

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO
DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES
E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC
ANAIIS

**INFLUÊNCIA DA TEXTURA DA CERÂMICA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$ NA REAÇÃO DE
DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO**

**Luís Antônio da Silva, Valéria Almeida Alves, Marcelo A. Pereira da Silva† e
Michel André Aegerter†**

Instituto de Física e Química de São Carlos - Departamento de Química - USP, C.P.369,
13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

†Instituto de Física e Química de São Carlos - Departamento de Física e Ciências dos
Materiais - USP, C.P.369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

Resumo

Filmes de óxidos condutores de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,7$) e com espessura de $2\mu\text{m}$ foram preparados a partir do pincelamento e posterior decomposição térmica (400°C) das misturas dos cloretos precursores sobre um suporte de Ti metálico. A textura dos filmes de óxidos depende fortemente do procedimento de preparação e influencia fortemente o comportamento da reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Uma maior área confere ao eletrodo um maior número de sítios ativos disponíveis para a RDO. Uma pré-análise dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) prevê o desempenho das várias misturas de óxidos cerâmicos com respeito à RDO. Os filmes contendo PtO_x , analisados antes e após a RDO apresentaram uma morfologia bastante distinta, indicando que esta reação provoca um colapso da microestrutura de óxidos formada.

**MORPHOLOGY INFLUENCE OF $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$ CERAMIC ON THE
OXYGEN EVOLUTION REACTION**

Abstract

Films of conductors oxides of nominal composition $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,7$) of $2\mu\text{m}$ thickness have been prepared from thermal decomposition (400°C) of chloride precursors on metallic Ti support. Their morphology depends strongly on the preparation procedure and has a definitive influence on the behavior of the oxygen evolution reaction (OER). The higher the electrode area, the higher the number of active sites available to the OER. A pre-analysis of these films by Scanning Electron Microscopy (SEM) allows to evaluate the performance of the several ceramic oxide mixtures with respect to the OER. The films containing PtO_x , analyzed before and after OER present drastical morphological differences, indicating that this reaction provokes a collapse of the oxide microstructure.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a microscopia de varredura eletrônica, MVE, têm sido muito utilizada para caracterizar a morfologia da superfície de uma grande variedade de materiais¹. No caso de filmes de óxidos condutores de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$ usado na reação de desprendimento de oxigênio (RDO), uma análise prévia da morfologia da camada ativa (estrutura e rugosidade) permite prever o desempenho eletroquímico. Uma análise posterior à RDO, também é de fundamental importância, pois é possível observar mudanças morfológicas e até a destruição da camada de óxidos cerâmicos. Este tipo de caracterização morfológica é rápido e fornece micrografias realísticas da textura, sem artefatos e distorções da amostra, complementando assim as informações obtidas do comportamento eletroquímico dos eletrodos de óxidos cerâmicos condutores. A MVE permite a observação de toda a área do eletrodo, permitindo colher informações detalhadas da superfície e a grande faixa de ampliação da imagem e a profundidade de campo torna-a uma técnica extremamente importante para o estudo da topografia destas superfícies.

EXPERIMENTAL

1. Preparação dos Eletrodos

Foram preparados dois conjuntos de eletrodos usando a metodologia da decomposição térmica. O processo térmico de preparação de eletrodos foi inspirado da preparação, por impregnação e ativação térmica, dos catalisadores heterogêneos industriais. Um suporte de Ti de $10 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}$, foi submetido inicialmente a um pré-tratamento de jateamento de areia seguido de fervura por 10 minutos em ácido oxálico 10% para obter uma rugosidade apropriada da superfície, visando uma melhor fixação da camada de óxido. Em seguida procedeu-se ao desengorduramento do suporte com solvente orgânico, fervendo-o em álcool isopropílico. O eletrodo foi então lavado abundantemente com água bidestilada e seco com um secador de cabelos numa temperatura de aproximadamente 90°C . Finalmente aplicou-se na superfície metálica uma solução contendo a mistura dos precursores dos óxidos em proporção adequada. Como precursores dos óxidos foram empregados soluções aquosas de 0,15M de H_2IrCl_6 , TiCl_4 e H_2PtCl_6 . Aplicou-se a mistura ternária por pincelamento, onde o conteúdo de TiO_2 foi sistematicamente substituído, em passos de 10%, por PtO_x , sendo que a concentração em IrO_2 foi mantida constante em 30%. Após cada pincelada, o eletrodo foi seco numa temperatura de $\sim 90^\circ\text{C}$, utilizando um secador, procurando obter-se uma distribuição homogênea do líquido e conseqüentemente da camada de óxidos depositada. Em seguida calcinou-se o eletrodo numa mufla com fluxo de 5l/min. de oxigênio, durante 10 minutos, na temperatura de 400°C . Após cada pincelada e calcinação, pesou-se o eletrodo, repetindo-se estas operações até obter uma camada de $2 \mu\text{m}$ de espessura. Finalmente, deixou-se o eletrodo na mufla durante 1 hora, nas mesmas condições, para garantir a calcinação total da mistura ternária.

2. Preparação das Amostras para MEV

Depois de preparados os eletrodos, cortou-se um pedaço de $\sim 0,2 \text{ cm}^2$, fixando-o sobre um suporte de alumínio metálico com pasta de platina. Os filmes analisados foram de $30\% \text{IrO}_2:70\% \text{TiO}_2$, $30\% \text{IrO}_2:30\% \text{TiO}_2:40\% \text{PtO}_x$ e $30\% \text{IrO}_2:70\% \text{PtO}_x$ (moles %). As amostras foram analisadas no MVE (Zeiss DSM 960), observando regiões que melhor representavam a superfície do filme.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. antes da reação de desprendimento de oxigênio

1a. Textura do filme de 30%IrO₂:70%TiO₂

A micrografia 1a mostra com detalhes a morfologia da superfície de óxidos e a distribuição das rachaduras no filme de óxidos. A aspecto de "barro rachado" parece estar relacionado com a presença de TiO₂, também observado em filmes de 30%RuO₂:70%TiO₂, mostrando que as tensões mecânicas não são compensadas pela plasticidade da camada de óxido no processo de decomposição térmica².

1b. Textura do filme de 30%IrO₂:30%TiO₂:40%PtO_x

A introdução de PtO_x resulta no aparecimento de grãos aglomerados (micrografia 1b). Rolewicz et al.³ obtiveram resultados similares com filmes de Ti/IrO₂-Ta₂O₅, onde o aparecimento de grãos está relacionado com IrO₂.

1c. Textura do filme de 30%IrO₂:70%PtO_x

A substituição de todo o TiO₂ por PtO_x evidencia ainda mais a presença de grãos aglomerados de IrO₂ (micrografia 1c), sendo os resultados comparáveis com aqueles do trabalho de Rolewicz et al.³.

A MVE, mostra assim que os filmes apresentam uma acentuada diferença na morfologia quando PtO_x é introduzido. Com a introdução de PtO_x os filmes perdem o aspecto de

"barro-rachado", característico da camada de composição binária (IrO₂/TiO₂), adquirindo uma estrutura granular (aglomerados).

Pode-se notar também que os grãos formados estão distribuídos sobre uma camada de óxidos que apresenta rachaduras, região típica do eletrodo de Ir_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Então, a princípio, tem-se a formação de uma camada interna de Ti+Ir, "barro-rachado", e sobre esta, a formação de grãos de Ir+Pt, indicando uma segregação superficial do Ir+Pt distribuídos sobre um filme rico em TiO₂.

2. após a reação de desprendimento de oxigênio

Estudos eletroquímicos mostraram que a camada ativa é destruída quando colocada em meio ácido ou básico, exceto o eletrodo com 30%IrO₂:70%TiO₂, não apresentando uma relação da microestrutura observada antes da RDO com o comportamento eletroquímico previsto. As micrografias tiradas após a RDO (micrografia 2a), mostra que o eletrodo de composição 30%IrO₂:70%TiO₂ continua apresentando as características de "barro-rachado", sendo estável nas condições extremas de pH. Os eletrodos de composição 30%IrO₂:30%TiO₂:40%PtO_x e 30%IrO₂:70%PtO_x apresentaram uma morfologia bastante diferente após a RDO (micrografias 2b e 2c). Observa-se que os grãos e parte da camada de óxidos foram destruídos.

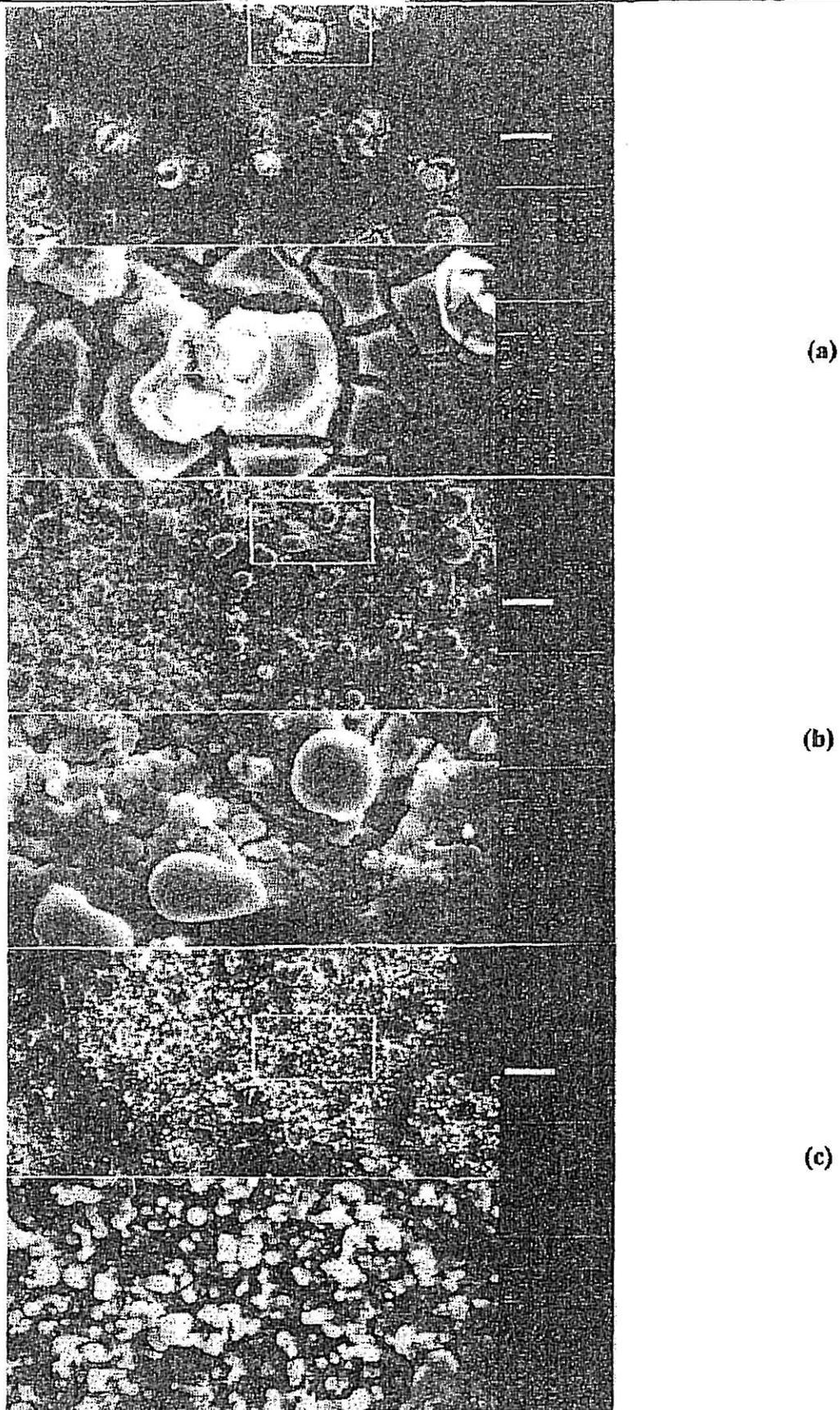
CONCLUSÃO

A morfologia do eletrodo de composição 30%IrO₂:70%TiO₂, apresentou-se indiferente mesmo após ser submetida à RDO, enquanto que os eletrodos contendo PtO_x sofreram uma destruição da sua microestrutura superficial.

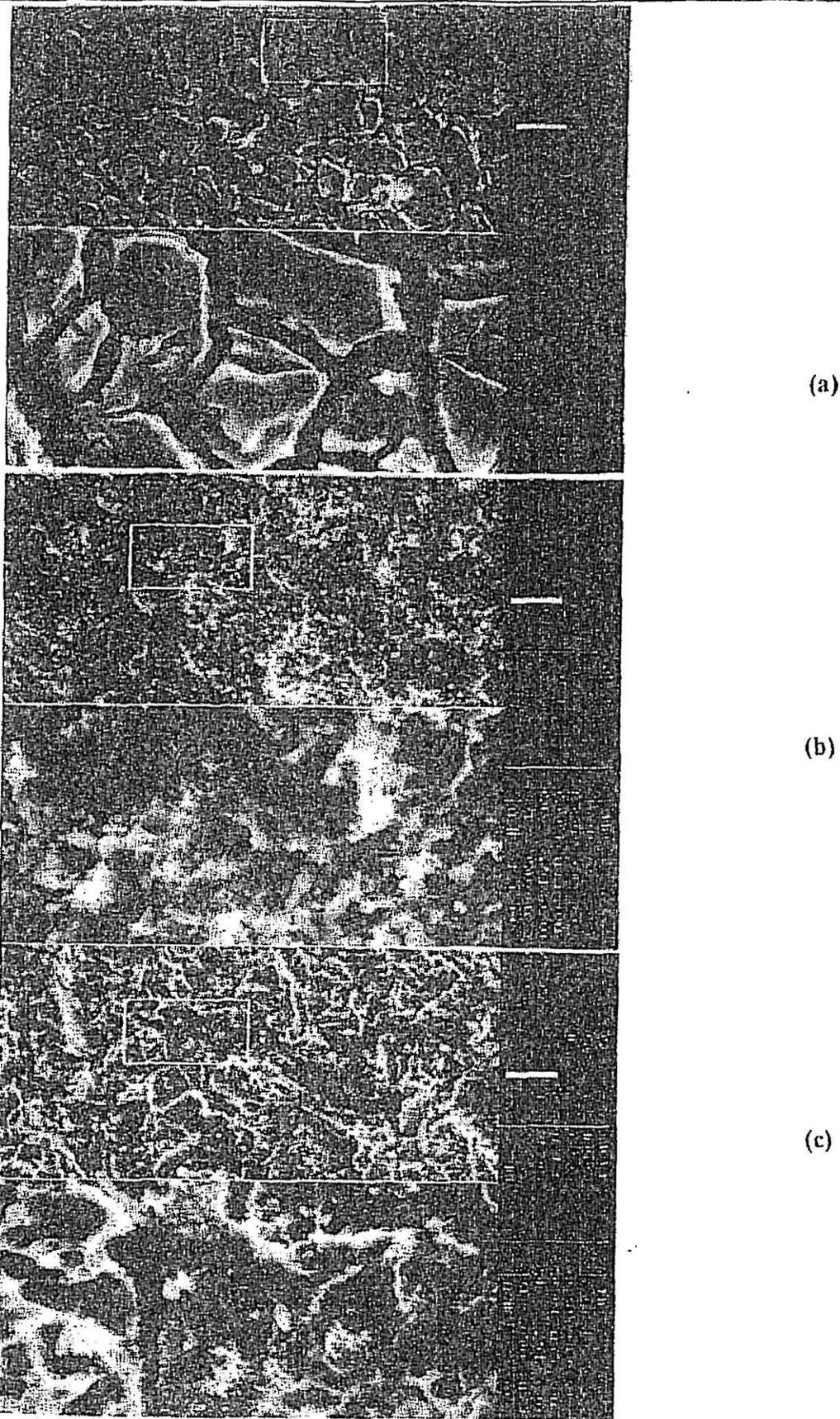
Os autores agradecem a FAPESP, CNPq, PADCT II pelo auxílio financeiro

REFERÊNCIAS

1. C. Oatley, W. Nixon and R. Pease, *Adv. Electr. Electr. Phys.*, 21 (1965) 181.
2. G.P. Vercesi, J.V. Salamin e Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 991.
3. J. Rolewicz, Ch. Comninellis, E. Plattner and J. Hinden, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 573.



Fotografia 1: Micrografias tiradas antes a RDO. (a) eletrodo de composição 30%IrO₂:70%TiO₂; (b) eletrodo de composição 30%IrO₂:30%TiO₂:40%PtO_x; (c) eletrodo de composição 30%IrO₂:70%PtO_x.



Fotografia 2: Micrografias tiradas após a RDO. (a) eletrodo de composição 30%IrO₂:70%TiO₂; (b) eletrodo de composição 30%IrO₂:30%TiO₂:40%PtO_x; (c) eletrodo de composição 30%IrO₂:70%PtO_x.