

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. III

ANAIIS

ESTUDO COMPARATIVO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ANTES E APÓS SEREM SUBMETIDOS ÀS REAÇÕES DE OXIGÊNIO E CLORO .

Valéria Almeida Alves, Luís Antônio da Silva, 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 cerâmicos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,7$) com espessura de $2\mu\text{m}$ foram preparados a partir do pincelamento e posterior decomposição térmica (450°C) das misturas dos cloretos precursores sobre um suporte de Ti metálico, compondo assim ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), destinados principalmente à produção comercial de cloro e soda. As propriedades morfológicas destes ânodos são fortemente influenciadas pelo processo de fabricação. Neste trabalho, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para caracterizar a morfologia das superfícies em função da sua composição, quando recém-preparados e após serem submetidos a intensos processos de desprendimento de oxigênio e cloro (OER e CIER). Observou-se que o CeO_2 provoca alterações significantes na morfologia superficial dos filmes, aumentando a área superficial dos mesmos. Este componente confere uma estabilidade mecânica bastante satisfatória aos eletrodos, uma vez que após as reações os filmes permaneceram inalterados.

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY COMPARATIVE STUDY OF THE SURFACE OF $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ CERAMICS ELECTRODES BEFORE AND AFTER SUBMISSION TO OXYGEN AND CHLORINE EVOLUTION REACTIONS

Abstract

Ceramic oxide electrodes with nominal composition $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,7$) present a large variety of technological applications, especially in the electrochemical industry. They were prepared by thermal decomposition (450°C) of the precursors chlorides. A $2\mu\text{m}$ thick oxide layer was applied by brush on Ti supports ($10 \times 10 \times 0,15\text{mm}$). The morphological properties of these anodes are strongly influenced by the preparation process. In this work, the surface morphology of these electrodes has been determined by Scanning Electron Microscopy as a function of the composition, in fresh electrodes as well as after submission to high currents densities ($\sim 50\text{mAcm}^{-2}$), during oxygen and chlorine evolution reactions. It was observed that CeO_2 provokes significant changes on the films morphology, increasing their surface area. This component provide a satisfactory mechanical stability to the electrodes, since after the oxygen and chlorine evolution reactions the films remained unaltered.

INTRODUÇÃO

Em meados dos anos 60, os eletrodos de óxidos cerâmicos e comercialmente chamados, Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE®), provocaram uma revolução tecnológica na indústria eletroquímica de produção de cloro e soda, causando a substituição imediata dos eletrodos de grafite. Este trabalho explora um material alternativo daquele do ADE® industrial ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$) usando-se como componente catalítico o IrO_2 e como agente estabilizante o TiO_2 . Com o intuito de modelar as propriedades destes ânodos, visando maior seletividade e/ou resistência à corrosão anódica, foi introduzido como terceiro componente o CeO_2 .

A microestrutura da superfície destes eletrodos de óxidos é um fator determinante no seu desempenho¹, e governa suas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas; ela é influenciada por vários parâmetros, inclusive aqueles que determinam a metodologia experimental utilizada na sua preparação (tempo e temperatura de calcinação, precursor, solvente onde o precursor foi dissolvido, suporte, etc.).

Estudos eletroquímicos apontam para uma marcante modificação das propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas destes ânodos, com respeito às reações modelo de oxigênio² e cloro³, quando o terceiro componente, CeO_2 , é introduzido na mistura binária ($\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$).

Neste trabalho, utilizou-se a **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**, para caracterizar a morfologia da superfície destes eletrodos em função da porcentagem de CeO_2 , quando recém-preparados e também após serem submetidos a processos eletroquímicos. A alta potencialidade da MEV como uma técnica de caracterização "ex-situ", permitiu correlacionar em muitos aspectos o comportamento morfológico destes eletrodos com o eletroquímico, investigado paralelamente. A MEV foi também de grande utilidade para avaliar a estabilidade mecânica da superfície destes eletrodos em função de seu uso.

EXPERIMENTAL

Preparação dos eletrodos - Três conjuntos de eletrodos de óxidos cerâmicos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,7$) foram preparados por decomposição térmica (450°C) de misturas das soluções precursoras, preparadas a partir dos cloretos usando HCl 1:1 (v/v) como solvente. A mistura precursora foi aplicada ao suporte metálico de Ti ($10 \times 10 \times 0,15 \text{mm}$) por pincelamento. Separou-se um dos conjuntos de eletrodos (recém-preparados) para analisar as suas superfícies por MEV. Os outros dois conjuntos foram submetidos a experimentos eletroquímicos (reações de desprendimento de oxigênio e cloro) e composições representativas dos mesmos foram também analisadas.

Equipamento Utilizado - As microfotografias foram registradas usando um microscópio de varredura eletrônico (MVE) computadorizado ZEISS DSM 900, com uma voltagem de aceleração de 15KV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletródos recém-preparados - Como observado por muitos investigadores^{4,5}, o eletrodo de composição binária básica, $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$, apresenta regiões (ilhas) com uma estrutura do tipo "barro-rachado" (micrografia 1a). Estas rachaduras são causadas pelas tensões mecânicas, que não são compensadas pela plasticidade da camada, e são devidas à diferença no coeficiente de expansão térmica entre o substrato de titânio e da camada de óxidos, durante o processo de decomposição térmica^{6,7}.

A introdução de CeO_2 na camada ativa (ver micrografias 1b-2c) é responsável por uma mudança significativa da sua morfologia, resultando numa estrutura com pequenas rachaduras, as quais são mais freqüentes em toda a área do eletrodo. Estes resultados confirmam e explicam os resultados obtidos anteriormente através de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica), onde observou-se que a área geométrica eletroquimicamente ativa dos eletrodos (carga voltamétrica) aumenta com a introdução de CeO_2 , especialmente quando 30% CeO_2 está presente na composição do eletrodo. De fato, a micrografia 1c mostra que a morfologia deste eletrodo apresenta um número muito grande de pequenas rachaduras, justificando o fato de sua atividade eletroquímica ser máxima.

Eletródos submetidos a experimentos eletroquímicos - As micrografias obtidas após os eletrodos terem sido submetidos a processos eletroquímicos intensos (reações de desprendimento de oxigênio e cloro), revelou que a microestrutura da superfície destes eletrodos permanece totalmente inalterada. Isto é bastante interessante do ponto de vista prático, indicando que esta mistura ternária de óxidos cerâmicos conduz à obtenção de eletrodos estáveis, o que combinado com seu desempenho eletroquímico, os tornam candidatos adequados para utilização imediata na indústria eletroquímica na produção de cloro e soda.

CONCLUSÃO

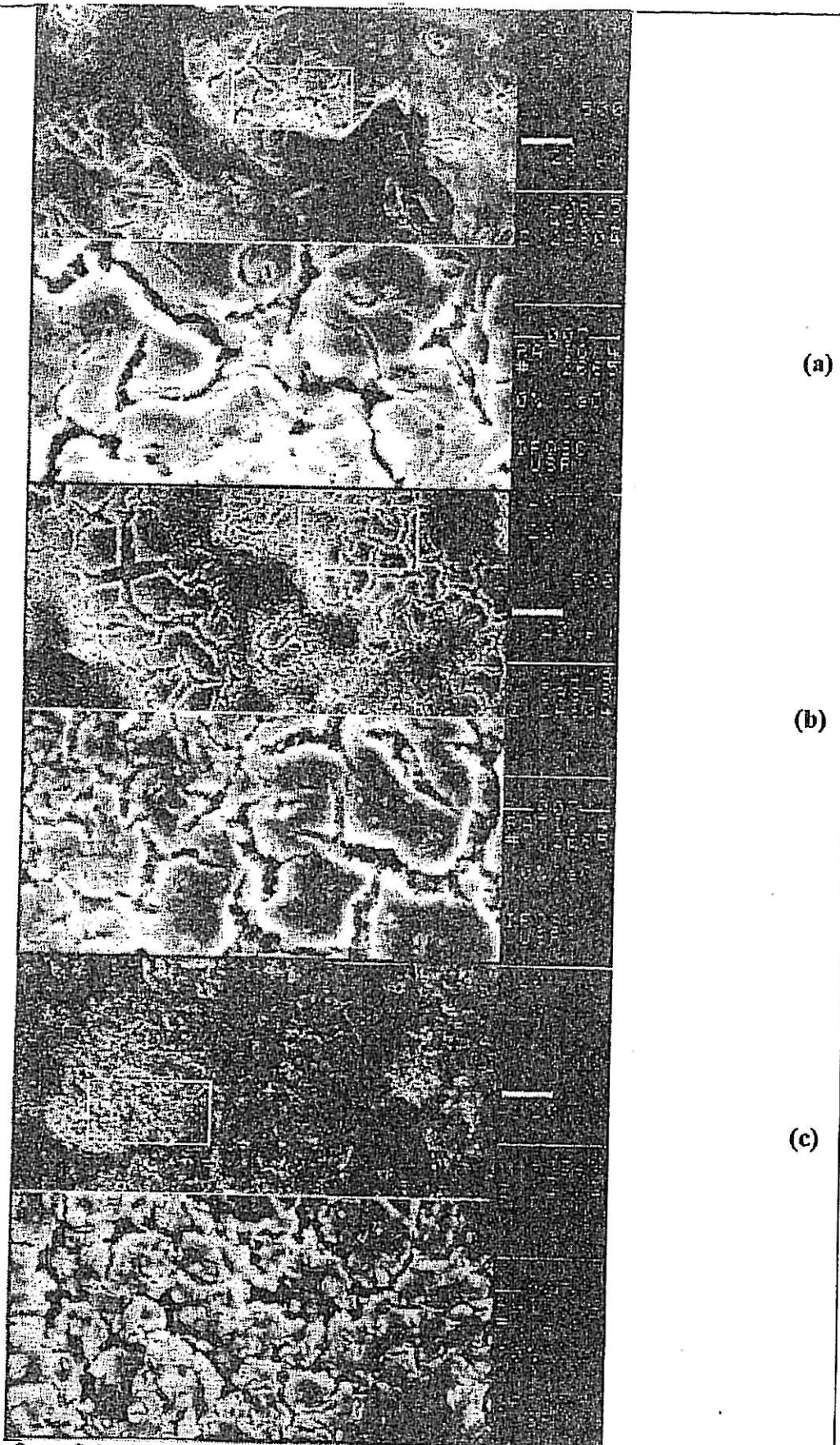
A introdução do terceiro componente, CeO_2 , na camada ativa causou drásticas mudanças no aspecto morfológico dos filmes, aumentando a área superficial dos mesmos e proporcionando eletrodos resistentes às reações eletroquímicas estudadas, uma vez que a MEV revelou que estes filmes permaneceram inalterados após sua utilização.

Agradecimentos

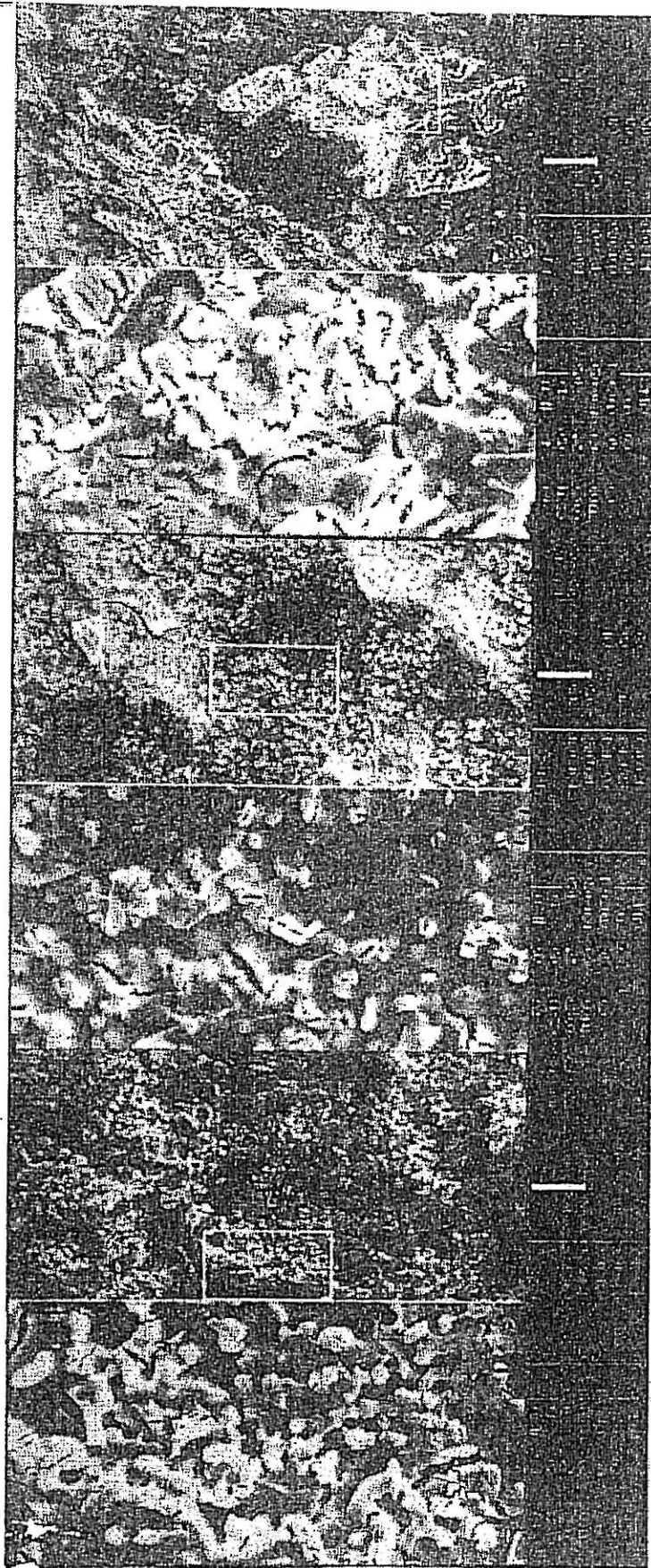
Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e PADCT II pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 225.
2. V.A. Alves, L.A. da Silva, J.F.C. Boodts e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, *in press*.
3. V.A. Alves, "Dissertação de Mestrado", Depto. de Química - FFCLRP/USP, Outubro de 1993.
4. Wagner e L. Kühnemund, *Cryst. Res. Technol.*, **24** (1989) 1009.
5. G. Lodi, C.D. Asmundis, S. Ardizzone, E. Sivieri e S. Trasatti, *Surf. Technol.*, **14** (1981) 335.
6. K. Kameyama, K. Tsukada, K. Yahikozawa e Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 966.
7. G.P. Vercesi, J.-Y. Salamin e Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 991.



Micrografia 1. Superfície de eletrodos recém-preparados de composições: (a) $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$; (b) $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_2$ e (c) $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_2$.



(a)

(b)

(c)

Micrografia 2. Superfície de eletrodos recém-preparados de composições:
(a) $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_2$; (b) $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$ e (c) $\text{Ir}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_2$.