

Valéria Almeida Alves

Departamento de Química da FFCLRP - Universidade de São Paulo - Av. Bandeirantes, 3900 - 14040-901 - Ribeirão Preto - SP

Luís Antônio da Silva

Departamento de Morfologia da FMRP - Universidade de São Paulo - Av. Bandeirantes, 3900 - 14049-900 - Ribeirão Preto - SP

Julien Françoise Coleta Boodts

Departamento de Química - Universidade Federal de Uberlândia - Av. João Naves de Ávila, s/n - 38400-902 - Uberlândia - MG

Recebido em 24/6/99; aceito em 29/2/00

X RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF IrO₂/TiO₂/CeO₂ CERAMIC OXIDE FILMS. Independent of the sample form (powder or film), XRD analysis of Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Ce_xO₂, (nominal) mixtures, for x=0, shows the formation of a solid solution phase between IrO₂ and TiO₂, as well as the rutile phases of IrO₂ and TiO₂. The presence of the anatase phase of TiO₂ is also confirmed. The introduction of 30 mol% CeO₂ in the mixture reveals the presence of the CeO₂ and Ce₂O₃ phases, besides the already mentioned ones, in the powder. In the film form, however, an amorphous phase is identified. When all of the TiO₂ is substituted by CeO₂, for both sample forms, the only phases found are IrO₂, CeO₂ and Ce₂O₃. This result suggests cerium oxides are not capable of forming solid solutions with either IrO₂ or (Ir,Ti)O₂ acting solely as a dispersant matrix for these phases. These results are consistent with the much higher electrochemically active surface area when CeO₂ is introduced in the binary Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O₂ mixture. It was possible to establish a relationship between the electrochemical stability of the supported films and their crystalline structure. The unexpected presence of TiO₂ and Ti₂O₃ in the Ti/Ir_{0,3}Ce_{0,7}O₂ (film sample) is attributed to oxidation of the Ti support during the calcination step.

Keywords: ceramic oxides; X ray diffraction analysis; electrocatalysis.

INTRODUÇÃO

Os eletrodos revestidos por óxidos condutores, ADE[®], existem há algumas décadas; entretanto, a natureza das suas propriedades eletrocatalíticas, bem como a relação das suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas não estão completamente desvendadas. De fato, a influência das condições de preparação desses eletrodos de óxidos, obtidos por decomposição térmica de soluções precursoras dos sais metálicos, nos parâmetros eletroquímicos e estruturais dos mesmos tem sido objeto de grande interesse no assunto.

A primeira caracterização de eletrodos de óxidos de irídio e rutênio utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia no infravermelho (IRS) mostrou que esses materiais são o produto da desidratação incompleta de óxidos de Ru e Ir parcialmente hidratados¹⁻³. Foi observado que esses eletrodos consistiam de óxido cristalino, praticamente anidro, e óxido hidratado amorfo, sua razão e parâmetros estruturais sendo dependentes da temperatura de preparo e das espécies complexas existentes nas soluções precursoras.

Eletrodos de óxidos de Ir ou Ru consistem de uma fase cristalina de IrO₂ ou RuO₂, juntamente com as formas hidratadas dos respectivos óxidos⁴. Esses resultados contradizem a opinião existente nos anos 80, de que a camada de óxidos era composta de produto microcristalino com estequiometria próxima de RuO₂ ou IrO₂, mas com alguns defeitos na microestrutura. Baseado nesses defeitos é que a influência das condições de preparação (tempo, temperatura) nas propriedades eletroquímicas dos ânodos tem sido explicada.

Investigações por DRX⁴ mostraram que filmes de óxidos de irídio-titânio apresentam um caráter multifásico: duas fases rutilo. Uma delas, a fase hidratada de óxido de Ir, não muda os

parâmetros de célula em filmes de diferentes composições. Entretanto, os parâmetros de célula (*a* e *c*) da segunda fase rutilo variam com a composição do filme, cuja variação é muito próxima daquela descrita pela lei de Veghard para soluções sólidas verdadeiras. A segunda fase é estável até 800°C. Esses aspectos indicam formação de uma solução sólida verdadeira com substituição de Ir e Ti a nível atômico, diferente da solução sólida com ordem de curto alcance, a qual é formada para filmes de rutênio-titânio.

A causa das diferenças na composição da fase e microestrutura de soluções sólidas em filmes de irídio-titânio e rutênio-titânio se encontra na reação dos componentes no estágio de hidrólise (em solução). No sistema Ir-Ti a interação de uma parte do [IrCl₆]²⁻ não-hidrolisado com a superfície de formas coloidais do óxido de titânio hidratado conduz a uma dispersão muito fina de Ir no componente titânio e conseqüentemente à formação de uma fase (solução sólida) de (Ti,Ir)O₂, com substituição a nível atômico. Os íons hexafluoroirídio (IV) que não estão em contato com a superfície do óxido hidrolisado de TiO₂ sofrem decomposição térmica isolada dando origem à fase 2, de IrO₂ praticamente puro.

Em vista da grande influência da microestrutura de óxidos eletrocatalíticos na sua atividade catalítica e estabilidade eletroquímica, o intuito desse trabalho é investigar o efeito de um aditivo, CeO₂, a nível microestrutural, na mistura IrO₂/TiO₂, utilizando a técnica de difração de raios X.

Aditivos são introduzidos na mistura binária com o objetivo de melhorar a seletividade e/ou aumentar a estabilidade do eletrodo. Ambos, seletividade e estabilidade estão relacionadas com a posição relativa das transições redox superficiais no estado sólido⁵, portanto para modular as propriedades do eletrodo deve-se modificar o comportamento redox do mesmo. Isto é usualmente conseguido através da adição de um terceiro componente. CeO₂ é um candidato promissor, visto que o alto potencial redox do par Ce^{III}/Ce^{IV} (1,56 V / ENH)

é esperado diminuir a atividade dos ânodos frente a reação de desprendimento de O₂, RDO, nas células de produção de cloreto e soda, aumentando assim a sua seletividade.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

Eletrodos de composição nominal Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Ce_xO₂ (x=0; 0,3; 0,5 e 0,7) foram preparados por decomposição térmica (450°C) das misturas dos cloretos precursores, dissolvidos em HCl 1:1 (v/v), aplicada por pincelamento sobre um suporte de titânio metálico de 10x10x0,15 mm. A metodologia detalhada de preparação desses eletrodos pode ser encontrada na literatura⁶.

Misturas de óxidos de composição nominal Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Ce_xO₂ (x=0; 0,3; 0,5 e 0,7), na forma de pó, foram também preparadas a partir das misturas dos cloretos precursores dissolvidos em HCl 1:1 (v/v). Num cadinho de porcelana evaporou-se o solvente usando-se uma chapa de aquecimento (T ≅ 90°C) e a obtenção dos óxidos foi feita numa mufla a 450°C.

Análise das amostras por difração de raios X, DRX

A análise por difração de raios X dos filmes e das respectivas misturas na forma de pó foram realizadas com um difratômetro da Rigaku, usando radiação CuKα de λ=1,5406 Å.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

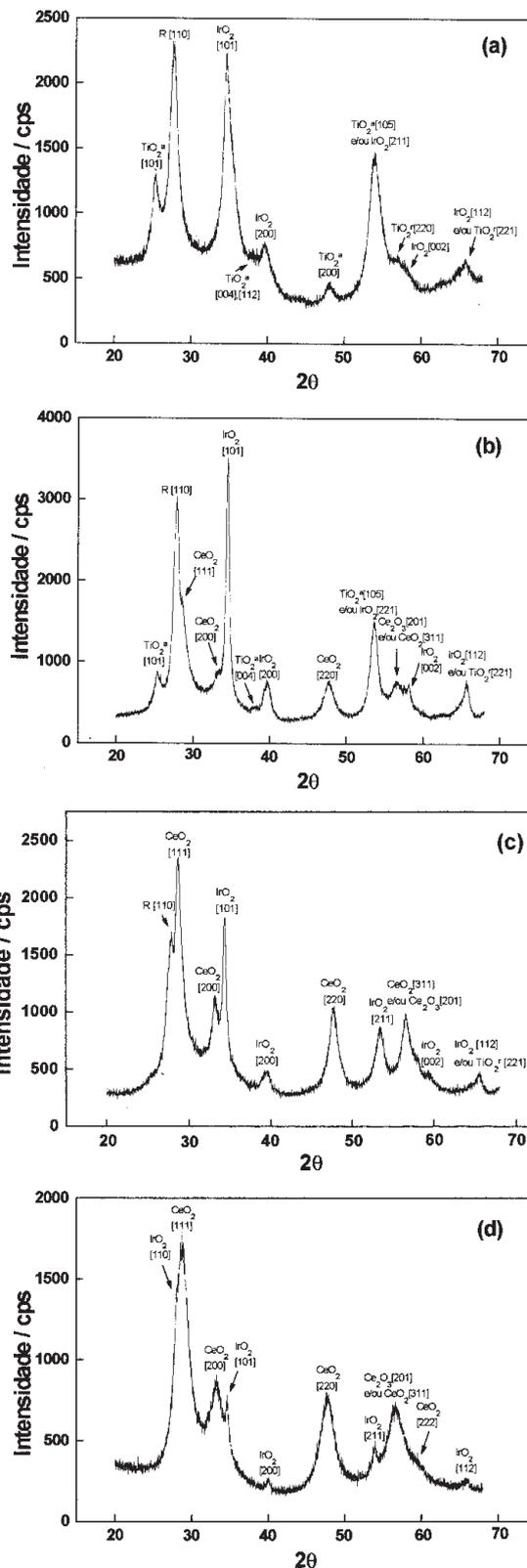
Análise das misturas de óxido na forma de pó

Difratogramas representativos das diversas composições de óxidos, na forma de pó, analisadas por DRX, são mostrados na Figura 1. Na Tabela 1 são apresentados os dados de alguns picos de difração e os valores de referência fornecidos pela literatura⁷. O difratograma da mistura binária inicial Ir_{0,3}Ti_{0,7}O₂ na forma de pó é apresentado na Figura 1a. Observa-se em 2θ=27,76° a presença de um pico de difração correspondente à fase rutilo (Ir,Ti)O₂ [110] formada entre IrO₂ e TiO₂ (representada no difratograma por R [110]), visto que o valor da distância interplanar, d=3,211 Å, é intermediário entre aquele dos óxidos puros: 3,178 e 3,247 Å, respectivamente. Resultado similar^{4,8} foi encontrado também no caso de filmes de Ti/IrO₂-TiO₂ e Ti/Ru_{0,2}Ti_{0,8}O₂ ou Ti/Ru_{0,8}Ti_{0,2}O₂ (a notação adotada enfatiza que essas misturas de óxidos são suportadas por um substrato de titânio metálico).

Tabela 1. Dados de alguns picos dos difratogramas obtidos para os óxidos na forma de pó e suportados.

% mol CeO ₂	Experimental 2θ /°	Experimental d / Å	Valores de referência ⁷ d / Å	hkl
0	25,32	3,515		
0 ^c	25,30	3,517	TiO ₂ ^a (3,52)	[101]
30	25,34	3,512		
0	27,76	3,211		
0 ^c	27,70	3,218	IrO ₂ (3,178)+TiO ₂ ^f (3,247)	[110] [110]
30	27,84	3,202		
50	27,86	3,200		
0	34,56	2,593		
0 ^c	34,54	2,595	IrO ₂ (2,582)	[101]
30	34,48	2,599		
50	34,36	2,608		

+: formação da fase rutilo (Ir,Ti)O₂. Os valores da literatura são para os óxidos puros. a: anatase; r: rutilo; c: mistura de óxidos suportada por titânio metálico.



Figuras 1. Difratogramas das misturas na forma de pó de composição nominal Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Ce_xO₂. (a) x=0; (b) x=0,3; (c) x=0,5 e (d) =0,7. a e r referem-se às formas anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente.

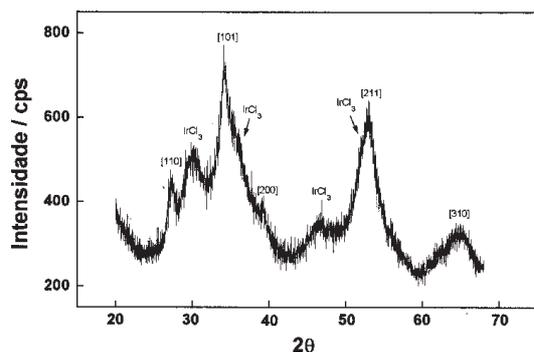
As fases rutilo do IrO₂ [101], [200], [211], [002], [112] e TiO₂ [220], [221], bem como a fase anatase do TiO₂ [101], [004], [112], [200], [105] também foram identificadas. Conforme mostrado na Figura 1a, alguns picos apresentam sobreposição dos

sinais de difração do TiO_2 e IrO_2 , devido à proximidade entre algumas distâncias interplanares⁷. A presença de TiO_2 em duas fases diferentes, sendo a anatase predominante, é consistente com o observado para o TiO_2 puro na forma de pó, onde a fase anatase representa ~70%.

Essa análise sugere então que a mistura binária $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ apresenta um caráter multifásico, composta das fases rutilo: IrO_2 , TiO_2 e $(\text{Ir,Ti})\text{O}_2$ e da fase anatase do TiO_2 . Roginskaya e Morozova⁴, investigando por DRX o mesmo sistema suportado por Ti, encontraram duas fases rutilo: uma constituindo solução sólida de $(\text{Ir,Ti})\text{O}_2$, com substituição a nível atômico e outra de IrO_2 praticamente puro. Esses autores⁴ explicam a formação dessas diferentes fases com base em reações que ocorrem entre os componentes das misturas no estágio de hidrólise, ou seja, na fase anterior à calcinação.

Uma possível explicação para os óxidos ora estudados apresentarem uma predominância das fases de IrO_2 e TiO_2 puras pode ser atribuída ao fato da mistura das soluções precursoras estar num meio fortemente ácido [HCl 1:1 (v/v)], onde a ocorrência de hidrólise é minimizada.

A substituição na mistura binária inicial de TiO_2 por 30% mol de CeO_2 , ou seja, a mistura ternária de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_2$, forneceu um difratograma com picos de difração melhor definidos e mais intensos do que os da mistura de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, indicando uma maior cristalinidade (vide Figura 1b). Observa-se, como no caso da mistura $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, um pico bem definido, correspondendo à fase rutilo $(\text{Ir,Ti})\text{O}_2$ [110], bem como a presença das fases rutilo [220], [221] e anatase [101], [004], [105] do TiO_2 e rutilo do IrO_2 [101], [200], [211], [002], [112]. Observa-se também indícios da formação da estrutura cúbica (cerianita) do CeO_2 [111], [200], [220], [311] e da fase Ce_2O_3 [201]. Esse último resultado é consistente com a análise por XPS da superfície de filmes contendo cério, e do óxido puro na forma de pó, a qual revelou que o óxido de cério apresenta valência mista ($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$)⁹. A análise por DRX do CeO_2 puro na forma de pó, revelou que esse óxido cristaliza na forma cúbica (cerianita). O IrO_2 puro na forma de pó, cujo difratograma é apresentado na Figura 2, mostra que, contrariamente ao TiO_2 e CeO_2 puros, o grau de cristalinidade desse óxido não é muito alto, sendo que a presença de IrCl_3 sugere que 450°C não é suficiente para decompor totalmente o sal precursor de irídio.



Figuras 2. Difratograma do IrO_2 na forma de pó preparado termicamente a partir do $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em HCl 1:1 (v/v) a 450 °C. $t_{\text{calcinação}}$: 1 h; fluxo de O_2 : 5 L min^{-1} .

Uma possível explicação para a observação no difratograma de um sinal significativo de IrCl_3 se encontra na metodologia de síntese dos pós, a qual pode dar origem a grãos compostos de uma “crosta” de óxido sobre uma parte interna (cerne) composta principalmente do sal precursor. Vale lembrar que a metodologia de preparo dos filmes de óxido suportados resulta em camadas muito mais finas. Essa diferença frequentemente é capaz de explicar diferenças experimentais observadas entre pós e filmes suportados obtidos em temperaturas idênticas. Vale ressaltar

sobre a “ausência” do IrCl_3 nas misturas de óxidos, contrariamente ao observado no caso do IrO_2 . É sabido da literatura que cloreto normalmente encontra-se presente em óxidos obtidos por decomposição térmica de sais de cloreto. Pensa-se que, no caso das misturas de óxidos (na forma de pó) IrCl_3 não foi identificado por causa da diferença de intensidade das linhas espectrais.

De fato, confirmou-se por XPS⁹ a presença de cloreto na superfície dos eletrodos, onde as camadas de óxidos são muito mais finas, o que não foi observado por difração de raios-X.

De acordo com a literatura¹⁰, filmes de IrO_2 são o produto da desidratação incompleta de óxido de irídio hidratado, formado durante as etapas hidrolítica (hidrólise térmica até 150°C) e pirolítica. A primeira fase cristalina (óxido de irídio hidratado) começa a se formar em 350 °C, exibindo uma difração difusa. IrO_2 anidro cristaliza-se em 400-450 °C, como consequência da desidratação do óxido de irídio hidratado da superfície. Essa fase cristalina coexiste com óxido de irídio hidratado amorfo e o grau de cristalinidade pode variar de 35 a 70%, dependendo do tempo de calcinação (1 a 3 h). As análises por infra-vermelho, IR, e XPS revelaram uma quantidade apreciável de grupos OH e várias formas de moléculas de água adsorvidas³. Uma fase cristalina em filmes formados a partir de soluções de IrCl_3 apareceu somente a 450 °C, embora os difratogramas de raios X ainda exibissem linhas bastante difusas, como consequência dos cristalitos serem muito pequenos (3 nm). De acordo com estudos de MET¹⁰, o tamanho dos cristalitos em filmes preparados a partir de cloreto de Ir^{IV} apresentaram-se maiores (10-14 nm).

O difratograma da mistura de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,2}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ (vide Figura 1c) apresenta picos de difração de intensidades comparáveis àquelas da mistura binária inicial. Algumas mudanças significativas podem ser observadas. O pico de difração da fase rutilo R [110] aparece com intensidade bem mais discreta. Isso pode ser entendido considerando o baixo teor de TiO_2 nessa amostra (20% mol). A mesma explicação se aplica para o desaparecimento quase que completo das fases do TiO_2 .

O difratograma da mistura de óxidos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_2$, onde todo o TiO_2 é substituído por CeO_2 , apresenta picos de difração menos intensos relativos às fases cúbica do CeO_2 e rutilo do IrO_2 , evidenciando também a fase Ce_2O_3 do óxido de cério (vide Figura 1d).

Os valores de tamanho dos cristalitos foram obtidos a partir da fórmula de Sherrer¹¹:

$$t = 0,9\lambda/B\cos\theta_B \quad (1)$$

onde t é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo onde a intensidade é máxima.

Os valores de t , calculados a partir da Eq. (1), encontram-se reunidos na Tabela 2, para as diferentes composições de óxidos analisadas. As seguintes observações podem ser feitas: (a) o tamanho do cristalito do IrO_2 e da fase $(\text{Ir,Ti})\text{O}_2$ torna-se maior quando CeO_2 é adicionado à mistura (30% e 50% mol CeO_2), o que é consequência da maior cristalinidade dessas misturas, evidenciada pela maior intensidade dos picos de difração e/ou picos mais estreitos; (b) o tamanho dos cristalitos desse aditivo é menor que o dos outros componentes da mistura, e está de acordo com aquele relatado por Nabavi *et al.*¹², através das técnicas de DRX (largura a meia altura) e MET, cujos valores situaram-se entre 4 e 6 nm. Através da técnica de espalhamento de luz quase elástico, esses autores¹² obtiveram um raio hidrodinâmico de 7 nm.

Os valores do t do IrO_2 no caso da mistura $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ são semelhantes àqueles observados por Benedetti *et al.*¹³ para filmes de óxido de irídio puro, os quais variaram entre 3,8 nm e 5,8 nm, de acordo com o plano de reflexão considerado. A introdução de ZrO_2 na composição do filme de óxido de irídio¹³, independente da quantidade e tal como o CeO_2 , resulta num tamanho do cristalito de IrO_2 maior (10-13 nm).

Tabela 2. Tamanho de cristalito (em nm) calculado a partir da largura a meia altura usando-se a equação de Sherrer¹¹. Misturas de óxidos na forma de pó e suportadas por titânio metálico.

% mol CeO ₂	R* [110]	TiO ₂ ^a [101]	IrO ₂		CeO ₂							
			[101]	[200]	[211]	[111]	[200]	[220]	[311]	[111] ^b	[220] ^b	
0	6,6	6,9	6,3	7,2	4,7	—	—	—	—	—	—	—
30	9,3	7,9	14,1	7,2	7,6	—	—	5,4	—	—	—	—
50	7,2	—	15,2	7,7	8,1	7,2	10,1	6,3	8,2	—	—	5,9
70	—	—	11,3 ^c	14,4 ^c	—	4,0	3,5	4,2	3,4	4,3	—	4,9

* fase rutilo: (Ir,Ti)O₂; ^aanatase; ^bmistura de óxidos suportada por titânio metálico; ^cpico muito pequeno.

Os valores do *t* do TiO₂ anatase (na forma de pó) são bastante próximos daqueles de amostras comerciais possuindo a mesma estrutura cristalina¹⁴, os quais são 8,0 nm e 9,2 nm, dependendo da procedência.

Os parâmetros da célula unitária das fases cristalinas presentes nas misturas de óxidos na forma de pó foram obtidos por um programa de computador* e encontram-se reunidos na Tabela 3. Em comparação com os dados de referência⁷, o IrO₂ exibe valores maiores de *a* e *c*. De acordo com a literatura¹⁰, essa expansão do retículo cristalino pode estar relacionada a um estado de não-equilíbrio do sistema, devido à coexistência de diversas formas de Ir (*p.ex.* anidra, hidratada, amorfa). Um estado de equilíbrio seria alcançado por calcinação do óxido a 800°C durante 8 h, resultando assim em valores de *a* e *c* similares àqueles de referência⁷.

Tabela 3. Parâmetros do retículo cristalino das fases rutilo do IrO₂, anatase do TiO₂ e cúbica do CeO₂.

% mol CeO ₂	IrO ₂		TiO ₂ ^a		CeO ₂ <i>a</i> / Å
	<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å	
0	4,515	3,166	3,833	9,436	—
30	4,535	3,167	x	x	5,405
50	4,579	3,155	x	x	5,423
70	4,499	3,164	—	—	5,379
50 ^b	x	x	x	x	5,426
70 ^b	x	x	—	—	5,413
Ref. [7]	4,4983	3,1544	3,7852	9,5139	5,4113

^aanatase; ^bmistura de óxidos suportada por Ti metálico; x: não calculado.

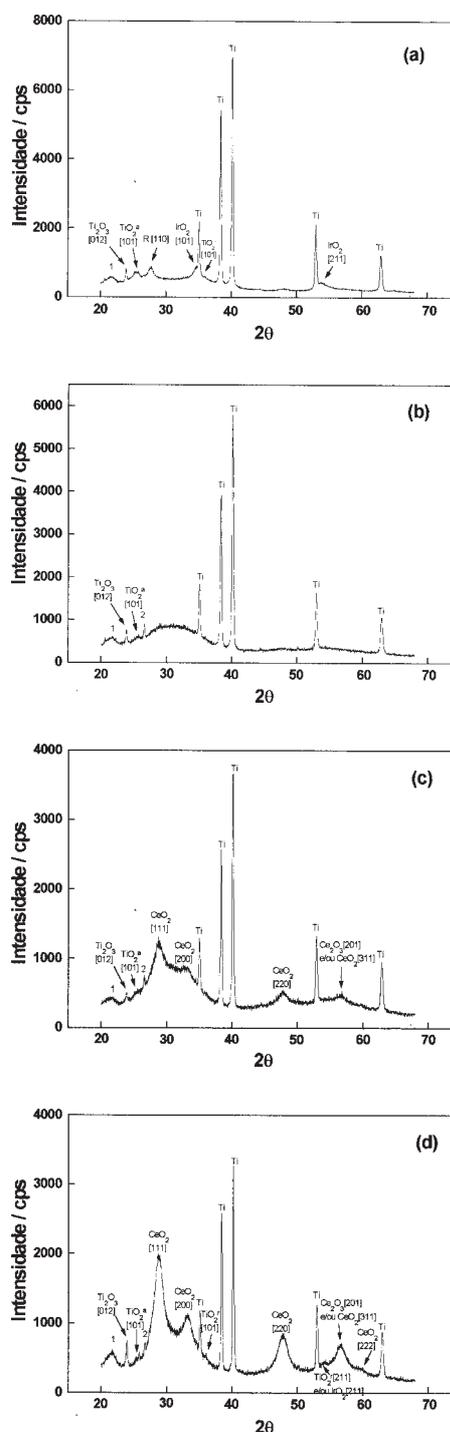
Por outro lado, os parâmetros da célula do TiO₂ e CeO₂ não mostram uma determinada tendência em relação aos de referência⁷, entretanto, aproximam-se dos mesmos.

Análise dos filmes de óxidos suportados por Ti

Os difratogramas das misturas suportadas por Ti metálico são apresentados nas Figuras 3 a-d. Com exceção da composição Ti/Ir_{0,3}Ce_{0,7}O₂, onde os sinais referentes à estrutura cerianita do CeO₂ são bem estruturados, os sinais referentes às demais fases são de baixa intensidade e a sobreposição de alguns picos dificulta a análise dos espectros. Em todas as amostras, observa-se a presença de sinais estreitos e intensos, relacionados ao substrato de Ti metálico.

Dessa forma, tem-se que as conclusões obtidas a partir da análise dos difratogramas dos filmes suportados não reproduzem àquelas obtidas no caso dos pós, sugerindo que o suporte exerce influência sobre a microestrutura da camada de óxidos.

* O cálculo dos parâmetros da célula unitária está baseado no método dos mínimos quadrados. O programa requer os ângulos 2θ experimentais e os índices de Müller (*hkl*). Esse programa foi desenvolvido por José M. Villak Pinheiro e Yvonne Mascarenhas (SBPC-1985) e adaptado para PC's posteriormente por Carlos O. Paiva Santos (Inst. Química de Araraquara - UNESP).



Figuras 3. Difratogramas dos filmes suportados por Ti⁰, de composição nominal Ti/Ir_{0,3}Ti_(0,7-x)Ce_xO₂. (a) x=0; (b) x=0,3; (c) x=0,5 e (d) =0,7. *a* e *r* referem-se às formas anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente.

Via de regra, a decomposição sobre um suporte é feita camada por camada até que a espessura nominal desejada seja alcançada. Isso significa que somente um filme fino de solução é decomposto de cada vez. Quando comparada com a metodologia visando a obtenção do pó, onde grânulos rugosos (apesar de masseramento em almofariz) são usualmente calcinados com uma conseqüente cinética da reação térmica mais lenta, parâmetros tais como tamanho do cristalito, cristalinidade, estequiometria e propriedades elétricas da camada sofrem influência da presença de um suporte, o qual pode afetar também a dependência do parâmetro do retículo cristalino com a temperatura^{15,16}. Esse aspecto é de primordial importância e deve ser levado em consideração quando se faz comparações entre pós e camadas suportadas¹⁷.

Entretanto, os resultados ora apresentados atestam uma tendência justamente contrária à relatada na literatura¹⁷, ou seja, as misturas na forma de pó apresentaram uma maior cristalinidade, evidenciada por picos de difração de maior intensidade e mais estreitos.

Em todos os difratogramas dos óxidos suportados aparecem dois sinais não identificados denominados de 1 e 2, sugerindo tratar-se de sinais ligados a formas de titânio devido a oxidação do suporte metálico, e de Ti_2O_3 [012], cuja intensidade não é afetada pela mudança da composição. De fato, a presença de sinais de TiO_2 e Ti_2O_3 no eletrodo de composição nominal $Ti/Ir_{0,3}Ce_{0,7}O_2$, em princípio causa estranheza, visto que esse componente não foi incorporado à mistura de óxidos. Uma possível explicação para a sua presença é a oxidação da base metálica de Ti durante o processo de preparação do eletrodo, o qual envolve a calcinação do mesmo, conduzindo à formação de TiO_2 , nas formas anatase e rutilo, e de Ti_2O_3 .

Contrariamente ao observado no caso dos pós, sinais referentes à fase rutilo R [110] entre o IrO_2 e o TiO_2 praticamente não são mais observados para amostras com $CeO_2 \geq 30\%$ mol, indicando que o suporte metálico, de alguma forma, desestabiliza a formação dessa fase.

Um resultado de particular interesse é o difratograma referente à composição nominal $Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,4}Ce_{0,3}O_2$, o qual apresenta, além dos picos intensos de Ti^0 , uma banda larga no intervalo $\sim 23^\circ < 2\theta < 37^\circ$, o que indica um baixo grau de cristalinidade (amorfa) da mistura. Para composições com conteúdo em CeO_2 maior que 30% mol o grau de amorfia da mistura diminui, ou pelo menos, as fases cristalinas referentes ao CeO_2 tornam-se melhor definidas. Benedetti *et al.*¹³, investigando por DRX filmes de $Ti/(Ir+Zr)O_2$, observaram que para composições contendo 0% a 20% mol de IrO_2 uma fase tetragonal de ZrO_2 é formada, a qual se torna amorfa para composições mais ricas em IrO_2 .

Os valores do tamanho do cristalito e da célula unitária do CeO_2 , no caso dos filmes suportados, encontram-se reunidos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente, apresentando boa concordância com os valores obtidos para as misturas na forma de pó.

Correlação entre a estrutura cristalina dos eletrodos e sua atividade eletroquímica

A caracterização por voltametria cíclica da superfície desses filmes evidencia que a introdução de CeO_2 na mistura binária $Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ causa um aumento significativo da área superficial eletroquimicamente ativa desses materiais eletródicos^{6,9,18}. Pôde-se concluir através das análises por DRX que isso ocorre porque a introdução de CeO_2 na mistura de óxidos causa a separação dos cristalitos de IrO_2 e/ou $(Ir,Ti)O_2$, resultando numa dispersão dos mesmos na matriz do óxido. Esse comportamento é coerente com o fato do CeO_2 possuir a estrutura cristalina cúbica (ceria), diferente da estrutura dos demais componentes (rutilo). Portanto, o tamanho dos agregados de cristalitos de IrO_2 e/ou $(Ir,Ti)O_2$, preferencialmente ao tamanho dos cristalitos, apresenta um papel determinante na microestrutura dessas misturas.

É interessante ressaltar que o aumento expressivo de até 5 vezes dos valores de densidade de corrente, carga anódica voltamétrica e capacitância da dupla camada desses ânodos¹⁸, os quais são parâmetros ditos proporcionais ao número de sítios ativos de Ir, está inteiramente relacionado a essa ação dispersante dos cristalitos de IrO_2 e/ou $(Ir,Ti)O_2$ causada pela introdução do CeO_2 , visto que a concentração de Ir (\equiv componente ativo) na composição dos eletrodos é mantida constante em 30% mol.

O efeito dessa microestrutura revelada pela análise por DRX é também refletido nas medidas de impedância faradaica dos eletrodos frente à reação de desprendimento de oxigênio¹⁸, onde a resistência de transferência de carga para essa reação diminui significativamente para eletrodos contendo CeO_2 . Sendo que Ir é o sítio reacional para a RDO, essa diminuição pode agora ser facilmente compreendida.

Outra observação interessante diz respeito à estabilidade eletroquímica, mais especificamente ao tempo de vida útil desses eletrodos, TVU, usando como modelo a RDO. Verificou-se que a introdução de CeO_2 diminui o TVU dos mesmos, sendo que os menores TVU's são obtidos para eletrodos contendo 30% a 60% mol de CeO_2 ¹⁹. Os diferentes valores de TVU observados podem ser explicados considerando as diferenças na estrutura cristalina das diversas misturas suportadas.

A excelente estabilidade (maior TVU) apresentada pelo eletrodo de composição binária inicial $Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ é provavelmente devido à formação da fase rutilo (solução sólida) entre os óxidos de Ir e Ti, originando uma microestrutura mais compacta e robusta, a qual é capaz de proteger o suporte de titânio metálico de ser facilmente passivado, o que rapidamente desativaria o ânodo.

A seguinte ordem de dissolução preferencial dos elementos constituintes dos eletrodos foi determinada por ICPEs¹⁹ a partir da análise do eletrólito de suporte após os testes de estabilidade: $Ce > Ir > Ti$. A formação de uma fase amorfa na composição contendo 30% mol CeO_2 e de diferentes fases de óxidos com um baixo grau de cristalinidade para o eletrodo contendo 50% mol CeO_2 pode explicar os baixos TVU's observados para eletrodos contendo 30% a 60% mol de CeO_2 . Sendo que o CeO_2 é o agente dispersante (matriz) do componente catalítico (IrO_2), é razoável supor que sua elevada dissolução resulta na perda simultânea do componente catalítico, explicando a rápida desativação desses eletrodos (destruição das camadas de óxidos) e os baixos TVU's observados.

A maior estabilidade do ânodo de composição nominal $Ti/Ir_{0,3}Ce_{0,7}O_2$, quando comparado com aqueles contendo altos conteúdos de CeO_2 , pode estar relacionada com a mais baixa densidade de corrente efetiva sentida por esse ânodo, o qual possui a maior área superficial ativa. Embora não observou-se a formação de uma única fase entre os componentes (o que parece estar relacionado à estabilidade do eletrodo), o fato que essa é uma mistura binária e mais cristalina pode fornecer uma explicação para o maior TVU dessa camada de óxidos.

CONCLUSÃO

Corroborando resultados da literatura, os difratogramas dos pós e do eletrodo de IrO_2-TiO_2 apresentam evidência da formação de uma solução sólida entre o IrO_2 e o TiO_2 , denominada $(Ir,Ti)O_2$.

O CeO_2 parece não formar solução sólida com IrO_2 e/ou TiO_2 , atuando na composição da mistura como um agente dispersante dos cristalitos de IrO_2 e/ou $(Ir,Ti)O_2$, resultando num aumento da área superficial ativa dessas misturas, corroborando os estudos eletroquímicos dos filmes.

A maior estabilidade do ânodo de IrO_2-TiO_2 foi atribuída à formação da fase rutilo $(Ir,Ti)O_2$; a estabilidade satisfatória do eletrodo de IrO_2-CeO_2 foi atribuída à alta cristalinidade do sistema, enquanto que a presença de amorfia ou de diferentes fases com baixa cristalinidade evidenciadas para as composições

ternárias contendo 30% a 60% mol de CeO₂ conferiram às mesmas uma baixa estabilidade eletroquímica.

Indício da formação da fase Ce₂O₃ corrobora resultados anteriores obtidos por XPS dos filmes suportados. Observa-se evidências da formação do filme de Ti₂O₃ em todas as amostras suportadas, comprovando a oxidação do suporte de Ti no momento da calcinação do filme.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os auxílios financeiros recebidos da FAPESP (Processo No. 93/2820-0), FAPEMIG, PADCTII e CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Belova, I. D.; Shifrina, R. R.; Roginskaya, Yu. E.; Popov, A. V. e Varlamova, T. V.; *Elektrokhimiya* **1987**, *23*, 1208.
2. Roginskaya, Yu. E.; Belova, I. D.; Galjamov, B. Sh.; Popov, Yu. M.; Zakharjin, D. S.; *Elektrokhimiya* **1987**, *23*, 1215.
3. Belova, I. D.; Varlamova, T. V.; Galjamov, B. Sh.; Roginskaya, Yu. E.; Shifrina, R. R.; Prutchenko, S. G.; Kaplan, G. I. e Sevostyanov, M. A.; *Mater. Chem. Phys.* **1988**, *20*, 39.
4. Roginskaya, Yu. E.; Morozova, O. V.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 817.
5. Trasatti S. In *Electrochemical Hydrogen Technologies*; Wendt H., Ed.; Elsevier; Amsterdam, 1990; p. 104.
6. Alves, V. A.; da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C., Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1585.
7. *Powder Diffraction File, Inorganic Volume*; Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Philadelphia, 1994. Cartões N^{os} 15-870: IrO₂, 1-188: IrCl₃, 43-1002: CeO₂, 23-1048: Ce₂O₃, 21-1272: TiO₂^a, 21-1276: TiO₂^r, 44-1294: Ti.
8. Kameyama, K.; Tsukada, K.; Yahikozawa, K e Takasu, Y.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 966.
9. Alves, V. A.; da Silva, L. A.; de Castro, S. C.; Boodts, J. F. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 711.
10. Roginskaya, Yu. E.; Morozova, O. V.; Loubnin, E. N.; Popov, A. V.; Ulitina, Yu. I.; Zhurov, V. V.; Ivanov, S. A. e Trasatti, S.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1707.
11. Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley; California, 1978; p 102.
12. Nabavi, M.; Spalla, O. e Cabane, B.; *J. Coll. Interf. Sci.* **1993**, *160*, 459.
13. Benedetti, A.; Riello, P.; Battaglin, G.; De Battisti, A. e Barbieri, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *376*, 195.
14. Busca, G.; Ramis, G.; Amores, J. M. G.; Escribano, V. S. e Piaggio P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3181.
15. Mari, C. M. e Trasatti, S.; *Comunicação particular*.
16. Caldwell, D. L.; Hazelrigg M. J. In *Modern Chlor-Alkali Technology*; Coulter M. O., Ed.; Ellis Harwood Ltd.; Chichester, England, 1980; p 121.
17. Daghetti, A.; Lodi, G. e Trasatti, S.; *Mater. Chem. and Physics* **1983**, *8*, 1.
18. Alves, V. A.; da Silva, L. A. e Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1525.
19. Alves, V. A.; da Silva, L. A.; de Oliveira, E. e Boodts, J. F. C.; *Mater. Sci. Forum* **1998**, *289-292*, 655.