

# 38<sup>o</sup>

CONGRESSO BRASILEIRO  
DE CERÂMICA

2<sup>o</sup> ENCONTRO DE MINERADORES  
E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC  
**ANAIS**

**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 ( $400^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{PtO}_x$ , 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 ( $400^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{PtO}_x$ , 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 materiais<sup>1</sup>. 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  $90^\circ\text{C}$ . 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  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Aplicou-se a mistura ternária por pincelamento, onde o conteúdo de  $\text{TiO}_2$  foi sistematicamente substituído, em passos de 10%, por  $\text{PtO}_x$ , sendo que a concentração em  $\text{IrO}_2$  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  $400^\circ\text{C}$ . 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%IrO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub>

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 TiO<sub>2</sub>, também observado em filmes de 30%RuO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub>, mostrando que as tensões mecânicas não são compensadas pela plasticidade da camada de óxido no processo de decomposição térmica<sup>2</sup>.

#### 1b. Textura do filme de 30%IrO<sub>2</sub>:30%TiO<sub>2</sub>:40%PtO<sub>x</sub>

A introdução de PtO<sub>x</sub> resulta no aparecimento de grãos aglomerados (micrografia 1b). Rolewicz et al.<sup>3</sup> obtiveram resultados similares com filmes de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, onde o aparecimento de grãos está relacionado com IrO<sub>2</sub>.

#### 1c. Textura do filme de 30%IrO<sub>2</sub>:70%PtO<sub>x</sub>

A substituição de todo o TiO<sub>2</sub> por PtO<sub>x</sub> evidencia ainda mais a presença de grãos aglomerados de IrO<sub>2</sub> (micrografia 1c), sendo os resultados comparáveis com aqueles do trabalho de Rolewicz et al.<sup>3</sup>.

A MVE, mostra assim que os filmes apresentam uma acentuada diferença na morfologia quando PtO<sub>x</sub> é introduzido. Com a introdução de PtO<sub>x</sub> os filmes perdem o aspecto de

"barro-rachado", característico da camada de composição binária (IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>), 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<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. 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 TiO<sub>2</sub>.

### 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%IrO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub>, 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%IrO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub> continua apresentando as características de "barro-rachado", sendo estável nas condições extremas de pH. Os eletrodos de composição 30%IrO<sub>2</sub>:30%TiO<sub>2</sub>:40%PtO<sub>x</sub> e 30%IrO<sub>2</sub>:70%PtO<sub>x</sub> 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.

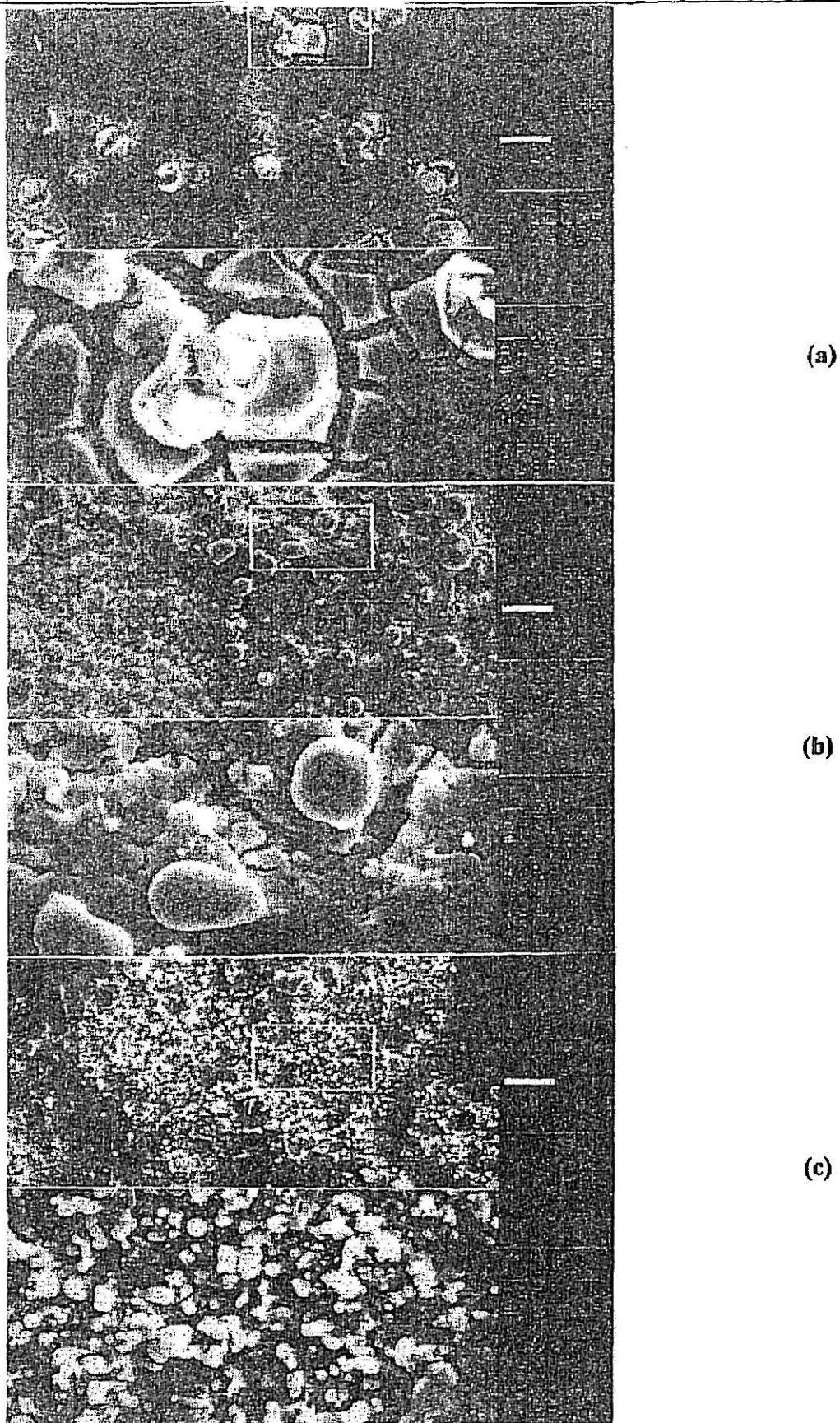
## CONCLUSÃO

A morfologia do eletrodo de composição 30%IrO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub>, apresentou-se indiferente mesmo após ser submetida à RDO, enquanto que os eletrodos contendo PtO<sub>x</sub> sofreram uma destruição da sua microestrutura superficial.

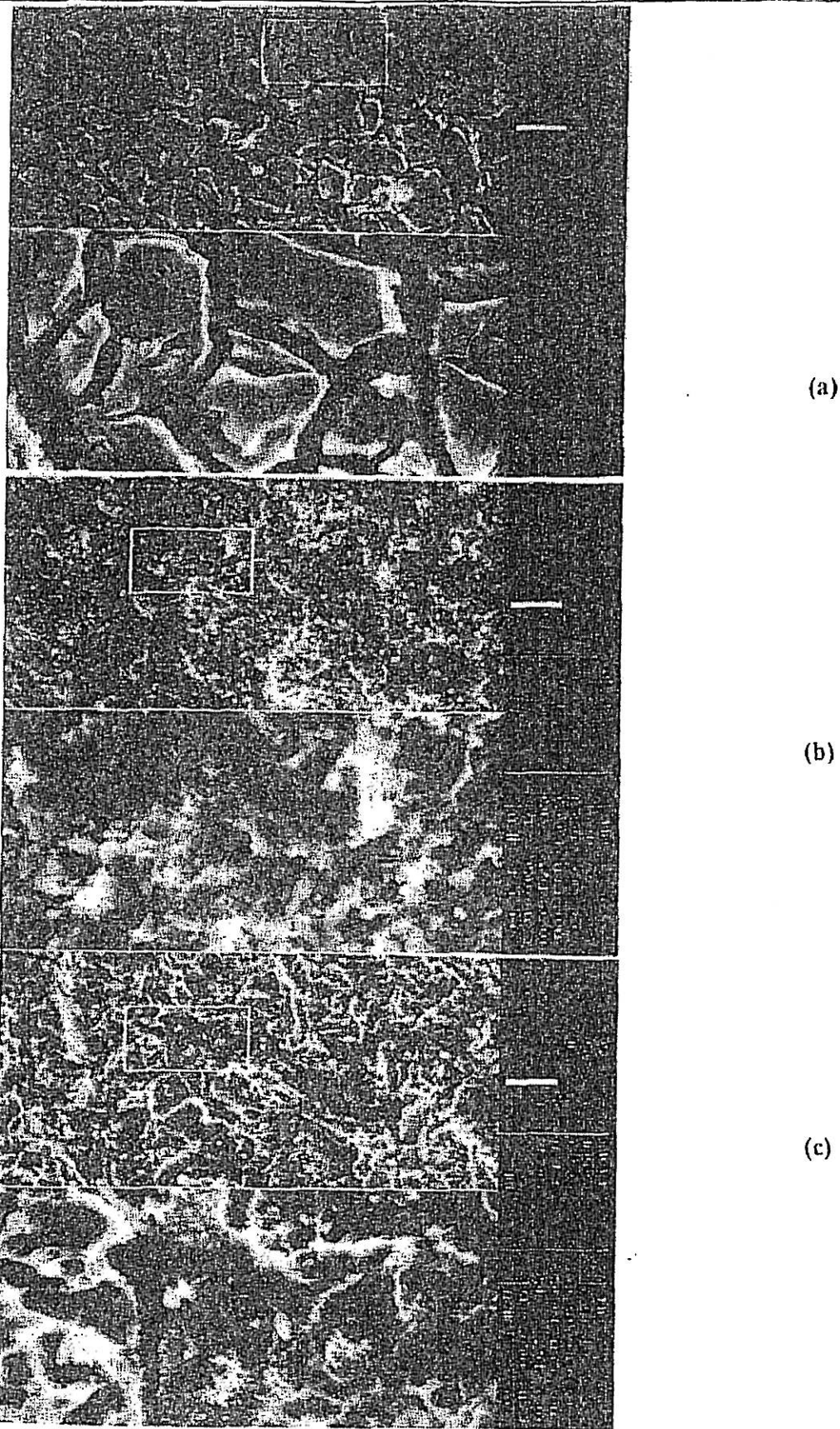
Os autores agradecem a FAPESP, CNPq, PADCT II pelo auxílio financeiro

## 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%IrO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub>; (b) eletrodo de composição 30%IrO<sub>2</sub>:30%TiO<sub>2</sub>:40%PtO<sub>x</sub>; (c) eletrodo de composição 30%IrO<sub>2</sub>:70%PtO<sub>x</sub>.



Fotografia 2: Micrografias tiradas após a RDO. (a) eletrodo de composição 30%IrO<sub>2</sub>:70%TiO<sub>2</sub>; (b) eletrodo de composição 30%IrO<sub>2</sub>:30%TiO<sub>2</sub>:40%PtO<sub>x</sub>; (c) eletrodo de composição 30%IrO<sub>2</sub>:70%PtO<sub>x</sub>.