

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS EM ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

Liliane A. de Carvalho e Adalgisa R. de Andrade

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. dos Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto - SP, Brasil

Paulo R. Bueno\*

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-907 Araraquara - SP, Brasil

Recebido em 29/4/05; aceito em 23/9/05; publicado na web em 24/3/06

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY APPLIED IN THE STUDY OF HETEROGENEOUS REACTIONS AT DIMENSIONALLY STABLE ANODES. This paper discusses different aspects related to the application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the study of heterogeneous electrochemical reactions occurring on Dimensionally Stable anodes (DSA®). The most relevant aspects of the semiconductor/electrolyte interface, the application of the EIS classical equivalent circuit approach and the *ac* porous model in DSA are presented. The paper shows that DSA type electrodes can be consistently investigated by using the *ac* porous model and an analysis is presented showing the advantage of applying this kind of approach to study heterogeneous reactions on DSA electrodes. Furthermore, some preliminary results on Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> based electrodes are presented to exemplify the use of the *ac* porous model analysis.

Keywords: dimensionally stable anodes; electrochemical impedance spectroscopy; semiconductors oxide electrode.

### INTRODUÇÃO

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução<sup>1-4</sup>, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Atualmente, a EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio<sup>5</sup>, células fotovoltaicas<sup>6-9</sup>, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos<sup>10-15</sup>.

Em particular, a EIE é uma técnica excelente e já bem estabelecida para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele necessário para que a medida seja realizada. Em outras palavras, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal *ac*, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total.

Freqüentemente, a escolha da técnica depende dos objetivos experimentais: estabelecer um mecanismo de reação (i.e., testar um modelo) ou determinar os parâmetros cinéticos de um mecanismo previamente estabelecido ou conhecido. Contudo, devido à não-linearidade das respostas obtidas para a grande maioria dos sistemas experimentais, lidar com as respostas da interface para um sinal de grande amplitude é freqüentemente inviável. Portanto, em geral, sinais de pequena amplitude ( $\Delta E = 5$  mV) devem ser utilizados para facilitar a linearização das respostas obtidas. Mes-

mo limitando a variação de freqüência, a resposta do sistema em função do tempo, ainda é bastante complexa. As expressões matemáticas das respostas em função da freqüência são geralmente mais simples e isto permite trabalhar mais facilmente com os resultados experimentais para a obtenção dos parâmetros cinéticos desejados.

Em algumas situações mais favoráveis, várias técnicas podem ser efetivamente comparadas. Contudo, quando reações heterogêneas complexas interagem com o transporte de massa, a análise do tempo transiente, da corrente ou do potencial levam a resultados insuficientes se um mecanismo de reação tem que ser resolvido. Desta forma, as medidas de impedância, por meio de um sinal senoidal em um amplo intervalo de freqüência, têm sido largamente empregadas<sup>1-4,10-12,16</sup>.

### ANÁLOGO ELÉTRICO DE UMA INTERFACE ELETROQUÍMICA

As reações na interface eletroquímica abrangem tópicos tais como a natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa. Por sua vez, as reações eletroquímicas são, em essência, reações químicas e como regra ocorrem de acordo com princípios químicos gerais. Há, contudo, certas características das reações eletroquímicas que são únicas. Algumas delas envolvem a transferência de elétrons (sendo categorizadas, portanto, como reações de óxido-redução); são heterogêneas em natureza, o que implica em cinética heterogênea e, portanto, depende das dimensões, da área do eletrodo e das propriedades de interface do eletrodo; a corrente é uma medida simples da velocidade da reação; mudanças na velocidade da reação são induzidas pelo potencial e, a passagem da corrente através de uma célula eletroquímica representa a transição entre condutividade eletrônica (no eletrodo) e condutividade iônica (na solução).

O último item indicado acima implica que a corrente seria controlada não somente pela resistência da solução, mas em grande

\*e-mail: prbueno@iq.unesp.br

extensão pela impedância da interface entre eletrodo e solução. Esta última, por sua vez, depende de fatores relacionados à velocidade de transferência dos elétrons que fluem através da superfície do eletrodo (processo cinético), da capacitância interfacial e das limitações de transporte de massa.

É muito importante entender como a interface eletrodo/solução se comporta. A representação de uma interface eletrificada simples, isto é, quando a interface se comporta até certo ponto analogamente a uma combinação em paralelo de um resistor  $R_{tc}$  e um capacitor  $C_{dc}$ , pode ser feita por um modelo de circuito equivalente (Figura 1). A  $R_{tc}$  representa a relação entre corrente e potencial associada com o processo de transferência de carga, a  $C_{dc}$  representa a capacitância associada com a dupla camada elétrica, sendo ambas parâmetros dependentes do potencial.

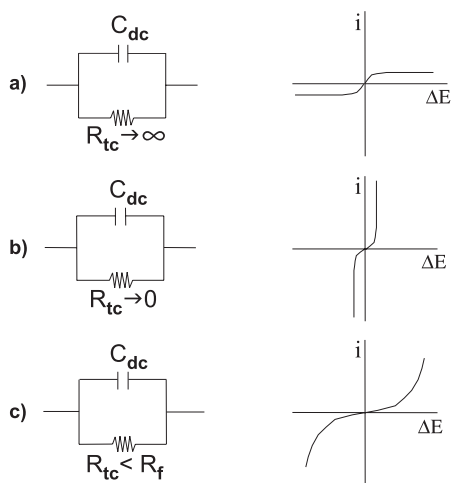


Figura 1. Circuitos elétricos equivalentes para interface eletrodo/solução e correspondentes curvas de corrente-potencial ( $i - \Delta E$ ): (a) altamente polarizável; (b) reversível; (c) intermediário. Os diferentes elementos elétricos são descritos no texto

A Figura 1a corresponde à situação em que  $R_{tc}$  é muito grande. Nessas condições o potencial na interface pode ser mudado substancialmente sem ocasionar fluxo significativo de corrente. Esta interface é chamada de interface polarizável. A Figura 1b corresponde à situação oposta (i.e.,  $R_{tc}$  é muito pequena). Aqui o potencial é fixado pela composição da solução. Qualquer mudança no potencial causa um fluxo substancial de corrente até que uma nova situação seja estabelecida na interface. Esta é uma interface não-polarizável. A Figura 1c representa o caso intermediário, em que  $R_{tc}$  tem um certo valor finito.

No desenvolvimento de modelos baseado em métodos de EIE, a resposta  $ac$  da célula eletroquímica é convencionalmente descrita por um circuito equivalente ou por equações cinéticas que levam às funções de impedância<sup>17</sup>. De maneira geral, os modelos de impedância consistem em estabelecer equações que incluem a equação de Nernst-Plank e de Poisson, além de condições de contorno apropriadas ao sistema<sup>2-4,6,18-20</sup>. Geralmente é desejável um modelo que tenha solução analítica. Os modelos podem ser expressos em termos de análogos de circuito elétrico, neste caso, a cada frequência, um circuito equivalente fornece uma representação total da distribuição de potencial elétrico no sistema e cabe ao analista relacionar qual é o modelo físico que está por trás do circuito elétrico proposto. Um modelo em série simples que descreve uma célula eletroquímica pode ser representado pela resistência do eletrólito  $R_e$ , uma impedância  $Z_l$  que contém vários sub-elementos que levam em consideração os efeitos na interface eletrólito/filme, tais

como camadas de reações intermediárias, transferência de carga, polarização interfacial, etc. Por fim, uma impedância  $Z_c$  deve ser adicionada no circuito equivalente (também em série), Figura 2, e esta descreve o transporte de elétrons através do contato filme/coletor de corrente e os efeitos da dupla camada. A resposta do sistema será controlada pela etapa mais lenta, que controla a dinâmica do sistema e, portanto, apresenta maior interesse.

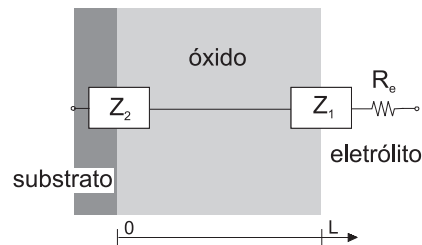


Figura 2. Modelo em série simples que descreve uma célula eletroquímica, formada por uma resistência  $R_e$ , uma impedância  $Z_1$  e uma impedância  $Z_2$ , que contém vários sub-elementos

O exemplo do circuito de Randles

De acordo com o que foi apresentado acima pode-se analisar reações de eletrodos utilizando circuitos elétricos equivalentes, os quais representam os processos relacionados às impedâncias  $Z_1$  e  $Z_2$  (Figura 2). O circuito da Figura 3 é conhecido como circuito de Randles<sup>21</sup> e será utilizado aqui como um exemplo para a aplicação da EIE. O circuito de Randles engloba além dos processos descritos na Figura 1, a impedância de Warburg ( $Z_w$ ). Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global. A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica,  $R_e$ . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface,  $R_{tc}$ . O efeito de relaxação correspondente é apresentado no plano complexo ( $jZ'' - Z'$ ) com um semi-círculo, cuja constante de tempo é dada pelo produto  $R_{tc}C_{dc}$ .

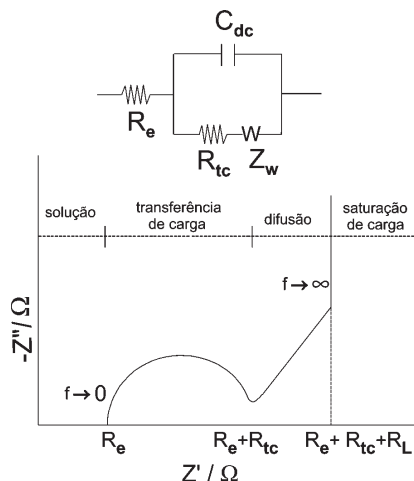


Figura 3. Circuito do tipo Randles (no topo) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa. Os diferentes elementos elétricos são descritos no texto

Dois parâmetros são obtidos da análise do semi-círculo:  $R_{tc}$  que é a medida do diâmetro e a frequência de relaxação caracterís-

tica,  $f_c$ , obtida no valor máximo do semi-círculo. Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Duas regiões podem ser identificadas no plano de impedância complexa: uma região linear com ângulo de fase  $\pi/4$ , correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg,  $Z_w$ , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de  $\pi/2$ , associada com uma resposta puramente capacitiva. Considerando uma reação de eletrodo onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção a interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por difusão. Nestas condições o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo, resultando em uma capacitância  $C_L$ , que é obtida através da Equação<sup>21</sup>

$$C_L = L^2 / 3DR_L \quad (1)$$

sendo que  $L$  é a espessura do eletrodo,  $D$  o coeficiente de difusão do íon no eletrólito e  $R_L$  é a resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real.

O circuito de Randles descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, para eletrodos porosos, a análise é complexa e a interpretação física da  $C_L$  não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante (EFC)<sup>21</sup>.

Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor descreve o processo, pode-se relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e extrair valores numéricos de todos estes elementos, através de simulações dos dados experimentais, geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não-linear, com o auxílio de um programa de computador adequado<sup>17</sup>. Embora existam diferenças na complexidade e na estratégia de modelagem (e ocasionalmente há pontos que são conflitantes) entre as diversas teorias, estas apresentam similaridades estruturais importantes, sendo que em muitos aspectos são equivalentes. Por ex., em certos casos usando-se a aproximação de circuito equivalente (CE) é possível que sistemas com difusão pura e sistemas com difusão e migração tenham a mesma função de impedância, apesar de apresentarem diferentes valores em alguns parâmetros<sup>22</sup>.

Este artigo tem por finalidade apresentar os diferentes resultados oriundos da aplicação da EIE no estudo das reações de eletrodos em Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs) e realizar uma discussão das principais interpretações utilizadas para descrever a cinética destas reações de eletrodo. Desta forma, na próxima seção apresenta-se uma pequena introdução e revisão sobre ADEs.

## ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADEs)

Os ADEs (DSA<sup>®</sup> patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S. A., Genebra, Suíça) surgiram em meados do século XX e constituem uma classe de eletrodos extremamente importantes para a indústria eletroquímica de produção de cloro-soda. Estes eletrodos possuem morfologia e microestrutura porosa<sup>23,24</sup> e vêm sendo estudados desde a década de 60, quando surgiu o primeiro ADE comercial, em substituição aos eletrodos de grafite<sup>25,26</sup>. São inúmeras as aplicações tecnológicas destes materiais: produção de cloro e de oxigênio<sup>26,27</sup>, supercapacitores<sup>28</sup>, medidores de pH<sup>29</sup>, preparação de dispositivos de aquecimento<sup>30</sup>, oxidação de substâncias orgânicas<sup>31,32</sup>.

Tais eletrodos consistem de uma base metálica, na maioria das vezes Ti<sup>26,27</sup>, sobre a qual uma camada de óxidos metálicos é aplicada, por diferentes técnicas. As mais comuns são decomposição

térmica de cloretos<sup>27</sup>; método de spray-pirólise<sup>33</sup>; método sol-gel<sup>34</sup> e decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP)<sup>35</sup>.

A camada de óxido nos ADEs é racionalizada misturando-se óxidos com propriedades catalíticas (RuO<sub>2</sub><sup>24,36-43</sup>, IrO<sub>2</sub><sup>11,44-51</sup>); óxidos que fornecem estabilidade mecânica (TiO<sub>2</sub><sup>24,43</sup>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>46,52-56</sup>), necessários para melhorar a aderência da mistura no suporte e aumentar a estabilidade dimensional<sup>26</sup>. Além disso, pode-se também utilizar aditivos moduladores das propriedades elétricas. Vários semicondutores, entre eles o óxidos de SnO<sub>2</sub><sup>24,36,40,49</sup>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>37-39</sup>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>16,57,58</sup>, PtO<sub>x</sub><sup>45</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>11,12</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>59</sup>, são aplicados como aditivos, resultando em uma melhora na eficiência eletroquímica. Outra aplicação destes materiais é a utilização na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos presentes em águas residuais, tais como formaldeído<sup>44</sup>, fenol<sup>60</sup>, clorofenol<sup>61</sup>, poluentes orgânicos<sup>62-65</sup>, lignina<sup>66</sup>, ácido húmico<sup>67</sup>, álcool benzílico<sup>68</sup>. As propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas dos ADEs são de grande interesse científico e muitas questões relacionadas aos mesmos requerem um entendimento mais aprofundado. Sendo assim, tem-se um número elevado de trabalhos abordando estudos cinéticos e as aplicações destes eletrodos em reações de oxidação de cloro (RDCl)<sup>24,39,41</sup>, oxigênio (RDO)<sup>13,36,38,40,45,47,48,51,53</sup> e oxidação de moléculas orgânicas<sup>15,44,60,66,69-71</sup>.

Uma característica interessante destes eletrodos é seu comportamento pseudo capacitivo<sup>26</sup>. Na superfície eletródica dos ADEs, no intervalo de potencial que vai da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) à reação de desprendimento de oxigênio (RDO), além do carregamento da dupla camada elétrica, ocorrem transições eletrônicas de estado sólido que envolvem a entrada e saída (intercalação/deinserção) de prótons entre grupos superficiais do óxido e a solução. Este processo pode ser representado pela Equação 2<sup>27</sup>:



As reações de desprendimento de cloro e oxigênio nos ADEs, tanto em meio ácido como em meio básico, envolvem um grande número de etapas consecutivas<sup>27</sup>. A etapa determinante da velocidade da reação, contudo, é controlada pelas características específicas de cada material eletródico, tais como propriedades eletrônicas, afinidade de adsorção dos intermediários da reação, arranjo geométrico dos átomos na superfície, dentre outras.

## REAÇÕES EM ADEs ESTUDADAS POR EIE

Como já mencionado anteriormente, a EIE pode ser utilizada para extrair informações sobre reações heterogêneas que ocorrem no eletrodo. A abordagem que descreve os processos eletroquímicos como análogos de elementos de circuito elétrico é a mais usual. No entanto, é preciso ressaltar as limitações do uso desta abordagem quando aplicada aos ADEs.

No final da década de 70, grupos ingleses de Northwich e Newcastle-upon-Tyne iniciaram estudos de EIE para investigar a cinética da reação de formação de cloro e oxigênio, em eletrodos de RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub><sup>72-75</sup>. Tais estudos foram realizados com eletrodos de várias composições e em diferentes meios (ácidos ou básicos). Devido às dificuldades experimentais da época, poucos pontos de frequências eram obtidos. A análise do comportamento dos diagramas foi realizada com base em modelos bastante simples<sup>76,77</sup>, como na Equação 3

$$\frac{1}{(Z(\omega) - R_e)} = \frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_{dc} \quad (3)$$

A análise dos parâmetros desta equação de impedância possi-

bilitou discutir o efeito da composição dos eletrodos e os diferentes mecanismos das reações de desprendimento de oxigênio em diferentes meios. Note que esta equação nada mais é do que um circuito equivalente, em que  $R_{ic}$  está em paralelo com  $C_{dc}$ .

Borresen *et al.*<sup>78</sup> fizeram estudos com eletrodos de composição  $Ru_xTi_{1-x}O_2$  preparados pelo método de decomposição térmica, realizados em meio ácido ( $H_2SO_4$ ) visando principalmente entender a RDH. Foi proposto um circuito equivalente (Tabela 1) composto por uma resistência ôhmica,  $R_p$ , um elemento indutor,  $L$ , um conjunto em paralelo relacionado com a morfologia da camada de óxidos, formado pela capacitância do filme,  $C_f$  e uma resistência,  $R_f$  e um segundo conjunto em paralelo relacionado com a transferência de elétrons, formado por um EFC da dupla camada elétrica,  $Q_{dc}$ , e uma resistência de transferência de carga,  $R_{ic}$ . Verificou-se, em altas frequências, na região da dupla camada elétrica, que somente a superfície mais externa da camada de óxidos tinha seus sítios ativados, apenas em baixas frequências é que a camada mais interna de óxidos é ativada.

**Tabela 1.** Alguns dos trabalhos encontrados na literatura, que se utilizam de circuito equivalente na análise dos resultados de EIE, no estudo de eletrodos do tipo ADEs

Ref.	Eletrodos (Processo ou região de potencial investigada)	CE
78	$Ti/Ru_xTi_{(1-x)}O_2$ (RDH)	
48	$Ti/Ir_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ (RDO)	
45	$Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Pt_xO_2$ (RDO)	
11	$Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Ce_xO_2$ (DCE)	
11	$Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Ce_xO_2$ (RDO)	
49	$Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$ (RDO)	
79	$IrO_2/SnO_2$ (RDO)	
56	$Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ (RDO)	
53	$Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ (RDO)	

Muitos trabalhos utilizando ADEs, preparados por decomposição térmica, tendo como catalisador o  $IrO_2$  podem ser encontrados<sup>11,47-49</sup>. Nestes trabalhos foi investigada principalmente a RDO. Assim, podemos encontrar eletrodos com composição nominal  $Ti/Ir_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ , em meio ácido ( $HClO_4$ )<sup>48</sup>; eletrodos de  $Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Ce_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ), em meio básico ( $KOH$ )<sup>11</sup>; eletrodos de  $Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$ , em meio ácido ( $HClO_4$ )<sup>49</sup>; nestes dois últimos trabalhos também foi investigada a região de carregamento da dupla camada elétrica e, eletrodos de  $Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Pt_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ), em meio básico ( $KOH$ )<sup>47</sup>. Em todos estes trabalhos, o circuito equivalente utilizado (Tabela 1), apresenta uma resistência ôhmica,  $R_p$ , um conjunto em paralelo formado por uma resistência,  $R_f$ , e uma capacitância da dupla camada elétrica ( $Q_f$  ou  $C_f$ ), relacionados com o filme de óxidos, e um segundo conjunto em paralelo formado pela capacitância da dupla camada elétrica ( $Q_{dc}$  ou  $C_{dc}$ ) e a resis-

tência de transferência de carga  $R_{ic}$ , que tem como função descrever as diferenças nos filmes de óxidos de diferentes composições, ou seja, a influência da concentração de cada óxido na atividade do eletrodo.

Alguns trabalhos mais recentes realizaram estudos de EIE em ADEs contendo  $IrO_2$  modificados com diferentes aditivos. Por ex., Hu *et al.*<sup>53</sup> estudaram eletrodos de  $IrO_2/Ta_2O_5$ , sendo que seu comportamento foi avaliado em meio ácido ( $H_2SO_4$ ) na região de potencial na qual ocorre a reação de desprendimento de oxigênio. O circuito proposto por Hu *et al.* foi baseado nos circuitos já apresentados na literatura para eletrodos de  $IrO_2$  e no mecanismo cinético, que foi obtido a partir das análises das curvas de Tafel, na região da RDO. Partindo-se da análise destes circuitos os autores propuseram um circuito mais complexo para descrever o sistema em questão, formado por um novo conjunto de elementos em substituição à  $R_{ic}$  usualmente utilizada (Tabela 1).

Liu *et al.*<sup>79</sup> utilizaram eletrodos de  $IrO_2/SnO_2$  preparados pelo método de sol-gel com a finalidade de aplicação de tais eletrodos na eletrooxidação do pirocatecol. Observaram que os eletrodos preparados por esta metodologia apresentaram resultados melhores que os eletrodos preparados com precursores inorgânicos. Xu *et al.*<sup>56</sup> estudaram o processo de desativação de eletrodos de  $IrO_2/Ta_2O_5$ . A desativação foi realizada aplicando-se uma corrente de  $2 A cm^{-2}$  em meio de  $Na_2SO_4$ , em potenciais localizados na RDO. Os circuitos apresentados por Liu *et al.* e Xu *et al.* não diferem muito dos circuitos mostrados na Tabela 1, sendo semelhantes à maioria dos circuitos discutidos até então na literatura no estudo da RDO<sup>12</sup>, formados por dois conjuntos de elementos em paralelo, representando o filme de óxidos e o processo eletroquímico, respectivamente.

Todos os trabalhos citados até agora interpretaram os resultados de EIE utilizando circuito equivalente simples para representar as diferentes etapas reacionais envolvidas nos eletrodos. A grande desvantagem deste tipo de abordagem, é sua limitação em não poder representar plenamente as características porosas dos ADEs. Gostaríamos de ressaltar aqui que há distinção entre porosidade e rugosidade. Deve ter-se em mente que o poro em um eletrodo tem uma profundidade a ser considerada e muito embora tenha efeito sobre a área superficial, seu efeito global pode ser bastante distinto daquele esperado pelo efeito de rugosidade, eminentemente superficial.

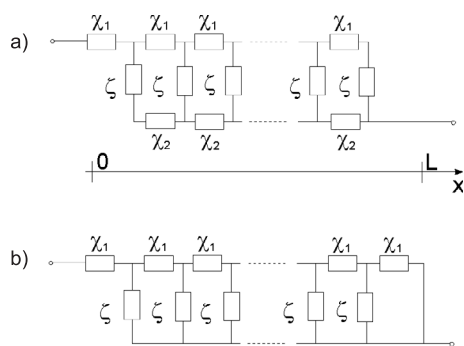
Nota-se que muitos dos circuitos apresentados na Tabela 1, apresentam o elemento L, que corresponde à indutância do arranjo experimental, visualizado na região de altas frequências<sup>49</sup>. Geralmente, os valores de L em relação ao potencial são aproximadamente constantes e seguem a mesma tendência do elemento  $R_1$  quando se varia a composição do eletrodo. A fonte de indutância para eletrodos de óxidos ainda não está bem estabelecida, mas possivelmente resulta do conjunto equipamento/célula/eletrodo conforme comprovam as medidas obtidas recentemente<sup>80</sup>.

## MODELO PARA ELETRODOS POROSOS

A seguir iremos demonstrar o modelo de poros, que pode ser representado, para efeitos de simplicidade, por um circuito equivalente do tipo linha de transmissão (LT). A principal vantagem desta abordagem está relacionada à sua capacidade de representar fases com diferentes condutividades (eletrodo e eletrólito, por ex.) que podem ser interconectadas por elementos dentro da própria linha de transmissão, ou mesmo representar o transporte iônico ou eletrônico no interior do eletrodo. Esta característica do modelo é chamada de macro-homogeneidade e pode ser favoravelmente utilizada para representar as características devido aos poros de um eletrodo do tipo ADE.

Esta abordagem vem sendo muito utilizada por diversos autores em diferentes condições<sup>3,16,81,82</sup>. No caso específico de eletrodos porosos, propõe-se que uma fase seja o eletrólito e a outra fase o eletrodo sólido, as quais estão conectadas pela superfície ou interface interna do poro. A solução para a equação de impedância destes sistemas foi desenvolvida por De Levie<sup>20</sup>.

A Figura 4 apresenta um esquema genérico das linhas de transmissão freqüentemente empregadas para descrever os sistemas eletroquímicos. Estas podem ser compostas de um ou dois canais, com elementos de impedância genéricos distribuídos,  $\chi_1$  e  $\chi_2$ , conectados por um elemento de interface,  $\zeta$ . Na Figura 4a, os canais representam dois meios e/ou fases distintas. Propõe-se que estes sejam efetivamente homogêneos e continuamente conectados. As características essenciais do transporte elétrico ao longo de cada fase, bem como através da “interface” que os conecta, são descritas empregando-se elementos de impedância generalizados.



**Figura 4.** Linha de transmissão generalizada. (a) generalização para dois canais e (b) generalização para um canal.  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\zeta$  são elementos de impedância generalizados.  $\chi_1$  e  $\chi_2$  são as impedâncias generalizadas para os canais 1 e 2, respectivamente, e  $\zeta$  para a “interface” que os conecta

Em cada meio (eletrodo/eletrólito) o circuito equivalente ramifica-se em uma dada posição  $x$ , em um elemento que se propaga no mesmo meio,  $\chi_1$  ou  $\chi_2$ , interconectados pelo elemento  $\zeta$  de “interface”. Os elementos  $\chi_1$  e  $\chi_2$  descrevem a queda ôhmica em cada ponto  $x$  dentro dos diferentes canais de transporte. Em sistemas eletroquímicos,  $\chi_1$  e  $\chi_2$  são utilizados para descrever a condutividade do meio. O elemento “interfacial”,  $\zeta$ , é utilizado para descrever processos de transferência de carga (associados aos processos faradaicos) e polarização. A ramificação dos elementos do circuito equivalente ocorre de forma contínua e por isso são descritos através de equações diferenciais.

Considerando que uma das fases é altamente condutora (na verdade, o que se assume é que a condutividade em um ramo ou fase é muito maior que condutividade no outro ramo ou fase), ou seja, que em uma das fases não há barreira ao transporte e, assumindo que esta fase altamente condutora é a fase 2, então temos que  $\chi_2 \approx 0$ . Neste caso, a fase 2 é um meio equipotencial e a linha de transmissão representada na Figura 4a está em curto-circuito nesta fase, enquanto que a fase 1 exibe uma resistividade distribuída ( $\chi_1 = r_1$ ) que depende da condutividade do eletrólito. Esta aproximação está representada na Figura 4b. Há várias condições eletroquímicas que levam a se poder utilizar esse modelo, dependendo do tipo de eletrodo, geometria e microestrutura<sup>5,83</sup>. Pode-se chegar a esta configuração através de modelos cilíndricos perfeitos, onde estes cilindros seriam os poros, cujos diâmetros são pequenos quando comparados com a profundidade; de acordo com o proposto por De Levie<sup>20</sup>, poros rasos seriam tratados como rugosos. Outra aproximação, na qual o modelo de linha de transmissão pode ser empregado, é quando existe uma matriz de partículas

semicondutoras interconectadas em contato com a solução ou o eletrólito. Este modelo tem sido utilizado com sucesso para descrever a resposta de impedância eletroquímica de eletrodos com este tipo de configuração<sup>5,83</sup>.

Desta forma, considerando o caso em que uma das fases apresenta condutividade muito elevada ( $\chi_i \gg \chi_k$ ), obtém-se a resposta de impedância de uma linha de transmissão de um único canal, tal como na Figura 4b. Esta atribuição depende das características do sistema, ou seja, da magnitude das condutividades das fases em estudo. Toma-se então  $\chi_1 \gg \chi_2$ , de maneira que  $\chi_2$  pode ser aproximado a uma equipotencial ( $\chi_2 = 0$ ). A principal aproximação adotada nos modelos descritos, é que o transporte na fase mais resistiva é limitado pelo movimento iônico nos poros (a cinética é limitada pelo processo de difusão dos íons no poro). Ainda há na literatura discussão a respeito deste fato, de tal maneira que não se sabe se a diferença de potencial é limitada pela fase iônica ou eletrônica (eletrólito ou óxido)<sup>16</sup>. De qualquer forma, pode-se assegurar que quando uma fase é muito mais condutora que a outra, o modelo com um único ramo pode ser adotado com segurança. Outra aproximação importante é considerar o sistema como sendo macro-homogêneo e, portanto, os termos  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\zeta$  são independentes da posição  $x$ , ou seja, estas quantidades são funções unicamente da freqüência.

A função de impedância da linha de transmissão de um canal está apresentada na Equação abaixo<sup>84</sup>

$$Z = (\zeta / \chi_1)^{1/2} \coth(L / \lambda) \quad (4)$$

em que  $L$  é a espessura da camada de difusão ou do eletrodo e  $\lambda$  é dado por

$$\lambda = (\zeta / \chi_1)^{1/2} \quad (5)$$

Quando as magnitudes de condutividade iônica e eletrônica são comparáveis, não se pode utilizar a aproximação de um único canal, neste caso, a solução da linha de transmissão de dois canais é dada pela Equação 6<sup>84</sup>

$$Z = \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left( L + \frac{2\lambda}{\sinh(L / \lambda)} \right) + \lambda \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth(L / \lambda) \quad (6)$$

sendo que

$$\lambda = \left( \frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

A partir desta função, os elementos de impedância  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\zeta$  devem ser especificados de forma que possibilitem a análise dos espectros de impedância, de acordo com um modelo físico apropriado. Isto pode ser realizado de duas maneiras, uma delas seria através de um modelo cinético, o qual permite determinar a função de transferência proveniente do modelo considerado. A outra forma seria atribuir elementos de circuito equivalentes aos termos  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\zeta$  para representar fisicamente o aspecto cinético observado. As duas abordagens são equivalentes, muito embora a análise cinética aparentemente seja mais apropriada ao químico tradicional acostumado à solução dos mecanismos cinéticos de reação.

Modelos de linha de transmissão de um único canal considerando  $\chi_1$  e  $\zeta$  como elementos de circuito análogos aos fenômenos de transporte e aos processos interfaciais ocorrendo no sistema eletroquímico são bastante úteis, como já demonstrado anteriormente. Pode-se modelar a impedância do canal 1 utilizando-se uma resistência distribuída<sup>84</sup>

$$\chi_1 = r_1 \quad (8)$$

sendo que a resistência total neste canal é dada por

$$R_1 = r_1 L \quad (9)$$

A escolha do termo de impedância  $\zeta$  leva a diferentes modelos; um destes modelos é obtido substituindo-se este elemento por uma função do tipo<sup>6</sup>

$$\zeta = \frac{r_3}{1 + ir_3 c_3 \omega} \quad (10)$$

onde  $r_3$  é uma resistência distribuída ao longo dos poros, e  $\omega$  é a frequência característica, sendo a resistência total dada por

$$R_3 = \frac{r_3}{L} \quad (11)$$

Este modelo representa o caso de uma reação interfacial ocorrendo em um eletrodo poroso, ou seja, na qual o eletrólito penetra em pelo menos 90% da sua profundidade. Uma interface idealmente polarizável é descrita pela capacitância total, dada por  $C_3$ , sendo que  $c_3$  é a capacitância distribuída ao longo dos poros. Estes dois parâmetros, tal como o caso de  $R_3$  e  $r_3$ , se relacionam também com a espessura do eletrodo (L)

$$C_3 = c_3 L \quad (12)$$

Neste caso, a função total de impedância adota a seguinte forma

$$Z = \left( \frac{R_1 R_3}{1 + i\omega / \omega_3} \right)^{1/2} \coth \left[ \left( \omega_3 / \omega_L \right)^{1/2} (1 + i\omega / \omega_3)^{1/2} \right] \quad (13)$$

sendo que  $\omega_L$  e  $\omega_3$  são as frequências características do processo e estão relacionadas com os parâmetros  $r_1$ ,  $r_3$  e  $c_3$  da seguinte forma

$$\omega_L = \frac{1}{L^2 r_1 c_3} \quad (14)$$

$$\omega_3 = \frac{1}{r_1 c_3} \quad (15)$$

Nesta primeira aproximação, tem-se uma linha de transmissão com elementos de circuito com comportamento ideal. Este tipo de descrição tem limitações, como será demonstrado, mas sua descrição é bastante importante para mostrar as diferenças existentes em situações experimentais. Considerou-se o caso em que uma polarização ideal distribuída ao longo de todo o eletrodo pode ser descrita através de uma capacitância ( $c$ ). Este elemento distribuído, quando associado a uma resistência ( $r$ ) de transporte elétrico também distribuída ao longo da fase sólida, fornece uma função de impedância útil para casos específicos, por ex., para representar processos de difusão ordinária.

No entanto, na região de transição entre as duas fases, ou a parte sólida e o eletrólito dentro do poro, existe uma diferença de potencial que é sustentada pela carga armazenada na interface. A relação diferencial existente entre a carga armazenada na interface e o potencial elétrico é chamada de capacitância interfacial. Esta capacitância é geralmente função do potencial elétrico, cujo modelo detalhado pode ser estabelecido desde que se conheça a distribuição espacial da carga elétrica em função do potencial, tal como no modelo de Mott-Shottky para a polarização de carga espacial na junção

semicondutor-líquido. Além disso, a capacitância de uma interface polarizável pode tornar-se, em cada valor de voltagem, uma função da frequência, um fato conhecido como dispersão capacitiva. Experimentalmente, esta é mais a regra que a exceção e a impedância de diferentes tipos de interface comporta-se como um EFC. Para considerar esta situação no modelo descrito acima, a capacitância  $c_3$  deve ser substituída por um elemento cuja impedância é dada por:

$$Z = \frac{1}{q_3} (i\omega)^{-\beta} \quad (16)$$

em que  $q_3$  é uma constante e  $0 < \beta < 1$ .

Para este caso, em analogia com a Equação 10, tem-se que o elemento de interface toma a forma:

$$\zeta = \frac{r_3}{1 + r_3 q_3 (i\omega)^\beta} \quad (17)$$

e, por fim, a função de impedância total, ou a função de impedância da linha de transmissão, torna-se<sup>6</sup>

$$Z = \left[ \frac{R_1 R_3}{1 + (i\omega / \omega_3)^\beta} \right]^{1/2} \coth \left[ \left( \omega_3 / \omega_L \right)^{\beta/2} \left[ 1 + (i\omega / \omega_3)^\beta \right]^{1/2} \right] \quad (18)$$

De forma geral, a função de impedância descrita pelo modelo acima comporta-se muito bem para os dados experimentais de ADEs em uma ampla faixa de potencial. A grande vantagem reside no fato de poder descrever os resultados experimentais, ou seja, a queda de potencial elétrico ao longo dos poros, utilizando um modelo único. Diferentemente do mostrado na Tabela 1, onde a análise utilizando circuitos equivalentes é bem mais sucessível à atribuição de diferentes circuitos para descrever o comportamento experimental.

## APLICAÇÃO DO MODELO DE POROS AOS ADEs

A maioria dos trabalhos sobre ADEs, utilizando a técnica da EIE, tratam de circuito equivalente<sup>17</sup>; encontram-se poucos estudos sobre o modelo *ac* de poros aplicado a este sistema, exceção é o trabalho realizado por Terezo *et al.*<sup>16</sup> que aplicou esse modelo para ADEs de  $\text{IrO}_2$  e  $\text{IrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportados em Ti. Estes eletrodos foram preparados pelo método dos precursores poliméricos<sup>57</sup>, sendo as medidas realizadas em meio ácido ( $\text{HClO}_4$ ). Neste trabalho obteve-se um ótimo ajuste dos dados experimentais com o modelo descrito detalhadamente na sessão anterior<sup>6</sup>. O modelo utilizado para descrever o sistema foi o da linha de transmissão de apenas um canal, e foram estudados uma ampla faixa de potencial, desde o início da região da dupla camada elétrica até potenciais localizados na região da RDO.

A grande vantagem da interpretação dos resultados de EIE utilizando o modelo *ac* de eletrodos porosos está em descrever, em uma forma unificada, as diferentes características dos ADEs não somente em uma ampla faixa de potencial como também em baixas e altas frequências. O modelo permite, de maneira geral, extrair os parâmetros locais que caracterizam o transporte e armazenamento de carga, além das reações que ocorrem na interface dos óxidos, descrevendo, assim, as propriedades eletroquímicas fundamentais do sistema.

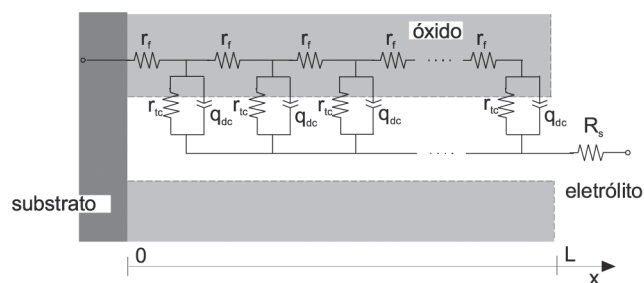
### Um breve estudo do sistema $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$

Atualmente estamos estudando o sistema  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em vários potenciais e composições<sup>85</sup>. Os eletrodos foram preparados utilizando o método de decomposição de precursores polimé-

ricos<sup>35</sup>. A temperatura de calcinação foi de 400 °C, a composição de RuO<sub>2</sub> foi mantida constante em 30%, e as composições de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> foram variadas ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,7$ ). Tendo em vista exemplificar o modelo proposto, serão apresentados somente os resultados referentes à composição Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. Um estudo sistematizado do efeito da composição será apresentado posteriormente. A camada de óxidos foi depositada até obter-se uma espessura nominal de 1 μm ( $m \approx 0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ )<sup>40</sup>. As medidas de EIE e voltametria cíclica (VC) foram realizadas à  $25 \pm 0,1 \text{ °C}$ , em meio de HClO<sub>4</sub> 1 mol dm<sup>-3</sup>, utilizando-se uma célula eletroquímica com capacidade para aproximadamente 300 mL, conforme descrita por Garavaglia *et al.*<sup>36</sup>. Nesta, foram introduzidos dois eletrodos auxiliares de platina platinizada, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na mesma solução do eletrólito de suporte e o eletrodo de trabalho (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>). Utilizou-se atmosfera de N<sub>2</sub>. Os experimentos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT 30, acoplado a um micro-computador e controlado pelos programas: FRA- Frequency Response Analyser (EIE) e GPES - General Purpose Electrochemical System (VC).

Foram registrados espectros de EIE em 60 pontos, com frequências entre 1 mHz e 100 kHz, utilizando-se uma amplitude de perturbação de 5 mV pico a pico (p/p). As medidas de EIE foram realizadas para eletrodos recém-preparados nos seguintes potenciais: 0,20; 0,45; 0,70; 0,85; 1,00; 1,20; 1,500; 1,525 e 1,550 V vs. ERH, entre cada medida foram registrados VC entre 0,2 e 1,4 V vs. ERH e velocidade de varredura 20 mV s<sup>-1</sup>.

Ao aplicar o modelo *ac* de eletrodos porosos foi possível modelar o comportamento dos eletrodos de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> em toda a faixa de potencial investigada: desde o carregamento da dupla camada, ou de processos pseudocapacitivos (0,2-1,0 V vs. ERH), até a RDO (1,50-1,55 V vs. ERH), inclusive a região intermediária (1,2 V vs. ERH), quando processos faradaicos começam a operar nos eletrodos, foi possível aplicar o modelo de poros, partindo-se apenas a linha de transmissão, composta por um canal<sup>85</sup>, mostrada na Figura 5.



**Figura 5.** Linha de transmissão que representa fisicamente os dados experimentais dos eletrodos Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4$  e  $0,7$ ), no intervalo de potencial de 0,20 a 1,55 V vs. ERH. Em verdade, esta linha de transmissão é capaz de descrever os resultados de diferentes eletrodos para aplicações como ADEs em uma ampla faixa de potenciais. Notar que a linha de transmissão é formada por um único canal de condução e uma impedância de interface, representada pelos elementos distribuídos,  $r_{ic}$  e  $q_{dc}$ , conforme representação da Figura 4.

Para a região de baixos sobrepotenciais (região da DCE), o ADE demonstra um comportamento pseudocapacitivo<sup>27</sup>, devido às transições redox Ru(III)/ Ru(IV), o que leva a uma condição de contorno específica do modelo. Neste caso, seria o mesmo que considerar que a resistência de transferência de carga distribuída nos poros tende a valores muito grandes. Isso equivale dizer que  $r_3 \rightarrow \infty$ , portanto a Equação (17) pode ser simplificada

$$\zeta = \frac{1}{q_3} (i\omega)^{-\beta} \quad (19)$$

ou seja, obtêm-se o comportamento de uma interface idealmente polarizável que é o comportamento normalmente atribuído ao carregamento da dupla camada elétrica. Quando  $\beta \rightarrow 1$ , tem-se a situação de uma capacitância ideal. Neste caso, a impedância do eletrodo tende naturalmente da Equação (18) para

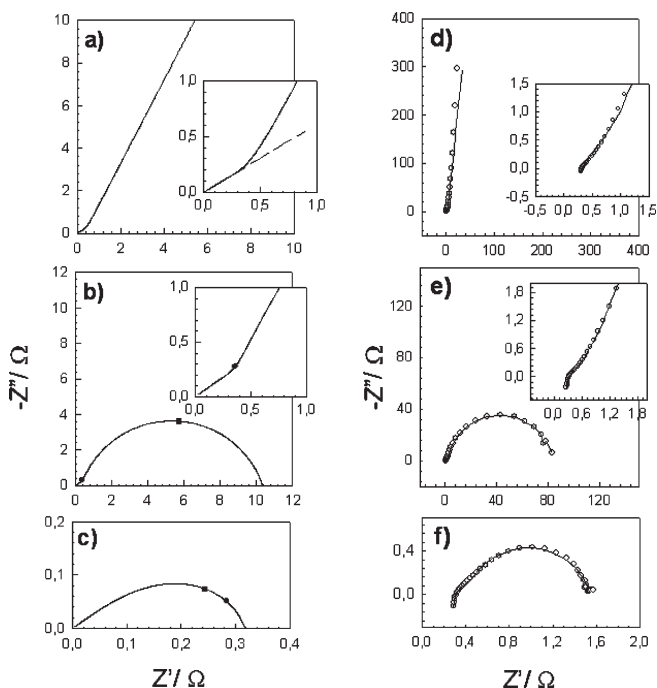
$$Z = R_1 (i\omega / \omega_L)^{-\beta/2} \coth \left[ (i\omega / \omega_L)^{\beta/2} \right] \quad (20)$$

sendo que a Equação (20) é um caso especial da Equação (18).

O elemento  $r_1$  corresponde a resistência ôhmica da camada de óxido, distribuída ao longo do seu comprimento. O valor total da resistência do filme é dada por  $R_1$ , como já discutido, e está relacionado com  $L$ , através da Equação (9). Para comportamento não puramente ôhmico, pode-se utilizar também uma função de impedância equivalente à Equação (16) e, neste caso específico, ter-se-ia  $\zeta = (i\omega)^{-\beta}/q_1$ , sendo que  $\beta \rightarrow 0$ .

No tratamento dos sistemas ADEs de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> aplicou-se o modelo descrito pela Equação (18). Destaca-se aqui que o potencial intermediário (1,20 V vs. ERH) entre as regiões da DCE e da RDO pode ser ajustado sem nenhum prejuízo. O comportamento dos diagramas de Nyquist teóricos, para eletrodos porosos<sup>6</sup> é apresentado nas Figura 6a-c. Já nas Figura 6d-f estão mostrados os valores experimentais obtidos<sup>85</sup>.

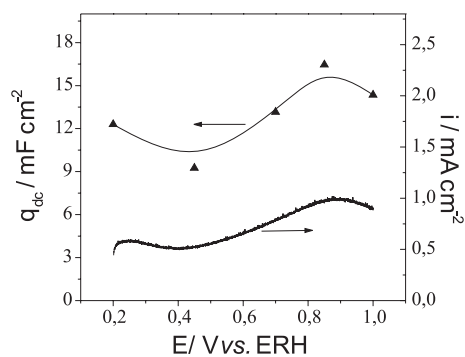
De acordo com o modelo utilizado, tem-se três casos distintos que representam três regiões de potenciais diferentes. O caso a (Figura 6a e d) descreve a região da DCE na qual ocorre o carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica, junto às transições eletrônicas do estado sólido Ru(III)/Ru(IV). Nesta região, as mudanças observadas são devido ao comportamento pseudo-



**Figura 6.** Representação esquemática dos diagramas de Nyquist do modelo de poros proposto na literatura<sup>6</sup> para linha de transmissão com um canal. (a) caso a, (b) caso b, (c) caso c, descritos no texto. E diagramas de Nyquist experimentais representativos (d) 0,20 V, (e) 1,20 V e (f) 1,525 V vs. ERH do eletrodo de composição nominal Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub>. Os casos de a-c foram simulados em analogia à ref. 16

capacitivo da dupla camada, portanto, conforme argumentado anteriormente, a impedância do eletrodo tende à função apresentada na Equação (20), sendo que como esperado pelo modelo, os valores de  $R_3$  são equivalentes a resistência de transferência de carga total. O caso *b* (Figs. 6b e e) descreve os potenciais intermediários, onde ambos processos, carregamento da DCE e início da RDO, estão presentes. Neste caso, o diagrama já apresenta um componente resistivo no diagrama de Nyquist que mostra a tendência do aparecimento de um semicírculo que corta o eixo real  $Z'$  e, portanto,  $R_3$  apresenta valores razoáveis comparados aos demais parâmetros do modelo, ainda que este valor seja maior que  $R_1$ . Finalmente, o caso *c* (Figs. 6c e f) que descreve a região da RDO, onde ocorre a transferência de carga significativa e, portanto, neste caso  $R_3 \leq R_1$ , ou seja, a resistência de transferência de carga não mais limita a cinética da reação, sendo esta agora limitada pela condutividade eletrônica do material óxido.

Os valores de  $r_3$  estão associados com a RDO, portanto, apresentam valores extremamente elevados na região da DCE ( $r_3 \gg 4,0 \text{ k}\Omega$ ). Já com o aumento do potencial, observa-se que os valores de  $r_3$  diminuem ( $0,2 < r_3 < 4,0 \Omega$ ), indicando um aumento da velocidade da reação de desprendimento de oxigênio, conforme já discutido anteriormente. Este comportamento é observado para as duas composições investigadas, sendo que o início da RDO (diminuição do valor de  $r_3$ ) é função do material anódico investigado. Por fim, os valores de  $q_3$  descrevem a capacitância da dupla camada elétrica. Na Figura 7 são apresentados, comparativamente, aos valores de  $q_3$  e a curva  $i$  vs.  $E$  obtida de voltamogramas realizados a baixas velocidades de varredura ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ). Observa-se uma boa semelhança no comportamento de  $q_3$  e a curva  $i$  vs.  $E$ , devido ao comportamento pseudo capacitivo e às transições redox que ocorrem nesta região de potencial, para estes eletrodos.



**Figura 7.** (-▲-) Valores de  $q_{dc}$  (obtidos por LT) em função do potencial e (—) curva  $i$  vs.  $E$  (obtida por voltametria cíclica), do eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em meio ácido ( $\text{HClO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

## CONCLUSÕES

No estudo de ADEs é preciso ressaltar as limitações do uso da abordagem de circuito equivalente tradicional para a EIE. No caso específico dos ADEs, as limitações estão principalmente relacionadas à descrição da influência da morfologia nos processos eletroquímicos em uma ampla faixa de potencial. Sendo assim, o modelo de eletrodos porosos apresenta-se como uma forma bastante promissora no tratamento das respostas em frequência dos ADEs, possibilitando a análise de uma grande faixa de potencial através de um único modelo, ou seja, uma mesma linha de transmissão.

No caso apresentado neste trabalho foi utilizada uma linha de transmissão com elementos de circuito com comportamento idealizado ou perfeito. Estudos futuros serão realizados, de forma de-

talhada, com a aplicação do modelo *ac* de eletrodos porosos, em diferentes composições de óxidos, com o objetivo de se estudar as vantagens e limitações deste modelo. Uma vez estabelecida a aplicação do modelo, pode-se chegar à obtenção de informações cinéticas importantes.

## AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento à pesquisa Capes, FAPESP e CNPq. P. R. Bueno agradece, em especial, à FAPESP pelo apoio ao projeto 02/06693-3.

## REFERÊNCIAS

1. Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 27.
2. Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *428*, 155.
3. Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *454*, 115.
4. Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 30.
5. Bueno, P. R.; Leite, E. R.; Giraldi, T. R.; Bulhões, L. O. S.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8878.
6. Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F.; Ferriols, N. S.; Bogdanoff, P.; Pereira, E. C.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2287.
7. Cao, F.; Oskam, G.; Meyer, G. J.; Searson, P. C.; *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 17021.
8. Cao, F.; Oskam, G.; Searson, P. C.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1996**, *211*, 141-PHYS.
9. Grätzel, M.; *Nature* **2001**, *414*, 338.
10. Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 899.
11. Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1525.
12. Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pol. J. Chem.* **2000**, *74*, 421.
13. Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1585.
14. de Andrade, A. R.; Boodts, J. F. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 157.
15. de Andrade, A. R.; Donate, P. M.; Alves, P. P. D.; Fidellis, C. H. V.; Boodts, J. F. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3839.
16. Terezo, A. J.; Bisquert, J.; Pereira, E. C.; Garcia-Belmonte, G.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 59.
17. Boukamp, B. A.; *Equivalent Circuit*, University of Twente, Netherlands, 1989.
18. Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F.; Compte, A.; *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 429.
19. Bisquert, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4185.
20. De Levie, R.; *Electrochim. Acta* **1963**, *8*, 751.
21. Bruce, P. G.; *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
22. Macdonald, J. R.; *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons: New York, 1987.
23. Ribeiro, J.; De Andrade, A. R.; Bento, C. A. S.; Tremiliosi-Filho, G.; *Acta Microsc.* **2003**, *12*, 115.
24. Shieh, D. T.; Hwang, B. J.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 2239.
25. Trasatti, S.; Jaksic, M. M.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, XI.
26. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2377.
27. Trasatti, S.; Lodi, G.; *Electrode of Conductive Metallic Oxides, part A and B*, Elsevier: Amsterdam, 1981.
28. Trasatti, S.; Kurzweil, P.; *Platinum Met. Rev.* **1994**, *38*, 46.
29. Kinoshita, E.; Ingman, F.; Edwall, G.; Glab, S.; *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 29.
30. Amatore, C.; Berthou, M.; Hebert, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *457*, 191.
31. Comninellis, C.; De Battisti, A.; *J. Chimie Phys. Phys.-Chimie Biolog.* **1996**, *93*, 673.
32. Fótí, G.; Gandini, D.; Comninellis, C.; *Curr. Top. Electrochem.* **1997**, *5*, 71.
33. Correa Lozano, A.; Comninellis, C.; De Battisti, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 203.
34. De Oliveira-Sousa, A.; Da Silva, M. A. S.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; De Lima-Neto, P.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4467.
35. Pechini, M. P.; Adams, N.; *US Patent*, *3, 330, 697*, **1967**.
36. Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3784.
37. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 2719.
38. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 1369.



39. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, *14*, 388.
40. Forti, J. C.; Olivi, P.; De Andrade, A. R.; *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 913.
41. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1545.
42. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Decastro, S. C.; Landers, R.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 95.
43. Pelegrino, R. R. L.; Vicentin, L. C.; De Andrade, A. R.; Bertazzoli, R.; *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 139.
44. Motheo, A. J.; Gonzalez, E. R.; Tremiliosi, G.; Olivi, P.; De Andrade, A. R.; Kokoh, B.; Leger, J. M.; Belgsir, E. M.; Lamy, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 16.
45. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *427*, 97.
46. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3977.
47. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1279.
48. Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 271.
49. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Bulhões, L. O. S.; *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 4203.
50. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Bulhões, L. O. S.; *J. Non-Crystal. Solids* **2000**, *273*, 129.
51. Lin, S. M.; Wen, T. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2265.
52. Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1655.
53. Hu, J. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 791.
54. Mahe, E.; Devilliers, D.; Groult, H.; Pouilleau, J.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2307.
55. Ribeiro, J.; De Andrade, A. R.; *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, D106.
56. Xu, L. K.; Scantlebury, J. D.; *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2729.
57. Terezo, A. J.; Pereira, E. C.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4507.
58. Terezo, A. J.; Pereira, E. C.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4351.
59. Burke, L. D.; McCarthy, M.; *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 211.
60. Pelegrino, R. L.; Di Iglia, R. A.; Sanches, C. G.; Avaca, L. A.; Bertazzoli, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 60.
61. Zanta, C. L. P. S.; De Andrade, A. R.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3333.
62. Bertazzoli, R.; Pelegrini, R.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 477.
63. Comminellis, C.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1857.
64. Savall, A.; *Chimia* **1995**, *49*, 23.
65. Stucki, S.; Kotz, R.; Carcer, B.; Suter, W.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 99.
66. Pelegrini, R.; Reyes, J.; Duran, N.; Zamora, P. P.; de Andrade, A. R.; *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 953.
67. Motheo, A. J.; Pinhedo, L.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *256*, 67.
68. Lin, S. M.; Wen, T. C.; *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 73.
69. Forti, J. C.; Olivi, P.; De Andrade, A. R.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E222.
70. Rodrigo, M. A.; Michaud, P. A.; Duo, I.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Comminellis, C.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D60.
71. Zanta, C.; Michaud, P. A.; Comminellis, C.; De Andrade, A. R.; Boodts, J. F. C.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 1211.
72. Burrows, I. R.; Denton, D. A.; Harrison, J. A.; *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 493.
73. Denton, D. A.; Harrison, J. A.; Knowles, R. I.; *Electrochim. Acta*, **1979**, *24*, 521.
74. Denton, D. A.; Harrison, J. A.; Knowles, R. I.; *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 1147.
75. Denton, D. A.; Harrison, J. A.; Knowles, R. I.; *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 1197.
76. Burrows, I. R.; Entwisle, J. H.; Harrison, J. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *77*, 21.
77. Harrison, J. A.; Small, C. E.; *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 447.
78. Borresen, B.; Hagen, G.; Tunold, R.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1819.
79. Liu, Y.; Li, Z. Y.; Li, J. H.; *Acta Mater.* **2004**, *52*, 721.
80. Ribeiro, J.; De Andrade, A. R.; *J. Electroanal. Chem.*, no prelo.
81. Castro, E. B.; Real, S. G.; Bonesi, A.; Visintin, A.; Triaca, W. E.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3879.
82. Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; Pereira, E. C.; Fabregat-Santiago, F.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1885.
83. Hitz, C.; Lasia, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 213.
84. Bueno, P. R.; Leite, E. R.; Giraldo, T. R.; Bulhões, L. O. S.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8868.
85. Carvalho, L. A., *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.