

SISTEMAS TERNÁRIOS $\text{Ir}_{0,3}\text{-Sn}_x\text{-Ta}_{(0,7-x)}$: ESTABILIDADE E CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Lucas Destefani Paquini¹, Joyce de Almeida Carminati², Lília Togneri Marconsini¹, Manuela Moura Amorim², Luciene Paula Roberto Profeti², Josimar Ribeiro², Demetrius Profeti²

¹Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, lucas.paquini@usp.br, liliatogneri@hotmail.com

²Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil, joyceacarminati@gmail.com, manuela.amorim@edu.ufes.br, luciene.profeti@ufes.br, josimar.ribeiro@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

No presente estudo, sistemas ternários $\text{Ir}_{0,3}\text{-Sn}_x\text{-Ta}_{(0,7-x)}$ foram submetidos a ensaios de estabilidade de operação e caracterizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) frente a Reação de Desprendimento de Cloro (RDCl). Os ensaios de estabilidade foram conduzidos sob uma densidade de corrente de 2,5 mA cm⁻² e 0,5 mol L⁻¹ (NaCl). Ademais, o estudo por EIE foi realizado dentro da faixa de potencial de 1,15 V a 1,30 V, frequência de 65 kHz a 100 mHz empregando uma solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Os experimentos de estabilidade ratificaram uma pequena variação de potencial ao longo da operação do sistema, evidenciando um processo eletroquímico estável. O estudo de EIE evidenciou uma estabilidade química e estrutural do sistema face à constância dos valores de resistência de solução (R_s). A capacitância de dupla-camada elucidou um material de elevada rugosidade/porosidade, ao passo que a resistência a transferência de carga ratificou que a RDCl ocorre de maneira contundente a partir de 1,25 V. A partir disso, os ensaios conduzidos validaram a robustez, estabilidade e eficiência dos eletrodos frente a promoção da RDCl.

Palavras-chave: Indústrias cloro-álcali. Ânodos dimensionalmente estáveis. RDCl. Estabilidade. Impedância eletroquímica.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

As indústrias baseadas na produção de clorossoda se constituem como umas das mais importantes no cenário mundial, compreendendo cerca de 60% de todos os acordos/negócios firmados na indústria química (Deng *et al.*, 2024). Partindo desse pressuposto, a produção de cloro a nível industrial decorre quase que exclusivamente por via eletroquímica em células de duplo compartimento. Nesse *setup*, os eletrodos são separados em dois compartimentos por meio do emprego de uma membrana trocadora de cátions como interface direta entre os eletrólitos presentes de cada compartimento (Deng *et al.*, 2024). No compartimento catódico, placas de níquel são utilizadas para a eletrogeração de hidrogênio concomitante a formação de hidróxidos. Por outro lado, no ânodo, eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) são frequentemente aplicados visando a oxidação de íons cloreto a cloro molecular por meio da promoção da Reação de Desprendimento de Cloro (RDCl) (De Castro *et al.*, 2024). Especificadamente, eletrodos tipo ADE são constituídos por um suporte metálico, geralmente de titânio (Ti) ou tântalo (Ta), revestido por óxidos metálicos mistos eletronicamente condutores ou semicondutores; os quais garantem ao material alta área específica em virtude de sua superfície rugosa/porosa. Por exibirem estas características, espera-se que estes eletrodos possuam alta estabilidade química, ótimas propriedades mecânicas, elétricas e eletrocatalíticas, especialmente quando se trata da eletrogeração de cloro molecular a nível industrial (Zhao *et al.*, 2024).

De maneira geral, diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a RDCl, os quais frequentemente estão associados a análises eletroquímicas como, por exemplo, estudos de Tafel, curvas de decaimento de potencial e voltametria cíclica (Alves; Da Silva; Boodts, 1998). Além dessas, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) emerge como uma importante técnica eletroquímica, a qual se caracteriza por permitir um estudo abrangente do comportamento de um dado

sistema quando muitos processos interrelacionados ocorrem sob diferentes velocidades. No que tange as aplicações, Carvalho, Andrade e Bueno (2006) ressaltam que os estudos relacionados a EIE abrangem desde o entendimento acerca do transporte eletrônico em semicondutores até processos cinéticos de diferentes naturezas como, por exemplo, sistemas de armazenamento de energia, sistemas de corrosão, eletrocatalise de reações heterogêneas e fotoeletrocatalise. Desse modo, a EIE pode ser considerada uma ferramenta poderosa para delimitar diferentes variáveis no sistema eletroquímico, especialmente durante o estudo da Reação de Desprendimento de Cloro sobre eletrodos tipo Ânodo Dimensionalmente Estável em sistemas com baixa concentração de cloreto. Atrelado aos estudos de impedância, a investigação acerca da estabilidade desses eletrodos sob longos períodos de operação se faz importante para se compreender a robustez dos materiais empregados na camada de óxidos (MO_x) frente ao subsequente processo faradaico em estudo (eletrogeração de cloro) (Deng *et al.*, 2024). Diante dessas circunstâncias, vislumbra-se com o presente estudo averiguar a estabilidade de eletrodos tipo ADE (sistemas ternários $\text{Ir}_{0,3}\text{-Sn}_x\text{-Ta}_{(0,7-x)}$) sob longos períodos de operação, bem como caracterizá-lo utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica frente a promoção da Reação de Desprendimento de Cloro.

Metodologia

Experimentos voltados a verificação da estabilidade e caracterização dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis foram conduzidos empregando uma célula eletroquímica com três eletrodos (Trabalho: ADE ($\text{Ir}_{0,3}\text{-Sn}_x\text{-Ta}_{(0,7-x)}$), onde $x=70, 65, 60, 50$ e 40); Contraeletrodo: placa de Pt e Eletrodo de referência: $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat.})}$) em meio a uma solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,0$. Os ensaios eletroquímicos envolveram o uso de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, and The Netherlands) como instrumentação. As medidas eletroquímicas para validação da estabilidade foram conduzidas empregando a técnica de cronopotenciometria, sob uma densidade de corrente (j) de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e durante um tempo total de 200h ($\cong 8$ dias). Os valores de potencial foram coletados pontualmente em intervalos de 24h e interpolados contra o tempo de procedimento decorrido.

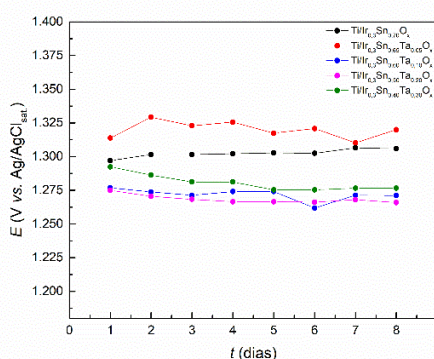
Ademais, os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram conduzidos dentro de uma faixa de frequência de 100 mHz a 65 kHz , aplicando-se uma onda senoidal, distribuição logarítmica de 10 pontos de frequência por década e amplitude de 10 mV (rms). Os dados experimentais foram coletados dentro de uma faixa de potencial compreendida entre $1,15 \text{ V}$ a $1,30 \text{ V}$ contra $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat.})}$, a qual representa as regiões de fronteira ($1,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{sat.})}$), de ocorrência termodinâmica ($1,20 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{sat.})}$) e cinética ($1,25 \text{ V} - 1,30\text{V vs. Ag/AgCl}_{(\text{sat.})}$) para a RDCI.

Resultados

Ensaio de Estabilidade

A aplicação da metodologia descrita para os ensaios de estabilidade permitiu validar o comportamento descrito pela Figura 1.

Figura 1 – Curvas de potencial vs. tempo relatadas para os ensaios de estabilidade eletroquímica dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs) preparados nas composições Ir/Sn/Ta : (•) 30:70:00; (•) 30:65:05; (•) 30:60:10; (•) 30:50:20; (•) 30:40:30. Condições experimentais: $C_{\text{NaCl}} = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\Delta t = 200\text{h}$; $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$.



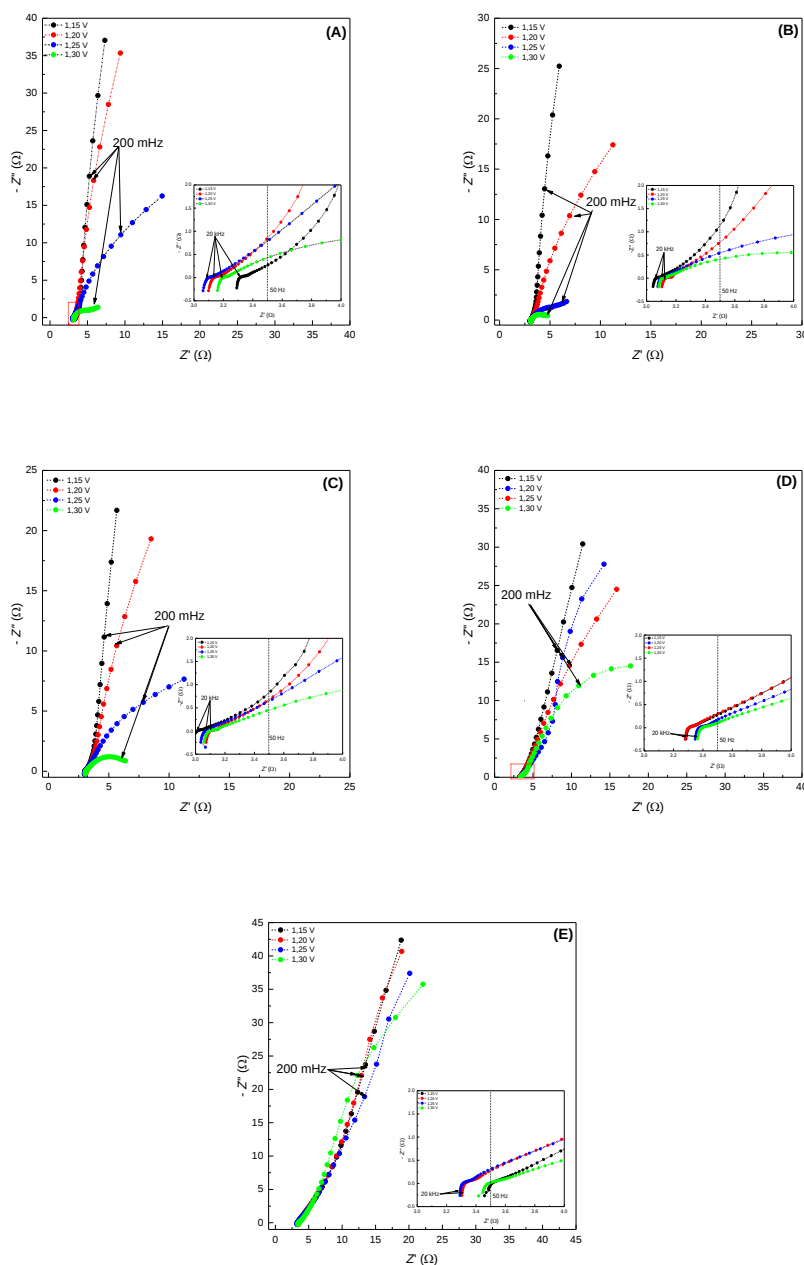
Fonte: Os autores (2025).

Conforme apresentado pela Figura 1, percebe-se que os eletrodos investigados não apresentaram, em todas as composições, uma variação de potencial considerável em detrimento ao tempo de procedimento decorrido.

Caracterização do ADE em NaCl por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As interpolações no plano complexo nas regiões de fronteira (1,15 V vs. Ag/AgCl), de ocorrência termodinâmica (1,20 V vs. Ag/AgCl(sat.)) e cinética (1,25 V – 1,30 V vs. Ag/AgCl(sat.)) para a RDCI podem ser vistas por meio da Figura 2.

Figura 2 – Diagramas no plano complexo para eletrodos tipo ADE (Ti/IrO₂-SnO₂-Ta₂O₅) nas composições Ir/Sn/Ta: (A) 30%:70%:00%; (B) 30%:65%:05%; (C) 30%:60%:10%; (D) 30%:50%:20% e (E) 30%:40%:30%. Condições experimentais: Eletrólito = NaCl (0,5 mol L⁻¹); Faixa de potencial = 1,15 V – 1,30 V vs. Ag/AgCl.



Fonte: Os autores (2025).

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

A partir dos dados apresentados, verifica-se que os diagramas apresentaram um melhor ajuste ao circuito elétrico equivalente (CEE) do tipo $R_s [(R_i C_i)(R_{ct} C_{dl})]$ ($\chi^2 \cong 0,01$), descrito incipientemente por Lassali, Boodts e Bulhões (2000) e relatado por Carvalho, Andrade e Bueno (2006). De acordo com o circuito, o termo R_s corresponde a resistência da solução; $R_i C_i$ correspondem a resistência e a pseudocapacitância do filme de óxidos; já os termos R_{ct} e C_{dl} descrevem a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla-camada elétrica, respectivamente. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados ao circuito equivalente estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros oriundos da regressão dos espectros de impedância eletroquímica ao Circuito Elétrico Equivalente (CEE), obtidos sob diferentes faixas de potencial e composição de eletrodo.

Eletrodo	E (V vs. Ag/AgCl)	Composição (% Atômica) Ir/Sn-Ta	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (mF cm ⁻²)	χ^2
Ti/Ir _{0,3} -Sn _x -Ta _(0,7-x)	1,15	30:70:00	5,11	55,32	1,42	0,0012
		30:65:05	5,23	58,23	1,45	0,0015
		30:60:10	5,32	60,12	1,63	0,0016
		30:50:20	5,23	67,08	2,25	0,0001
		30:40:30	5,25	68,22	2,28	0,0014
	1,20	30:70:00	6,22	41,52	3,25	0,0122
		30:65:05	7,56	43,56	3,33	0,0001
		30:60:10	6,56	44,25	3,58	0,0015
		30:50:20	5,01	46,89	3,01	0,0566
		30:40:30	5,23	51,23	3,12	0,0023
	1,25	30:70:00	6,85	40,58	3,98	0,0123
		30:65:05	6,26	41,23	4,23	0,0014
		30:60:10	5,65	41,88	4,52	0,0052
		30:50:20	6,32	45,28	4,60	0,0358
		30:40:30	5,98	48,55	4,22	0,0488
	1,30	30:70:00	5,25	33,58	4,30	0,0358
		30:65:05	5,32	34,99	4,88	0,0490
		30:60:10	5,23	35,69	4,78	0,0323
		30:50:20	6,58	38,74	4,21	0,0201
		30:40:30	6,74	40,12	4,22	0,0444

Fonte: Os autores (2025).

Conforme exposto pela Tabela 1, percebe-se que os parâmetros oriundos da regressão dos dados no plano complexo ao CEE apresentaram uma considerável dependência com o valor de potencial aplicado durante o estudo. Nesse sentido, o parâmetro R_s evidenciou uma relativa constância nos valores, ao passo que os parâmetros C_{dl} e R_{ct} se mostraram mais dependentes do potencial de trabalho.

Discussão

Ensaio de Estabilidade

No que concerne ao perfil evidenciado nas curvas de potencial contra o tempo (Figura 1), percebe-se que eletrodos com as composições nominais de Ir/Sn-Ta 30%:70%:00% e 30%:65%:05% se apresentaram com os maiores valores de potencial de operação, sob mesmas condições de j aplicada. Isto pode ser melhor compreendido quando se assinala a razão geração de cloro/carga, a qual se apresenta maior para os eletrodos com menores teores de Ta na composição atômica. Atrelado a isso, o efeito da formação de bolhas sobre o comportamento do ensaio de estabilidade permite compreender as oscilações de potencial verificadas nas curvas. De acordo com Deng *et al.* (2024), o mecanismo de formação de bolhas sobre eletrodos rugosos propicia um maior tempo de retenção da interface gasosa

com a M_{ox} por conta da resistência de coesão, isto consequentemente provoca um acúmulo exacerbado de bolhas na superfície do ADE durante a RDCI e/ou RDO. Ainda, Huang *et al.* (2020) ressaltam que a formação de uma grande quantidade de bolhas reduz o acesso geral aos sítios catalíticos e, principalmente, contribui para a elevação e desestabilização do potencial, conforme evidenciado experimentalmente

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A partir dos espectros relatados na Figura 2, verifica-se que as curvas coletadas na região de potencial localizada em 1,15 V vs. Ag/AgCl apresentaram-se sob forma de retas, para todas as composições de ADE averiguadas. Isto indica apenas a ocorrência de processos de carregamento da dupla-camada e que a interface eletrodo-solução apresenta um comportamento frequentemente associado à capacitância ligada à dispersão da M_{ox} em eletrodos rugosos (Conway; Tilak, 2002). Na região de potencial para a ocorrência termodinâmica da RDCI (1,20 V), o diagrama no plano complexo evidencia o início da formação de um semicírculo sob baixa frequência, o qual está ligado ao início de processos de transferência de carga, potencialmente associados à RDCI (Harrison; Caldwell; White, 1984). Nos potenciais cinéticos (1,25 V e 1,30 V), verifica-se a formação proeminente de semicírculos de pequeno diâmetro nos espectros relatados, principalmente, para os eletrodos com a composição Ir:Sn:Ta (30%:70%:00%; 30%:65%:05% e 30%:60%:10%), sob regiões abaixo de 50 Hz. Este comportamento sugere um processo totalmente governado pela transferência de cargas entre eletrodo e solução. Com isso, ratifica-se que a eletrogeração de espécies cloro-ativas passa a ocorrer de maneira contundente na superfície do eletrodo de trabalho sob condições de elevado potencial aplicado. Adicionalmente, a análise da região de alta frequência dos diagramas apresentados (acima de 50 Hz) também mostraram que a impedância resistiva depende fortemente do potencial aplicado durante o procedimento eletroquímico (Da Silva *et al.*, 2004).

Ademais, a regressão dos dados experimentais de EIE à determinados circuitos equivalentes foi realizada com o intuito de se estabelecer as possíveis diferenças entre as características físicas e químicas das composições de eletrodo preparadas quando em contato com a solução de NaCl. A partir da Tabela 1, verifica-se a influência dos potenciais aplicados, bem como, o efeito da composição de eletrodo frente ao comportamento geral dos elementos de circuito. Diante disso, percebe-se que, para todas as composições, a resistência da solução (R_s), se manteve praticamente constante para a faixa de potencial aplicada. Este comportamento reitera a estabilidade eletroquímica e estrutural do sistema eletrodo-solução frente as condições experimentais conduzidas (Gonzalez *et al.*, 2016). Ademais, percebe-se que o elemento R_{ct} apresentou menores valores para as composições Ir:Sn:Ta (30%:70%:00%; 30%:65%:05% e 30%:60%:10%), sob condições de potencial cinético aplicado. De acordo com Silva, Dias e Mendes (2016), baixos valores de R_{ct} evidenciam a maior propensão para ocorrência de processos Faradaicos na interface de materiais eletrocatalíticos. No presente estudo, os pequenos valores de R_{ct} relatados para elevados potenciais descrevem uma alta atividade eletrocatalítica dos ADEs frente a reação de desprendimento de cloro. Em complementariedade, a capacitância descrita para a dupla-camada elétrica pode ser considerada quase constante para o intervalo de potencial aplicado, variando dentro de uma faixa de 1,42 $mF\ cm^{-2}$ a 4,88 $mF\ cm^{-2}$. A magnitude desses valores possibilita inferências sobre as propriedades macroscópicas da superfície do ADE. Nesse contexto, os valores de C_{dl} obtidos sugerem que o revestimento composto por M_{ox} apresenta características rugosas e porosas. Isso porque, eletrodos com superfícies lisas e compactas geralmente exibem capacitâncias de dupla camada variando em torno de 60 a 80 $\mu F\ cm^{-2}$ (Ribeiro; De Andrade, 2006).

Conclusão

A partir do exposto, eletrodos do tipo ADE baseados na configuração $Ti/IrO_2-SnO_2-Ta_2O_5$ foram estudados visando a elucidação do comportamento de estabilidade e a caracterização da RDCI por meio da EIE. Nesse sentido, os ensaios de estabilidade indicaram que todos os eletrodos submetidos ao teste apresentaram estabilidade de potencial frente ao tempo de procedimento decorrido. Ademais, os ensaios de EIE para a faixa de potencial aplicada permitiram validar que a RDCI passa a ocorrer efetivamente em potenciais superiores a 1,25 V vs. Ag/AgCl_{sat} e nas composições Ir/Sn/Ta 30:70:00; 30:65:05; 30:60:10. Ainda, os parâmetros obtidos com a regressão dos dados de EIE ao circuito equivalente do elucidou que os menores valores de R_{ic} foram conseguidos em potencial de 1,30 V vs. Ag/AgCl_{sat} e composição de eletrodo de Ir/Sn/Ta 30:70:00; 30:65:05, sendo reportado os valores de

33,58 Ω e 34,99 Ω , respectivamente. Adicionalmente, foi constatado também que o sistema eletrodo/solução se apresentaram química e estruturalmente estáveis; e que os eletrodos superfície rugosa/porosa, ratificado pela magnitude dos valores de C_{dl} . Diante das características constatadas, percebe-se que os ânodos sintetizados apresentam características adequadas para conduzir a RDCI de maneira estável sob um longo período.

Referências

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution. **Electrochim. Acta.**, v. 44, n. 8–9, p. 1525–1534, 1998.

CARVALHO, L. A. de; ANDRADE, A. R. de; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova.**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

CONWAY, B. E.; TILAK, J. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. **Electrochim. Acta.**, v. 47, n. 22–23, p. 3571–3594, 2002.

DA SILVA, L. M. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru + Ti + Ce)O₂-system. **Electrochim. Acta.**, v. 49, n. 27, p. 4893–4906, 2004.

DE CASTRO, C. M. *et al.* Performance of electrochemical oxidation of Disperse Yellow 3 dye over BDD anodes. **J. Solid State Electrochem.**, v. 29, p. 3367–3377, 2024.

DENG, Z. *et al.* Stability of dimensionally stable anode for chlorine evolution reaction. **Nano Res.**, v. 17, n. 3, p. 949–959, 2024.

GONZALEZ, I. L. *et al.* Estudo da Reação de Desprendimento de Oxigênio em Eletrodos do Tipo Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂. **RQV**, v. 8, n. 5, 2016.

HARRISON, J. A.; CALDWELL, D. L.; WHITE, R. E. Electrocatalysis and the chlorine evolution reaction—II. Comparison of anode materials. **Electrochim. Acta.**, v. 29, n. 2, p. 203–209, 1984.

HUANG, J. *et al.* RuO₂ nanoparticles decorate belt-like anatase TiO₂ for highly efficient chlorine evolution. **Electrochim. Acta.**, v. 339, p. 135878, 2020.

LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C.; BULHÕES, L. O. S. Faradaic impedance investigation of the deactivation mechanism of Ir-based ceramic oxides containing TiO₂ and SnO₂. **J. Appl. Electrochem.**, v. 30, n. 5, p. 625–634, 2000.

RIBEIRO, J.; DE ANDRADE, A. R. Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films. **J. Electroanal. Chem.**, v. 592, n. 2, p. 153–162, 2006.

SILVA, J. de F. *et al.* Electrochemical cell design for the impedance studies of chlorine evolution at DSA® anodes. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 87, n. 8, 2016.

ZHAO, S. *et al.* Selective electrosynthesis of chlorine disinfectants from seawater. **Nat. Sustain.**, v. 7, n. 2, p. 148–157, 2024.

Agradecimentos: Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado do Espírito Santo (FAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).