sup>, o de decomposição térmica<sup>4,20,21</sup>, etc. No caso do método de vapor químico, utiliza-se um precursor organometálico, o dibutil diacetato de estanho, que é transportado para a fase vapor por meio de um fluxo de nitrogênio misturado com excesso de oxigênio e introduzido em um reator a baixa pressão. A oxidação do estanho acontece sobre a superfície de uma placa aquecida a temperaturas que podem variar entre 300 e 600 °C, de acordo com a morfologia que se necessite. Este método permite a obtenção de materiais homoganeamente dopados e de filmes contínuos; no entanto, é uma técnica que exige instrumentação bastante complexa e, portanto, com

custos elevados. No caso do método de decomposição térmica, o filme pode ser obtido via soluções inorgânicas e sóis orgânicos ou inorgânicos, ou mesmo pelo método de Pechini (reação de esterificação)<sup>24</sup>.

Tanto no método de pirólise de spray como no de decomposição térmica, as soluções inorgânicas utilizadas, comumente alcólicas, têm sido em geral de cloreto de estanho(IV), SnCl<sub>4</sub>, e de cloreto de antimônio(III), SbCl<sub>3</sub>; Fugivara *et al.*<sup>20</sup>, entretanto, utilizaram cloreto de estanho(II), SnCl<sub>2</sub>, em vez de SnCl<sub>4</sub>. Schmatz *et al.*<sup>25</sup>, por outro lado, estudando a correlação entre a microestrutura e as propriedades elétricas de pó de SnO<sub>2</sub>, visando seu uso em sensores para gases<sup>26,27</sup>, obtiveram o pó a partir da pirólise de um aerosol aquoso de sulfato de estanho(II), SnSO<sub>4</sub>.

O método de preparação do tipo sol-gel também vem sendo bastante empregado<sup>28-31</sup>. São utilizados alcóxidos (ou outros sais inorgânicos em alguns casos) como precursores para a formação dos filmes de SnO<sub>2</sub>, os quais são produzidos pela decomposição térmica do precursor. Entretanto, esse método de preparação tem a desvantagem de ser de difícil controle experimental, uma vez que o preparo do precursor requer a otimização de vários parâmetros.

Na literatura, não há relatos de estudos comparativos do efeito dos sais precursores sobre as propriedades dos eletrodos de Ti-SnO<sub>2</sub> obtidos. Assim, neste trabalho são relatados os resultados referentes à produção e caracterização de eletrodos de Ti-SnO<sub>2</sub>, dopados com antimônio, produzidos pela decomposição térmica de diferentes sais precursores: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e SbCl<sub>3</sub>, ou SnSO<sub>4</sub> e Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Pré-tratamento do substrato

O pré-tratamento do substrato (Ti) é um dos fatores mais importantes para o controle da qualidade do revestimento de SnO<sub>2</sub>. Há, entretanto, uma grande variedade de métodos de pré-tratamento<sup>4,32-38</sup>, sendo que são observadas diferenças significativas nos seus resultados. Optou-se por utilizar o procedimento relatado por Lipp e Pletcher<sup>4</sup>, que obtiveram eletrodos com boa reprodutibilidade. Assim, os eletrodos de trabalho (tiras de titânio – 0,25 mm x 1 cm x 4

\*e-mail: romeu@dq.ufscar.br

cm – de procedência Aldrich®, 99,7% de pureza) foram submetidos ao seguinte pré-tratamento:

- jateamento da superfície do Ti com microesferas de vidro de granulometria de 60 a 70  $\mu\text{m}$ , seguido de limpeza em banho ultrassônico, por 20 min, imerso em 2-propanol;
- antes da preparação do filme de óxido, decapagem do Ti em HCl concentrado em ebulição, por 1 min, seguida de profusa lavagem com água e secagem ao ar.

Em alguns casos, o substrato assim pré-tratado foi platinizado por meio de uma eletrodeposição galvanostática (250 mA  $\text{cm}^{-2}$ ), utilizando uma solução de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  20 g  $\text{L}^{-1}$  + HCl 300 g  $\text{L}^{-1}$ , a uma temperatura de 65 °C, por 10 min; uma rede cilíndrica de platina foi usada como contra-eletródo.

### Preparação dos filmes de $\text{SnO}_2$

Após todas as etapas do pré-tratamento terem sido concluídas, os filmes de óxido foram preparados do seguinte modo<sup>4</sup>:

- aplicação, com um pincel macio, de uma fina camada de uma solução 2-propanólica dos sais  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  13% m/v +  $\text{SbCl}_3$  0,2% m/v ou  $\text{SnSO}_4$  12,3% m/v +  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  0,15%, evaporando o excesso de álcool, ao ar, em estufa a 90 °C, por 10 min;
- após duas aplicações, formação da camada de óxido termicamente, em mufla a 500 °C, por 20 min, com um fluxo lento e contínuo de oxigênio;
- repetição das etapas a e b por 10 vezes;
- recozimento do filme, em mufla a 500 °C, por 60 min, com um fluxo lento e contínuo de oxigênio.

A espessura dos filmes obtidos foi estimada a partir das suas massas, levando-se em conta a densidade do óxido e a sua área de cobertura (vide abaixo).

### Caracterização eletroquímica dos eletrodos

Os eletrodos obtidos a partir dos diferentes sais precusores foram caracterizados pela técnica de voltametria cíclica, por meio do par redox ferrocianeto/ferricianeto, a diferentes velocidades de varredura de potencial (25, 100 e 400  $\text{mV s}^{-1}$ ), entre 0 e 0,6 V  $\times$  ECS; para tal, uma solução aquosa de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  5,0  $\text{mmol L}^{-1}$  em KCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  e um contra-eletródo de platina foram utilizados. A atividade catalítica dos eletrodos referente à RDO foi avaliada por varreduras lineares de potencial em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol L}^{-1}$ . Finalmente, com o objetivo de investigar a capacidade máxima de transferência eletrônica destes eletrodos, foram realizadas varreduras lineares de corrente (5,0  $\mu\text{A s}^{-1}$ ), também em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol L}^{-1}$ .

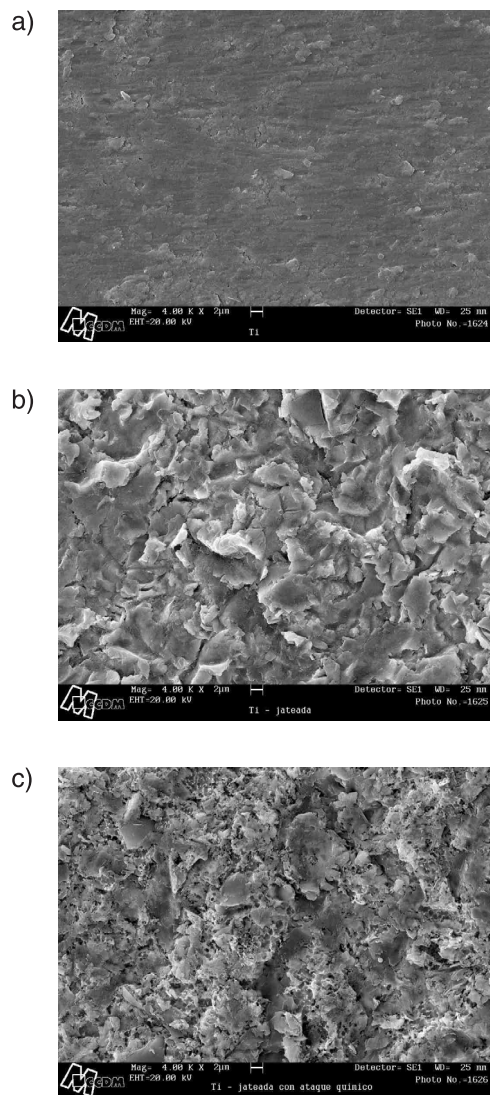
### Caracterização física dos eletrodos

O efeito das diferentes etapas envolvidas no pré-tratamento do substrato foi analisado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que também foi utilizada para a caracterização morfológica dos filmes de óxidos obtidos. Por outro lado, a estrutura dos filmes foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Pré-tratamento do substrato

Para a análise da superfície do substrato de Ti durante o pré-tratamento, foram obtidas micrografias de MEV da placa de Ti sem qualquer tratamento (Figura 1a), da placa de Ti jateada (Figura 1b) e da placa de Ti jateada e tratada quimicamente (Figura 1c).



**Figura 1.** Micrografia de MEV da placa de Ti: a) sem qualquer tratamento; b) jateada, e c) jateada e tratada quimicamente. Aumento de 4000 vezes

A micrografia da placa de Ti sem qualquer tratamento, Figura 1a, mostra que a superfície do metal está razoavelmente plana, com baixa rugosidade. Após o jateamento com esferas de vidro (Figura 1b), a placa de Ti apresenta um aumento na sua rugosidade, o que deve ser favorável à aderência do filme de  $\text{SnO}_2$  sobre este substrato. Finalmente, na Figura 1c pode-se observar que o ataque da superfície do Ti por HCl concentrado a quente não acarretou (grosseiramente) em diferenças significativas na rugosidade; entretanto, verifica-se uma superfície um pouco mais destruída fisicamente, com o surgimento de pequenos orifícios, sendo, portanto, mais porosa.

### Estimativa da espessura dos filmes de $\text{SnO}_2$

A estimativa da espessura dos filmes de  $\text{SnO}_2$  sobre o substrato de Ti foi feita por meio da relação volume do filme/área do filme, analogamente ao relatado por Lipp e Pletcher<sup>4</sup>. Para isso, previamente à sua pesagem, as tiras de Ti, imediatamente após serem pré-tratadas, foram colocadas em um dessecador por um mínimo de 6 h de modo a garantir que estivessem secas. A seguir, os eletrodos foram preparados e imediatamente colocados em um dessecador; após um mínimo de 6 h, eles foram pesados, obtendo-se assim as massas finais de filme em cada um deles. Para cálculo dos volumes de filme, supôs-

se que a densidade<sup>39</sup> do SnO<sub>2</sub> era igual a 6,95 g cm<sup>-3</sup>. Cabe ressaltar que essa densidade refere-se a SnO<sub>2</sub> não poroso e, conseqüentemente, como os filmes em questão apresentam porosidade, o que se obteve foi uma estimativa de suas espessuras mínimas.

No caso dos filmes produzidos utilizando os sais precursores SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e SbCl<sub>3</sub>, a massa dos filmes e suas espessuras variaram nas faixas de 22,2-33,5 g m<sup>-2</sup> e 3,2-4,8 µm, respectivamente, para um total de 10 aplicações; assim, o valor médio da espessura estimada (e desvio padrão) para esses filmes é de (3,8 ± 0,6) µm. Lipp e Pletcher<sup>4</sup>, utilizando um sal precursor de Sn<sup>4+</sup> também dopado com Sb<sup>3+</sup>, relataram massa e espessura nas faixas de 16-25 g m<sup>-2</sup> e 2,2-3,4 µm, respectivamente, para um total de 24 aplicações. Isso mostra que o precursor de Sn<sup>2+</sup> estudado neste trabalho, mesmo com menos aplicações, apresenta filmes de SnO<sub>2</sub> mais espessos do que aqueles relatados por Lipp e Pletcher<sup>4</sup>. Cabe ressaltar que, em todos os casos, o teor de Sn<sup>2+</sup> na solução utilizada era o mesmo que o de Sn<sup>4+</sup> naquela utilizada por Lipp e Pletcher<sup>4</sup>.

Para os filmes de SnO<sub>2</sub> preparados a partir dos sais precursores SnSO<sub>4</sub> e Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a massa dos filmes e as suas espessuras variaram nas faixas de 7,4-10,3 g m<sup>-2</sup> e 1,1-1,5 µm, respectivamente, também para um total de 10 aplicações. A comparação dos resultados obtidos para os dois conjuntos de precursores mostra diferenças significativas nos valores de massa e espessura estimadas, sendo que os filmes preparados a partir dos sulfatos apresentaram-se bem menos espessos. Tal fato pode ser atribuído à semi-turbidez desta solução, que deve ter implicado em um menor teor de Sn<sup>2+</sup> solubilizado nesta solução precursora do que o previsto, o que conseqüentemente levou a uma menor quantidade de filme depositado. Análise da micrografia de MEV obtida para esse filme, mostrada na Figura 2, reforça essa idéia.

A Figura 2 apresenta micrografias de MEV obtidas para filmes preparados a partir dos diferentes sais precursores. Como claramente evidenciado na Figura 2a, o filme de SnO<sub>2</sub> preparado a partir de cloretos apresenta a forma típica tipo “barro rachado”. Para este filme, análises de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X) revelaram a predominância de estanho, não tendo sido identificada

qualquer presença de titânio, confirmando que a superfície do eletrodo estava completamente recoberta. Além disso, a análise de DRX (Figura 3a) para este filme revelou a presença dos picos correspondentes a SnO<sub>2</sub> com estrutura do tipo cassiterita e também do substrato de Ti. Por outro lado, conforme pode-se ver na Figura 2b, o filme formado a partir de sulfatos não apresentou a forma clássica de “barro rachado”, típica dos filmes de SnO<sub>2</sub> formados termicamente. O que se observa nesta micrografia é a existência de uma distribuição não uniforme de diferentes formas depositadas na superfície do eletrodo (provavelmente decorrente do estanho não solubilizado na solução precursora). Claramente o filme apresenta problemas de recobrimento, o que foi comprovado por análises auxiliares de EDS, que indicaram a presença tanto de estanho como do substrato de titânio. Por exemplo, o espectro de EDS mostrado na Figura 4a, realizado na região nº 1 da Figura 2b, revelou presenças significativas tanto de estanho como de titânio. Já o espectro de EDS (Figura 4b), realizado na região nº 2 da mesma figura, revelou grande predominância do substrato de Ti e somente alguns traços de estanho. Apesar disso, a análise de DRX (Figura 3b) para este filme revelou a presença de picos correspondentes a SnO<sub>2</sub>, com a mesma estrutura daquele obtido a partir dos precursores de cloreto (cassiterita).

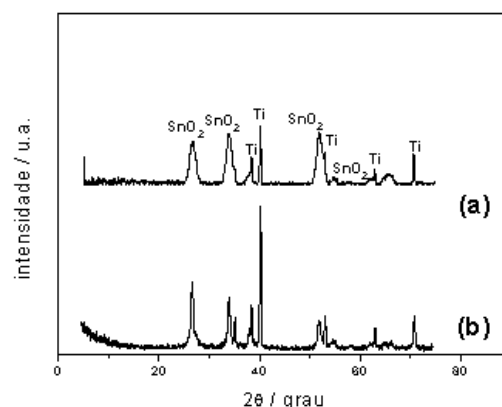


Figura 3. Difratomogramas de raios X obtidos para os eletrodos contendo o filme de SnO<sub>2</sub> obtido a partir a) de cloretos e b) de sulfatos

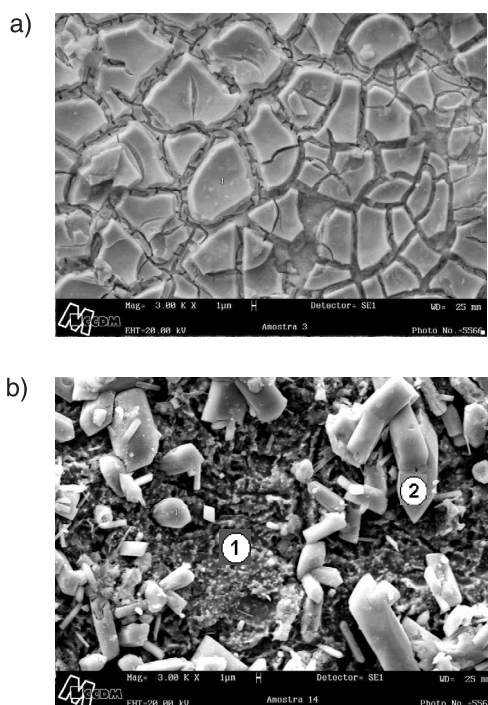
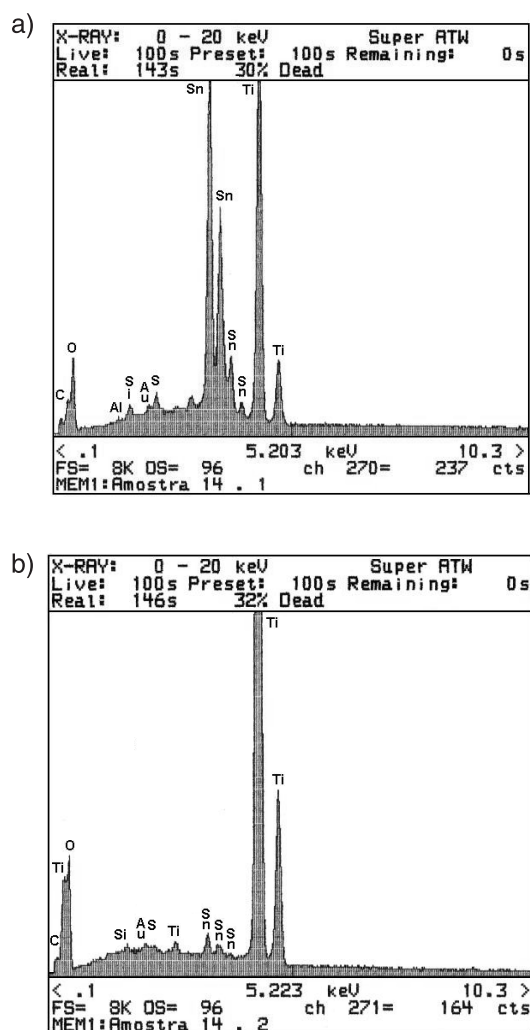


Figura 2. Micrografias de MEV dos eletrodos contendo o filme de SnO<sub>2</sub> obtido a partir a) de cloretos e b) de sulfatos. Aumento de 3000 vezes

### Investigação das propriedades eletroquímicas do eletrodo de Ti-SnO<sub>2</sub>

Usando a voltametria cíclica<sup>40,41</sup>, pode-se verificar a reversibilidade de um sistema com relação aos seus parâmetros, como, por exemplo, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico ( $\cong 58/n$  mV), que deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Isso ocorre para processos idealmente reversíveis, pois sabe-se que, como a reversibilidade é uma propriedade mensurável e está sujeita a perturbações no sistema, em altas velocidades de varredura de potencial ele pode se comportar irreversivelmente, ou seja, a transição de um comportamento para outro ocorre a uma velocidade característica, a qual é dependente, principalmente, da constante de velocidade de transferência de carga. Na faixa de velocidade de varredura em que o sistema se apresenta como reversível, os valores de potencial de pico se mantêm constantes. Já na faixa de velocidade de varredura em que o sistema é totalmente irreversível o potencial de pico varia (torna-se mais positivo para processos de oxidação, por exemplo), sendo que esta variação é diretamente proporcional ao logaritmo da velocidade de varredura.

A Figura 5 mostra três voltamogramas cíclicos com picos bem formados obtidos em K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 5 mmol L<sup>-1</sup> em solução aquosa de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> nas velocidades de 25, 100 e 400 mV s<sup>-1</sup>, na faixa de 0 a 0,6 V × ECS, utilizando eletrodo de SnO<sub>2</sub> produzido a partir dos



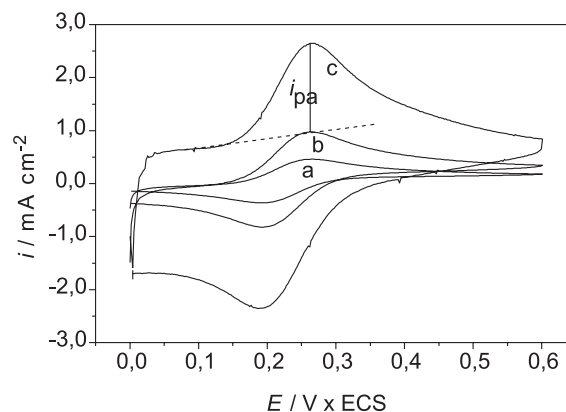
**Figura 4.** Espectros de análise por dispersão de energia (EDS) do eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  obtido a partir de sulfatos: a) sobre a região nº 1 e b) sobre a região nº 2 da Figura 2b

precursores  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SbCl}_3$ . Verifica-se nesta figura que o eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  apresenta respostas típicas de sistemas reversíveis, pois a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico,  $\Delta E_p$ , permanece constante à medida que a velocidade de varredura do potencial é aumentada (vide Tabela 1). Isto indica que este eletrodo tem boa condutividade eletrônica e mantém altas taxas de transferência eletrônica, comportando-se como um condutor eletrônico ideal. Cabe destacar que os valores de  $\Delta E_p$  são comparáveis aos relatados por Lipp e Pletcher<sup>4</sup>.

No caso do eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  preparado a partir dos precursores  $\text{SnSO}_4$  e  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , os voltamogramas cíclicos (Figura 6) revelaram problemas no comportamento da reversibilidade para o sistema. De acordo com os dados contidos na Tabela 2, pode-se observar que houve um grande aumento no valor de  $\Delta E_p$  com o aumento da velocidade de varredura de potencial, sendo que os valores de  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  tiveram aumentos positivo e negativo, respectivamente, com o aumento desta velocidade.

Esperava-se que os valores de  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  se mantivessem constantes em 270 e 210 mV, respectivamente. Esta variação mostra que este eletrodo não tem um comportamento idealmente reversível e indica que ele apresenta problemas de condutividade; portanto, não se comporta como um condutor eletrônico ideal, ou seja, não possui uma condutividade suficientemente alta para manter as taxas de trans-

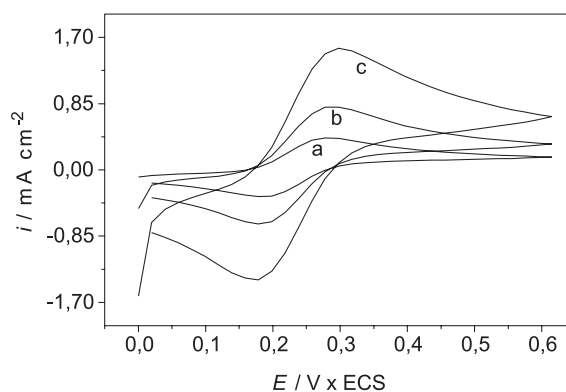
ferência eletrônica em velocidades de varredura de potencial mais elevadas ( $400 \text{ mV s}^{-1}$ ). Poderia ser pensado que este aumento na separação entre  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  decorre da resistência da solução existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, uma vez que um capilar de Luggin-Haber, que minimiza este efeito de queda ôhmica, não foi utilizado. Esta resistência causa um deslocamento no potencial do eletrodo de trabalho e torna-se mais evidente com o aumento da velocidade de varredura de potencial. No entanto, cabe ressaltar que essas medidas foram realizadas nas mesmas condições experimen-



**Figura 5.** Voltamogramas cíclicos para  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução aquosa de  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , para o eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  obtido a partir de cloretos. Velocidades de varredura: a)  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ; b)  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e c)  $400 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$

**Tabela 1.** Valores de parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 4

$v/\text{mV s}^{-1}$	$i_{pa}/\text{mA cm}^{-2}$	$E_{pa}/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$
25	0,42	264	69
100	0,87	264	69
400	1,86	266	69



**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos para  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução aquosa de  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre o eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  obtido a partir de sulfatos. Velocidades de varredura: a)  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ; b)  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e c)  $400 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$

**Tabela 2.** Valores de parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 5

$v/\text{mV s}^{-1}$	$i_{pa}/\text{mA cm}^{-2}$	$E_{pa}/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$
25	0,42	278	99
100	0,76	296	121
400	1,31	298	126

tais que as para o eletrodo produzido a partir dos cloretos, quando nenhum efeito de queda ôhmica foi observado; portanto, isso permite que se descarte essa hipótese. Em velocidades de varredura mais lentas ( $25 \text{ mV s}^{-1}$ ), o valor de  $\Delta E_p$  esteve mais próximo àquele em que se considera o processo como sendo idealmente reversível; porém não indica que o sistema se comporta reversivelmente. Os valores de  $\Delta E_p$  são bastante maiores que  $58 \text{ mV}$  e mostram que o eletrodo não apresenta a resposta de um sistema reversível, indicando que ele não possui uma condutividade suficientemente alta para manter as taxas de transferência eletrônica, mesmo em velocidades de varredura de potencial mais baixas.

Outras características de sistemas reversíveis são a dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura e a igualdade entre os módulos das correntes de pico anódica e catódica. A  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a corrente de pico é dada pela equação de Randles-Sevcik<sup>41</sup>:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o$$

onde a unidade de corrente de pico ( $I_p$ ) estará em A quando a da área ( $A$ ) estiver em  $\text{cm}^2$  e as de  $D_o$  (coeficiente de difusão) em  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $v$  (velocidade de varredura) em  $\text{V s}^{-1}$  e  $C_o$  (concentração) em  $\text{mol cm}^{-3}$ . Como essa característica ( $I_p \propto v^{1/2}$ ) também se aplica a sistemas irreversíveis, é fundamental o conhecimento de como o potencial de pico ( $E_p$ ) varia com a velocidade de varredura ( $v$ ). De qualquer modo, os critérios de diagnóstico necessários para a caracterização do eletrodo por meio de voltametria cíclica confirmaram tais problemas, pois a análise da densidade de corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura não mostrou uma clara dependência linear de  $i_{pa}$  com  $v^{1/2}$ , como mostrado na Figura 7.

A partir dos coeficientes angulares das retas mostradas na Figura 7, traçadas de modo a passarem pela origem, foram feitos cálculos estimativos dos valores dos coeficientes de difusão ( $D_o$ ) da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  utilizando-se a equação de Randles-Sevcik, tendo-se obtido os valores de  $2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $4,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , para os eletrodos produzidos a partir dos sais precursores de sulfatos e cloretos, respectivamente. O valor típico<sup>4</sup> da espécie em solução aquosa é de  $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Como já ressaltado acima, no caso do eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  produzido a partir de sulfatos, não há uma clara relação linear entre  $i_{pa}$  e  $v^{1/2}$ , o que ocorre no caso do eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  produzido a partir de cloretos. O menor valor do coeficiente de difusão obtido também pode ser decorrente da baixa condutividade do filme (vide abaixo), o que leva a correntes de pico menores do que as previstas teoricamente. Apesar disso, a razão entre os módulos das correntes de pico anódica e catódica registradas para o eletrodo produzido a partir dos cloretos é próxima de 1 para todas as velocidades de varredura investigadas, en-

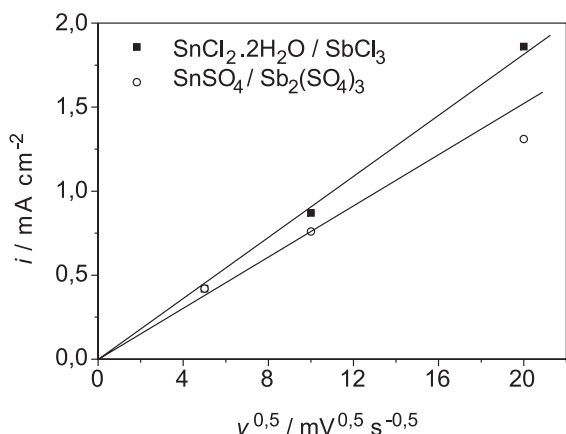


Figura 7. Densidade de corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos de  $\text{Ti-SnO}_2$ .

quanto que para o eletrodo produzido a partir dos sulfatos isso só ocorre na faixa de velocidades de varredura em que o sistema se comporta linearmente, isto é, entre  $25$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Uma vez caracterizados eletroquimicamente com relação à reversibilidade do par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , os eletrodos de  $\text{Ti-SnO}_2$  produzidos foram investigados quanto à atividade catalítica referente à reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e à capacidade máxima de transferência eletrônica por meio de varreduras lineares de potencial e de corrente, respectivamente.

Analisando-se as curvas de polarização obtidas (Figura 8), verifica-se que no caso do eletrodo produzido a partir de precursores sulfatos, em comparação ao produzido a partir de cloretos, a RDO é deslocada para potenciais bastante mais positivos. Essa diferença pode ser explicada levando-se em conta a análise superficial desse eletrodo (vide acima), mostrada na Figura 2b, onde pôde ser observada a exposição direta do substrato de  $\text{Ti}$  ao meio. O titânio, assim como todo metal do tipo válvula, possui uma alta tendência à passivação<sup>42</sup>; assim, é de se esperar que o eletrodo produzido a partir de sulfatos apresente baixa condutividade eletrônica. Os valores obtidos referentes à análise dos parâmetros para avaliação da reversibilidade do sistema, mostrados na Tabela 2, reforçam essa idéia. Cabe ressaltar que, nesse caso, qualquer influência de ordem estrutural pode ser negligenciada uma vez que a estrutura resultante dos óxidos produzidos a partir dos diferentes precursores é a mesma.

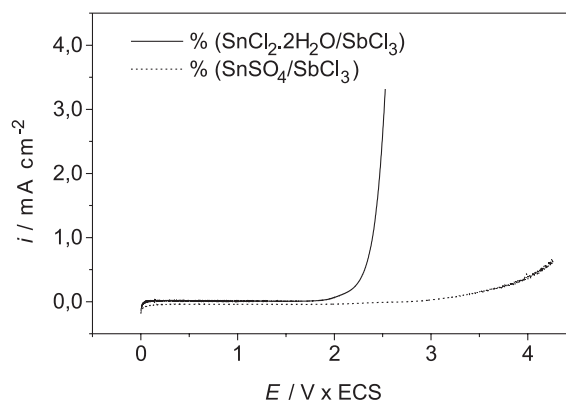
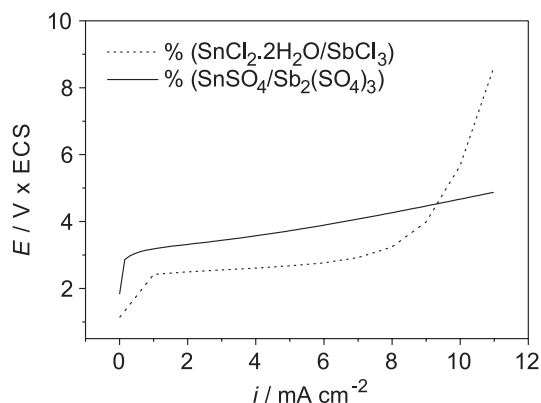


Figura 8. Curvas de polarização para os eletrodos produzidos a partir de cloretos e sulfatos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

No caso das varreduras de corrente, mostradas na Figura 9, para o caso do eletrodo preparado a partir de cloretos, verifica-se que há uma estabilidade no valor do potencial até um valor de densidade de corrente de aproximadamente  $8 \text{ mA cm}^{-2}$ . A partir deste valor, observa-se um aumento brusco no potencial, o que denota, portanto, limitações da capacidade de transferência eletrônica deste eletrodo, ou seja, o eletrodo pode conduzir uma densidade de corrente máxima de cerca de  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  sem que seja danificado. Cabe ressaltar que o eletrodo pode suportar esta densidade de corrente máxima por um determinado tempo, o qual não foi determinado. No caso do eletrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$  preparado a partir dos precursores sulfatos, o resultado da varredura de corrente mostrou uma instabilidade no valor do potencial frente à densidade de corrente aplicada, seguindo um perfil semelhante ao de um resistor, decorrente da baixa capacidade de transferência eletrônica deste eletrodo, conforme já discutido acima.

As densidades de corrente registradas durante as varreduras de potencial e de corrente (Figuras 8 e 9, respectivamente), uma vez que são muito baixas, revelaram que estes eletrodos, principalmente aquele obtido a partir de sulfatos, podem ser inviáveis para uso prático; conforme já mencionado, possivelmente esse comportamento decorre da passivação do substrato de titânio durante a etapa térmi-

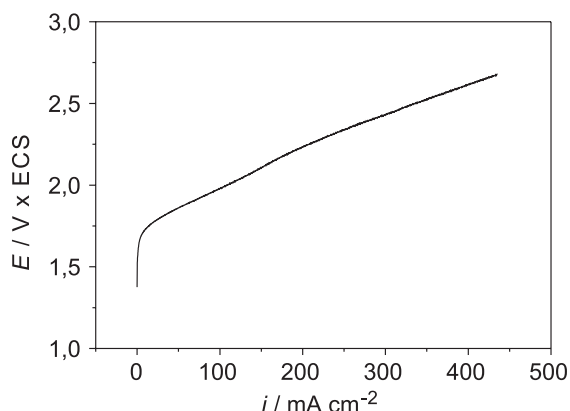


**Figura 9.** Variação do potencial com a corrente aplicada para os eletrodos de Ti-SnO<sub>2</sub> preparados a partir de cloretos e de sulfatos.  $v = 5,0 \mu\text{A s}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>

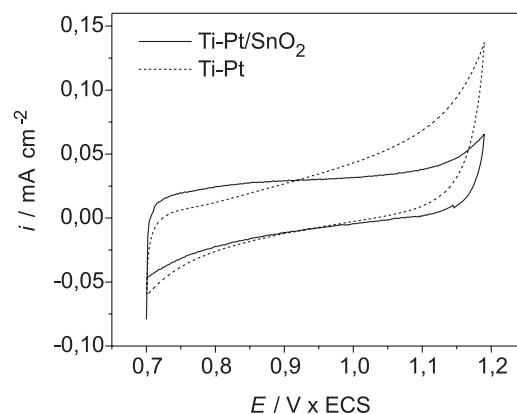
ca. Assim, com o objetivo de inibir essa possível passivação do substrato, resolveu-se investigar a capacidade de transferência eletrônica de filmes de SnO<sub>2</sub> suportados sobre substrato de titânio platinizado<sup>43</sup> e produzidos somente a partir dos sais precursoros SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O + SbCl<sub>3</sub>.

A Figura 10 mostra que os problemas de condutividade encontrados para os eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub> foram eliminados com a platinização do substrato, uma vez que o eletrodo de Ti-Pt/SnO<sub>2</sub> é capaz de conduzir densidades de corrente bastante maiores (até 60 vezes) do que os anteriormente testados (não platinizados), sendo viável seu uso prático. Ademais, até a densidade de corrente de cerca de 440 mA cm<sup>-2</sup> não houve aumento brusco do potencial deste eletrodo, o que denota a sua alta capacidade de transferência eletrônica, pois pode conduzir essa alta densidade de corrente sem que seja danificado. Cabe ressaltar que a maior densidade de corrente suportável por esse eletrodo, quando comparado aos cujos substratos não foram platinizados, é um indicativo importante da passivação do titânio durante o preparo do filme sobre substratos de Ti.

No entanto, em princípio esses resultados poderiam ser questionados, já que existe a possibilidade da platina eletrodepositada incorporar-se ao óxido durante a sua formação ou, até mesmo, do eletrodo vir a se comportar como o próprio substrato. Entretanto, conforme pode ser verificado na Figura 11, a presença do filme desloca o sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio para valores mais positivos (cerca de 300 mV), indicando que o eletrodo não se comporta como o substrato platinizado.

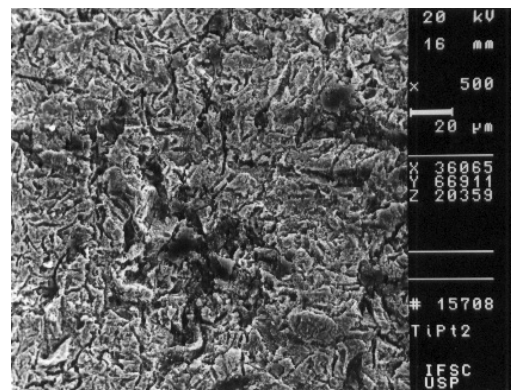


**Figura 10.** Variação do potencial com a corrente aplicada para o eletrodo de Ti-Pt-SnO<sub>2</sub> produzido a partir de cloretos.  $v = 50 \mu\text{A s}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>



**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti-Pt-SnO<sub>2</sub> (obtido a partir de cloretos) e Ti-Pt em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

As caracterizações físicas obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os eletrodos de Ti-Pt e Ti-Pt-SnO<sub>2</sub>, mostradas nas Figuras 12 e 13, respectivamente, mostraram que para o eletrodo de Ti-Pt pode-se observar uma superfície homogênea e bastante rugosa, o que certamente favoreceu a aderência do filme de SnO<sub>2</sub> sobre esta superfície durante o seu preparo. Além disso, a análise auxiliar por EDS revelou a presença do elemento platina, conforme esperado; porém o elemento titânio foi detectado com alguma predominância, já que o filme de platina é bastante fino. Por sua vez, as micrografias obtidas para o eletrodo de Ti-Pt/SnO<sub>2</sub> mostram claramente a forma clássica do filme em “barro rachado”, conforme também esperado. Além disso, a análise por EDS, realizada na região representada pelo número 1 na Figura 13, mostrou uma predominância total do elemento estanho; mas, em virtude da região escolhida ser relativamente profunda, o sinal de volta referente à detecção de outros elementos como, por exemplo, platina e titânio, ficou prejudicado. Por outro lado, análise por EDS (Figura 14) na região representada pelo número 2 na Figura 13 revelou também a predominância de estanho, não tendo sido detectada qualquer presença do substrato (Ti) nesta região, porém revelou a presença de um pico de difícil identificação, na figura identificado como platina e ouro. A dificuldade na identificação deste pico decorre do fato de que o pico do elemento ouro (que, certamente, deve aparecer no espectro, pois neste caso a amostra foi cuidadosamente recoberta com ouro para a análise por MEV), pode mascarar o da platina por terem energias muito próximas e a resolução do aparelho não permite que tal identificação seja feita separadamen-



**Figura 12.** Micrografia do eletrodo de titânio com platina eletrodepositada. Aumento de 500 vezes

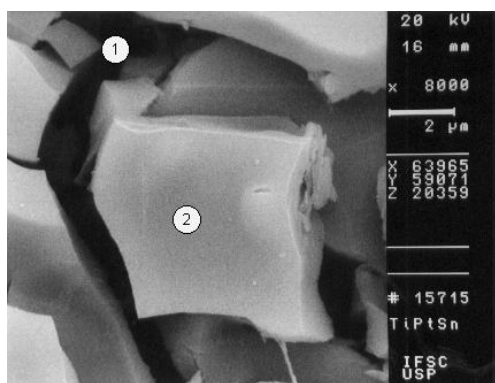


Figura 13. Micrografia do eletrodo contendo o filme de  $\text{SnO}_2$  obtido a partir de cloretos e preparado sobre o substrato platinizado. Aumento de 3000 vezes

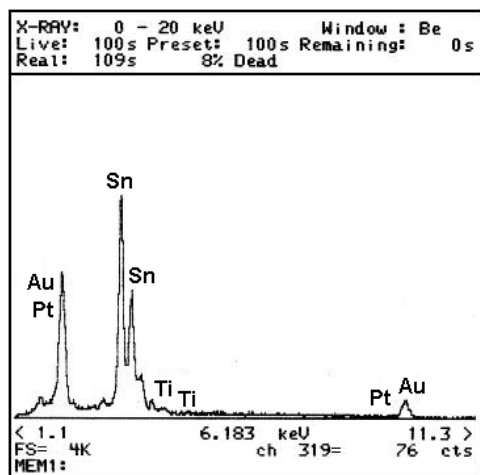


Figura 14. Espectro da análise por dispersão de energia (EDS) do eletrodo de  $\text{Ti-Pt/SnO}_2$  obtido a partir de cloretos, na posição indicada pelo número 2 da Figura 13

te. Portanto, essas análises auxiliares por EDS são insuficientes para confirmar a existência ou não de platina incorporada ao filme do óxido, conforme vem sendo discutido.

## CONCLUSÕES

As espessuras estimadas dos filmes obtidos a partir dos sais precursores  $\text{SnSO}_4$  e  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  apresentaram valores menores do que as dos obtidos dos precursores  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SbCl}_3$ . Tal fato pode ser atribuído à semi-turbidez da solução precursora dos sais de sulfato, o que implicou numa menor quantidade de  $\text{Sn}^{2+}$  solubilizado nesta solução do que a prevista, acarretando em uma menor quantidade de filme depositado na superfície do eletrodo, conforme pôde ser verificado nas micrografias de MEV. Verificou-se ainda que a decomposição térmica das distintas soluções precursoras investigadas para a formação dos filmes de  $\text{SnO}_2$  levam à mesma estrutura. Cabe ressaltar que a influência que cada um desses sais provoca nas propriedades eletrocatalíticas desses eletrodos pôde ser bem observada sendo que os eletrodos obtidos a partir dos sais precursores  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SbCl}_3$  mostraram melhores resultados que os obtidos a partir dos de sulfato (este comportamento decorre dos sais de cloreto serem mais facilmente solúveis). Finalmente, o objetivo de tentar inibir a passivação do Ti durante a etapa térmica de formação do filme de  $\text{SnO}_2$  platinizando a superfície de titânio foi atingido, pois as densidades de corrente atingidas nestes eletrodos foram até 60 vezes maiores do que quando não platinizados, mostrando viabilidade de uso prático.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP (processo nº 98/06184-4) e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

## REFERÊNCIAS

- Trasatti S.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2377.
- Kötz, R.; Stucki, S.; Carcer, B.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 14.
- Cardarelli, F.; Taxil, P.; Savall, A.; Comninellis, C.; Manoli, G.; Leclerc, O.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 245.
- Lipp, L.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1091.
- Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1857.
- Andrade, L. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
- Amadelli, R.; Velichenko, A. B.; *J. Serb. Chem. Soc.* **2001**, *66*, 835.
- Velichenko, A. B.; Amadelli, R.; Benedetti, A.; Girendko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Danilov, F. I.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, C445.
- Silva, L. M. da; Faria, L. A. de; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 699.
- Trasatti, S.; Lodi, G. Em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*; Trasatti, S., ed.; Elsevier: Nova Iorque, 1980.
- Stucki, S.; Kötz, R.; Carcer, B.; Suter, W.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 99.
- Comninellis, C.; Pulgarin, C.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 703.
- Comninellis, C.; *ICChemE Symposium Series* **1992**, *127*, 189.
- Comninellis, C.; Pulgarin, C.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 108.
- Comninellis, C. Em *Environmental Oriented Electrochemistry*; Sequeira, C. A. C., ed.; Elsevier: Amsterdã, 1994.
- Correa-Lozano, B.; Comninellis, C.; De Battisti, A.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 83.
- Correa-Lozano, B.; Comninellis, C.; De Battisti, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 203.
- Correa-Lozano, B.; Comninellis, C.; De Battisti, A.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 683.
- Correa-Lozano, B.; Comninellis, C.; De Battisti, A.; *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 970.
- Fugivara, C. S.; Sumodjo, P. T. A.; Cardoso, A. A.; Benedetti, A. V.; *Analyst* **1996**, *121*, 541.
- Tanaka, S.; Nakata, Y.; Kimura, T.; Yustiawati; Kawasaki, M.; Kuramitz, H.; *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 197.
- Kim, K. H.; Park, C. G.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2408.
- Bruno, L.; Pijolat, C.; Lalauze, R.; *Sens. Actuators, B* **1994**, *195*, 18.
- Olivi, P.; Pereira, E. C.; Longo, E.; Varella, J. A.; Bullhões, L. O. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L81.
- Schmatz, U.; Delabouglise, G.; Labeau, M.; Garden, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3254.
- Yoo, D. J.; Tamaki, J.; Park, S. J.; Miura, N.; Yamazoe, N.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L105.
- Scott, R. W. J.; Yang, S. M.; Williams, D. E.; Ozin, G. A.; *Chem. Commun.* **2003**, *6*, 688.
- Kakihana, M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *6*, 7.
- Rizzato, A. P.; Broussous, L.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *284*, 61.
- Oliveira, M. M.; Schnitzler, D. C.; Zarbin, A. J. G.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1903.
- Fontanetti, A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1999.
- De Pauli C. P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 161.
- Alves, V. A.; Silva, L. A. da; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1585.
- American National Standards Institute; *ASTM Designation B 481-68* **1970**, *G53*, 18.
- Ota, K. I.; Nishigore, S.; Kamiya, N.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 205.
- Pushpavanam, M.; Natarajan, S. R.; *Metal Finishing* **1994**, *June*, 85.
- Onuchukwa, A. I.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 858.
- Vercesi, G. P.; Rolewicz, J.; Comninellis, C.; *Thermochim. Acta* **1991**, *176*, 31.
- Weast, R. C., ed.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>a</sup> ed., Cleveland: CRC Press, 1976, p. B 171.
- Mabbott, G. A.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.
- Brett, A. M.; Brett, C.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina: Coimbra, 1996, p. 191-217.
- Camara, O. R.; De Pauli, C. P.; Vaschetto, M. E.; Retamal, B.; Aguirre, M. J.; Zagal, J. H.; Biaggio, S. R.; *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 247.
- Vines, R. F.; Atkinson, R. H.; Reid, F. H. Em *Modern Electroplating*; Lowenheim, F. A., ed.; John Wiley & Sons: Nova York, 1974, p. 356.