

Raphael Longuinhos Monteiro Lobato

Estudo Eletroquímico de Eletrodos Extensos e
Estruturados com Nanotubos de Carbono

Belo Horizonte 2011

Raphael Longuinhos Monteiro Lobato

Estudo Eletroquímico de Eletrodos Extensos e Estruturados com Nanotubos de Carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.
Orientador: Prof. Dr. José Marcos Andrade Figueiredo (FIS-UFMG)
Área de concentração: Física da Matéria Condensada, Nanociências, Eletroquímica.

Belo Horizonte 2011

Agradecimentos

Agradeço a toda minha Família (gostaria de espaço, citar todos), em especial à minha Mãe e tia Teresinha Longuinhos (minha segunda mãe) pelo carinho e amizade, sempre me escutando e orientando nos momentos que mais precisei; ao meu Pai, pelo exemplo de caráter, responsabilidade e esforço; à minha irmã pela amizade. Aos meus tios Tadeu e Ivaldete e primos Ana Paula e Paulo Henrique, por me receberem em sua casa durante o período de estudo para o vestibular e pelas conversas muito proveitosas. Às minhas tias Hilda, Gloria e Kati, que também considero como mães. Ao meu primo/irmão Rodrigo, pelos momentos de grande divertimento durante minha infância e adolescência (pura adrenalina nos passeios de bicicleta, e joguinhos durante as madrugadas). Ao meu tio e grande amigo Júlio César, pelas braçadas lado a lado nas piscinas do SESC e nas ondas de Cabo Frio. Ao Felipe Campos pela amizade e muitas caronas para casa. Aos amigos que conheci ao longo destes seis anos na UFMG em especial ao Alexandre Alberto e Adriano Lana, pela grande amizade e por tudo que aprendi e continuo aprendendo com eles. Ao Thiago Grasiano e Daniel Massote pela amizade e conselhos me incentivando a seguir o caminho que acredito ser o melhor, mesmo que pareça difícil. À Regiane Nascimento e Jenaina Soares pela força nas horas de encarar as matérias e durante o período final deste mestrado. Aos amigos do kung fu, pela alegria no ambiente de treino, indispensável para a conclusão desta etapa de minha vida e formação. Aos amigos do laboratório Roberto Sardenberg e Carlos Esteves pela amizade, ensinamentos, com palavras e exemplos, e por me ensinarem, no dia a dia, o que é trabalhar duro; ao Gaston Alvial, pela ajuda durante os trabalhos. A todos os professores que contribuíram em minha formação, em especial ao meu orientador prof. José Marcos, pela oportunidade e ensinamentos, me aceitando como aluno, mesmo sem nenhuma referência minha. Ao prof. André Ferlauto pelas dicas e interesse demonstrado em ajudar. Aos profs. Rodrigo Gribel e Luiz Orlando por me aceitarem no projeto da Cemig, no qual meu mestrado tomou parte. Ao pessoal do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG pelas amostras de tecido de carbono com e sem nanotubos de carbono, pelos reagentes para o preparo de soluções e pelas discussões, em especial ao Sergio Oliveira, Viviany Geraldo, Evandro de Moraes e Erick. Ao Centro de Microscopia da UFMG, em especial ao Breno pela análise por EDS e MEV. Ao Laboratório de Micro Análise (LMA) do Departamento de Física da UFMG, em especial ao Marcio Almeida Flores e Luís Rodrigues Garcia pela análise por EDS e MEV quando não havia a disponibilidade de horários no Centro de Microscopia. Às agências de fomento Cnpq, Capes e Fundep. Ao corpo administrativo em especial à Marlluce, Iêda, Perpétua, Edna, Mateus, Patrícia e Júlio. Ao corpo técnico da biblioteca, em especial à Shirley, Clarice e estagiários pela disposição e grande ajuda na busca bibliográfica. A todas as pessoas que fizeram parte de minha vida e ainda o fazem contribuindo de uma maneira ou de outra para minha formação humana (irei me limitar a uma pagina rsrs).

Resumo

No presente trabalho, estudamos a influência de nanoestruturas em eletrodos de uma célula eletroquímica pela técnica de Voltametria Cíclica. O material utilizado como eletrodo estruturado é composto por nanotubos de carbono de parede múltipla, diretamente crescidos em uma fibra de carbono utilizando-se a técnica de CVD. A fim de estudarmos os efeitos introduzidos por partículas metálicas nas propriedades de transferência de elétrons, algumas amostras foram decoradas com platina por eletrodeposição. Foram utilizados dois tipos de eletrólitos com diferentes características eletroquímicas. A corrente elétrica observada na célula eletroquímica foi descrita usando dois modelos de circuito elétrico, formados resistores e capacitor associados de diferentes maneiras. Esta análise permitiu uma descrição fenomenológica da dependência da capacitância de dupla camada elétrica com a taxa de variação da diferença de potencial elétrico na célula eletroquímica preenchida com eletrólito contendo as espécies K^+ e Cl^- . Os resultados permitem concluir-se que os eletrodos estruturados apresentam maiores capacitâncias específicas. Além disto, nossa análise usando as espécies $Fe(CN)_6^{-3,-4}$ mostrou que nossos eletrodos estruturados aumentam as taxas dos processos de transferência de elétrons. Detalhes não triviais da dinâmica de formação da dupla camada elétrica em eletrodos extensos foram também relatados.

Abstract

In this work we studied the influence of nanostructures in electrodes of an electrochemical cell using the Cyclic Voltammetry technique. The material used as structured electrode is composed by multiwall carbon nanotubes directly grown on a carbon cloth. In order to study effects introduced by metallic particles on electron transfer properties, some samples were decorated with platinum. We made use of two kinds of electrolytes with different electrochemical properties. The observed electrical current is then described using two models of electrical circuits composed by capacitors and resistors associated in different configurations. This analysis allowed a phenomenological description of the dependence of the double layer capacitance with the rates of variation of the electrical potential difference, in the case of a cell filled with the electrolyte with the species K^+ and Cl^- . The results allowed one to conclude that this kind of structured electrodes show greater specific capacitances. Besides, our analysis using $Fe(CN)_6^{3,-4}$ electrolytes showed that our structured electrodes increased the rate of electron transfer processes. Non trivial details of the dynamics of formation of the electrical double layer capacitance in extended electrodes are also reported.

Siglas

O texto contém algumas siglas pouco convencionais, que estão especificadas logo abaixo. As demais siglas utilizadas têm os mesmo significados que aqueles encontrados em textos de eletroquímica e física.

CDCE	capacitância de dupla camada elétrica
CEA	circuito elétrico análogo
DCE	dupla camada elétrica
EA	Eletrodo auxiliar
ET	Eletrodo de trabalho
F	Carga de 1 mol de elétrons
SS	solução de eletrólito suporte
SSEA	solução obtida ao adicionar espécie eletroquimicamente ativa no eletrólito suporte
NTCPM	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTCPM-Pt	Nanotubos de carbono de parede múltipla decorados com platina
RRO	Reações de redução de oxigênio
ROH	Reações de oxidação de hidrogênio

Sumário

1	Introdução.....	9
1.1	Uma visão geral da técnica de Voltametria Cíclica.....	11
1.2	A célula eletroquímica de três eletrodos.....	11
1.3	Correntes Faradaicas e não Faradaicas.....	13
2	Fundamentos.....	14
2.1	Energia livre de Gibbs e o potencial eletroquímico.....	14
2.2	Conservação de massa e transporte.....	15
a)	Convecção.....	16
b)	Migração.....	16
c)	Difusão.....	17
2.3	Modelos de Dupla Camada Elétrica.....	18
3	Solução da equação de difusão na Voltametria Cíclica.....	20
3.1	Reações em eletrodos.....	20
3.2	O modelo de Butle-Volmer.....	21
3.3	Cinética de equilíbrio e equilíbrio termodinâmico.....	24
3.4	A descrição do problema de transporte por difusão na Voltametria Cíclica.....	24
3.4.1	Condições de contorno e conservação de massa.....	25
3.4.2	Soluções por métodos numéricos.....	27
4	Preparação e procedimentos experimentais e o modelo de CEA.....	28
4.1	O problema do comportamento hidrofóbico dos ETs à base de carbono.....	28
4.2	Preparação dos eletrodos estudados.....	29
4.3	Eletrodeposição de Platina por Voltametria Cíclica em eletrodos de NTCPM.....	31
4.4	Preparação da célula eletroquímica utilizada.....	32
4.5	Soluções utilizadas nos experimentos de Voltametria Cíclica realizados.....	33
4.6	Procedimento experimental de caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	34
5	Análise dos Resultados Experimentais.....	37
5.1	O Modelo de Circuito Elétrico Análogo.....	37
5.2	Análise dos Experimentos com o Eletrólito SS.....	44
5.3	Análise dos Experimentos com o Eletrólito SSEA.....	56
5.4	Simulação dos Processos de Transferência de Carga não Lineares e dos Efeitos Difusivos observados em experimentos de Voltametria Cíclica.....	77
6	Conclusão e Perspectivas.....	80
	Referências.....	84

Apêndice A	86
------------------	----

1 Introdução

O acesso à energia elétrica é indispensável para o desenvolvimento de nossa sociedade. A constante ampliação de nossa fronteira de conhecimento e do número de habitantes em nosso planeta aumenta cada vez mais a demanda deste recurso. Associado ao problema de fornecer energia elétrica em quantidade o suficiente para satisfazer estas demandas, está o problema de minimizar os impactos ambientais decorrentes de sua geração, pelos atuais meios disponíveis. Outro fator de grande importância é o armazenamento da energia elétrica gerada em células fotoelétricas ou turbinas eólicas, por exemplo, para seu uso posterior.

Universidades e centros de pesquisa mobilizam grande parte de seu pessoal na solução dos problemas relacionados à geração de energia elétrica de uma forma eficiente e limpa, e seu armazenamento. Dentre os frutos destes trabalhos estão os dispositivos, chamados por célula de combustível, capazes de gerar energia elétrica a partir de reações eletroquímicas do gás hidrogênio e gás oxigênio como reagentes e água e energia elétrica como produto, e os chamados supercapacitores, que são dispositivos com área superficial de várias ordens de grandeza maior que suas áreas superficiais geométricas.

A tecnologia de célula de combustível ainda é cara devido ao uso de metais nobres, em especial a platina, para catalisar as reações de redução de oxigênio (RRO) e de oxidação de hidrogênio (ROH). Para que a tecnologia de célula de combustível torne-se economicamente viável, é necessário o estudo e desenvolvimento de novos materiais que apresentem baixo custo, durabilidade e grande eficiência na catálise das reações eletroquímicas de RRO e ROH. Os supercapacitores podem ser feitos de materiais relativamente baratos, pois não é necessária a presença de metais catalizadores, com a platina, e prometem uma solução viável de armazenamento de energia para o futuro próximo.

Com desenvolvimento de novos materiais usados como eletrodos em células de combustível e supercapacitores, torna-se necessário um maior conhecimento dos fenômenos interfaciais que ocorrem nestes eletrodos durante o funcionamento destes dispositivos. Sendo assim, este trabalho procura contribuir no desenvolvimento de novos materiais para eletrodos de células de combustível e supercapacitores, além de contribuir na compreensão dos fenômenos interfaciais, que ocorrem nestes novos eletrodos, relacionados à corrente elétrica observada durante a operação da célula.

A seguir, faremos uma breve discussão sobre a técnica de voltametria cíclica, onde apresentamos de forma geral a montagem experimental nela empregada e introduzimos os conceitos de correntes faradaica e não faradaica.

No capítulo 2, são apresentados, brevemente, conceitos básicos em físico química, como a energia livre de Gibbs, o potencial eletroquímico, o transporte de massa de espécies do eletrólito em uma célula eletroquímica e a estrutura de dupla camada elétrica.

No capítulo 3, são apresentados, com um maior detalhamento, os fenômenos de transferência de carga e de transporte por difusão, discutindo suas implicações na corrente elétrica associada às reações eletroquímicas. Introduzimos o modelo de Butler-Volmer e discutimos o tratamento do transporte de massa por difusão num experimento de voltametria cíclica.

No capítulo 4, são apresentados os materiais e métodos empregados na parte experimental deste trabalho.

Inicialmente no capítulo 5, introduzimos a analogia entre uma célula eletroquímica e uma célula elétrica, onde apresentamos os modelos para o tratamento dos resultados experimentais. Em seguida discutimos os resultados de forma mais qualitativa, para então realizar uma discussão quantitativa dos resultados obtidos com os dois eletrólitos utilizados, em cada um dos experimentos com os , quatro tipos de eletrodos, baseado nos modelos apresentados.

No capítulo 6, revisamos o que foi feito e quais foram os resultados obtidos, além de indicar novas linhas de trabalho, que surgiram graças aos esforços aqui empreendidos.

1.1 Uma visão geral da técnica de Voltametria Cíclica

A técnica experimental denominada voltametria cíclica consiste na imposição de uma diferença de potencial elétrica entre os terminais de uma célula eletroquímica, denominados eletrodos, e na medição da corrente elétrica estabelecida nesta célula, em resposta à diferença de potencial aplicada (1; 2; 3; 4; 5). O uso da técnica de voltametria iniciou-se com Jaroslav Heyrovsky por volta de 1920 utilizando uma célula eletroquímica com apenas dois eletrodos, sendo um deles, um eletrodo gotejante de mercúrio (o uso do eletrodo gotejante fez com que a técnica também ficasse conhecida por polarografia). Sua contribuição na química analítica por este marco lhe conferiu o prêmio Nobel de 1959 (6). A análise da corrente elétrica estabelecida na célula em função da diferença de potencial aplicada entre seus terminais fornece informações relacionadas aos eletrodos, às espécies carregadas no eletrólito (meio sólido ou líquido que permite a condução de corrente elétrica entre os terminais da célula eletroquímica), à célula como um todo e aos processos responsáveis pela corrente observada. A título de exemplo, alguns itens de interesse estudados pela técnica, são:

- Eletrodo: área superficial, faixa de diferença de potencial elétrico ótima entre os terminais da célula eletroquímica, na qual os íons na solução sofram reações de transferência de carga em sua interface, faixa de diferença de potencial elétrico na qual é deteriorado, decompondo-se em seus íons.
- Eletrólito: concentração e mobilidade das espécies, faixa de diferença de potencial entre os terminais da célula eletroquímica, na qual são oxidadas ou reduzidas.
- Célula eletroquímica: capacitância, resistência elétrica, eficiência em retirar energia das reações de oxidação e redução de seu eletrólito, eficiência em induzi-las. Durabilidade.
- Cinética de reações eletroquímicas interfaciais: coeficientes de transferência de carga, constantes de reação heterogênea, grau de reversibilidade da reação, etapa determinante (que determina a velocidade da reação global) numa reação que envolva várias etapas.

1.2 A célula eletroquímica de três eletrodos

Uma visão simplificada da montagem experimental atualmente empregada na técnica de Voltametria Cíclica (fig. 1.2.1) consiste em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos. É desejável que os eletrodos sejam feitos de um material que permaneça inerte nas condições em que o experimento é realizado, isto é, eles não devem sofrer reações de oxidação (decompor-se em seus íons),

uma vez que tais fenômenos produzirão correntes não relacionadas às correntes de interesse experimental, provenientes das reações de oxidação e redução dos íons eletroquimicamente ativos no eletrólito, ou formação da dupla camada elétrica, além de alterar sua área e textura superficiais. A seguir, serão descritas algumas propriedades de cada componente, bem como sua função em um experimento de Voltametria Cíclica.

- Eletrodo de trabalho (ET): é o eletrodo de real interesse em uma célula eletroquímica. Em um experimento de voltametria cíclica, a corrente que atravessa sua interface, devido às reações de oxidação ou redução das espécies eletroquimicamente ativas presentes no eletrólito (corrente Faradaica), e a corrente para carrega-lo (corrente não Faradaica), envolvida na formação de uma estrutura na interface eletrodo/eletrólito, conhecida por dupla camada elétrica (DCE), compõem a corrente medida no circuito.
- Eletrodo de referência (ER): utilizado para monitorar a diferença de potencial entre o ET e uma porção do eletrólito (o mais próxima possível deste). Ele está conectado ao potenciostato por uma entrada de alta impedância de modo que possa monitorar diferenças de potencial sem a necessidade de drenar corrente da célula.
- Eletrodo auxiliar (EA; também conhecido como contra eletrodo (CE)): fecha o circuito elétrico na célula eletroquímica.
- Potenciostato: É o equipamento que estabelece a diferença de potencial entre os terminais da célula eletroquímica. Sua eletrônica permite controlar e registrar o perfil temporal da diferença de potencial entre o ET e o ER (fig. 1.2.2) além de registrar as correntes elétricas Faradaica, devido às reações de oxidação e redução das espécies eletroquimicamente ativas do eletrólito na interface do ET, e não Faradaica, devido ao processo de carga do ET durante a formação da DCE na interface ET/eletrólito (ver ref. (5) para uma introdução aos detalhes técnicos da eletrônica de um potenciostato).
- Eletrólito: Pode estar no estado sólido ou líquido. Quando no estado líquido, pode ser classificado em eletrólito suporte, que contém íons que não participam de reações de transferência de carga na faixa de diferença de potencial estabelecida entre o ET e ER (sua função será discutida

futuramente no texto) e eletrólito ativo que contém tanto as espécies do outro quanto espécies eletroquimicamente ativas, que participam de transferência de carga durante o experimento.

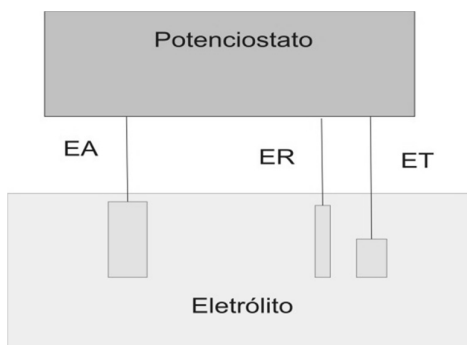


Fig. 1.2.1: Visão simplificada de uma célula eletroquímica

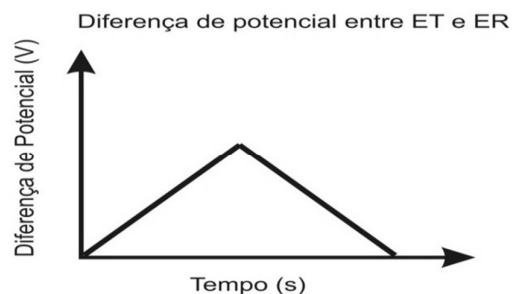


Fig. 1.2.2: Exemplo do perfil temporal da diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER que pode ser estabelecido em um experimento de Voltametria Cíclica.

1.3 Correntes Faradaicas e não Faradaicas

A corrente elétrica estabelecida na célula eletroquímica, ao variar-se a diferença de potencial entre o ET e o ER, está associada às reações de oxirredução das espécies eletroquimicamente ativas presentes no eletrólito, envolvendo o fluxo de carga através da interface do ET, e à formação de uma estrutura de dupla camada elétrica (DCE), a qual envolve uma corrente de carga do ET e não o fluxo de carga através de sua interface. Uma primeira aproximação para a estrutura da DCE seria um capacitor composto pela porção do eletrodo em contato com uma camada de íons do eletrólito. Assim, uma das placas seria uma porção do eletrodo e a outra placa seria a porção dos íons mais próximos ao eletrodo. A contribuição à corrente observada relacionada às reações de oxirredução de espécies do eletrólito (corrente faradaica), está relacionada com a variação do número de mols da espécie que sofre a reação de oxidação (redução) na interface do ET inerte pela lei de Faraday (eq. 1.3.1).

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{i}{nF} \quad (1.3.1)$$

Onde N é o número de mols da espécie em questão, i a corrente que atravessa o ET devido à reação de oxidação (redução), n o número de elétrons, por molécula, envolvidos na reação e F a carga de 1 mol de elétrons. A corrente associada à formação da DCE (corrente não faradaica), resulta da migração de íons para próximo da superfície do eletrodo ET devido à diferença de potencial elétrico entre este e à porção de eletrólito junto à interface ET/eletrólito. Tal corrente é análoga à corrente de carga de um capacitor formado na interface ET/eletrólito.

2 Fundamentos

A transformação de um composto molecular num outro em uma única etapa na qual apenas uma unidade de carga é trocado entre o composto inicial e o eletrodo é a reação eletroquímica mais simples que ocorre em uma célula eletroquímica num experimento de Voltametria Cíclica (eq. 2.1) e bastante útil para discutir alguns pontos.



Durante um experimento de Voltametria Cíclica, a diferença de potencial elétrico estabelecida entre o ET e a porção de eletrólito na interface eletrodo/solução induz a reação (eq. 2.1) no sentido da formação de espécies reduzidas R (quando o elétron no eletrodo enxerga um estado de menor energia acessível no íon junto à interface do eletrodo/solução.) ou no sentido reverso, formando espécies oxidadas O (quando o elétron do íon junto ao eletrodo enxergar neste um estado de menor energia acessível). A reação (eq. 2.1) varia as concentrações das espécies O e R o que resulta em gradientes de concentração, que por sua vez provocam a difusão das espécies no sentido de uniformizar suas concentrações no eletrólito. Além da difusão existem mais dois mecanismos de transporte de espécies em soluções. São eles a migração e a convecção. A migração resulta da ação do campo elétrico presente no eletrólito (devido à diferença de potencial elétrico entre os ET e EA) sobre as espécies carregadas nele diluídas. A convecção relaciona-se a gradientes de pressão (como os gerados pelo campo gravitacional ou campos de velocidade).

2.1 Energia livre de Gibbs e o potencial eletroquímico

Um sistema termodinâmico pode ser especificado por sua energia livre de Gibbs $G(T, P, N)$. Para experimentos onde a temperatura (T) e pressão (P) permaneçam constantes, situação muito comum em um procedimento experimental (temperatura ambiente e pressão atmosférica), as variações da energia livre do sistema estarão relacionadas às conformações e quantidade de suas partes. O potencial químico da espécie i na fase α (aqui fase não diz respeito ao estado físico no qual a espécie se encontra e sim o meio no qual ela está, isto é, se ela está no eletrodo, na solução A, solução B, etc. Para especificar o estado físico da espécie é necessário, por exemplo, o uso de índices do tipo (aq.) para o estado dissociado em água e (s) para o estado cristalizado) é definido como a variação da energia livre relacionada à variação em sua quantidade (mols) (eq. 2.1.1).

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i^\alpha} \right)_{T, P, N_{j \neq i}^{\alpha, \beta, \dots, \gamma}} \quad (2.1.1)$$

A variação da energia livre de Gibbs associada à variação da quantidade de uma espécie com uma carga z_i em uma fase com um potencial elétrico ϕ^α é denominada potencial eletroquímico e definida por:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (2.1.2)$$

Assim a energia livre de Gibbs do sistema (íons e elétrons) seria:

$$\bar{G} = G + F \sum_{i, \alpha} \phi^\alpha z_i N_i^\alpha \quad (2.1.3)$$

O potencial eletroquímico possui as seguintes propriedades:

- i) Para espécies não carregadas $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$, uma vez que $z_i = 0$.
- ii) Para qualquer espécie $\mu_i^\alpha = \mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln(a_i^\alpha)$ onde $\mu_i^{\circ\alpha}$ é o potencial químico padrão da espécie i na fase α (o termo estado padrão refere-se à situação na qual a espécie tem atividade química unitária) e a_i^α sua atividade química na fase α .
- iii) O equilíbrio da espécie i nas fases α e β é definido por $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$.

O conceito de atividade química de uma espécie descreve como ela interage com sua vizinhança (ver (7) para uma discussão mais profunda).

2.2 Conservação de massa e transporte

Aplicando o princípio de conservação de massa em uma região de fluido compreendida entre duas superfícies de contorno, uma em x_1 e a outra em

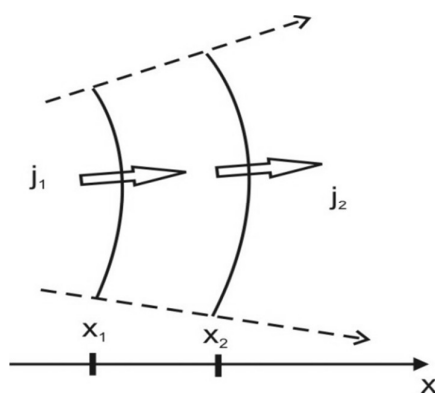
$x_2 = x_1 + \delta x$ e que tenham áreas A_1 e $A_2 = A_1 + \frac{\partial A}{\partial x} \delta x$,

de volume $V = A_1 \delta x$, conclui-se que a variação da concentração dc de uma espécie neste volume num instante dt será:

$$dc = \frac{j_1 A_1 dt - j_2 A_2 dt}{V} \quad (2.2.1)$$

onde j_1 e $j_2 = j_1 + \frac{\partial j}{\partial x} \delta x$ são as densidades de fluxo

que transportam massa para dentro e para fora respectivamente do volume



considerado em um intervalo de tempo dt . Existe a possibilidade de ocorrerem reações químicas consumindo ou gerando a espécie em questão no volume de interesse, o que pode ser considerado incluindo-se termos que representem a taxa com que essas transformações ocorrem. Com essas considerações e após certa álgebra chega-se à lei de conservação de massa local (eq. 2.2.2)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} - j \frac{\partial \ln A}{\partial x} - k_- c + k_+ c_p \quad (2.2.2)$$

, onde tomamos o limite $\delta x \rightarrow 0$, tornando os índices 1 e 2 redundantes. Nesta expressão os dois últimos termos representam as taxas de consumo e produção da espécie c sendo c_p a espécie que é transformada na espécie c .

A corrente observada em um experimento utilizando a técnica de Voltametria Cíclica está intimamente relacionada com a concentração das espécies de interesse na interface do eletrodo/eletrólito. A dinâmica do processo depende, além de outros fatores, da taxa com que a espécie de interesse é transportada para o eletrodo. A fim de simplificar a discussão das contribuições dos três tipos de transporte de massa, já mencionados, para a superfície do eletrodo, consideraremos processos não turbulentos e continuaremos descrevendo-os como unidimensionais.

a) Convecção

A contribuição da convecção para trazer ou levar espécies para próximo do eletrodo (digo próximo, pois na superfície do eletrodo a velocidade por convecção é nula, a densidade de fluxo convectiva é defletida na superfície do eletrodo e a camada em contato com ele está imóvel) pode ser simplificada para:

$$j_x^{conv} = v_x^{conv} c \quad (2.2.3)$$

b) Migração

Observa-se experimentalmente que a velocidade média de uma espécie carregada em uma região onde exista um campo elétrico (gradiente de potencial elétrico) é proporcional a este, sendo a constante de proporcionalidade definida como a mobilidade μ da espécie no meio (para um aprofundamento no conceito de mobilidade ver referencias (7), (5)). Sua velocidade é:

$$v_x^{mig} = -\frac{z}{|z|} \mu \frac{d\phi}{dx} \quad (2.2.4)$$

Portanto a densidade de fluxo por migração é:

$$j_x^{mig} = v_x^{mig} c = -\frac{z}{|z|} \mu c \frac{d\phi}{dx} \quad (2.2.5)$$

c) Difusão

A contribuição da densidade de fluxo por difusão devesse ao movimento browniano das moléculas da espécie de interesse. Podemos considerar que num instante Δt metade das moléculas à direita de um plano em x irão deslocar-se em Δx para a esquerda deste e metade das moléculas à sua esquerda cruzarão a seção reta do plano na direção contrária em um mesmo deslocamento de modo que a densidade de flux líquida seja:

$$j_x^{dif} = \frac{n_{dir} - n_{esq}}{2A\Delta t} \quad (2.2.6)$$

a concentração c e o número de moléculas n relacionam-se por $n = cA\Delta x$ e a equação acima pode ser escrita como:

$$j_x^{dif} = -\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \frac{c_{esq} - c_{dir}}{\Delta x} \quad (2.2.7)$$

Na razão $\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t}$ o termo Δx corresponde ao desvio padrão do deslocamento das espécies (usado em estatística) e definem o coeficiente de difusão D da espécie. Tomando os limites necessários chegamos à expressão desejada para a densidade de fluxo por difusão conhecida como primeira lei de Fick.

$$j_x^{dif} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2.8)$$

A conservação de massa junto às expressões deduzidas para as densidades de fluxo determinam a dinâmica da concentração da espécie na região próxima ao eletrodo. Em particular, o estudo do transporte de uma espécie ativa para o eletrodo em um processo sem reações homogêneas ($k_{-c} = k_{+c_p} = 0$), com transporte plano-paralelo ($\frac{\partial \ln A}{\partial x} = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial x} = 0$), sem transporte por convecção e que envolva um eletrólito com excesso de uma espécie carregada que não participe de reações de transferência de carga com o eletrodo torna o transporte de migração da espécie de interesse desprezível. Com essas considerações a lei de transporte da espécie de interesse para a superfície do eletrodo se resume a equação:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.2.9)$$

a expressão acima é conhecida como equação de difusão ou segunda lei de Fick. Ela também poderia ter sido deduzida partindo do conceito de que gradientes de potenciais eletroquímicos induzem densidades de fluxo e fazendo-se o uso das mesmas simplificações, dando assim uma origem termodinâmica para o transporte de espécies por difusão (5).

2.3 Modelos de Dupla Camada Elétrica

A estrutura de dupla camada (5; 7; 8; 9; 10), tem grande importância nos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Como mencionado, sua formação introduz correntes não faradaicas na corrente total em uma célula eletroquímica e uma vez formada, gera grandes campos elétricos, localmente estabelecidos junto à interface eletrodo/eletrólito, o que é de fundamental relevância nos mecanismos de transferência de carga entre o eletrodo e as moléculas eletroquimicamente ativas ali presentes. O primeiro estudo formal de sua estrutura foi apresentado por Helmholtz ao propor um modelo de dupla camada restrita de forma compacta e fixa numa região muito próxima ao eletrodo (como um modelo de placas paralelas carregadas). Posteriormente Gouy e Chapman, de forma independente, introduziram o conceito de uma dupla camada difusa que se estenderia da interface às regiões mais distantes do eletrodo (bulk da solução). Mais tarde Stern percebeu que os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman eram complementares. Ele, junto a Grahame, introduziram os conceitos de plano de Helmholtz interno e plano externo de Helmholtz, a seguir descritos.

- Plano de Helmholtz interno: Plano definido pelos centros das moléculas dos íons de maior proximidade ao eletrodo (especificamente adsorvidos) com uma estrutura bem localizada espacialmente, podendo ser interpretada como a estrutura de placas paralelas do modelo de Helmholtz.
- Plano de Helmholtz externo: Plano definido pelo centro dos íons, solvatados pelas moléculas do solvente, que mais se aproximam do eletrodo (uma distância que dependerá do diâmetro das moléculas do solvente) estabelecendo o início da região difusa da dupla camada, como interpretado por Gouy-Chapman (fig. 2.3.1).

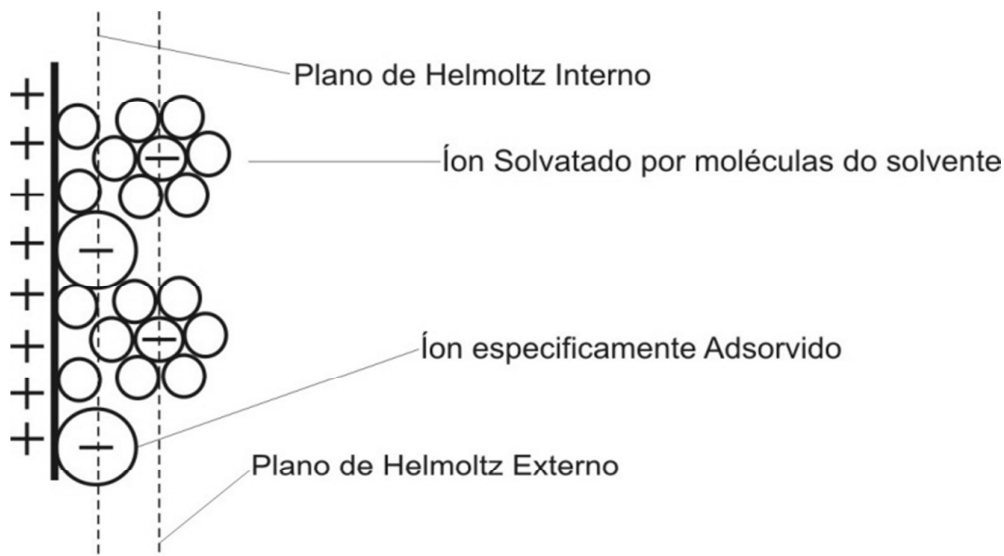


Fig. 2.3.1: Esboço estrutural da Dupla Camada Elétrica (DCE) formada na interface eletrodo/eletrólito.

O modelo proposto por Stern e Grahame considera a DCE como uma capacitância equivalente à associação em série de dois capacitores. Um representa a capacitância na região difusa C_{dif} ; o outro a capacitância na região do plano interno de Helmholtz, C_H . A capacitância de região difusa por eles deduzida depende da concentração das espécies carregadas na solução bem como da diferença de potencial elétrico aplicada nos terminais da célula eletroquímica. A dependência é tal que, para soluções bastante concentradas e ou uma grande diferença de potencial elétrico aplicado, a capacitância da região difusa apresente um valor muito maior que o valor da capacitância do plano interno, que depende da área superficial da região interfacial e da concentração da solução, por meio da constante dielétrica desta. Em nossos experimentos foram utilizadas soluções de concentração de íons K^+ e Cl^- considerada alta (próximas ou iguais a meio molar). Isto torna aceitável a simplificação feita a cerca da estrutura da DCE, considerada neste trabalho, ao tratá-la como um capacitor de placas paralelas, no contexto do modelo de circuito elétrico análogo (a analogia entre a célula eletroquímica e um circuito elétrico será futuramente descrita), uma vez que ao associarmos os capacitores C_{dif} e C_H em série teremos um capacitor equivalente, que representa o capacitor formado pela dupla camada elétrica, de comportamento muito semelhante ao d C_H .

3 Solução da equação de difusão na Voltametria Cíclica

Ao utilizarmos a Voltametria Cíclica para a investigação de eletrodos, é de fundamental interesse relacionar a corrente que atravessa o ET com suas propriedades físicas (como sua área superficial). Sabemos que essa corrente está intimamente relacionada com as espécies que sofrem reações de transferência de carga em sua interface (eq. 1.3.1) e também com a formação da dupla camada elétrica. Como mencionado, a diferença de potencial elétrico estabelecida na interface eletrodo/eletrólito, pode gerar um campo elétrico na interface eletrodo/eletrólito intenso o suficiente para provocar a perda ou o ganho de carga por parte dos íons presentes na interface. Porém, a diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER fornece uma boa aproximação para a diferença de potencial elétrico interfacial, se tomados alguns cuidados experimentais visando atenuar a queda na diferença de potencial devido à resistência introduzida pelo volume de eletrólito nesta região, como por exemplo, o acréscimo de eletrólito suporte à célula eletroquímica. O objetivo é obter uma relação da forma $i = i(c, \phi, \text{propriedades do eletrodo})$, onde c representa as concentrações das espécies de interesse que, por sua vez, são da forma $c = c(x, t)$, obtida ao resolvermos a equação de transporte da espécie, e $\phi = \phi(t)$ é a diferença de potencial entre o ET e o ER cuja forma, na Voltametria Cíclica, é controlada pelo potenciostato (ilustrada de uma maneira geral na figura 1.2.2).

3.1 Reações em eletrodos

Vamos descrever como obter a relação $i = i(c, \phi, \text{propriedades do eletrodo})$ discutindo a reação (eq. 3.1.1) em uma única etapa na qual uma espécie O troca uma carga ne com o eletrodo para formar a espécie R . A fim de simplificar iremos supor que a corrente é somente devida a transferências de carga entre as espécies ativas no eletrólito e o eletrodo (note que a reação pode ocorrer em ambos os sentidos).



a taxa v_r , com que a redução ocorre é proporcional à concentração da espécie O na interface do eletrodo (note que o processo é interfacial, portanto a taxa com que a

reação ocorre tem unidades de $\frac{\text{massa}}{\text{tempo}\cdot\text{área}}$). Essa taxa depende de fatores não constantes (como o potencial aplicado), portanto utilizaremos um parâmetro de proporcionalidade k_r ao invés de uma constante de proporcionalidade. A lei de Faraday diz que associada à redução da espécie O , há uma corrente de redução i_r (considerando uma porção de seção de área A do eletrodo). Combinando estes conceitos tem-se:

$$v_r = \frac{1}{A} \frac{\partial N_{ox}}{\partial t} = k_r c_{ox}(0,t) = \frac{i_r}{nFA} \quad (3.1.2)$$

Analogamente, a taxa com que a oxidação ocorre está associada a uma corrente de oxidação i_{ox} e definindo essa corrente como negativa, temos uma expressão para a corrente total que atravessa o ET, dada por (explicitamos o sinal negativo, de forma que i_{ox} é um número positivo):

$$i = i_r - i_{ox} = nFA[k_r c_{ox}(0,t) - k_{ox} c_r(0,t)] \quad (3.1.3)$$

Para a influência da diferença de potencial entre a interface formada pelo eletrodo e o eletrólito ser corretamente descrita é necessário um aprofundamento em nível quântico (5; 11), porém uma descrição satisfatória é dada usando-se apenas conceitos clássicos como será descrito a seguir.

3.2 O modelo de Butle-Volmer

Uma visão qualitativa do modo como uma reação química ocorre utiliza a representação de energia livre de Gibbs, uma hipersuperfície definida no espaço das chamadas coordenadas de reação que são parâmetros generalizados dos quais a energia livre de Gibbs depende (fig. 3.2.1). Alguns exemplos de coordenadas de reação são: o ângulo entre ligações químicas de um composto isômero e a distância entre os núcleos de moléculas numa reação.

Nessa representação as configurações do reagente e do produto correspondem a mínimos locais na hipersuperfície de energia, pois estas são as configurações estáveis do sistema. Pela continuidade da hipersuperfície de energia livre, o sistema deve passar por um máximo quando evolui de uma configuração estável (mínimo na hipersuperfície) para outra configuração estável. Este máximo, denominado configuração de complexo ativado, corresponde a uma barreira de energia que deve ser superada para que ocorra a reação. A diferença de energia entre a configuração de reagente e a configuração de complexo ativado ΔG_p é a energia de ativação da reação no sentido de formação do produto, enquanto que

ΔG_r representa a energia de ativação para a reação no sentido de formação dos reagentes. Estamos considerando a energia de Gibbs padrão (uma vez que a energia livre de Gibbs depende da atividade das espécies do sistema, é conveniente discutir o assunto utilizando a concentração no estado padrão no qual a atividade é unitária).

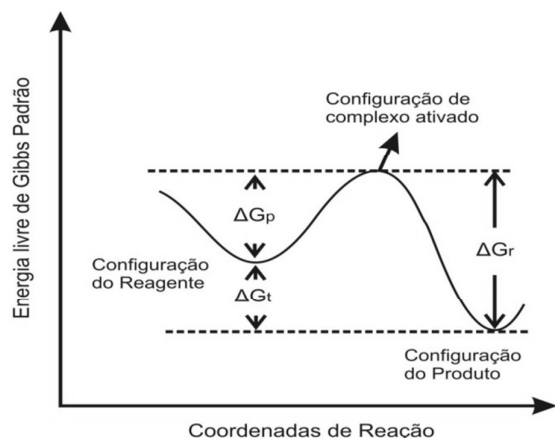


Fig. 3.2.1: Representação da hipersuperfície de energia livre de Gibbs como função das coordenadas de reação. A energia de ativação para passar da configuração de Reagente para a de Produto é ΔG_p . Para a reação reversa ela é ΔG_r . A variação total na energia de Gibbs ao passar de uma configuração à outra é ΔG_t .

Considere o esboço (fig. 3.2.2) das hipersuperfícies de energia livre de Gibbs para a configuração das espécies O e R , que podem sofrer a reação (eq. 2.1) em uma célula eletroquímica. Ao variarmos a diferença de potencial entre o ET e o ER (e por consequência a da interface ET/eletrólito) estaremos alterando a topologia da hipersuperfície de energia livre correspondente à configuração onde o elétron não está ligado à espécie O , ou seja, àquela na qual ele está no ET. Isto altera a posição de interseção entre as hipersuperfícies de energia livre de ambas as configurações (que representa a configuração de complexo ativado), o que altera as energias de ativação dos processos de oxidação e redução.

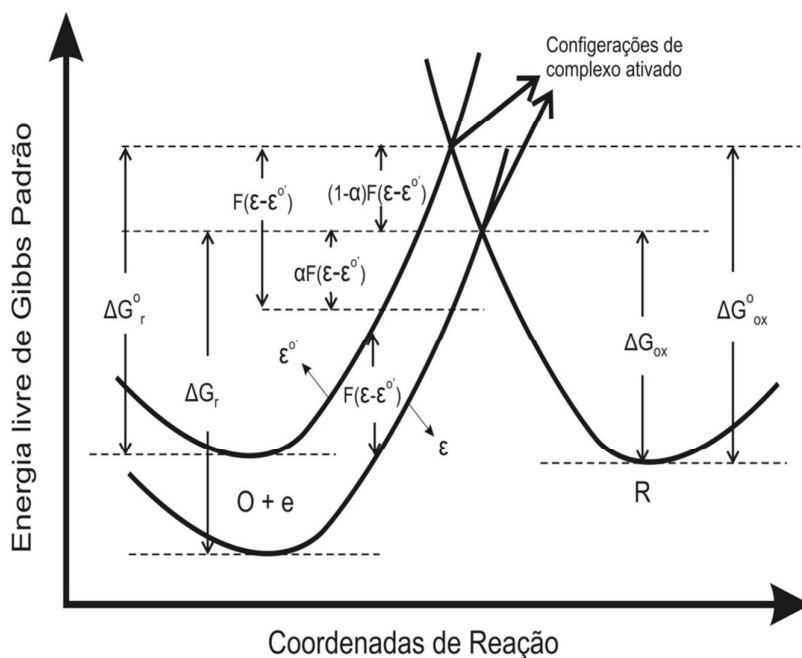


Fig. 3.2.2 Variação das energias de ativação dos processos de oxidação e redução devido a uma variação $\Delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon'$ na diferença de potencial elétrico na interface eletrodo/eletrólito.

Suponhamos que ocorra uma mudança $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon^{o'}$ nesta diferença de potencial ao aumentarmos o potencial elétrico do ET em relação ao seu valor $\varepsilon^{o'}$, de modo que a energia livre dos elétrons (1 mol) no eletrodo varie em $-F\Delta\varepsilon$. A superfície de energia livre correspondente à configuração $O+e$ irá, em resposta, alterar-se de forma a aumentar a barreira de energia para a redução do valor ΔG_r^o para um valor ΔG_r por uma fração $\alpha F(\varepsilon - \varepsilon^{o'})$, uma vez que os elétrons não acham os estados de ocupação nas espécies tão favorável quanto antes. Por outro lado, a barreira de energia para uma oxidação ΔG_{ox}^o será reduzida do valor ΔG_{ox}^o por uma fração $(1-\alpha)F(\varepsilon - \varepsilon^{o'})$ dessa energia (onde $0 \leq \alpha \leq 1$ é o coeficiente de transferência (11)). A nova barreira para a oxidação é dado por:

$$\Delta G_{ox} = \Delta G_{ox}^o - (1-\alpha)F(\varepsilon - \varepsilon^{o'}) \quad (3.2.1)$$

Enquanto que a nova barreira para redução é:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + \alpha F(\varepsilon - \varepsilon^{o'}) \quad (3.2.2)$$

A conexão entre a mudança nas energias de ativação em uma reação eletroquímica e a mudança nos parâmetros k_r e k_{ox} encontrados na descrição da cinética do processo (eq. 3.1.3) foi primeiro percebida por Arrhenius ao determinar empiricamente que:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.2.3)$$

ou, especificando o fator de barreira de energia:

$$k_x = A' e^{-\frac{\Delta G_x^o}{RT}} \quad (3.2.4)$$

onde o índice x indica uma redução (r) ou uma oxidação (ox) e A' é uma amplitude. Na eq. de Arrhenius, o termo dependente da barreira de energia é interpretado como uma probabilidade de ocorrência das reações eletroquímicas.

Se considerarmos o caso especial de equilíbrio no qual as espécies do par estão em iguais concentrações. Neste caso suas taxas de reação devem ser iguais $k_{ox}c_r = k_r c_{ox}$. Isto implica que os parâmetros cinéticos devem ser iguais. Este valor comum é representado pela constante de reação heterogênea padrão k^o .

O modelo de Butler-Volmer mostra como as barreiras de energia das reações eletroquímicas são alteradas ao variarmos a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo e o eletrólito. Isto permite aprimorar a descrição da corrente devido aos fenômenos de transferência com expresso na eq. 3.1.3, ao relacionarmos o parâmetro cinético k à diferença de potencial ϕ entre o eletrodo e a solução, adjacente a este, de modo que a descrição da corrente observada em uma célula

eletroquímica em um experimento, por exemplo, de Voltametria Cíclica, possa ser escrita na forma abaixo, conhecida como eq. de Butler-Volmer (5).

$$i = F A k^o \left[c_{ox}(0,t) e^{-\alpha f(\varepsilon - \varepsilon^o)} - c_r(0,t) e^{(1-\alpha)f(\varepsilon - \varepsilon^o)} \right] \quad (3.2.5)$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_o + vt$ e $f = nF/RT$ com $n = 1$, pois consideramos que cada molécula perde, ou ganha, apenas 1 elétrons durante as reações eletroquímicas.

Os termos $\exp(-\alpha f(\varepsilon - \varepsilon_o))$ e $\exp((1-\alpha)f(\varepsilon - \varepsilon_o))$ nesta equação podem ser interpretados como as probabilidades de ocorrência das reações de redução e oxidação, respectivamente. Eles incluem na descrição os processos de transferência de carga não lineares. Já os termos $c_{ox}(0,t)$ e $c_r(0,t)$, incluem os efeitos decorrentes do transporte de massa para a superfície do eletrodo.

3.3 Cinética de equilíbrio e equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio termodinâmico entre duas espécies (numa mesma fase por simplicidade) se expressa pela igualdade entre seus potenciais eletroquímicos. Dessa igualdade deduzimos a equação de Nernst.

$$\varepsilon_{eq} = \varepsilon^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{o,eq}}{c_{r,eq}}\right) \quad (3.3.1)$$

No equilíbrio as concentrações das espécies mantem-se constantes, o que implica que a taxa com que as reações de oxidação e redução ocorrem sejam iguais, portanto a corrente total na célula elétrica é nula. Com essa imposição na eq. de Butler-Volmer somos levados à equação de Nernst, mostrando que no limite de equilíbrio a descrição cinética é consistente com a descrição termodinâmica de equilíbrio.

3.4 A descrição do problema de transporte por difusão na Voltametria Cíclica

Um voltamograma fornece, rapidamente, informação qualitativa dos processos em uma célula eletroquímica. Porém o entendimento destes processos deve basear-se em uma equação que descreva tais processos e permita a extração de parâmetros físicos. Nas próximas seções será descrito as equações básicas que descrevem o transporte de espécies eletroquimicamente ativas para o eletrodo por

difusão. Com base nestas equações é possível simular a corrente observada em um experimento de Voltametria Cíclica no qual a reação (eq. 3.1.1) ocorre. Vamos considerar que a corrente experimental é totalmente faradaica e que a diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER (controlada pelo potenciostato), seja a mesma entre a porção do eletrólito junto à interface do ET. Vamos também supor que as condições experimentais sejam tais que as espécies ativas que participam da reação (eq. 3.1.1) sejam transportadas apenas pelo mecanismo de difusão. Isto é obtido adicionando-se ao eletrólito íons que não sofram reações de transferência de carga durante o experimento (caso estes íons sejam as únicas espécies presentes no eletrólito chamamos este de eletrólito suporte) ou reações químicas com as espécies eletroquimicamente ativas. O principal papel destes íons é conduzir a corrente na região entre os ET e EA, permitindo o funcionamento da célula sem a necessidade das espécies eletroquimicamente ativas participarem de processos de migração. A adição destes íons também diminui a resistência elétrica da solução, tornando a aproximação de que a diferença de potencial entre o ET e o ER seja a mesma que a diferença de potencial na interface ET/eletrólito bastante próxima da verdade. Outra vantagem da adição de íons que não participem de reações com as espécies eletroquimicamente ativas e que não sofram reações de oxidação ou redução é tornar a DCE mais compacta, junto à interface eletrodo/eletrólito, como mencionado na discussão sobre modelos de DCE (12; 5; 13).

3.4.1 Condições de contorno e conservação de massa

Ambas as espécies participam de mecanismos de difusão, pois suas concentrações na interface do eletrodo são perturbadas pelas reações de oxirredução que ali ocorrem. Assim, o problema de descrever a corrente faradaica em uma célula eletroquímica consiste na solução de duas equações de difusão (uma para cada espécie), sujeitas às condições de contorno e condições iniciais descritas a seguir.

a) Condições iniciais do problema

A preparação do eletrólito (utilizando espécies estáveis quando a célula eletroquímica está desligada) permite ao pesquisador controlar a concentração inicial das espécies envolvidas.

$$c_{ox}(x,0) = c_{ox}^* \quad (3.4.1.1) \quad ; \quad c_r(x,0) = c_r^* \quad (3.4.1.2)$$

onde o asterisco indica que tratam-se de concentrações iniciais.

b) Condições de contorno do problema

É razoável considerar que as concentrações iniciais sejam imperturbáveis na região fora da zona de difusão. A zona de difusão em geral estende-se por uma distância $\sqrt{2Dt}$ do eletrodo onde ocorrem as reações de oxirredução. Assumindo que as dimensões da célula eletroquímica são muito maiores que a extensão da zona de difusão, as concentrações em regiões muito longe do ET são imperturbáveis.

$$c_{ox}(x \rightarrow \infty, t) = c_{ox}^* \quad (3.4.1.3) \quad ; \quad c_r(x \rightarrow \infty, t) = c_r^* \quad (3.4.1.4)$$

A equação de Butler-Volmer acopla a descrição das concentrações das espécies na superfície do eletrodo com a corrente elétrica observada na célula eletroquímica ao longo do tempo no qual a diferença de potencial entre o ET e o ER é controlada pelo potenciostato, fornecendo a segunda condição de contorno necessária para descrever o problema:

$$i(t) = FAK^o \left[c_{ox}(0, t)e^{-\alpha f(\varepsilon - \varepsilon^o)} - c_r(0, t)e^{(1-\alpha)f(\varepsilon - \varepsilon^o)} \right] \quad (3.4.1.5)$$

A consideração da primeira lei de Fick junto à lei de Faraday permite obtermos uma relação bastante útil ao resolvermos o sistema de equações de difusão acopladas dada por:

$$-j_{ox} = \frac{i}{nFA} = D_{ox} \left[\frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (3.4.1.6)$$

O sinal relacionando a densidade de fluxo de massa com o gradiente de concentração da espécie oxidada é dada pela Lei de Fick e o sinal relacionando este com a corrente total é obtido ao lembrarmos que definimos a corrente devido à redução como positiva, e que, $\left[\frac{\partial c_{ox}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} > 0$, indicará o consumo majoritário da espécie oxidada na superfície do eletrodo, ou seja, o efeito majoritário corresponde a uma redução.

c) Conservação de massa

A lei de conservação de massa diz que para cada espécie oxidada consumida há a criação de uma espécie reduzida. Assim as densidades de fluxos destas espécies na interface satisfazem:

$$j_{ox} + j_r = 0 \quad (3.4.1.7)$$

E com o auxílio da primeira lei de Fick temos:

$$D_{ox} \left[\frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_r \left[\frac{\partial c_r(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (3.4.1.8)$$

As equações acima descrevem qualquer problema de transporte por difusão que ocorra em uma célula eletroquímica, cuja diferença de potencial elétrico na interface entre o eletrodo e o eletrólito (origem da coordenada posição) seja da forma ε , devido a uma reação do tipo (2.1.1). Elas são a base para simulações por métodos que envolvam a solução de equações integrais (14; 15; 16), que surgem ao tratar o problema analiticamente.

3.4.2 Soluções por métodos numéricos

Nessa abordagem, o problema é resolvido diretamente pela equação de difusão, com as condições de contorno e iniciais apropriadas, expressas em uma grade espacial e temporal. As concentrações das espécies são atualizadas a cada instante de tempo.

O nosso estudo da corrente na célula eletroquímica por este método encontra-se muito prematuro e será apresentado apenas um resultado comparando a corrente observada na célula e a corrente obtida pela simulação quando discutirmos os resultados envolvendo o eletrólito do tipo SSEA e o eletrodo de platina como ET.

4 Preparação e procedimentos experimentais e o modelo de CEA

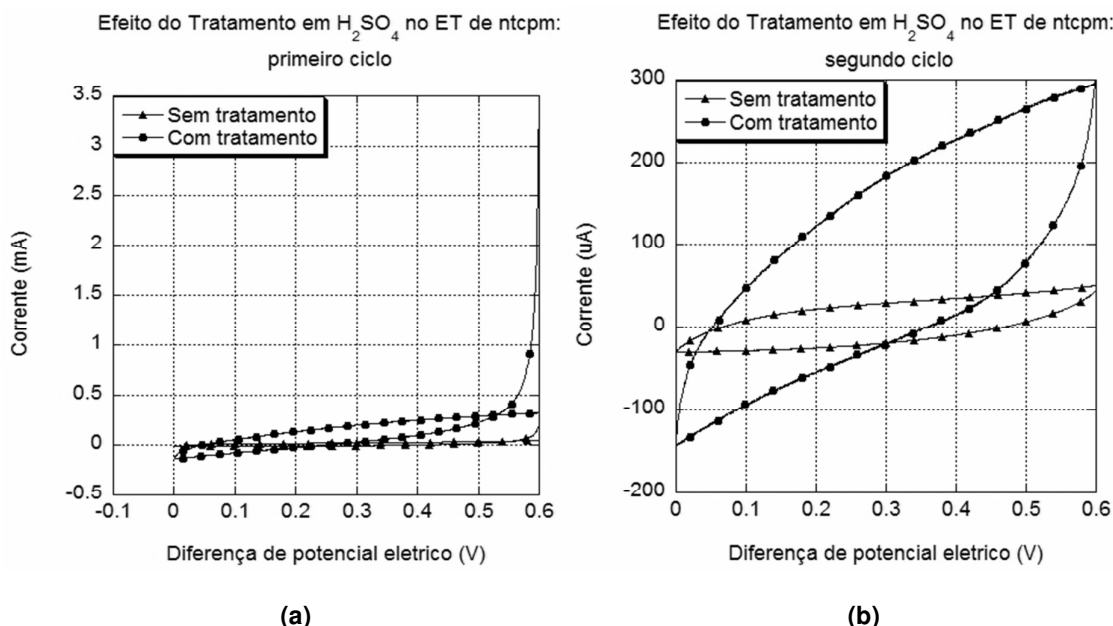
Utilizamos três tipos diferentes de eletrodos de trabalho (ET) à base de carbono e um ET de platina. Um dos ET a base de carbono, é constituído de uma fibra de carbono (grafite amorfo). A fibra também foi utilizada como suporte para o crescimento de nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM), material base para o outro ET. Assim, observamos o efeito da nanoestrutura de carbono ao compararmos os dois eletrodos. Pensando na aplicação em células de combustível, também foi testado um ET de NTCPM decorado com platina (NTCPM-Pt) pelo nosso grupo, sendo este o terceiro tipo de eletrodo a base de carbono.

Para a caracterização eletroquímica foram realizados experimentos utilizando a técnica de Voltametria Cíclica em uma célula eletroquímica por nós construída. No estudo da capacitância específica dos eletrodos de carbono, utilizamos uma solução de KCl e para caracterizarmos suas propriedades de transferência de carga utilizamos uma solução com $K_3Fe(CN)_6$ como espécie ativa adicionada a uma solução de KCl .

4.1 O problema do comportamento hidrofóbico dos ETs à base de carbono

É conhecido que os NTCs são materiais de comportamento hidrofóbico, o que torna a área de contato entre o eletrodo com NTCs e a solução bastante reduzida, mascarando a área superficial real de nossos eletrodos nanoestruturados (17).

Na tentativa de torná-los menos hidrofóbicos, fizemos um tratamento utilizando uma solução de H_2SO_4 (PH 1) com o objetivo de adsorvendo íons HSO_4^- ou SO_4^{2-} aos NTCPM presentes em nosso eletrodo. Tal tratamento consiste na aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER, entre $0 V$ e $0.6 V$, começando em $0 V$, a uma taxa de $50 mVs^{-1}$, repetida em 60 ciclos de Voltametria Cíclica. O método padrão para torná-los menos hidrofóbicos é a funcionalização dos NTC. Porém nosso método foi satisfatório, como mostram os voltamogramas nos gráficos 4.1.1, onde as correntes, ao utilizar o eletrodo de NTCPM sem o tratamento (triângulos), são menores em módulo, que as observadas ao utilizarmos o eletrodo de NTCPM após o tratamento (círculos).



Gráficos. 4.1.1: Corrente elétrica na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SS, utilizando o ET de NTCPM sem tratamento em ácido (triângulo) e após o tratamento em ácido (círculo). (a) o primeiro ciclo (variação na diferença de potencial, de 0.6 volt a 0.0 volt e retornando a 0.6 volt); (b) o segundo, aplicado em sequência ao primeiro.

4.2. Preparação dos eletrodos estudados.

O crescimento de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor (CVD) acontece a partir da decomposição térmica de gases (hidrocarbonetos) em uma atmosfera inerte, utilizando-se gás argônio (Ar) ou gás nitrogênio (N_2) e em temperaturas na faixa de 600 a 1000 C° . Para que o crescimento aconteça, é fundamental a presença de metais catalizadores como o Ni , o Fe ou Co . O crescimento dos NTCPM no substrato (pano de carbono) foi realizado utilizando-se gás Etileno (C_2H_4) como fonte de carbono, gás Ar como atmosfera inerte e uma temperatura de 750 C° por um tempo de 30 min. O catalizador foi preparado a partir de uma mistura de nitratos de ferro e cobalto, utilizando oxido de magnésio como suporte para as partículas catalizadoras. A função do suporte de MgO é homogeneizar a distribuição das partículas metálicas catalizadoras no substrato, portanto, uniformizando a distribuição de NTCPM crescidos. É importante salientar que a técnica utilizada é de produção limpa, isto é, não há carbono amorfo presente no substrato ao final do processo. Temos apenas NTCPM.

As amostras de NTCPM foram feitas pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. As figuras 4.2.1 mostram, (a), a fibra de carbono (substrato) em destaque, e, (b), (c) e (d), sucessivas ampliações, para observarmos os NTCPM (obtidas no Centro de Microscopia da UFMG).

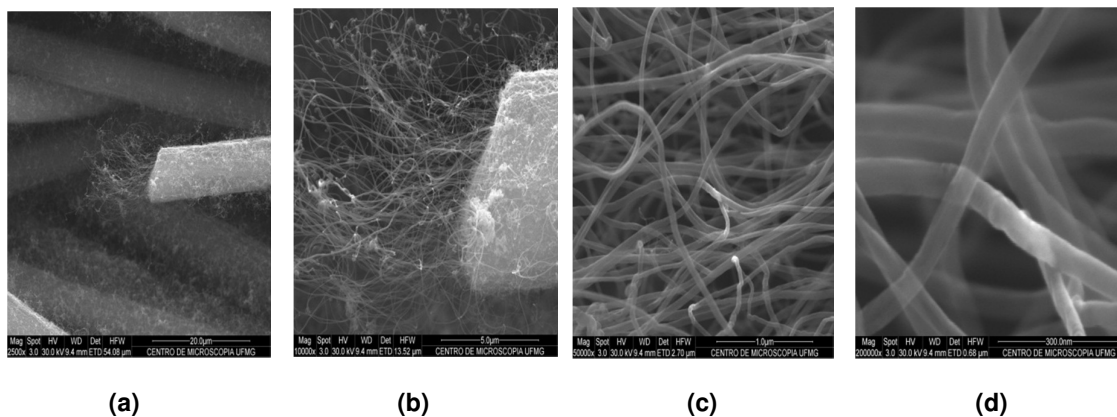


Fig. 4.2.1: Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) das amostras com NTCPM crescidos diretamente sobre uma fibra de carbono. (a) Em destaque a fibra. (b) Zoom da ponta de uma das fibras. (c) e (d) Zoom nos NTCPM na ponta da fibra.

Em posse das amostras, tivemos de projetar e construir nosso eletrodo. Chegamos ao eletrodo ilustrado nas figuras 4.2.2. O eletrodo foi projetado para permitir maior controle da área da amostra exposta à solução, evitar que os fios de conexão do eletrodo com o potenciostato fosse exposta à solução, reduzir o consumo de amostras e solução.

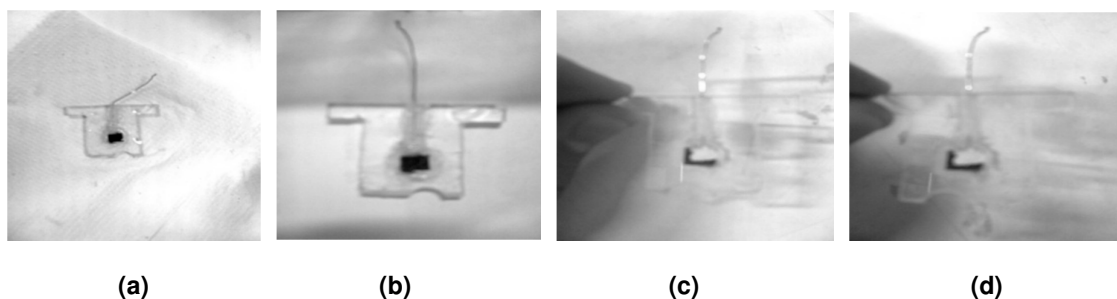


Fig. 4.2.2: Eletrodos montados. (a) e (b) face com amostra exposta à solução. (c) e (d) face do corpo de acrílico do eletro (a amostra não fica exposta a solução)

A amostra, com dimensões maiores que a usada nos eletrodos, foi cortada delicadamente com uma lamina de navalha. Tomou-se todo o cuidado possível para cortá-las o mais próximo de um quadrado de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ e não flexioná-las, segurando-as apenas em sua borda. Cortada a parte da amostra que foi usada no eletrodo, o contato elétrico foi feito utilizando-se tinta prata e um fio de ouro da seguinte forma: primeiro fixou-se parte do fio de ouro no suporte de acrílico, que constitui o corpo do eletrodo, utilizando-se cola quente. A extremidade do fio que ficou sob o acrílico foi achatada, em forma de uma folha, para ficar rente à base de acrílico e não existir o risco dela forçar a parte da amostra com a qual forma o contato elétrico. Passou-se então uma leve camada de tinta prata na extremidade do fio achatada e em seguida, delicadamente, estabelecia-se o contato elétrico entre a amostra e o fio. Para fornecer maior estabilidade mecânica ao contato elétrico, a

amostra foi fixada ao suporte de acrílico utilizando-se cola quente, de modo a formar uma fina moldura obstruindo somente uma pequena parte de seu contorno de borda.

Logo após a construção do eletrodo como descrito medimos sua resistência elétrica (fazendo-se o contato com eletrodo na borda próximo à moldura de cola quente e no fio de ouro) utilizando um multímetro, para verificarmos a qualidade da montagem. Medimos também sua área superficial geométrica, que será utilizada no lugar da área de corte de 25 mm^2 , utilizando um paquímetro.

O procedimento acima foi empregado apenas nos eletrodos construídos com as amostras de pano, NTCPM e NTCPM-Pt. Para a construção do eletrodo de platina utilizamos uma placa deste material previamente polida por nós, utilizando pasta de diamante para polimento cristalográfico tipo S, 3μ e uma politriz, de forma a deixar sua superfície com aspecto quase especular. O contato elétrico foi estabelecido com o uso de solda ponto entre a placa de platina e um fio de ouro. Para delimitar a área do eletrodo em contato com a solução, cobrimos parte do eletrodo com cola quente. Também medimos sua resistência elétrica, para verificação da qualidade do contato elétrico. A tabela 4.2.1 resume os parâmetros de área superficial geométrica de cada eletrodo e sua resistência elétrica (o fator dois na área da platina deve-se a suas duas faces em contato com o eletrólito).

Tabela 4.2.1: Dimensão e resistência dos eletrodos.

	Pano de carbono	ntcpm	ntcpm-pt	Platina (ET)	Platina (EA)
Área geométrica (10^{-6} m^2)	4x4	4x4	4x4	12x6.8x2	20.5x6.8x2
Resistência elétrica (Ω)	2	2	2	0.3	0.3

4.3. Eletrodeposição de Platina por Voltametria Cíclica em eletrodos de NTCPM.

Para a decoração das amostras de NTCPM com platina foi utilizada uma solução de 1mM de K_2PtCl_6 + 0.1M de Na_3PO_4 (18). Com o eletrodo de NTCPM montados, aplicamos tratamento em 0.1M de H_2SO_4 para diminuir o comportamento hidrofóbico do NTCPM. Após o tratamento em ácido, realizamos um mergulho em água deionizada para retirar o excesso deste presente em todo o eletrodo, para

então decorá-la com platina através de eletrodeposição por Voltametria Cíclica. Os parâmetros utilizados para tal foram:

- Faixa de diferença de potencial em um único ciclo entre o ET e o ER: $(-1.2, 0.2) \text{ V}$.
- Taxa de variação da diferença de potencial aplicada: 50 mVs^{-1} .
- Número de ciclos aplicados: 30

Antes do início da eletrodeposição de platina, removemos o oxigênio da célula eletroquímica e medido seu potencial de circuito aberto (PCA). Inicialmente, aplicamos um fluxo de gás argônio diretamente na solução por 30 min para então, mantendo-se a atmosfera de argônio, medirmos seu PCA por 30 min fornecendo um valor de -0.112 V . Neste processo de medida o potenciostato apenas lê a diferença de potencial elétrico entre o ET e ER. Medido o PCA, foi realizado novamente o procedimento de desoxigenação acima para então, mantendo-se a atmosfera de argônio na célula eletroquímica, realizar a eletrodeposição de platina nos NTCPM. A figura 4.3.1, obtida no LMA, mostra o sucesso da eletrodeposição.

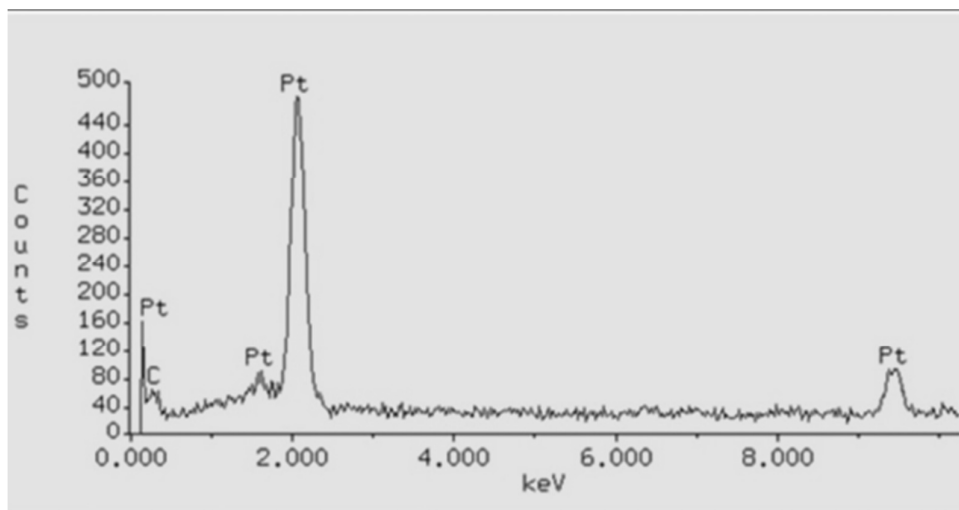


Fig. 4.3.1: Energy-Disperse-Xray-Spectroscopy (EDS) do eletrodo de NTCPM-Pt, confirmando que houve eletrodeposição de platina no eletrodo.

4.4. Preparação da célula eletroquímica utilizada.

Pensando na praticidade de manuseio e em vista das dimensões dos eletrodos utilizados, construímos nossa própria célula eletroquímica (fig. 4.4.1). Utilizamos placas de acrílico, cortadas utilizando-se uma micro retífica, e cola epóxi adesiva de secagem lenta para fixá-las. A tampa e as paredes da célula foram

projetadas com ranhuras, permitindo o encaixe dos eletrodos e um fechamento quase perfeito. Este cuidado foi tomado, pois é necessária a desoxigenação do eletrólito antes de iniciar-se o experimento, uma vez que o oxigênio participa de reações eletroquímicas na faixa de diferença de potencial aplicada à célula.

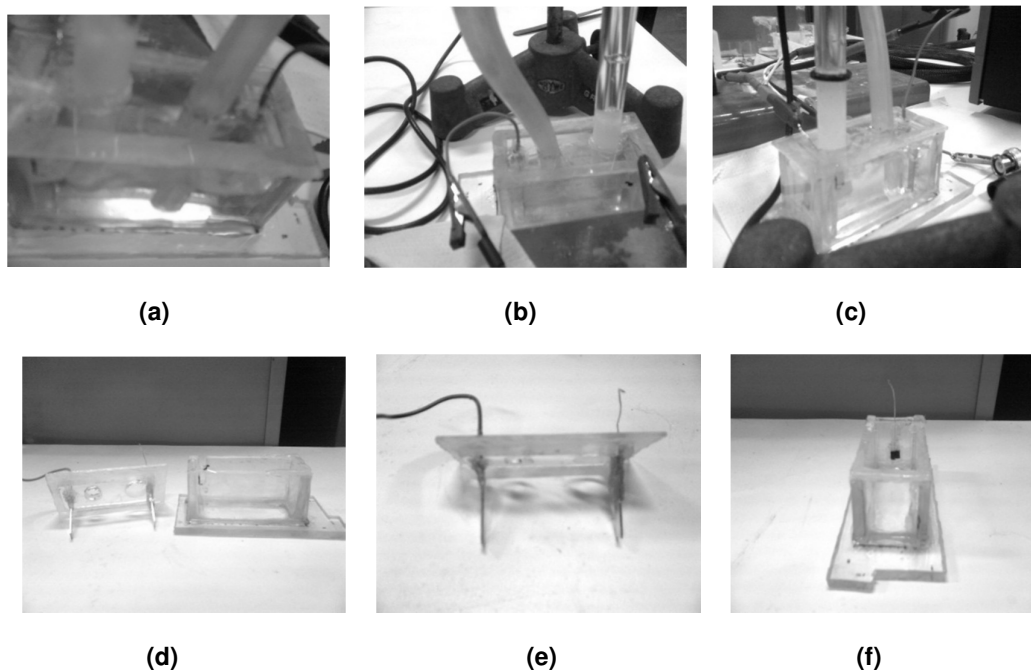


Fig. 4.4.1: Célula eletroquímica. (a) e (b) montagem experimental da célula preenchida com eletrólito SSEA. (c) montagem experimental da célula preenchida com eletrólito SS. (d), (e) célula eletroquímica montada com o ET de platina. (f) célula eletroquímica montada com o ET de NTCPM-Pt.

4.5 Soluções utilizadas nos experimentos de Voltametria Cíclica realizados.

As soluções (fig. 4.5.1) de eletrólito suporte (SS) e eletrólito suporte com a adição de espécies eletroquimicamente ativas (SSEA), utilizadas nos experimentos de Voltametria Cíclica, foram feitas com o intuito de obter-se baixa queda ôhmica na porção de eletrólito entre o ET e o ER.

Outro ponto é garantir que processos de transporte no volume da célula eletroquímica, necessários para condução de corrente elétrica na célula, sejam majoritariamente devido às espécies do SS de modo que as espécies ativas possam ser descritas apenas considerando-se o transporte por difusão.

Foi tomado o cuidado especial nas concentrações dos íons K^+ e Cl^- para que ambos os eletrólitos utilizados tivessem aproximadamente a mesma

condutividade elétrica. Para isso usamos a relação $R = L / \kappa A$ para o cálculo aproximado da resistência do eletrólito entre o ET e o ER.

Os eletrodos foram posicionados a uma distância L de 1.5 mm um do outro e a seção de área de condução foi considerada igual à 9 mm^2 que é a área geométrica dos eletrodos feitos em carbono. Na expressão para R , a condutividade elétrica da solução é dada por $\kappa = F \sum_i |z_i| c_i u_i$, onde c_i concentração da espécie em mol/m^3 , z_i sua valência e u_i sua mobilidade em m^2/sV .

A partir das concentrações de cloreto de potássio (KCl) e ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) escolhidas para preparação do eletrólito do tipo SSEA, calculamos a concentração de cloreto de potássio que deveria ser utilizada na preparação do eletrólito do tipo SS para ambos terem a mesma condutividade elétrica. Abaixo as concentrações das soluções utilizadas como eletrólito na célula eletroquímica, nos experimentos de Voltametria Cíclica, e a resistência elétrica estimada para uma porção de eletrólito entre o ET e o ER, para cada eletrólito, usando a distância ET/ER e seção reta de área de condução acima mencionadas.

- i) Solução de 0.514 M de KCl diluído em água deionizada (SS). Resistência de 21Ω .
- ii) Solução de 10 mM de $K_3Fe(CN)_6$ + 0.5 M de KCl diluídos em água deionizada (SSEA). Resistência de 21Ω .



Fig. 4.5.1: Soluções usadas nos experimentos de voltametria cíclica.

4.6 Procedimento experimental de caracterização eletroquímica dos eletrodos

Nesta seção serão descritos os experimentos realizados com cada um dos quatro tipos de eletrodos (o pano, o NTCPM, o NTCPM-Pt e a platina). Os

procedimentos, a seguir descritos, fizeram parte do protocolo de medida seguido para todos os eletrodos.

- a) Limpeza da célula eletroquímica antes de preenchimento com o eletrólito. A célula eletroquímica foi lavada primeiramente com forte enxague utilizando água comum e depois de quatro a seis enxáguas (com forte agitação) utilizando-se água deionizada. Para retirar o excesso de água agitava-se rigorosamente a célula.
- b) Mergulho dos eletrodos em água deionizada antes de mergulhá-los no eletrólito.

Com os procedimentos acima procurei eliminar o excesso de eletrólito anteriormente utilizado, acumulados na célula eletroquímica e no eletrodo.

- c) Desoxigenação do eletrólito utilizando-se fluxo de gás argônio diretamente na solução por meio de uma mangueira de borracha (foi usada uma mangueira para cada eletrólito) durante 30 min com a célula eletroquímica montada. Para uma melhor vedação dos espaços entre a tampa da célula e a mangueira de gás e o ER foi utilizado filme plástico de PVC. Após os 30 min, mantinha-se uma atmosfera de gás argônio na célula com o fluxo deste gás, ainda ligado, porém não aplicado diretamente no eletrólito.

Esta etapa foi feita antes das medidas de PCA das células e antes dos experimentos de caracterização utilizando-se a técnica de Voltametria Cíclica. A intenção era remover o oxigênio do ambiente interno da célula eletroquímica para que reações indesejáveis, nas quais ele participa, não ocorressem. Como procedido no experimento de eletrodeposição de platina, iniciamos com uma primeira desoxigenação, seguindo a medida do PCA e por fim uma segunda desoxigenação para então iniciar os experimentos com a técnica de Voltametria Cíclica.

- d) Descanso de 2 a 3 minutos, com gás argônio aplicado diretamente no eletrólito, entre os experimentos de voltametria cíclica, realizados com diferentes taxas de variação da diferença de potencial entre o ET e o ER, na série de medidas para caracterização elétrica dos eletrodos.

Esta etapa é necessária para que nos vários testes de Voltametria Cíclica, a diferentes taxas de variação da diferença de potencial elétrico, tenha-se a mesma concentração inicial das espécies na superfície do ET.

- e) Série de experimentos de Voltametria Cíclica a diferentes taxas de varredura de diferença de potencial elétrico, entre o ET e o ER, com os ET a base de carbono, utilizando-se os eletrólitos do tipo SS e SSEA, e no ET de platina utilizando o eletrólito do tipo SS: Com a célula eletroquímica montada e já realizados os procedimentos de medida de PCA e primeira e segunda desoxigenações da célula, foram obtidos voltamogramas com os seguintes parâmetros:

- Faixa de diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER em um único ciclo: Entre 0 V e 0.6 V , começando-se por 0.6 V .
 - Taxa de variação da diferença de potencial:
 $10, 15, 50, 120, 500, 1000\text{ mVs}^{-1}$.
 - Número de ciclos aplicados: 2, com exceção para a velocidade de 50 mVs^{-1} , onde foram realizados 3, para verificar a estabilidade do processo.
- f) Série de experimentos de Voltametria Cíclica a diferentes taxas de variação de diferença de potencial elétrico utilizando o ET de platina e o eletrólito do tipo SSEA: Este protocolo difere do descrito em e) apenas no fato de incluir mais valores para as taxas de variação de diferença de potencial elétrico. Os valores incluídos são: 20, 30, 40, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 250 mVs^{-1} .

Os procedimentos e) e f) permitem, por exemplo, a análise da relação de grandezas como a corrente elétrica de pico (caso ocorra), capacitância de dupla camada elétrica, potencial de pico da corrente elétrica (caso ocorra), carga total trocada em um ciclo e a resistência do eletrodo ET (ou resistência à transferência de carga entre o ET e as espécies eletroquimicamente ativas) e da porção de eletrólito entre o ET e o ER com a taxa de varredura de diferença de potencial.

Os experimentos foram feitos de forma ininterrupta para evitar-se o risco de modificações dos eletrodos pelo repouso em condições ambientais (como por exemplo, a cristalização do eletrólito em sua superfície ou mesmo modificações causadas pela exposição ao ar) ou dos eletrólitos.

5 Análise dos Resultados Experimentais

5.1 O Modelo de Circuito Elétrico Análogo

A descrição de uma célula eletroquímica como um circuito elétrico mostra-se bastante útil ao analisarmos os dados experimentais obtidos com as técnicas de Espectroscopia de Impedância (5; 7), e Voltametria Cíclica. A interpretação de uma célula eletroquímica como um circuito elétrico permite a caracterização de parâmetros como capacitâncias e resistências interfaciais (serão representadas por C e r respectivamente neste trabalho) ou de volume (a resistência de volume será representada por R neste trabalho), resistências de Warbug (relacionada a processos de difusão no caso de células contendo eletrólito líquidos (5)) e indutâncias (em geral ruídos de fios). Com estes parâmetros podemos caracterizar diversas propriedades do sistema e suas partes. Deles, podemos obter informações do eletrólito, por exemplo, que digam respeito à sua condutividade elétrica, sua constante dielétrica, o coeficiente de difusão das espécies que o compõem, suas concentrações e suas mobilidades.

Dois circuitos elétricos análogos (CEA) a uma célula eletroquímica capazes de descrever a corrente elétrica nela observada são os do tipo R_sC_{rp} e RC_s (fig. 5.1.1).



Fig. 5.1.1: (a) uma Resistência em série com um capacitor e um resistor em paralelo (R_sC_{rp}). (b) uma resistência em série com um capacitor (RC_s).

No modelo R_sC_{rp} , os elementos elétricos (fig. 5.1.1.a) são:

- C : O capacitor formado pela dupla camada elétrica na interface entre eletrodo/eletrólito.
- R : A resistência elétrica da célula eletroquímica, relacionada à queda ôhmica na porção de eletrólito entre o ET e o ER, aos fios de contato elétrico e a membrana porosa do eletrodo.
- r : A resistência elétrica interfacial do eletrodo.

No modelo RCs, os elementos elétricos (fig. 5.1.1.b) são:

- C: Tem o mesmo significado que no CEA do tipo RsCrp.
- R: Tem o mesmo significado que no CEA do tipo RsCrp.

A descrição dos fenômenos com base no modelo de CEA levam em consideração:

- O princípio de conservação da carga.
- A circulação de um campo elétrico em um caminho fechado é nula.

As seguintes equações descrevem a queda de tensão em elementos ideais de um circuito elétrico.

- Queda de tensão em um capacitor ideal de capacitância C :

$$V_c = \frac{Q}{C} \quad (5.1.1)$$

- Queda de tensão em um resistor ideal de resistência X :

$$V_x = IX \quad (5.1.2)$$

Aplicando-se estes conceitos ao CEA RsCrp (fig. 5.1.1 a) obtém-se:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = V_R + V_c \quad (5.1.3) \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = V_r + V_R \quad (5.1.4) \quad I = I_c + I_r \quad (5.1.5)$$

, onde \mathcal{E} é a diferença de potencial elétrico estabelecida entre os terminais do circuito, por exemplo, por um potenciostato. Com um pouco de álgebra e usando

$$I_c = \frac{\partial Q_c}{\partial t} \quad (5.1.6)$$

obtém-se a relação que descreve a corrente total I no CEA dadas a corrente total inicial I_o e a tensão aplicada inicia \mathcal{E}_o :

$$0 = \frac{dI}{dt} + I \frac{(R+r)}{(RrC)} - \frac{\mathcal{E}}{(RrC)} - \frac{1}{R} \frac{d\mathcal{E}}{dt} \quad (5.1.7)$$

Considerando a diferença de potencial elétrico ε aplicada entre os terminais do circuito, da forma (gráfico 5.1.2):

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} \varepsilon_o - vt & \text{se } t \leq t_s & (5.1.8.1) \\ (\varepsilon_o - 2vt_s) + vt & \text{se } t > t_s & (5.1.8.2) \end{cases}$$

, onde o índice s indica o valor da grandeza no instante de tempo de inversão do sentido da varredura de diferença de potencial elétrico aplicado t_s . Note que v é um número positivo.

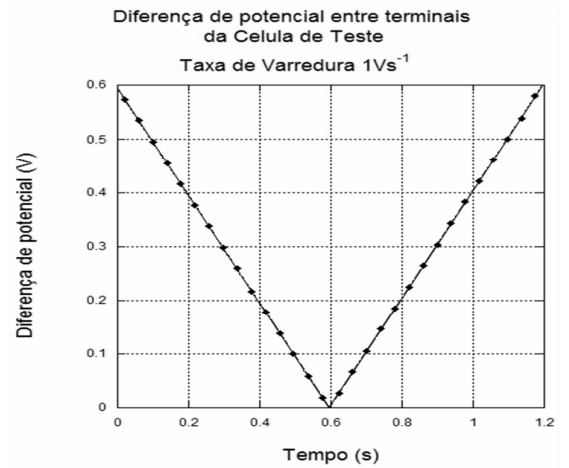


Gráfico 5.1.2: Diferença de potencial elétrico entre os terminais de uma célula elétrica do tipo RsCrp.

A solução da equação diferencial para a corrente no circuito RsCrp, pelo método de transformada de Laplace por exemplo, é:

$$I(t) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_o}{(R+r)} - \frac{vr^2C}{(R+r)^2} - \frac{vt}{(R+r)} + \left(I_o - \frac{\varepsilon_o}{(R+r)} + \frac{vr^2C}{(R+r)^2}\right) e^{-\frac{t(R+r)}{RrC}} & \text{se } t \leq t_s & (5.1.9.1) \\ \frac{\varepsilon_s}{(R+r)} + \frac{vr^2C}{(R+r)^2} + \frac{v(t-t_s)}{(R+r)} + \left(I_s - \frac{\varepsilon_s}{(R+r)} - \frac{vr^2C}{(R+r)^2}\right) e^{-\frac{(t-t_s)(R+r)}{RrC}} & \text{se } t > t_s & (5.1.9.2) \end{cases}$$

sendo $\varepsilon_s = \varepsilon_o - 2vt_s$.

É interessante obter uma expressão que descreva somente a carga no capacitor e outra que descreva somente a corrente no resistor associados a este em paralelo. As equações 5.1.3, 5.1.4 e 5.1.5 permitem obter-se a equação de carga no capacitor:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\varepsilon}{R} - Q\left(\frac{R+r}{RrC}\right) \quad (5.1.10)$$

A multiplicação da equação 4.7.10 por um fator integrante $u(t)$ permite reescreve-la como:

$$\frac{d(uQ)}{dt} = \frac{u\varepsilon}{R} \quad (5.1.11)$$

A solução da carga no capacitor é obtida pela integração da equação 5.1.11, o que resulta em:

$$Q(t) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_o r C}{(R+r)} + \frac{vR(rC)^2}{(R+r)^2} - \frac{vrCt}{(R+r)} + \left(\frac{\varepsilon_o RC}{(R+r)} - I_o RC - \frac{vR(rC)^2}{(R+r)^2} \right) e^{-\frac{t(R+r)}{RrC}} & \text{se } t \leq t_s \quad (5.1.12.1) \\ \frac{\varepsilon_s r C}{(R+r)} + \frac{vR(rC)^2}{(R+r)^2} - \frac{vrC(t-t_s)}{(R+r)} + \left(\frac{\varepsilon_s RC}{(R+r)} - I_s RC - \frac{vR(rC)^2}{(R+r)^2} \right) e^{-\frac{(t-t_s)(R+r)}{RrC}} & \text{se } t > t_s \quad (5.1.12.2) \end{cases}$$

Onde usamos a eq. 5.1.3, avaliada no instante inicial, para escrevermos $Q_o = \varepsilon_o C - I_o RC$ para expressar a carga inicial (desconhecida experimentalmente) pela corrente total inicial e diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER inicial, que são obtidos de maneira direta com o experimento.

Usando-se a eq. 5.1.6, calcula-se a corrente de carga (descarga) neste capacitor:

$$I_c(t) = \begin{cases} -\frac{vrC}{(R+r)} - \left(\frac{\varepsilon_o}{r} - I_o \frac{(R+r)}{r} - \frac{vCr}{(R+r)} \right) e^{-\frac{t(R+r)}{RrC}} & \text{se } t \leq t_s \quad (5.1.13.1) \\ +\frac{vrC}{(R+r)} - \left(\frac{\varepsilon_s}{r} - I_s \frac{(R+r)}{r} + \frac{vCr}{(R+r)} \right) e^{-\frac{(t-t_s)(R+r)}{RrC}} & \text{se } t > t_s \quad (5.1.13.2) \end{cases}$$

A eq. 5.1.1 permite obter-se a diferença de potencial entre os terminais do capacitor:

$$V_c(t) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_o r}{(R+r)} + \frac{vRCr^2}{(R+r)^2} - \frac{vrt}{(R+r)} + \left(\frac{\varepsilon_o R}{(R+r)} - I_o R - \frac{vRCr^2}{(R+r)^2} \right) e^{-\frac{t(R+r)}{RrC}} & \text{se } t \leq t_s \quad (5.1.14.1) \\ \frac{\varepsilon_s r}{(R+r)} + \frac{vRCr^2}{(R+r)^2} - \frac{vr(t-t_s)}{(R+r)} + \left(\frac{\varepsilon_s R}{(R+r)} - I_s R - \frac{vRCr^2}{(R+r)^2} \right) e^{-\frac{(t-t_s)(R+r)}{RrC}} & \text{se } t > t_s \quad (5.1.14.2) \end{cases}$$

Da conservação da corrente (eq. 5.1.5), ou diretamente da eq. 5.1.4 obtém-se a corrente elétrica no resistor em paralelo ao capacitor:

$$I_r = I - I_c \quad (5.1.15)$$

Para verificar as equações 5.1.9.1 e 5.1.9.2, realizamos um teste com a técnica de Voltametria Cíclica em uma célula elétrica do tipo RsCrp (fig. 5.1.1 a), sendo a resistência R de 1K Ohm, o resistor r de 10K Ohms e o capacitor de 10u Faraday, conforme especificado pelo fabricante. Os gráficos 5.1.2 e 5.1.3 mostram os resultados dos ajustes, utilizando as equações 5.1.9.1 e 5.1.9.2. Nos ajustes, o resistor R é identificado por a, o resistor r é identificado por b e o capacitor C é identificado por c. Note que o coeficiente de correlação obtido nestes ajustes é igual a 1, o que indica um ajuste perfeito.

**Ajuste da corrente na Celula Teste
segundo sentido de varredura de diferença de potencial**

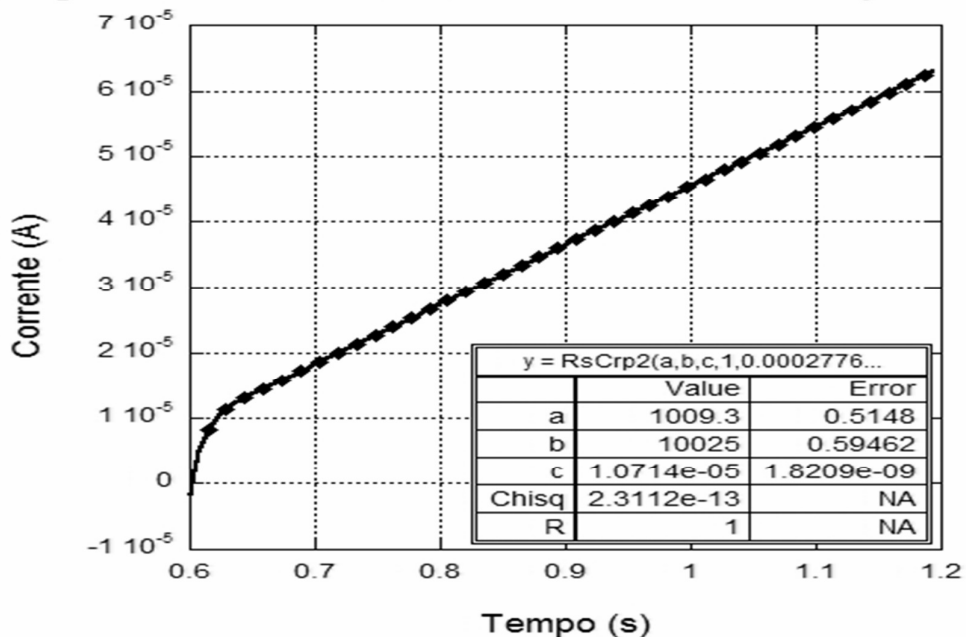


Gráfico. 5.1.2: Ajuste da corrente na célula de elétrica durante o segundo sentido de varredura da de diferença de potencial nos terminais da célula. A corrente total (símbolos) e a corrente ajustada (linha contínua) têm uma correlação igual a 1.

**Ajuste da corrente na Celula Teste
primeiro sentido de varredura de diferença de potencial**

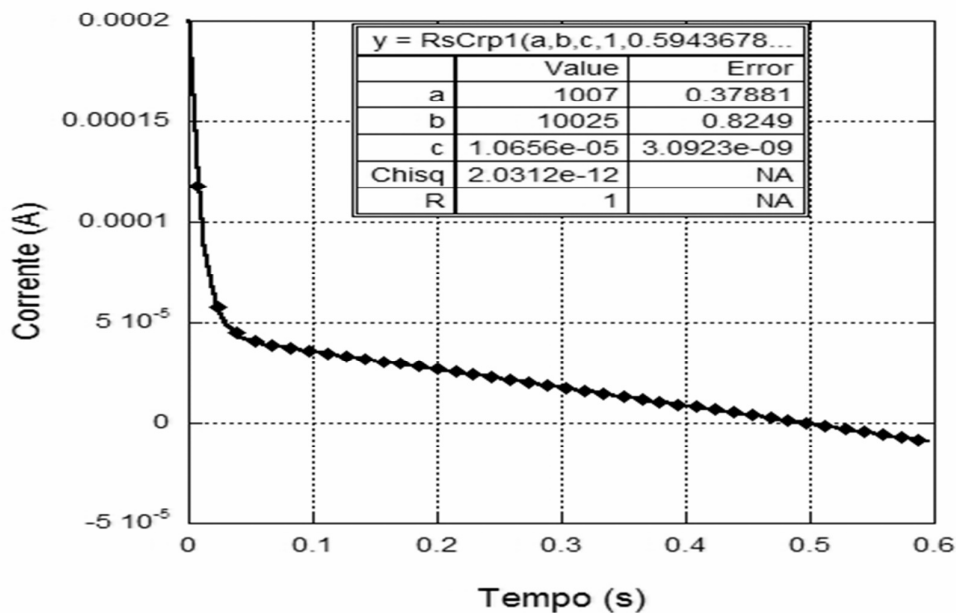


Gráfico 5.1.3: Ajuste da corrente na célula de elétrica durante o primeiro sentido de varredura da de diferença de potencial nos terminais da célula. A corrente total (símbolos) e a corrente ajustada (linha contínua) têm uma correlação igual a 1.

Os gráficos 5.1.4 e 5.1.5 mostram, junto as correntes experimental e total no circuito RsCrp, as correntes em cada elemento deste circuito, calculadas pelas equações 5.1.13 e 5.1.15, utilizando os valores para R, r e C obtidos nos ajustes ilustrados nas figuras 5.1.2 e 5.1.3

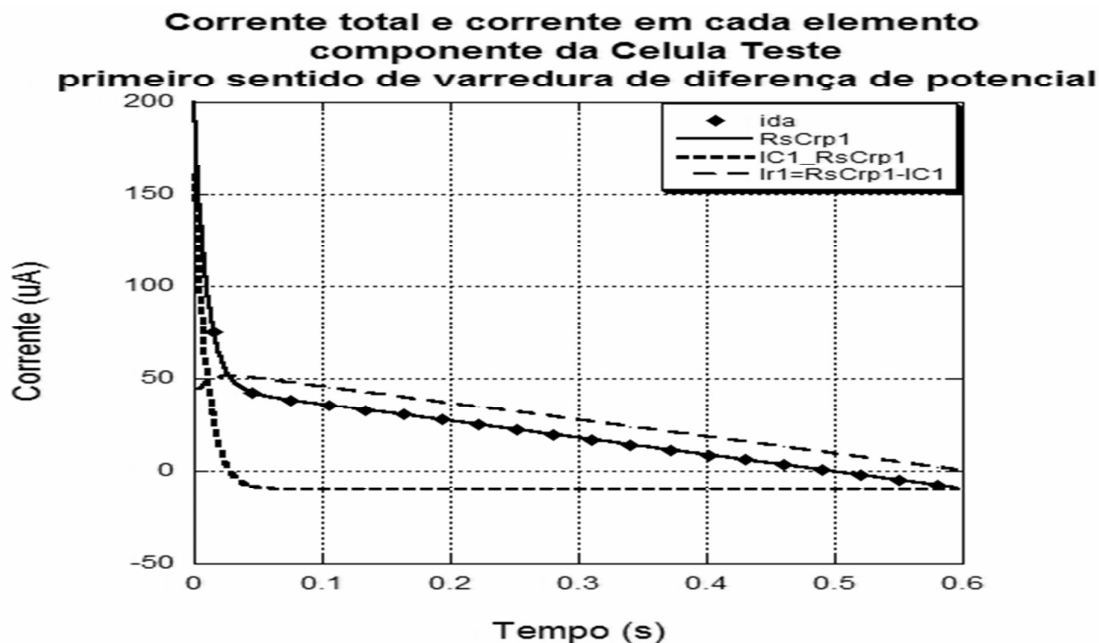


Gráfico 5.1.4: Correntes na célula de elétrica durante o primeiro sentido de varredura da de diferença de potencial nos terminais da célula: Vemos a corrente total (símbolos), a corrente ajustada (linha), a corrente no resistor r (traço largo) e a corrente capacitiva (traço).

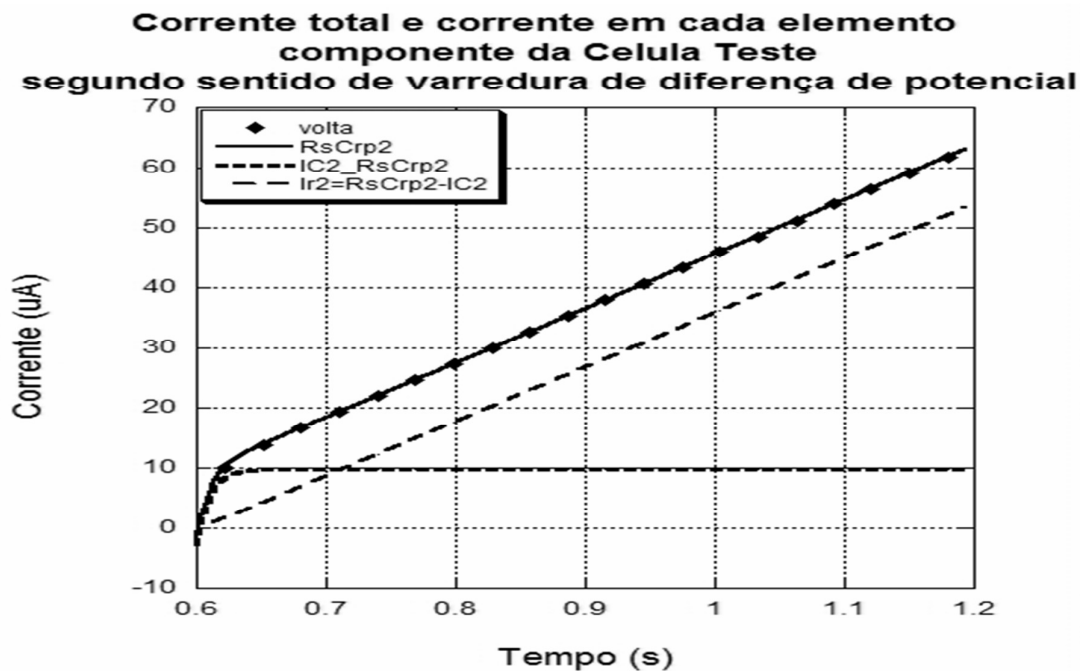
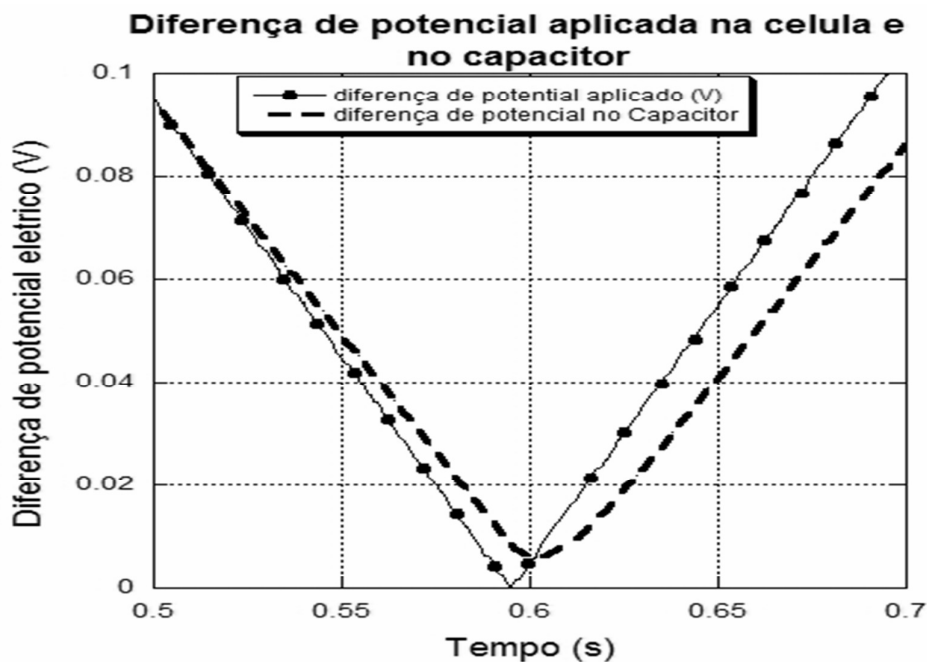
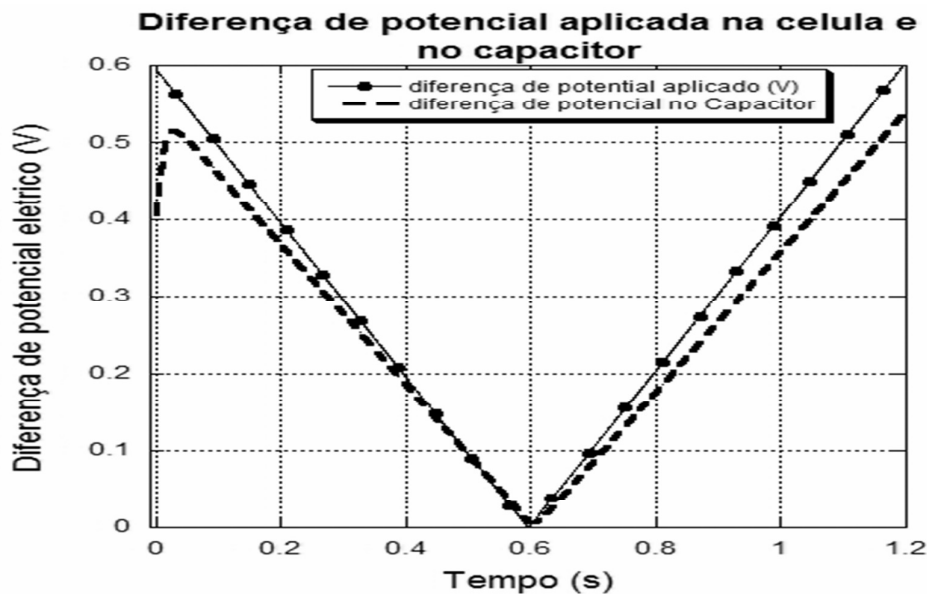


Gráfico 5.1.5: Correntes na célula de teste durante o segundo sentido de varredura da de diferença de potencial nos terminais da célula: Vemos a corrente total (símbolos), a corrente ajustada (linha), a corrente no resistor r (traço largo) e a corrente capacitiva (traço).

Os gráficos 5.1.6.a e 5.1.6.b mostram as diferenças de potencial elétrico entre os terminais do capacitor e entre os terminais do circuito com um todo, calculadas com as equações 4.7.14, utilizando os valores para R , r e C obtidos nos ajustes ilustrados nas figuras 5.1.2 e 5.1.3.



Gráficos 5.1.6: (a) Diferença de potencial elétrico nos terminais da célula elétrica (símbolos com linha contínua para guia dos olhos) e nos do capacitor (traço). (b): Em destaque a janela temporal onde a diferença de potencial no capacitor (traço) supera aquela estabelecida nos terminais da célula elétrica (símbolos com linha contínua para guia dos olhos).

Observamos um efeito bastante interessante nos gráficos 5.1.6, que mostram a janela de tempo na qual a diferença de potencial entre os terminais do capacitor supera aquela entre os terminais do circuito. Outro efeito interessante, como observado no gráfico 5.1.4, é a forma da corrente capacitiva em relação à corrente total. Ao invés de constituir uma linha de base à corrente total, como no gráfico 5.1.5, ela estabelece um platô negativo que será a corrente total após a corrente no resistor r assumir um valor nulo.

Um procedimento análogo aplicado ao CEA RCs (fig 5.1.1.b), considerando o mesmo tipo de diferença de potencial aplicado entre seus terminais (eq. 5.1.8), leva à seguinte expressão para a corrente total na célula elétrica:

$$I(t) = \begin{cases} -\nu C + (I_0 + \nu C) \exp(-t/(RC)) & \text{se } t \leq t_s & (5.1.16.1) \\ \nu C + (I_s - \nu C) \exp(-(t-t_s)/(RC)) & \text{se } t > t_s & (5.1.16.2) \end{cases}$$

Introduzido a analogia entre uma célula eletroquímica e um circuito elétrico, podemos agora iniciar a discussão dos resultados experimentais. Iniciaremos com uma discussão qualitativa dos resultados obtidos quando a célula eletroquímica foi preenchida com o eletrólito SS, baseada em curvas Ixt e em seguida apresentaremos uma discussão quantitativa, baseada nos ajustes realizados, utilizando o modelo de CEA.

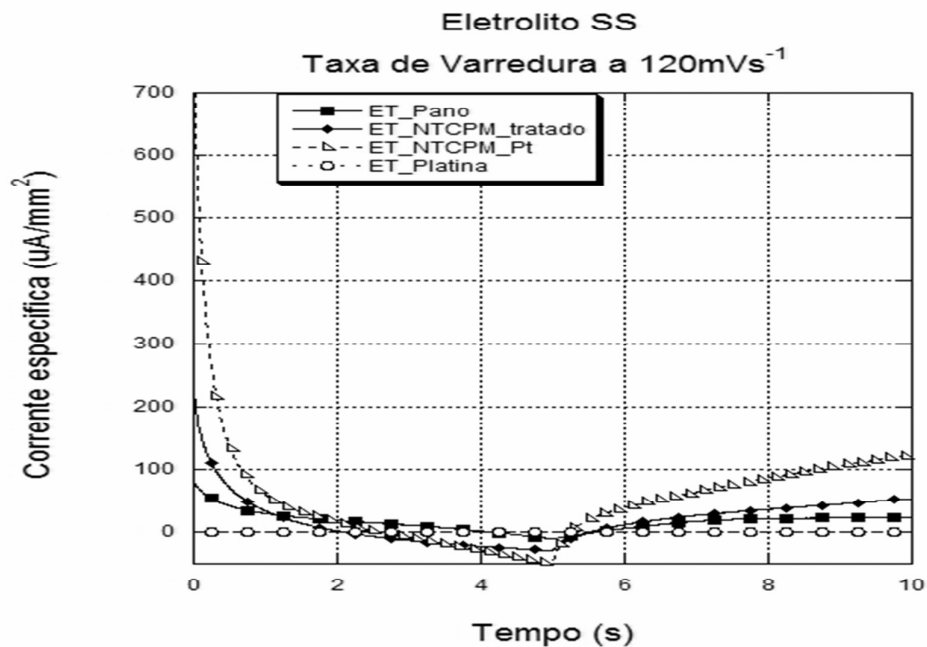
5.2 Análise dos Experimentos com o Eletrólito SS

Um dos focos de interesse neste estudo foi averiguar a influência das nanoestruturas em carbono, crescidas diretamente sobre o material usado como eletrodo (fibra de carbono), na área superficial de um eletrodo. A motivação para tal é a constante investigação no ganho em área superficial de eletrodos, com nanoestruturas de carbono em sua superfície, utilizados em dispositivos chamados supercapacitores (19; 20; 21; 22).

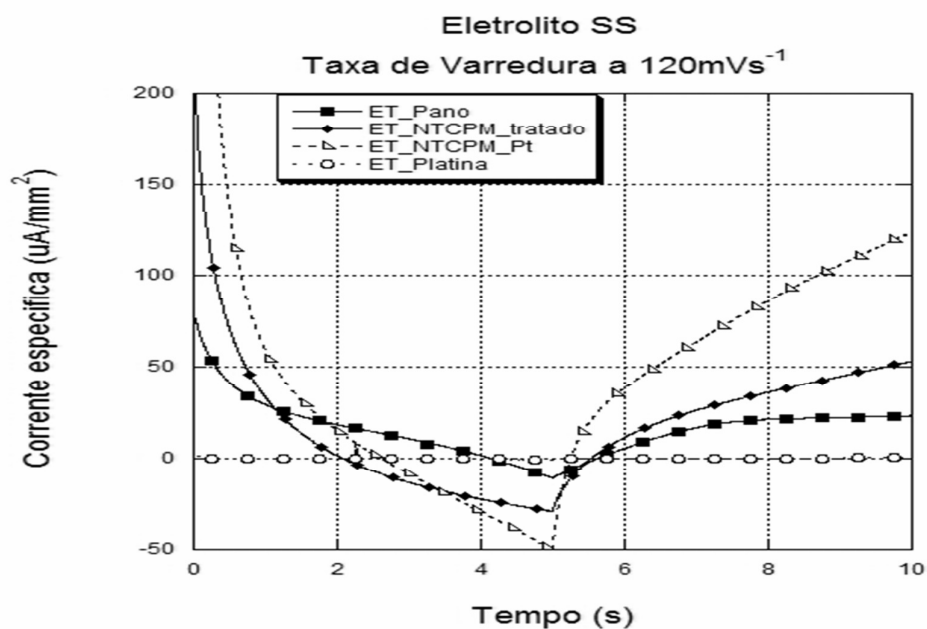
É esperado que a corrente elétrica na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito do tipo SS seja majoritariamente não faradaica, em vista da baixa probabilidade de ocorrerem reações de redução e oxidação das espécies K^+ e Cl^- . Portanto, esta corrente deve estar relacionada à formação da DCE.

O estudo da DCE, por meio da analogia com um capacitor, permite, de maneira indireta, que estudemos a área superficial do eletrodo. As correntes iniciais e logo após invertermos o sentido de varredura de diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER, nos gráficos 5.2.1 e 5.2.2, referentes à célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SS, estão relacionadas, majoritariamente, alterações na

estrutura da DCE (ou pela analogia com um circuito elétrico, a descarga e carga do capacitor na interface ET/eletrólito).

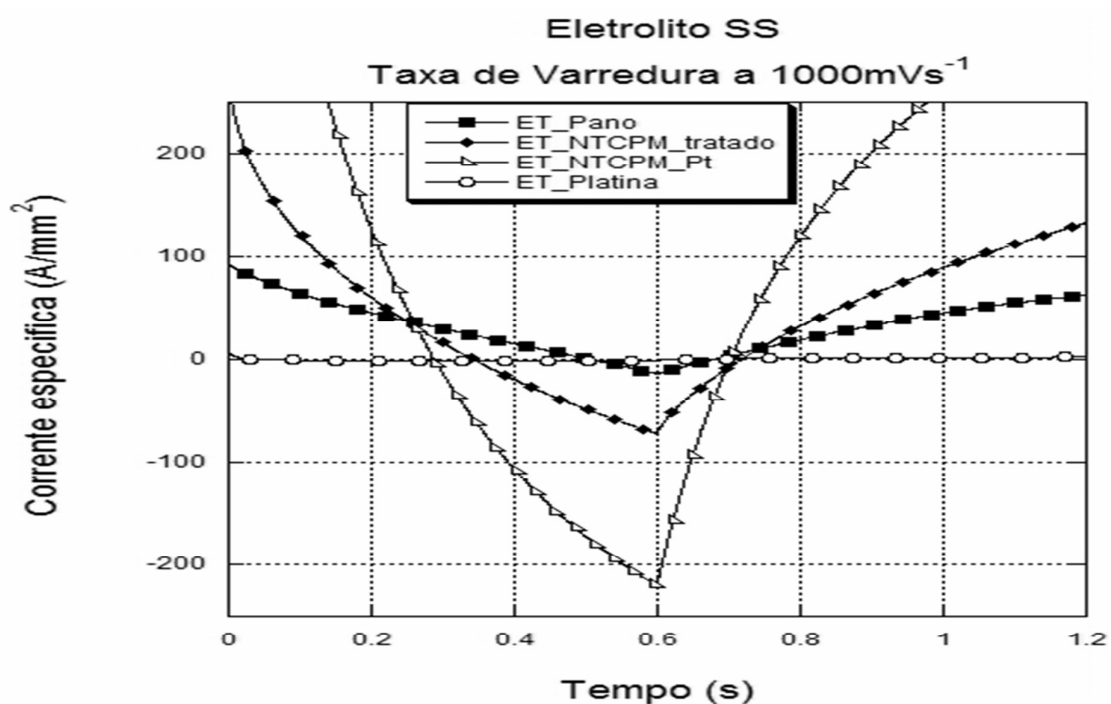
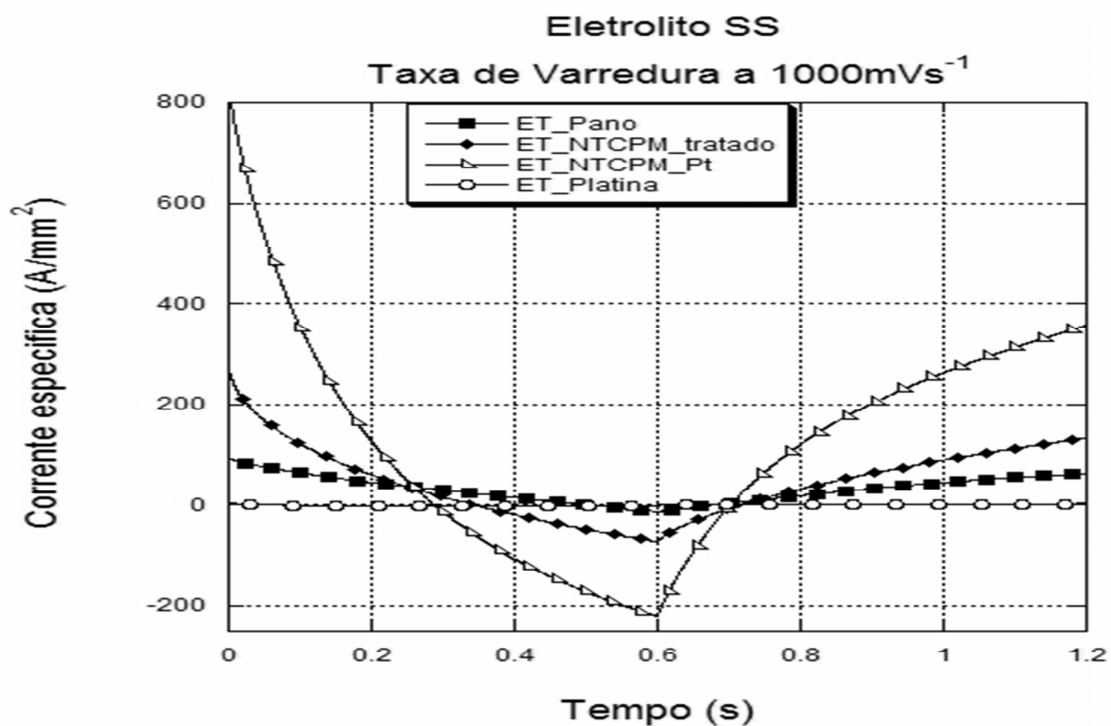


(a)



(b)

Gráficos 5.2.1: (a) Corrente na célula eletroquímica com eletrólito suporte (SS). Taxa de varredura de 120mV/s. As linhas são guias para os olhos. (b) Ampliação de (a). As linhas são guias para os olhos.



Gráficos 5.2.2: (a) Corrente na célula eletroquímica com eletrólito suporte (SS). Taxa de varredura de 1V/s. As linhas são guias para os olhos. (b) Ampliação de (a). As linhas são guias para os olhos.

Vemos que o ET de NTCPM-Pt sempre apresentou a maior corrente, em valor absoluto, inicial e logo após a inversão do sentido de varredura na diferença de potencia. Vemos também que o NTCPM apresentou em todos os casos uma corrente maior que as correntes dos ETs de pano e de platina.

A corrente observada quando usamos o ET de platina pode ser considerada nula, se comparada às demais, em todos os experimentos com o eletrólito suporte.

Esta análise qualitativa dos dados referentes à célula eletroquímica preenchida com eletrólito suporte (SS) nos permite concluir que o ET de NTCPM-Pt apresentou a maior capacitância, o que indiretamente indica a maior área superficial, pois apresentou, em todos os experimentos, variando-se somente a taxa de varredura de diferença de potencial, as maiores correntes iniciais e as maiores correntes logo após a inversão do sentido de varredura de diferença de potencial. Em seguida e em ordem decrescente de capacitância, ou área superficial, estão o ET de NTCPM, ET de pano e ET de platina.

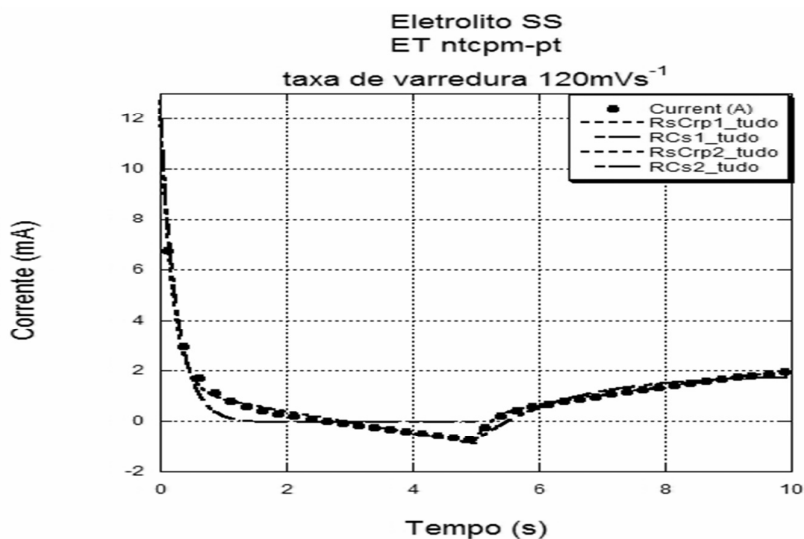
Iniciaremos, a seguir, a discussão dos resultados com base na analogia entre um circuito elétrico e uma célula elétrica, discutido na seção 5.1.

No tratamento da corrente para a célula eletroquímica preenchida com eletrólito suporte, é comum o uso de um circuito elétrico do tipo RCs (fig.5.1.1.b), onde não há a consideração de um elemento que represente a transferência de carga, devido às reações faradaicas, como o resistor r em paralelo com o capacitor C no circuito elétrico do tipo RsCrp. Porém, a análise, feita neste trabalho com base em ambos os modelos de circuito elétrico, mostrou a necessidade da resistência r em paralelo com o capacitor C para obtermos um melhor ajuste (de maior correlação entre os dados experimentais e a curva de ajuste) da corrente observada.

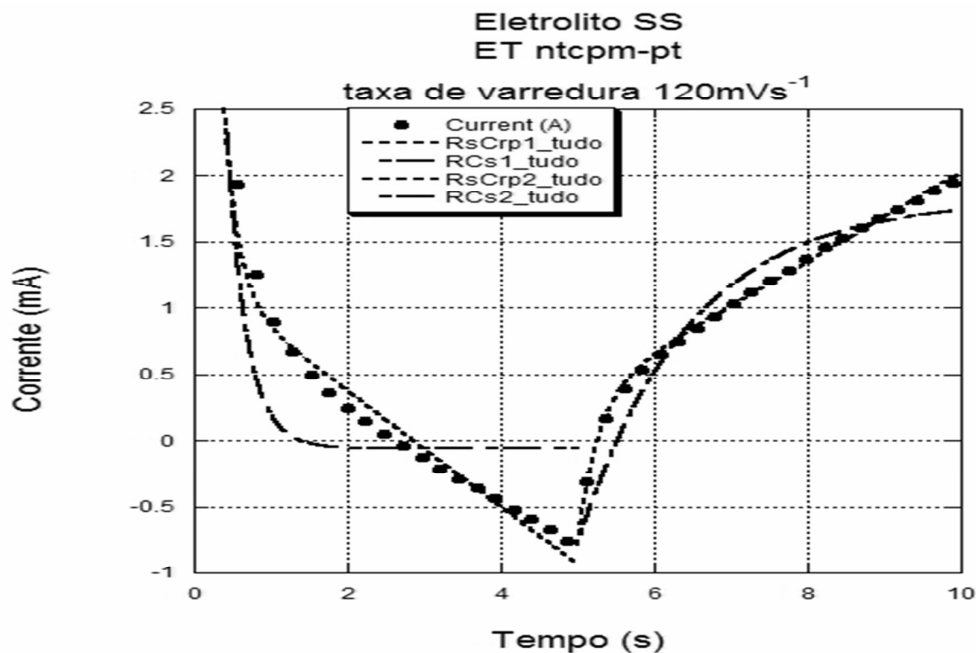
Vale destacar que nos experimentos a altas taxas de variação de diferença de potencial, o modelo RCs forneceu um ajuste de correlação comparável (mas ainda pior) ao fornecido pelo modelo RsCrp. Isto indica que em altas taxas de variação de diferença de potencial, a transferência de carga, representada por r , é dificultada, pois quanto maior o valor de r , mais próximas são as correntes dos circuitos RsCrp e RCs. Porém, de uma forma geral, os ajustes obtidos pelo modelo RsCrp foram sempre de melhor qualidade (apresentavam maior coeficiente de correlação) para descrever a corrente observada. Os gráficos 5.2.3 mostram os ajustes da corrente experimental utilizando os dois modelos de circuito elétrico.

A descrição de uma célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SS, nas condições de validade da termodinâmica de equilíbrio (eq. de Nernst), não prevê a ocorrência de transferência de carga na faixa de diferença de potencial elétrico aplicado a célula eletroquímica, durante os experimentos realizados. Porém, na descrição cinética do processo de transferência de carga, os termos que descrevem a influência das barreiras de energia de ativação das reações de

oxidação e redução (as exponenciais na eq. de Butler-Volmer) são interpretados como probabilidades de ocorrência de reações de oxirredução. Assim, vemos que existe a possibilidade de ocorrência de transferência de carga dentro da faixa de diferença de potencial elétrica aplicada, mesmo no caso da célula eletroquímica preenchida com o eletrólito do tipo SS (ainda que muito pequena).



(a)



(b)

Gráficos 5.2.3: (a) A corrente obtida pelo modelo RsCrp (traço) descreve a corrente observada na célula eletroquímica com eletrólito do tipo SS e ET de NTCPM-Pt (símbolos) com maior coeficiente de correlação do que a corrente obtida pelo modelo RCs (traço longo). A taxa de variação da diferença de potencial utilizada foi de 120 mV/s. (b) Ampliação de (a).

A análise dos experimentos com o modelo de CEA do tipo RsCrp permitiu uma caracterização da capacitância de dupla camada elétrica (CDCE), dos eletrodos em função da taxa de variação da diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER (será mencionada como taxa de varredura), sendo os resultados expressos pelo valor da capacitância obtido dividido pela área geométrica do ET utilizado. O ET de NTCPM-Pt apresentou a maior CDCE específica, sendo seguido pelo ET de NTCPM (que recebeu o tratamento com ácido), pelo ET de pano de carbono (substrato sem NTCPM crescidos em sua superfície) e a platina, que apesar da maior área geométrica, apresentou o menor valor (gráfico. 5.2.4).

A relação entre os valores de capacitância de dupla camada elétrica e as taxas de varredura, observado neste trabalho e também mencionado por outros grupos (22), não é totalmente entendida. Nossa análise permitiu obter uma quantificação fenomenológica, ao ajustarmos uma expressão da forma:

$$C(v) = a - dv + be^{-cv} \quad (5.2.1)$$

A tabela 5.2.1 apresenta os dados dos parâmetros e os valores de correlação (R) obtidos com o ajuste, pela eq. 5.2.1, para a variação na diferença de potencial em sentido decrescente.

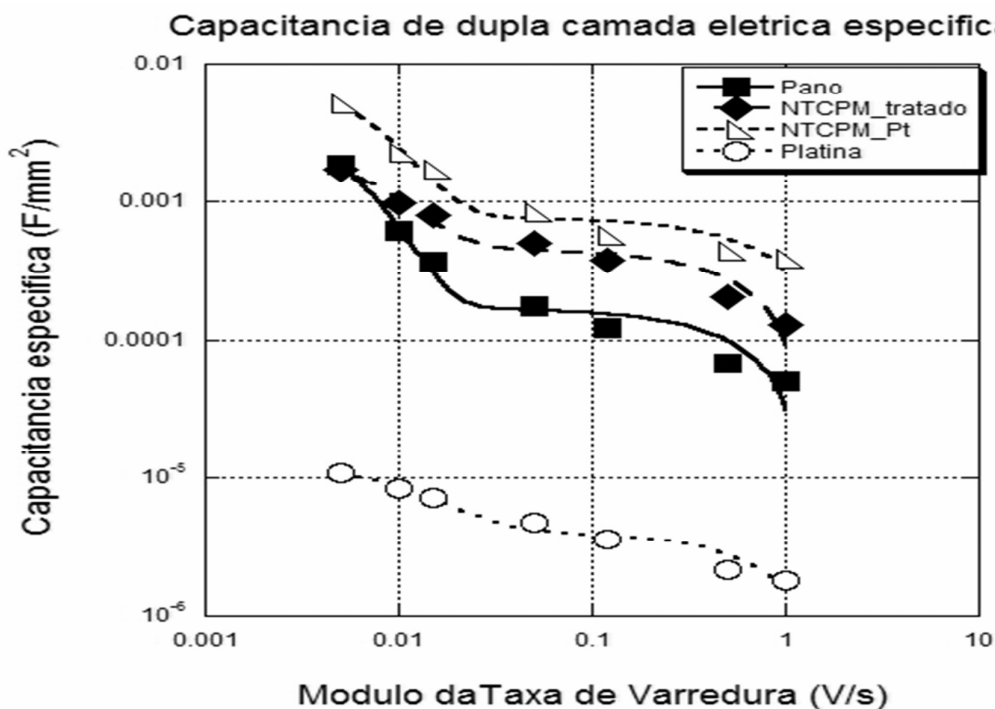


Gráfico.5.2.4: Ajuste para da CDCE referentes ao sentido decrescente de diferença de potencial entre o ET e o ER.

Tabela 5.1.1.1: Parâmetros do ajuste fenomenológico da CDCE para variação na diferença de potencial no sentido decrescente.

	Pano (Substrato)		NTCPM-Tratado		NTCPM-Pt		Platina	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
a	1.7 E-4	0.3 E-4	4.6 E-4	0.6 E-4	0.7 E-3	0.1 E-3	4.1 E-6	0.5 E-6
b	5.8 E-3	0.7 E-3	2.7 E-3	0.4 E-3	1.1 E-2	0.1 E-2	0.9 E-5	0.1 E-5
c	2.5 E2	0.2 E2	1.5 E2	0.3 E2	1.8 E2	0.3 E2	7.8 E1	0.2 E1
d	1.4 E-4	0.7 E-4	0.3 E-3	0.1 E-3	0.4 E-3	0.3 E-3	2.6 E-6	0.8 E-6
R	0.99847	XXX	0.99417	XXX	0.9954	XXX	0.99258	XXX

A análise discutida acima é referente à varredura de diferença de potencial elétrico entre o ET e ER em sentido decrescente, de 0.6 V a 0.0 V (especificado por $-v$ nos gráficos a seguir). A análise referente à varredura de diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER em sentido crescente, de 0.0 V a 0.6 V (especificado por $+v$ nos gráficos a seguir) apresentou resultados análogos para a dependência da CDCE com a taxa de varredura (gráfico 5.2.5). O ajuste mostra que o ET de NTCPM-Pt novamente apresenta a maior capacitância específica e o ET de platina a menor. No entanto, os ET de pano e NTCPM tratado com ácido apresentam capacitâncias específicas com valores muito próximos, o que difere do observado e discutido acima.

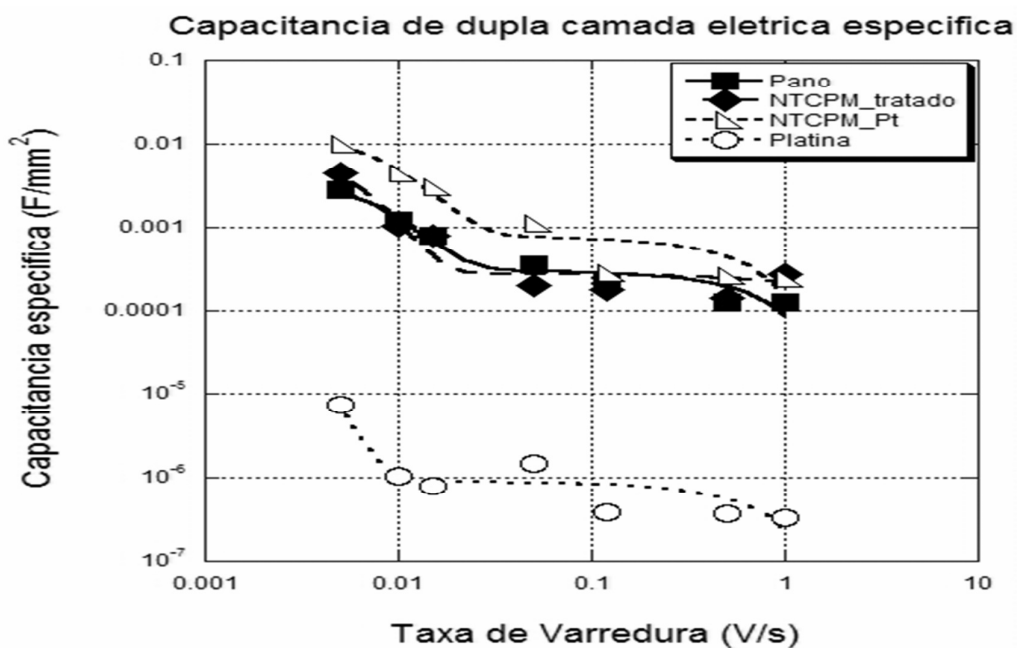
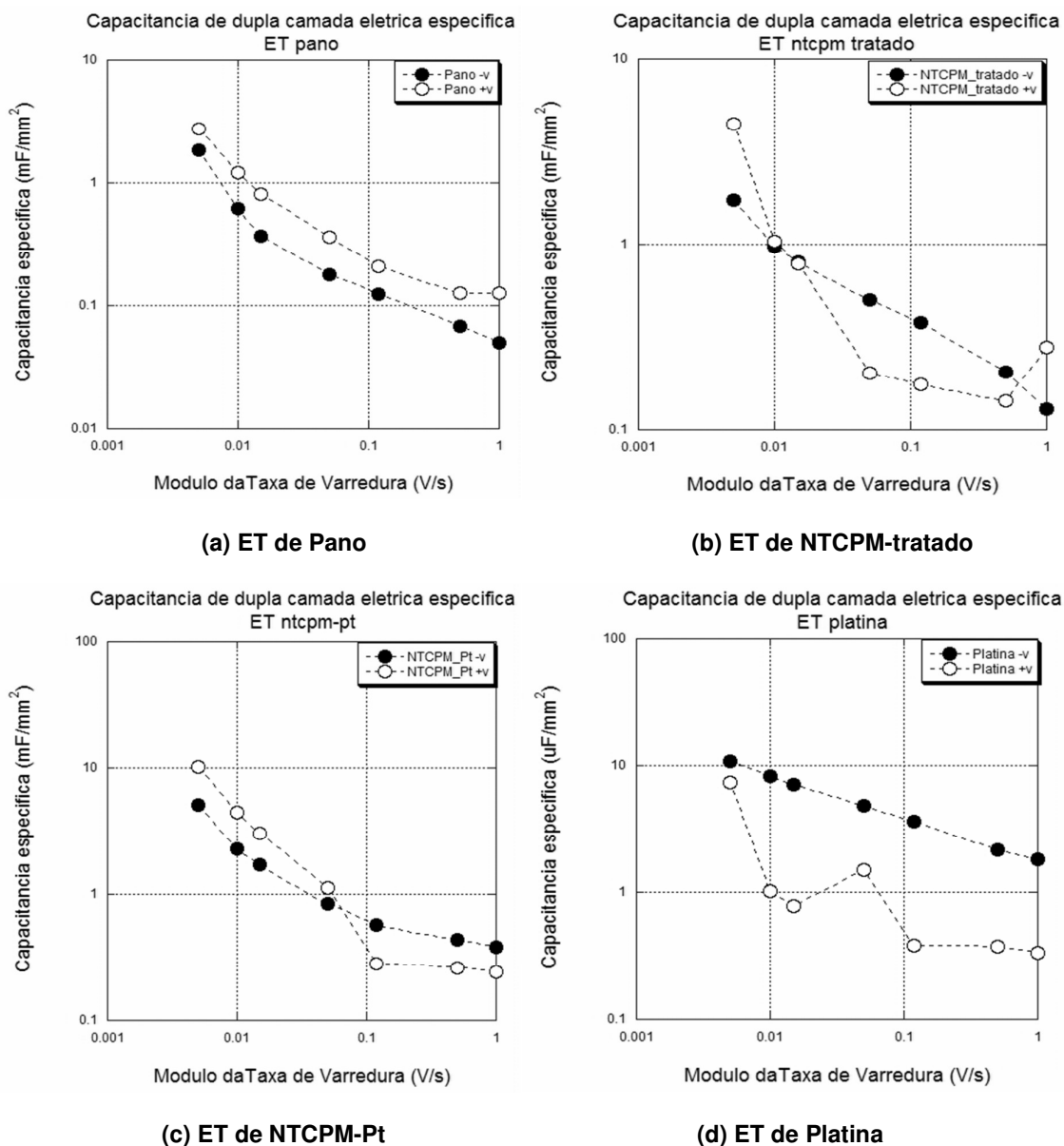


Gráfico 5.2.5: Ajuste para da CDCE referentes ao sentido crescente da diferença de potencial entre o ET e o ER.

Os valores de CDCE, correspondentes aos sentidos de varredura de diferença de potencial decrescente e crescente entre o ET e o ER foram diferentes (gráficos 5.2.6). A diferença nos valores observados de capacitância indica que a DCE apresenta diferente estrutura em cada trecho da varredura de diferença de potencial estabelecida entre o ET e o ER.



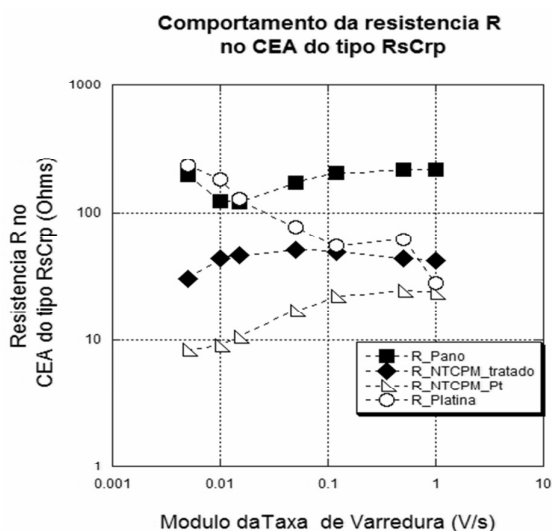
Gráficos 5.2.6: Valores de CDCE específica para; (a) o ET de pano; (b) o ET de NTCPM-tratado; (c) o ET de NTCPM-Pt; (d) o ET de platina. Note que a CDCE para a platina está em unidades de microFaraday. As linhas são guias para os olhos (v- em círculo negro e v+ em círculo branco).

A descrição da dependência dos parâmetros r e R , correspondentes às resistências de transferência de carga em regime linear e a resistência restante da célula elétrica, respectivamente, com a taxa de variação da diferença de potencial

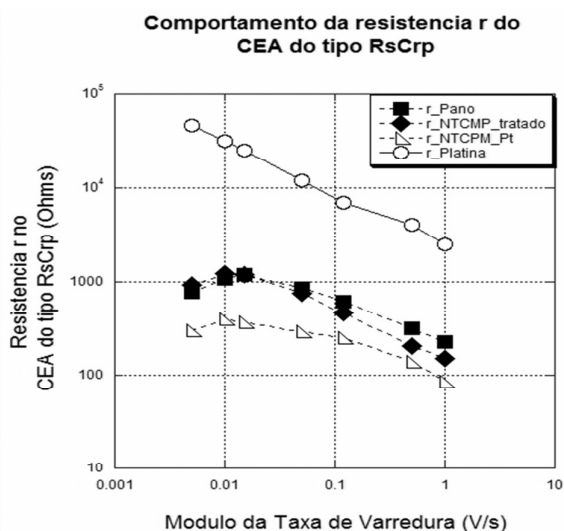
elétrico entre o ET e o ER mostraram-se ainda menos triviais. Os valores de CDCE mostraram pequena sensibilidade às variações dos parâmetros iniciais da função de ajuste e na escolha dos pontos experimentais utilizados para os ajustes, exceto nos valores iniciais da corrente elétrica, pois a corrente transiente de carga (descarga) do capacitor tem um aspecto dominante nestes instantes iniciais e contém muita informação sobre sua capacitância. Isto indica que o modelo de CEA do tipo RsCrp tenha certa facilidade em descrevê-la. Já os parâmetros r e R do modelo RsCrp apresentaram grande sensibilidade às pequenas variações daqueles parâmetros de ajuste. Isso dificultou a tarefa de encontrar seus valores ótimos e, de certa forma, tornou-os menos precisos do que desejado.

Os seguintes padrões foram observados (gráficos 5.2.7):

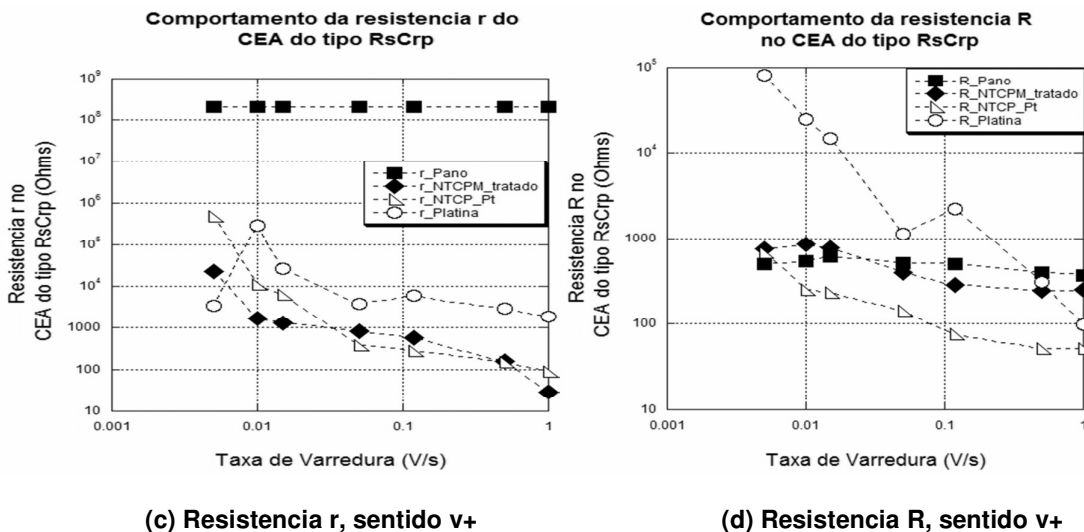
- i) Os valores, tanto da resistência r quanto da resistência R , tendem a ser menores na primeira parte da varredura de diferença de potencial se comparados aos valores encontrados para a segunda parte.
- ii) Os valores da resistência r tendem em serem maiores que os valores da resistência R .
- iii) Os ETs nanoestruturados (NTCPM-tratado e NTCPM-Pt) apresentam os menores valores de r mostrando que a geometria superficial nanoestruturada de carbono exerce influência nas probabilidades de transferência de carga.



(a) Resistencia R, sentido v-



(b) Resistencia r, sentido v-



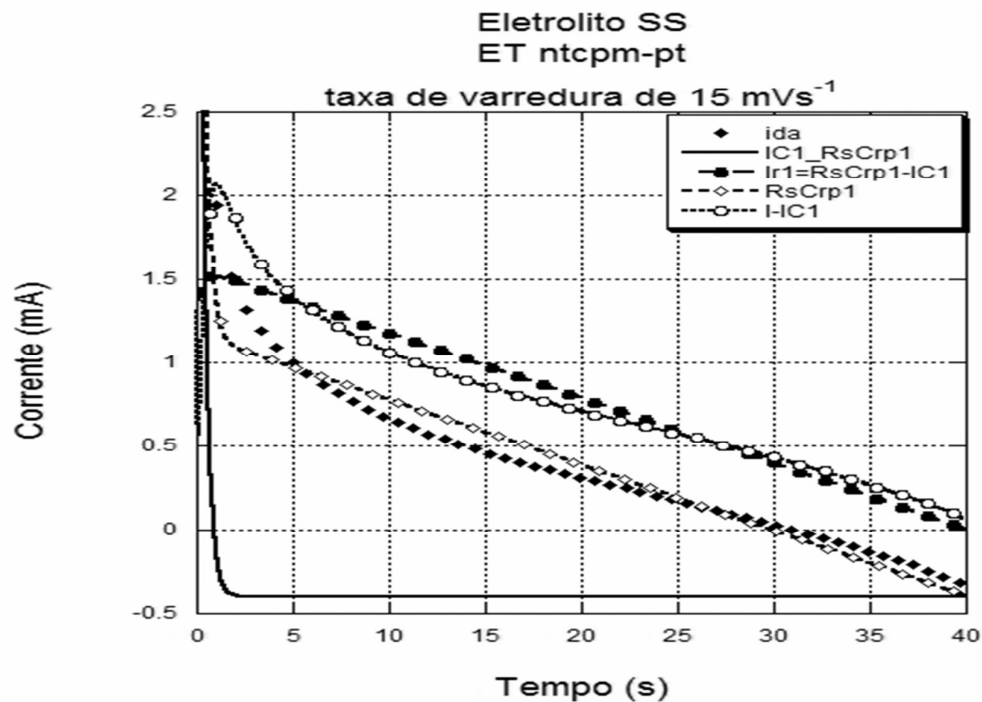
Gráficos 5.2.7: Valores das; (a) resistências em serie R, sentido v- ; (b) resistências em paralelo r, sentido v- ; (c) resistências em paralelo r, sentido v+ ; (d) resistências em série R, sentido v+, no modelo de CEA do tipo RsCrp obtidos na análise da corrente na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito suporte (SS). As linhas são guias para os olhos.

Chamamos a atenção para a forma como definimos os valores para a resistência r utilizando o ET de pano durante a segunda parte da varredura de diferença de potencial elétrico (gráfico 5.2.7.c). A definição foi de forma a obter-se a maior correlação entre dados experimentais e dados obtidos por pelo modelo RsCrp e o menor valor de resistência. Assim procedemos, pois o programa utilizado para ajustar os dados mostrou-se incapaz de defini-lo (tentamos diversos valores de “guess”).

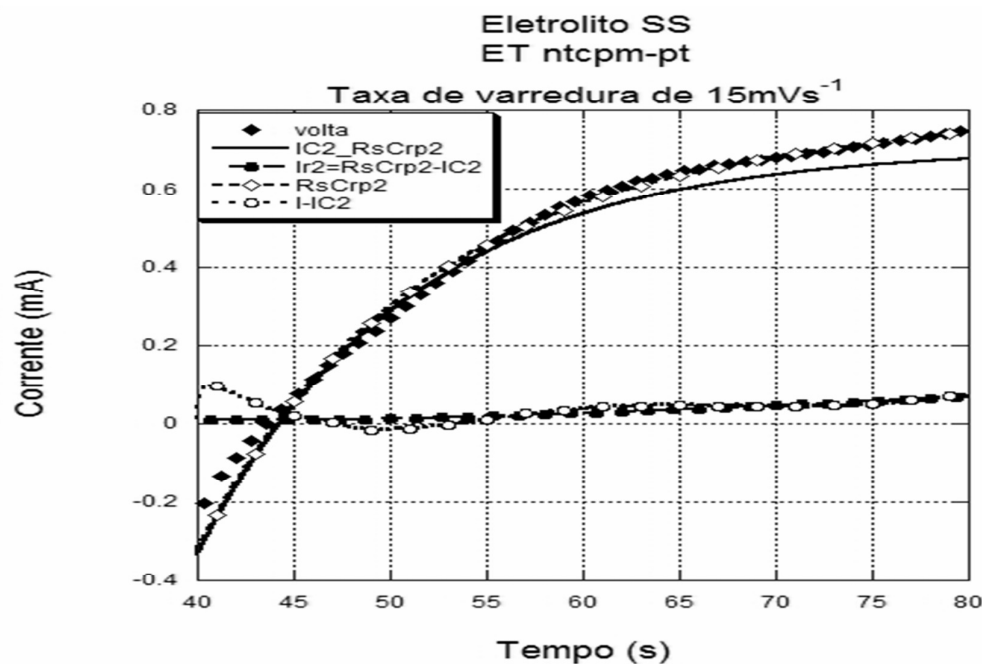
Com a análise feita, utilizando-se o modelo do tipo RsCrp, podemos ainda observar a corrente capacitiva e no resistor r de forma isolada. Isto é análogo à observação das variações da estrutura da dupla camada elétrica durante o experimento de Voltametria Cíclica.

Os gráficos 5.2.8 mostram a corrente capacitiva e a corrente no resistor r , correspondentes às taxas de varredura de 15 mVs^{-1} calculadas usando as equações 5.1.13 e 5.1.15, utilizando os valores de R , r e C encontrados nos ajustes da corrente total, observada na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SS e utilizando o ET de NTCPM-Pt. Já os gráficos 5.2.9 mostram o mesmo tipo de análise, porém para uma taxa de variação de diferença de potencial de 120 mVs^{-1} .

É interessante a semelhança entre estas correntes, observadas em uma célula eletroquímica, e as correntes observadas na célula elétrica mostrada nos gráficos. 5.1.4. e 5.1.5. Isto reforça o uso da analogia entre células eletroquímicas e elétricas quando utilizamos eletrólitos jutas espécies tem pequenas probabilidades de sofrerem reações de oxirredução.

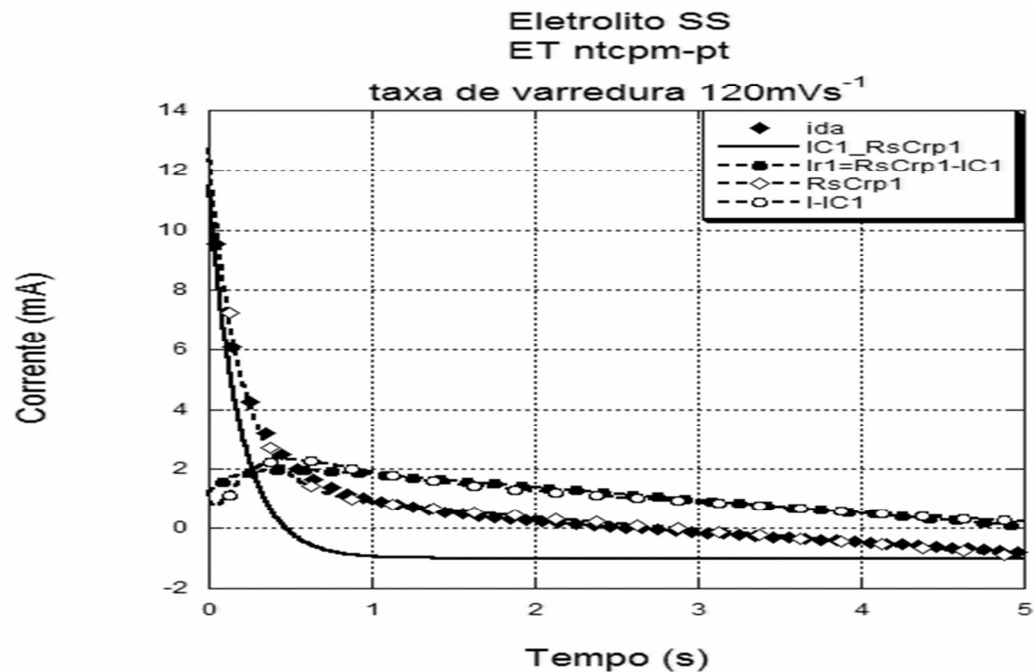


(a)

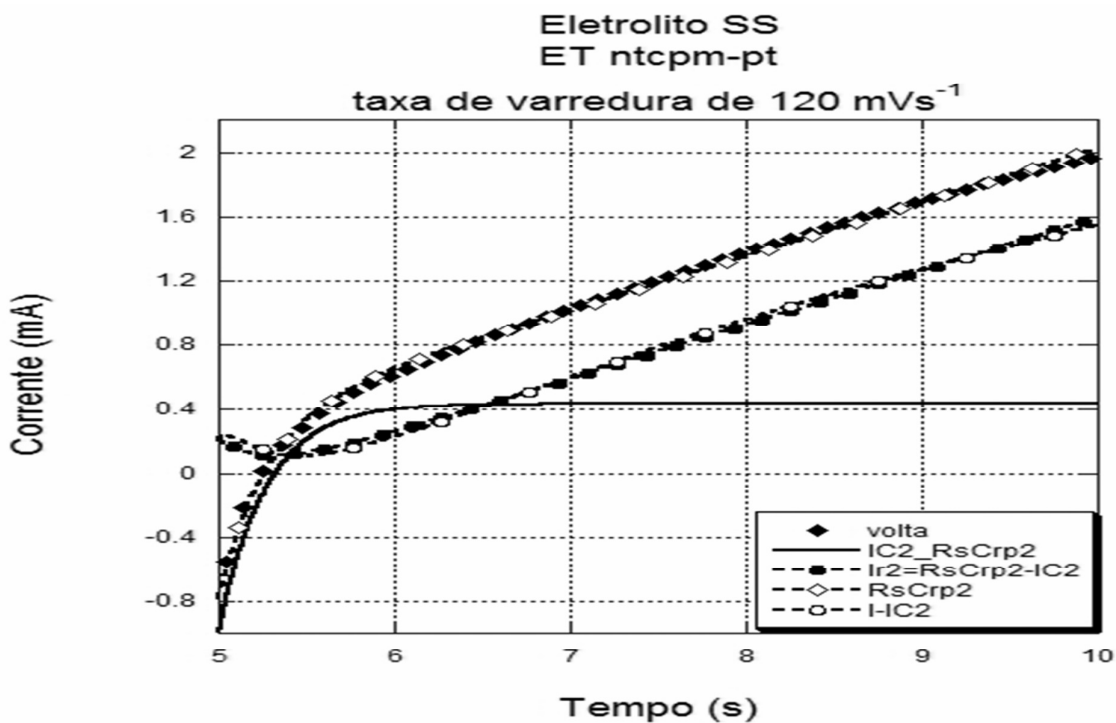


(b)

Gráficos 5.2.8: Corrente em cada elemento no CEA do tipo RsCrp obtido ao analisar a corrente na célula eletroquímica (losangos negros), preenchida com eletrólito do tipo SS e utilizando ET de NTCPM-Pt, referente à varredura de diferença de potencial de 15 mV/s no sentido; (a) v-; (b) v+. Corrente capacitiva (linha contínua); corrente no resistor r (traço e círculos negros); soma da corrente capacitiva e do resistor r (traço e losangos brancos); diferença entre a corrente experimental e a corrente capacitiva (traço e círculos brancos).



(a)



(b)

Gráfico 5.2.9: Corrente em cada elemento no CEA do tipo RsCrp obtido ao analisar a corrente na célula eletroquímica (losangos negros), preenchida com eletrólito do tipo SS e utilizando ET de NTCPM-Pt, referente à varredura de diferença de potencial de 120mV/s no sentido; (a) v- ; (b) v+. Corrente capacitiva (linha contínua); corrente no resistor r (traço e círculos negros); soma da corrente capacitiva e do resistor r (traço e losangos brancos); diferença entre a corrente experimental e a corrente capacitiva (traço e círculos brancos).

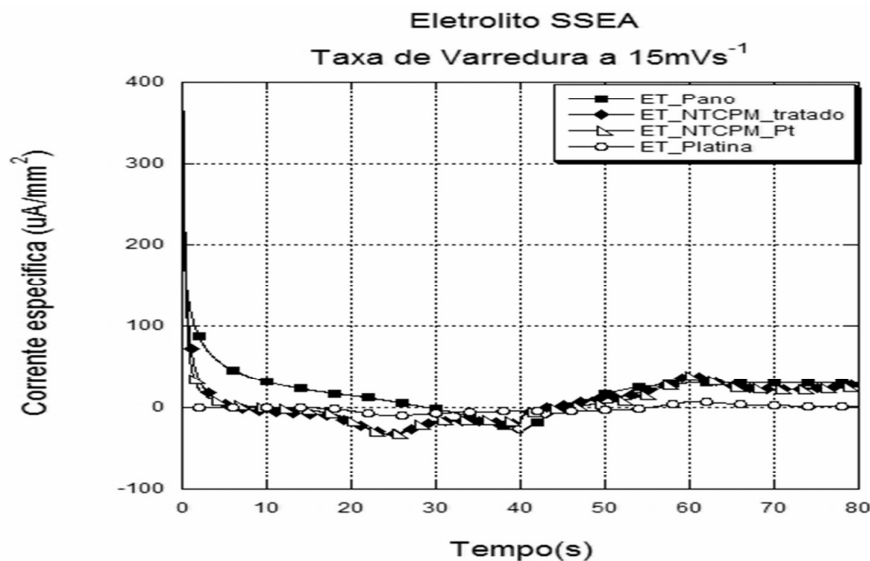
5.3 Análise dos Experimentos com o Eletrólito SSEA

Além das propriedades de área superficial também tínhamos interesse na influência das nanoestruturas de carbono e nanoestruturas de carbono decoradas com platina, por eletrodeposição, nas propriedades relacionadas à transferência de carga na interface ET/eletrólito. A motivação para tal é o uso de nanoestruturas decoradas com metais que apresentem propriedades catalizadoras para as reações de oxidação de gás hidrogênio e redução de gás oxigênio nas recentes células de combustível (23; 24; 25; 26; 27).

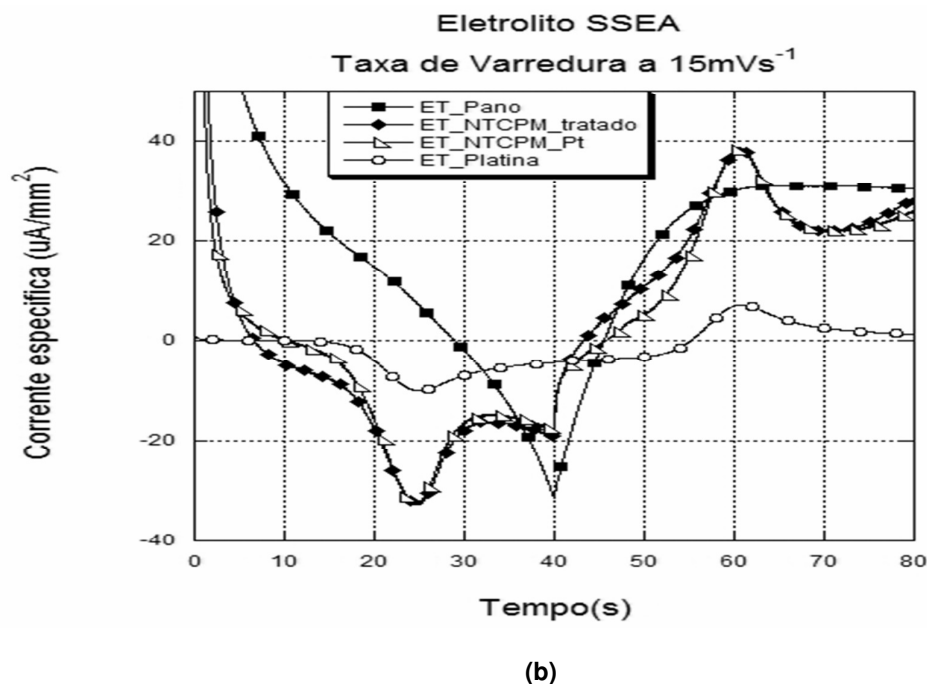
Neste caso, a corrente de interesse é aquela associada às reações de oxirredução das espécies eletroquimicamente ativas, presentes no eletrólito. A corrente associada à formação da DCE é um ruído que deve ser retirado dos dados para a análise.

Os gráficos 5.3.1 mostram as correntes medidas na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito do tipo SSEA, que contém espécies eletroquimicamente ativas de ferricianeto ($Fe(CN)_6^{-3}$) suportadas em KCl , para os quatro ET estudados, a uma taxa de variação de diferença de potencial de 15 mVs^{-1} .

A espécie $Fe(CN)_6^{-3}$ é reduzida à espécie ferrocianeto ($Fe(CN)_6^{-4}$), principalmente, durante a primeira parte da varredura de diferença de potencial aplicada entre o ET e o ER (0.6 V a 0.0 V). A espécie $Fe(CN)_6^{-4}$ é convertida na espécie $Fe(CN)_6^{-3}$ por oxidação, principalmente, durante a segunda parte da varredura de diferença de potencial aplicada (0.0 V a 0.6 V).



(a)



Gráficos 5.3.1: (a) Corrente na célula eletroquímica utilizando o eletrólito com espécies ativas (SSEA), a taxa de varredura de 15mV/s; (b) Ampliação de (a). As linhas são guias para os olhos.

Tanto as correntes devido à transferência de carga, quanto as correntes relacionadas à DCE estão presentes nestes gráficos. Isto torna difícil de extrair informações precisas sobre as reações de oxirredução, pois o que pensamos ser uma maior corrente devido à transferência de carga pode ser uma grande contribuição da corrente de formação de DCE à corrente total.

Outro ponto a ser notado é que a corrente observada é proporcional a áreas dos eletrodos. Assim, ao compararmos a corrente na célula eletroquímica, quando utilizando um ET de pano, com aquela quando utilizamos um ET de NTCPM-Pt, podemos estar confundindo propriedades que facilitem a ocorrência das reações de oxirredução com propriedades geométricas.

A análise dos voltamogramas obtidos nos experimentos com a célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SSEA, fornece, de modo qualitativo, informações sobre a cinética das reações que ocorrem na interface ET/eletrolito. Mas é importante sempre termos as dificuldades apontadas acima. A seguir descreveremos alguns aspectos qualitativos sobre os voltamogramas.

A presença de picos na corrente indica que as taxas nas quais as reações eletroquímicas ocorrem, na superfície do ET, são maiores que a taxa na qual a espécie que está sofrendo a reação eletroquímica é transportada por difusão para o eletrodo. Desde modo o processo de transferência de carga é limitado pela difusão.

Já a ausência destes picos pode indicar que:

- i) As correntes não faradaicas são grandes o suficiente em relação às correntes faradaicas, a ponto destas não poderem ser observadas, como observado.
- ii) A taxa com a qual a reação eletroquímica ocorre é menor que a taxa com a qual a espécie é transportada para o eletrodo.
- iii) O intervalo de tempo no qual a diferença de potencial, estabelecida na interface, apresente um valor suficiente, para induzir as reações de oxirredução com grandes probabilidades, seja pequeno a ponto de não alcançar-se um regime de corrente limitado pela difusão.

Aspectos qualitativos, a cerca do caráter reversível da reação de transferência de carga, podem ser inferidos com base na posição dos picos de corrente no voltamograma (5). De modo geral, temos que:

- Se a diferença de potencial na qual o pico de corrente ocorre varia, ao variarmos a taxa de varredura de diferença de potencial entre o ET e o ER, o sistema não tem um comportamento reversível.
- Quanto mais próximo de 1, for a razão entre os valores, em modulo, dos picos de corrente de oxidação e redução, mais reversível é o sistema.
- Em reações de oxirredução de caráter reversível, o módulo do pico de corrente é uma função linear com a raiz quadrado do módulo da taxa de variação da diferença de potencial.

Com base nos conceitos qualitativos, acima descritos, e analisando os gráficos 5.3.1, podemos inferir que:

- Os ET estruturados com NTCPM apresentam as maiores taxas de reações eletroquímicas, uma vez que as correntes observadas, nos experimentos com estes ET continha picos de corrente.
- O ET de pano não apresenta grandes taxas de reações de transferência de carga, uma vez que não são observados picos na corrente medida ao utiliza-lo.
- Nos ET estruturados com NTCPM, vemos correntes características de estruturação da dupla camada elétrica (instantes iniciais e após a inversão no sentido de variação de diferença de potencial) comparáveis às correntes de transferência de carga. Isto indica sobre tudo, grandes áreas superficiais.
- Os maiores módulos, nas correntes medidas ao utilizarmos os ET estruturados com NTCPM, se comparadas as correntes medidas

ao utilizarmos o ET de platina, reflete, sobre tudo, o ganho de área superficial devido à nanoestrutura de NTC.

Os gráficos 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 e 5.3.5, mostram, de maneira mais detalhada, os resultados experimentais para cada um dos ETs com as diferentes taxas de variação de diferença de potencial utilizadas. Estes gráficos reforçam as inferências comentadas acima.

O gráfico 5.3.2 ainda mostra que as reações de oxirredução no ET de pano produzem, na maioria dos casos, correntes mais intensas que as correntes relacionadas à estrutura de DCE, uma vez que as correntes totais observadas diferem bastante do perfil característico da corrente de carga (descarga) de um capacitor.

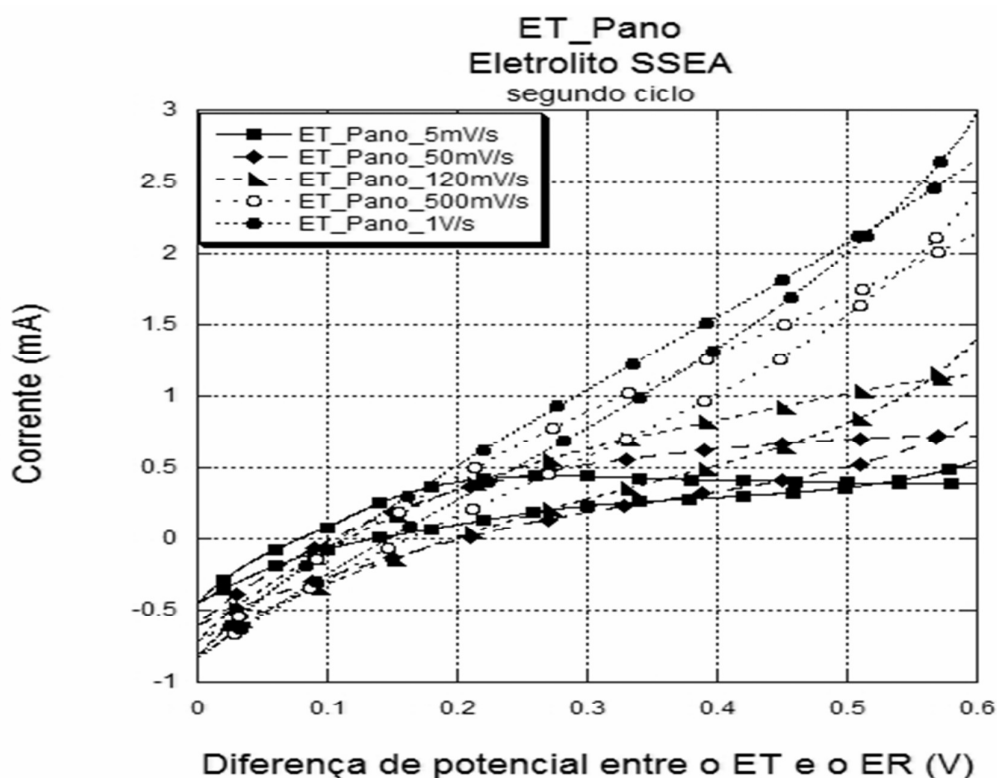


Gráfico 5.3.2: Voltamogramas, a diferentes taxas de varredura, observados na célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SSEA, utilizando o ET de pano. As linhas contínuas são guias para os olhos.

No gráfico 5.3.3 vemos que os picos de corrente, característicos de processos limitados por difusão, variam de posição, quando variamos a taxa de variação de diferença de potencial aplicada. Vemos também que os picos associados às reações de oxidação e redução apresentam módulos bastante próximos. Isto indica que os processos de transferência de carga não são perfeitamente reversíveis.

Outro ponto a ser notado, tanto nos gráficos 5.3.1 quanto no gráfico 5.3.3, é que a corrente observada, ao utilizamos o ET de platina, é majoritariamente devida aos processos de transferência de carga. Este fato justifica o uso dos resultados experimentais obtidos com este ET no estudo por simulação numérica (apresentado na seção 5.4) dos processos de transferência de carga não lineares e os efeitos devido ao transporte por difusão, observados em um experimento de voltametria cíclica.

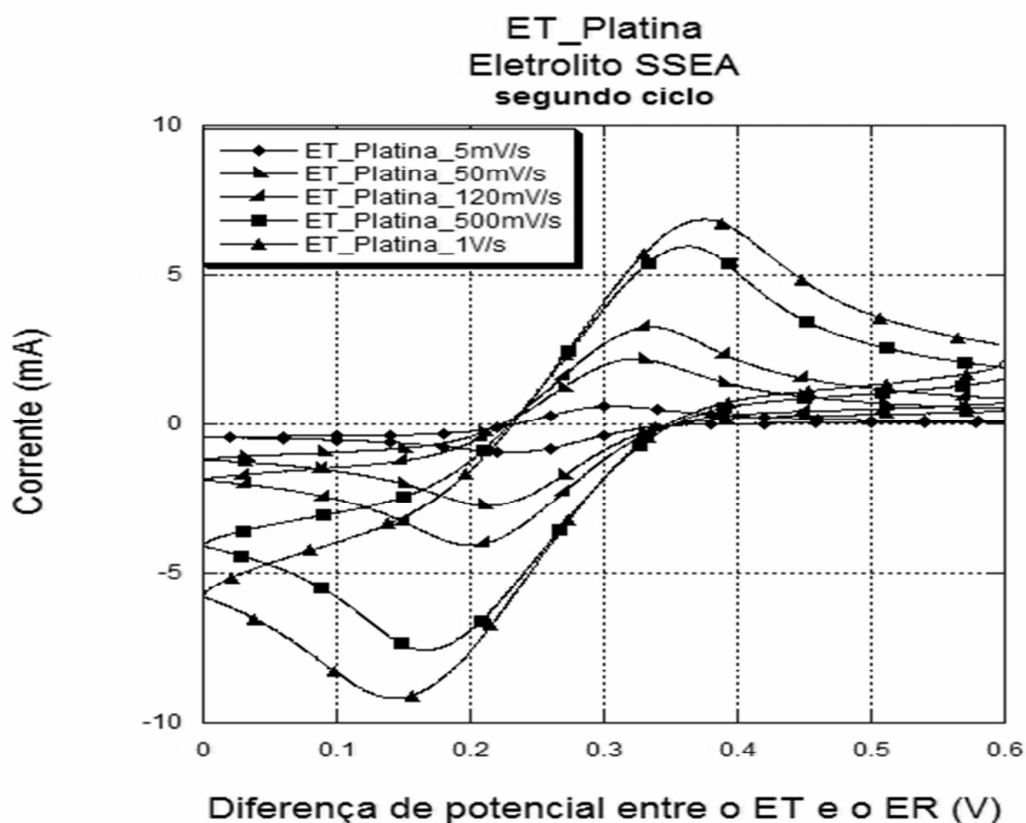
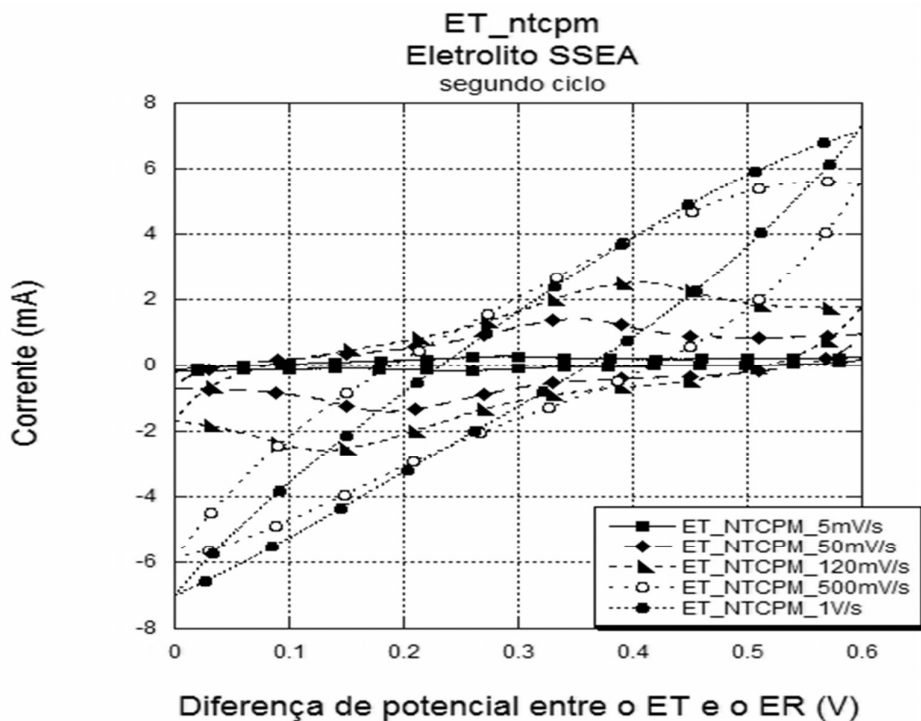


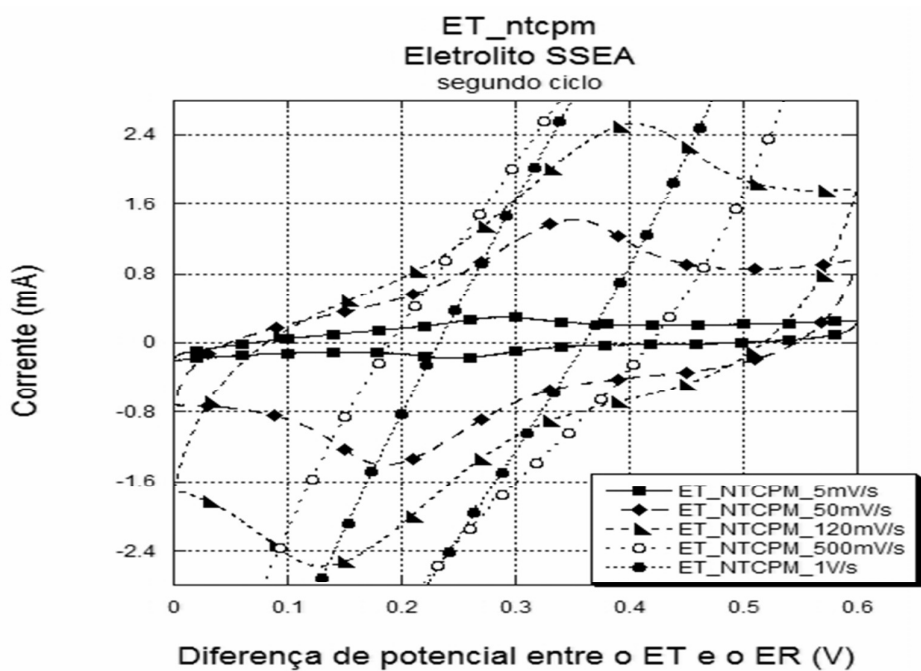
Gráfico 5.3.3: Voltamogramas, a diferentes taxas de varredura, observados na célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SSEA, utilizando o ET é de platina. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Os gráficos 5.3.4, correspondente à célula eletroquímica com ET de NTCPM, mostra que à medida que aumentamos a taxa de varredura de diferença de potencial a corrente deixa de ser limitada por difusão. Isto pode estar associado ao item iii), comentado acima.

Os gráficos 5.3.4 ainda permite dizer que as reações de oxirredução, mesmo quando aplicadas pequenas taxas de variação de diferença de potencial, não são perfeitamente reversíveis, pois os picos de corrente variam de posição ao variarmos taxa de variação da diferença de potencial, além de os picos de corrente de oxidação e redução, referentes a um mesmo ciclo, não terem módulos iguais.



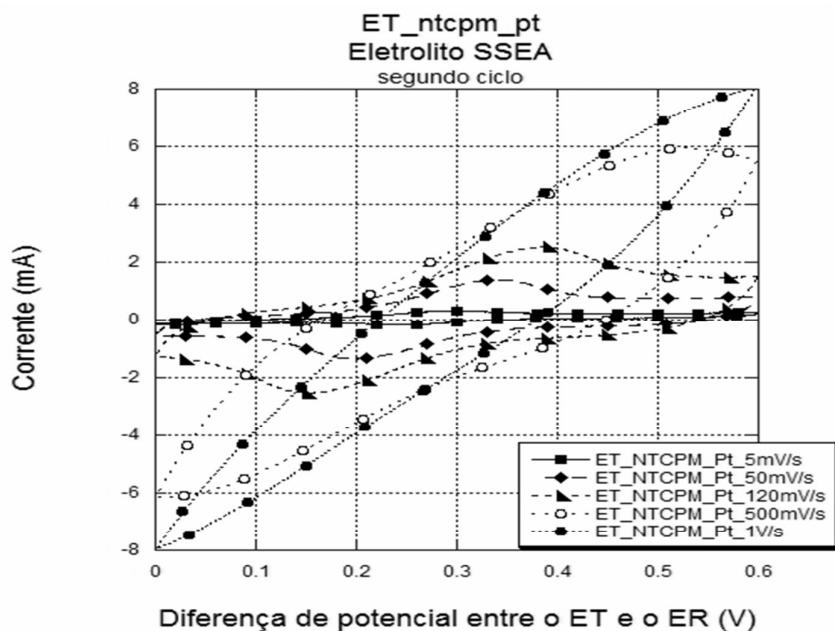
(a)



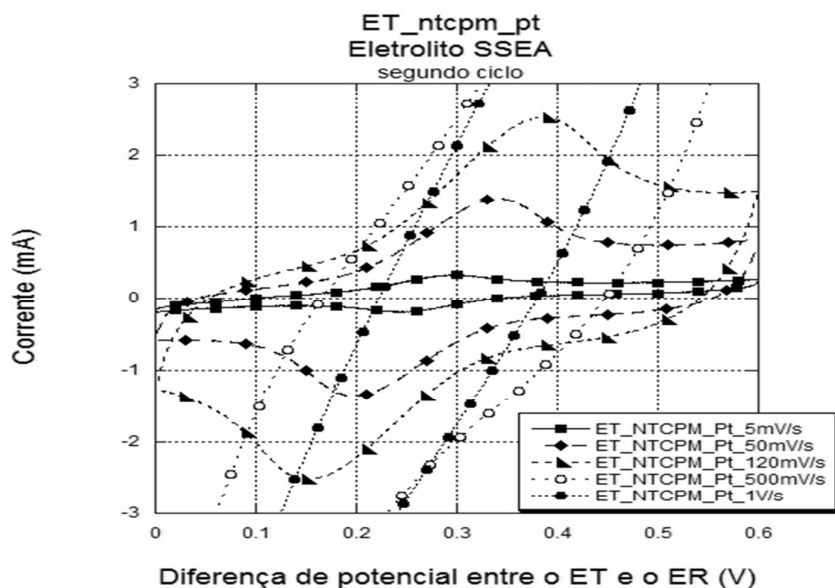
(b)

Gráficos 5.3.4: (a) Voltamogramas, a diferentes taxas de variação da diferença de potencial, na célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SSEA utilizando o ET de NTCPM tratado; (b) Em destaque as correntes de transferência de carga limitadas por difusão. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Os gráficos 5.3.5 mostram que as correntes observadas ao utilizarmos o ET de NTCPM-Pt têm perfil análogo ao da corrente observado quando utilizarmos o ET de NTCPM. Porém o módulo da corrente observada com o ET de NTCPM-Pt foi maior, principalmente quando aplicada uma alta taxa de varredura de diferença de potencial.



(a)



(b)

Gráficos 5.3.5: (a) Voltamogramas, a diferentes taxas de varredura de diferença de potencial, da célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SSEA utilizando o ET de NTCPM-Pt; (b) Em destaque as correntes de transferência de carga limitadas por difusão. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Como já mencionado, a corrente de interesse ao analisarmos as propriedades de transferência de carga dos eletrodos é associada às reações de oxirredução que ocorrem na interface do ET/eletrólito.

A corrente total provém tanto das reações de oxirredução quanto da estruturação da dupla camada elétrica. Portanto, é necessário separar as correntes associada a cada fenômeno.

Esta tarefa mostra-se um grande desafio dependendo do tipo de corrente observada e a seguir descreveremos as metodologias testadas para alcançarmos tal objetivo.

Primeira Metodologia

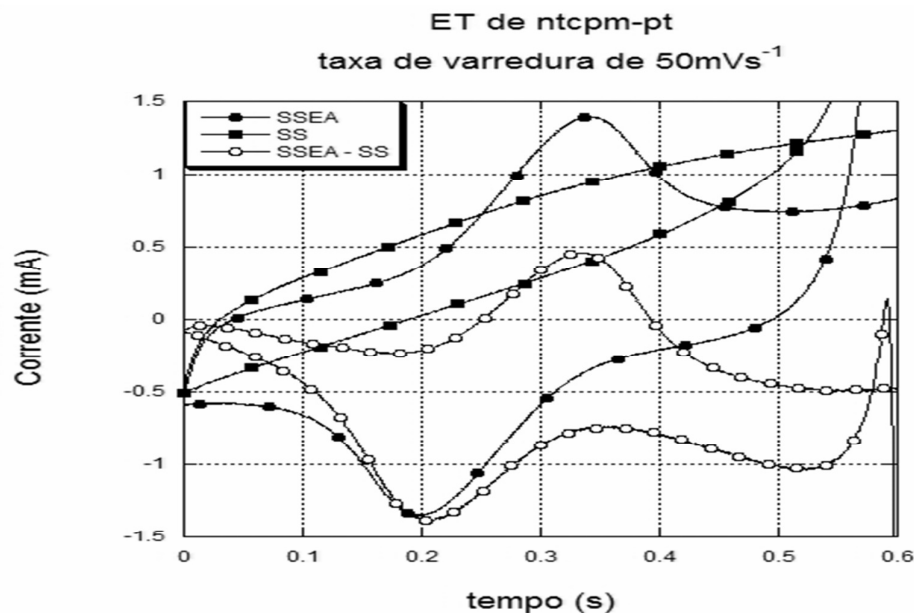
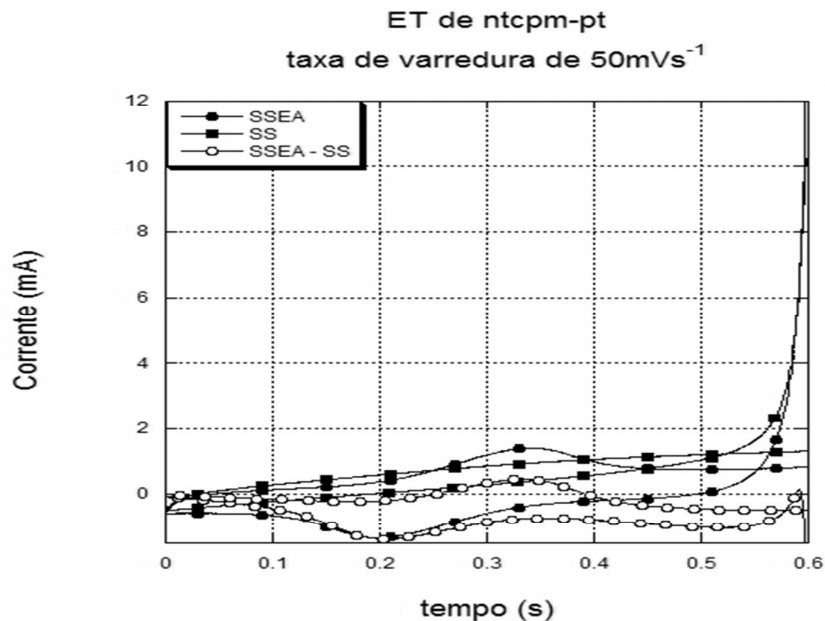
Nossa primeira metodologia para separar as correntes devido às reações de oxirredução daquelas relacionadas à estruturação da dupla camada elétrica em com nossos dados experimentais de corrente foi como descrito abaixo:

Para uma mesma configuração de célula eletroquímica (mesmos ET, taxa de variação da diferença de potencial aplicado, faixa de diferença de potencial aplicado, etc.), subtraímos a corrente total, observado ao utilizarmos o eletrólito SS, daquela observada ao utilizarmos o eletrólito SSEA.

Com isso, estamos supondo que as espécies eletroquimicamente ativas não afetam de maneira significativa a formação da DCE e nem que as espécies eletroquimicamente inertes atrapalhem as reações de oxirredução das espécies ativas. Portanto, ao subtrairmos os dados referentes ao SS dos dados referentes ao SSEA, obteríamos a corrente devida somente à presença das espécies eletroquimicamente ativas.

O resultado de tal metodologia é apresentado nos gráficos 5.3.6. Nele observamos uma distorção do voltamograma, levando a um resultado não aceitável.

Isto indica que os fenômenos interfaciais associados aos processos de transferência de carga e de estruturação de dupla camada elétrica não são totalmente independentes e tal metodologia não deve ser aplicado em vista da grande complexidade do sistema.



Gráficos.5.3.6: (a) Diferença entre as correntes totais na célula eletroquímica quando utilizando o eletrólito SSEA e o eletrólito SS com ET de NTCPM-Pt, (círculos brancos). Também são representadas as correntes quando usando o eletrólito SSEA (círculo negro) e o SS (quadrado); (b) Ampliação de (a). A taxa de varredura utilizado foi de 50mV/s . As linhas são guias para os olhos.

A segunda metodologia baseia-se na analogia entre uma célula eletroquímica e uma célula elétrica. Ela foi aplicada às correntes observadas na célula eletroquímica, preenchida com o eletrólito SSEA, utilizando os ETs de pano, NTCPM

e NTCPM-Pt, pois nas correntes observadas utilizando o ET de platina não à contribuições apreciáveis associadas à estruturação da DCE.

Segunda Metodologia

- 1) Ajuste da corrente total excluindo-se os picos, utilizando o modelo RsCrp.

O modelo de circuito elétrico utilizado nesta segunda metodologia foi o RsCrp, pois ele inclui tanto a DCE quanto os processos de transferência de carga de caráter linear. Assim, a exclusão dos picos é fisicamente aceitável para realizar o ajuste, pois eles estão associados tanto aos efeitos de transporte de massa por difusão quanto aos processos de transferência de carga não lineares, efeitos que não incluídos no modelo RsCrp.

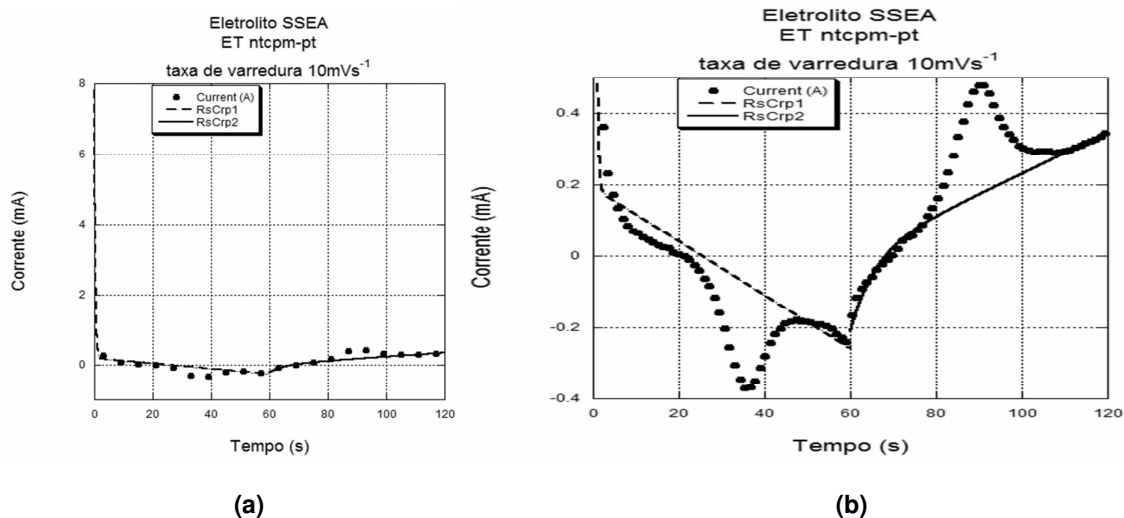
- 2) Com os parâmetros r , R e C , encontrados em 1), obter a corrente de associada à estruturação de dupla camada elétrica.

Aqui utilizamos as equações 5.1.13.

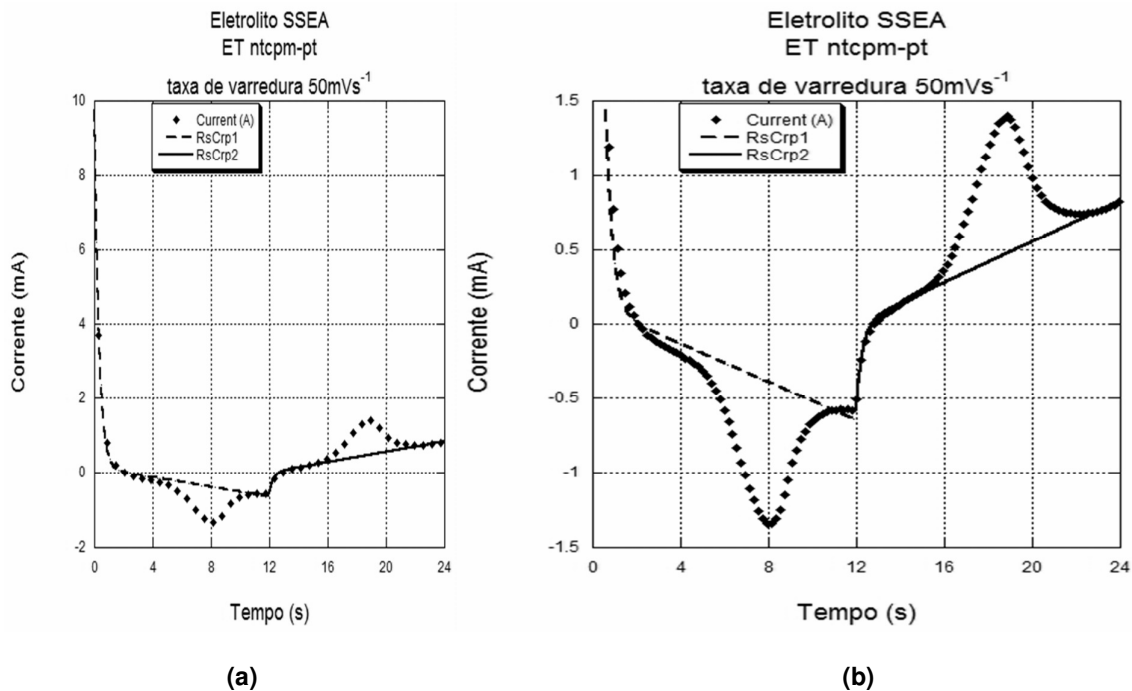
- 3) Subtrair da corrente total a corrente de obtida em 2 (trabalhos futuros)

Desde modo estaríamos eliminando da corrente total, sua parte associada à dupla camada elétrica da corrente total, ficando somente outra parte, associada as reações de oxirredução.

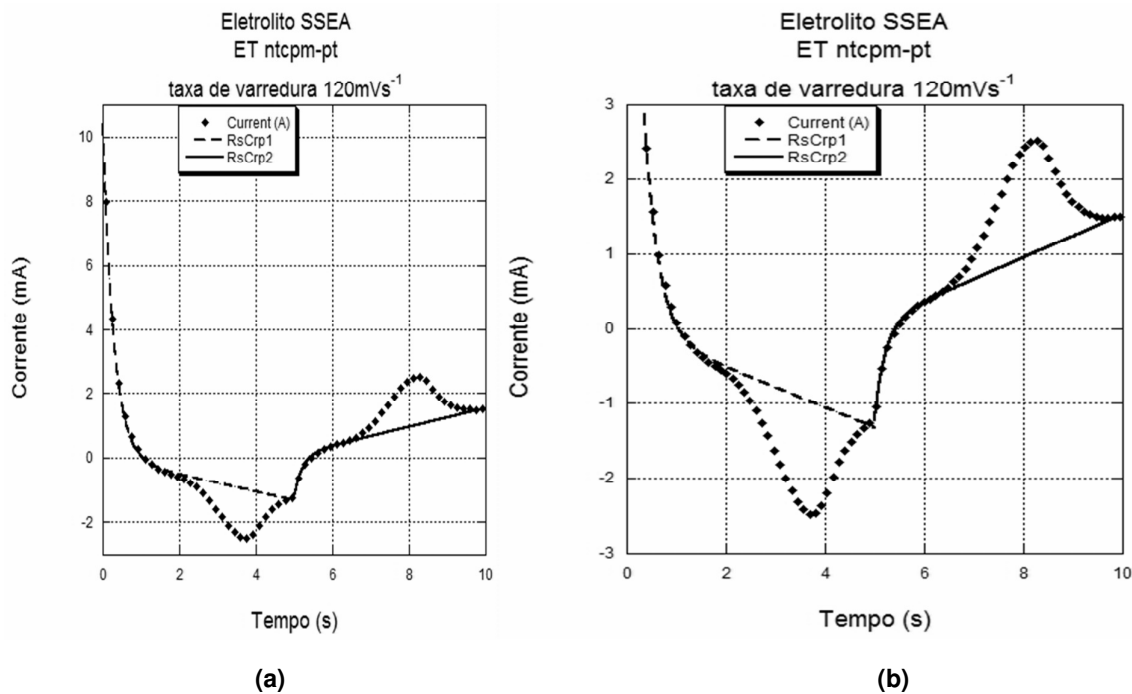
Os gráficos 5.3.7-10 mostram os resultados do item 1) da segunda metodologia.



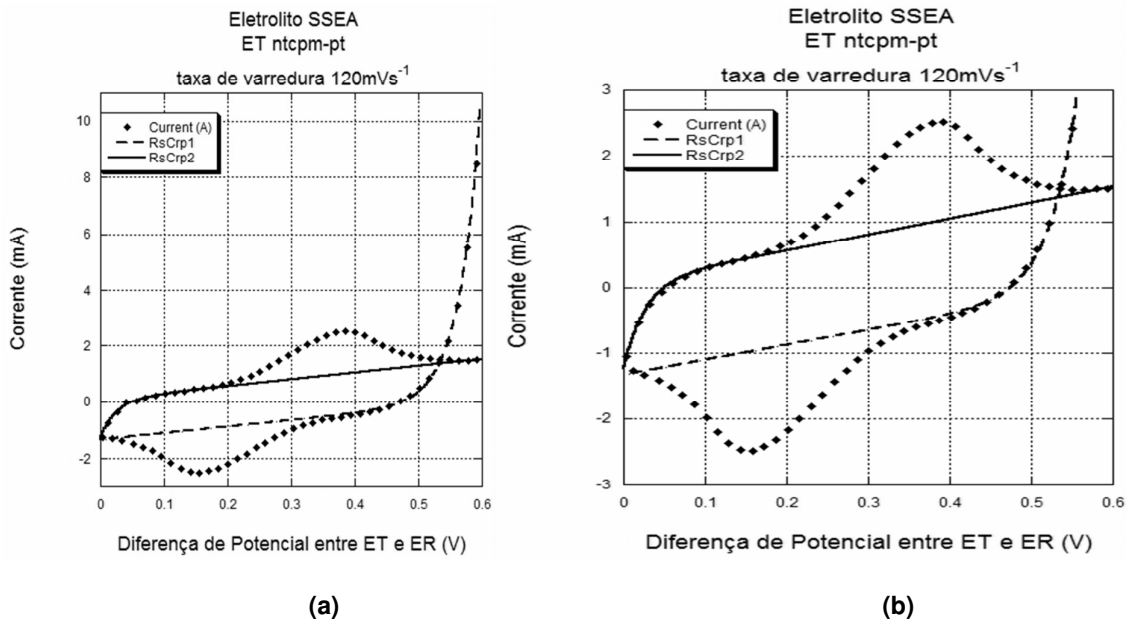
Gráficos 5.3.7: (a) Corrente elétrica na célula eletroquímica (símbolos) preenchida com o eletrólito SSEA e utilizando o ET de NTCPM-Pt à taxa de varredura de 10mV/s. Vemos a corrente do modelo RsCrp (traço e linha) como “base” aos picos; (b) Em destaque a região próximas aos picos em (a).



Gráficos 5.3.8: (a) Corrente elétrica na célula eletroquímica (símbolos) preenchida com o eletrólito SSEA e utilizando o ET de NTCPM-Pt à taxa de varredura de 50mV/s. Vemos a corrente do modelo RsCrp (traço e linha) como "base" aos picos; (b) Em destaque a região próxima aos picos em (a).



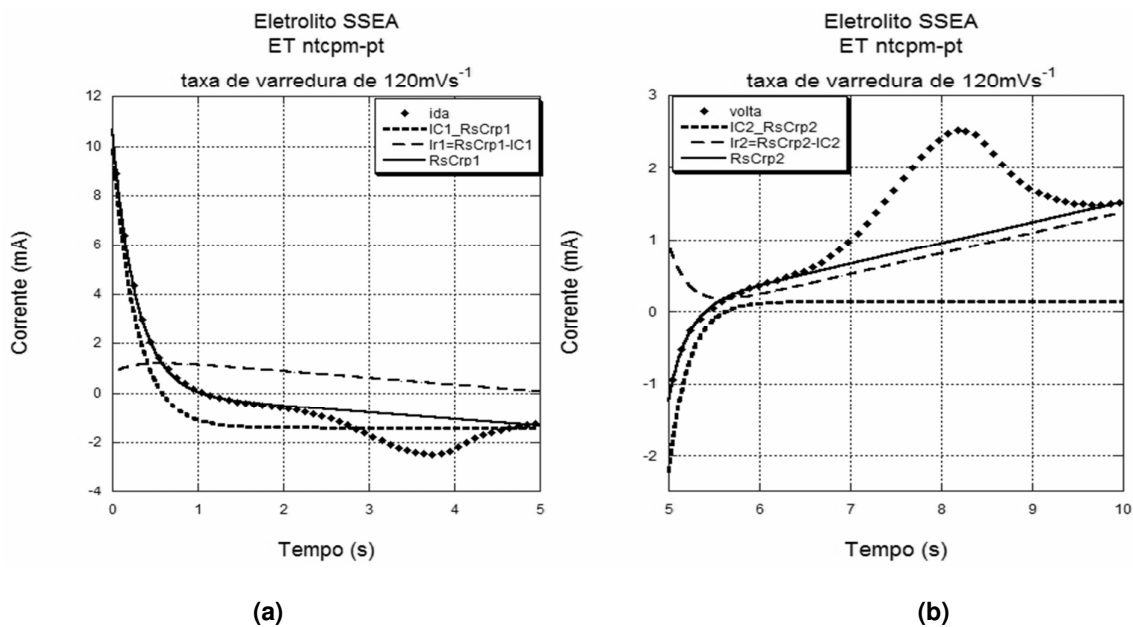
Gráficos 5.3.9: (a) Corrente elétrica na célula eletroquímica (símbolos) preenchida com o eletrólito SSEA e utilizando o ET de NTCPM-Pt à taxa de varredura de 120mV/s. Vemos a corrente do modelo RsCrp (traço e linha) como "base" aos picos; (b) Em destaque a região próxima aos picos em (a).



Gráficos 5.3.10: Este gráfico difere do gráfico 5.3.9 apenas por utilizar a representação no plano I x V.

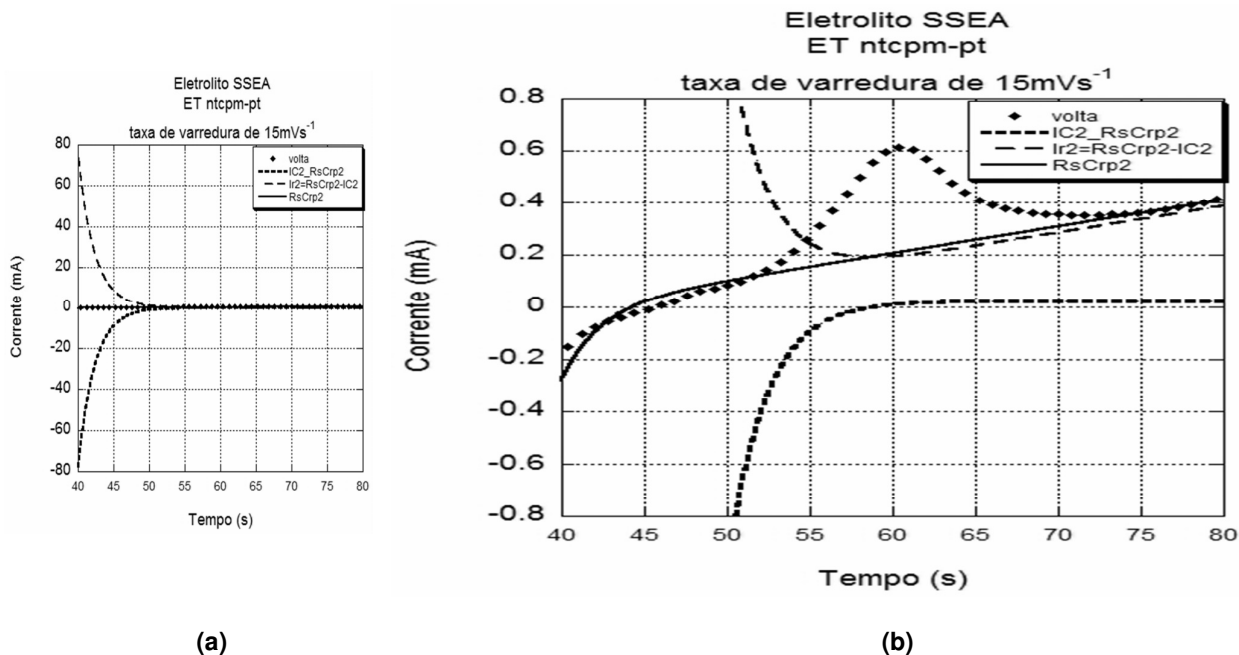
Vemos que o modelo RsCrp cumpre seu papel no item 1) da segunda metodologia, pois ele ajusta a corrente total excluindo-se os picos de corrente.

Os resultados do item 2) da segunda metodologia são mostrados nos gráficos 5.3.11-13



Gráficos 5.3.11: Corrente total na célula eletroquímica (símbolos) preenchida com o eletrólito SSEA utilizando o ET de NTCPM-Pt à taxa de varredura de 120mV/s. Vemos as correntes associadas ao capacitor (traço) e ao resistor r (traço longo) do circuito do tipo RsCrp. Vemos ainda a corrente obtida com a soma das destas duas últimas (linha). (a) Varredura v- ; (b) varredura v+.

Nos gráficos 5.3.11, vemos que os valores da corrente experimental e aquela de cada componente do circuito RsCrp são da mesma ordem. Vemos também a enorme semelhança das correntes de cada elemento com o perfil das correntes observadas para na célula elétrica análoga (gráficos 5.1.4 e 5.1.5).



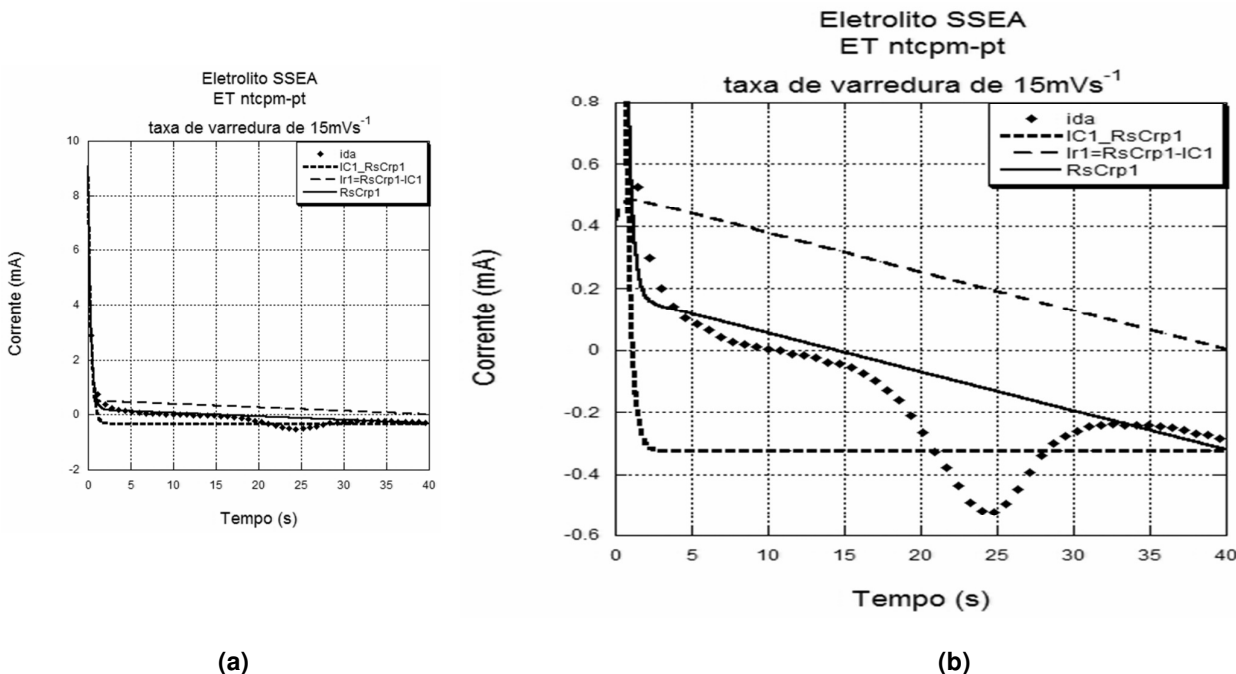
Gráficos 5.3.12: (a) Corrente total na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA utilizando o ET de NTCPM-Pt referente ao segundo sentido de varredura de diferença de potencial, v_+ , a uma taxa de varredura de 15mV/s (símbolos) junto as correntes associadas ao capacitor (traço) e ao resistor r (traço longo) do circuito do tipo RsCrp. Vemos ainda a corrente obtida pela soma destas duas últimas (linha); (b) Em destaque a região próxima ao pico de corrente em (a).

Os gráficos 5.3.12 mostram o resultado referente ao sentido de varredura v_+ (0.0 volt a 0.6 volt). Neste caso as correntes capacitivas e no resistor r diferem expressivamente da corrente total. Porém, sua soma ajusta-se de maneira satisfatória a “linha de base” à corrente de transferência de carga de comportamento não linear.

Os gráficos 5.3.13 mostram o resultado referente ao sentido de varredura v_- (0.6 volt a 0.0 volt), para a configuração de célula eletroquímica utilizada para obter os resultados mostrados no gráfico 5.3.12.

Note que os resultados nos gráficos 5.3.13 foram satisfatórios, pois a corrente capacitiva e a corrente do resistor r estão na ordem de grandeza da corrente experimental.

Note também a enorme semelhança da corrente capacitiva e da corrente no resistor r , mostrados nos gráficos 5.3.13, com a corrente capacitiva e no resistor r observado nos experimentos com a célula elétrica análoga (gráfico 5.1.4).



Gráficos 5.3.13: (a) Corrente total na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA utilizando o ET de NTCPM-Pt referente ao sentido de varredura de diferença de potencial v- a uma taxa de 15mV/s (símbolos) junto as correntes associadas ao capacitor (traço) e ao resistor r (traço longo) do circuito do tipo RsCrp. Vemos ainda a corrente obtida pela soma destas duas últimas (linha); (b) Em destaque a região próxima ao pico de corrente em (a).

A grande discordância observada entre os resultados mostrados nos gráficos 5.3.12 e 5.3.13, reside na grande discordância entre os parâmetros obtidos no ajuste de cada parte da varredura de diferença de potencial aplicada à taxa de 15 mVs⁻¹. Isto nos impediu de realizar o item 3), pois 'e necessário estudos em maior profundida sobre o assunto.

Nestes casos, o ajuste da primeira parte da varredura de diferença de potencial forneceu um R na ordem de dezena de Ohm, um r na ordem de milhar de Ohm e uma capacitância da ordem de dezena de miliFaraday. Já o ajuste da segunda parte forneceu um R na ordem de milhar de Ohm, um r na ordem de dezena de Ohm e uma capacitância na ordem de centena de Faraday (futuramente serão apresentados gráficos com os valores dos parâmetros obtidos com os ajustes).

É interessante notar que a corrente elétrica no resistor ideal r do circuito RsCrp mostrou-se linear com a diferença de potencial elétrico entre os terminais do capacitor nos experimentos utilizando-se a célula elétrica, estudada na seção 5.1, e utilizando-se a célula eletroquímica, como mostrado no gráfico 5.3.14, e não com a diferença de potencial elétrico entre o ET e o ER, como mostrado no gráfico 5.3.15.

Se interpretarmos o capacitor do modelo de CEA do tipo RsCrp como a DCE, somos levados a concluir que as reações de oxidação e redução, que ocorrem a uma taxa não muito intensa, isto é, em um regime linear da equação de Butle-

Volmer (que são os fenômenos análogos à corrente no resistor r deste circuito), são influenciadas, se não governadas, pelo campo elétrico local na região interfacial entre o ET e o eletrólito, onde a dupla camada é formada.

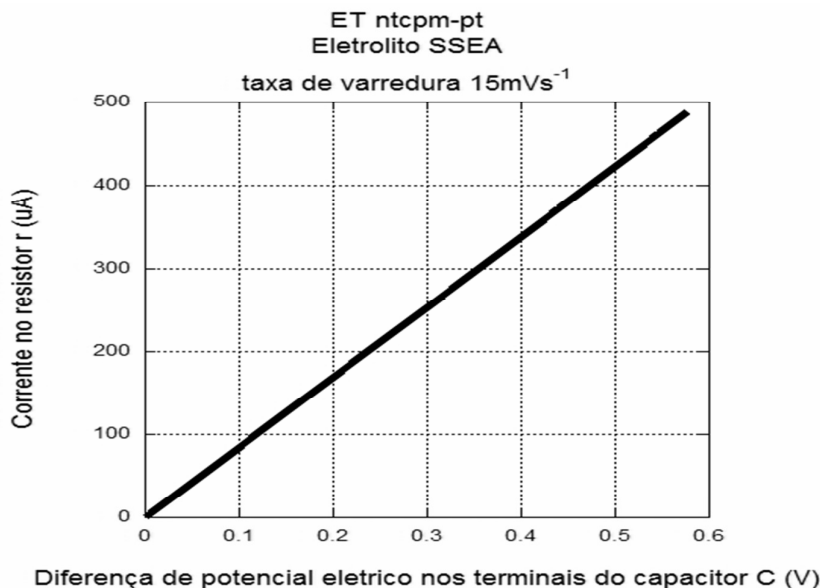


Gráfico 5.3.14: Corrente no resistor r e diferença de potencial elétrico no capacitor C do modelo do tipo R_sC_{rp} aplicado. Os valores da corrente e diferença de potencial foram obtidos ao analisarmos a corrente na célula eletroquímica, preenchida com o eletrólito SSEA e utilizando o ET de NTCPM-Pt a taxa de varredura de 15 mV/s , pelo modelo R_sC_{rp} , segundo os itens 1) e 2) da segunda metodologia para separar as duas contribuições à corrente total.

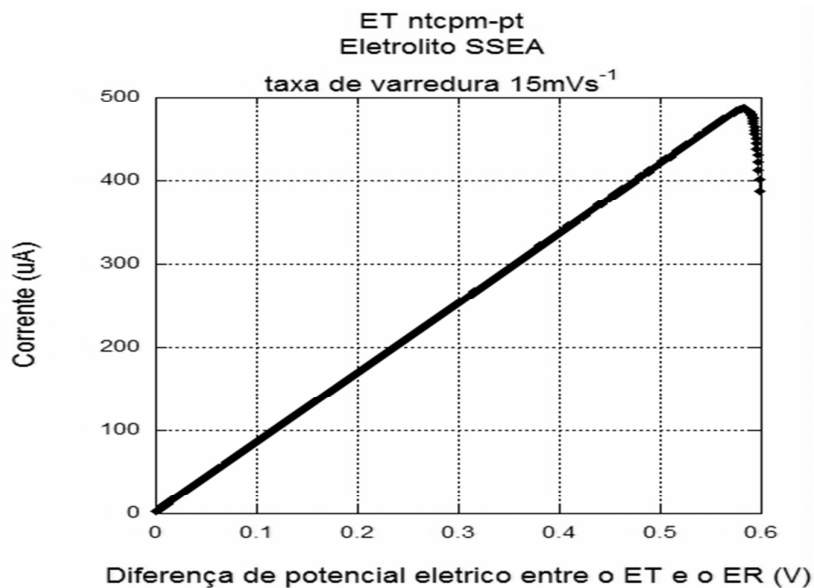
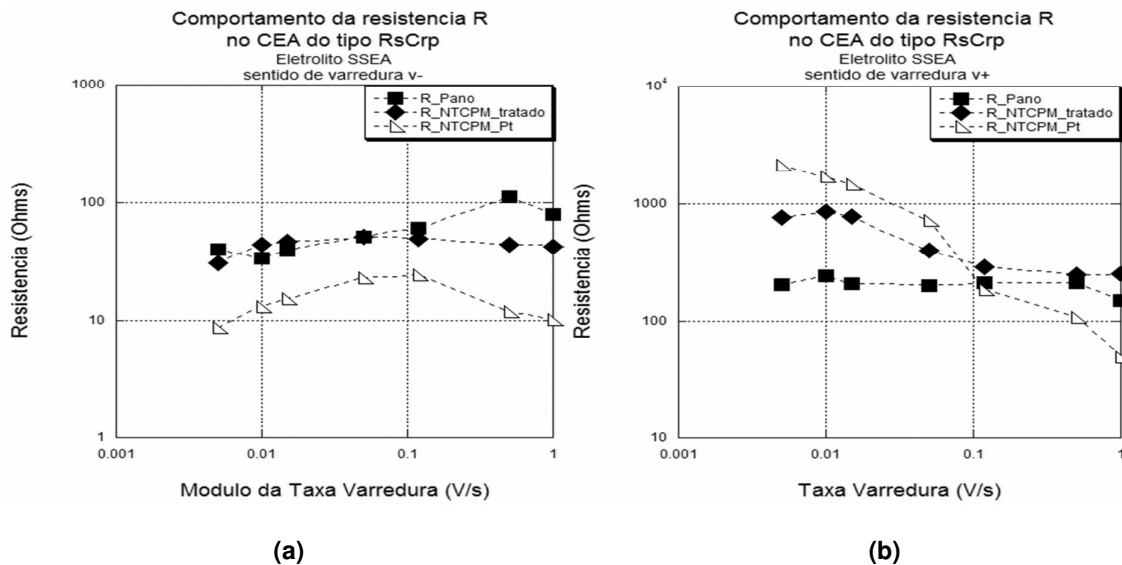
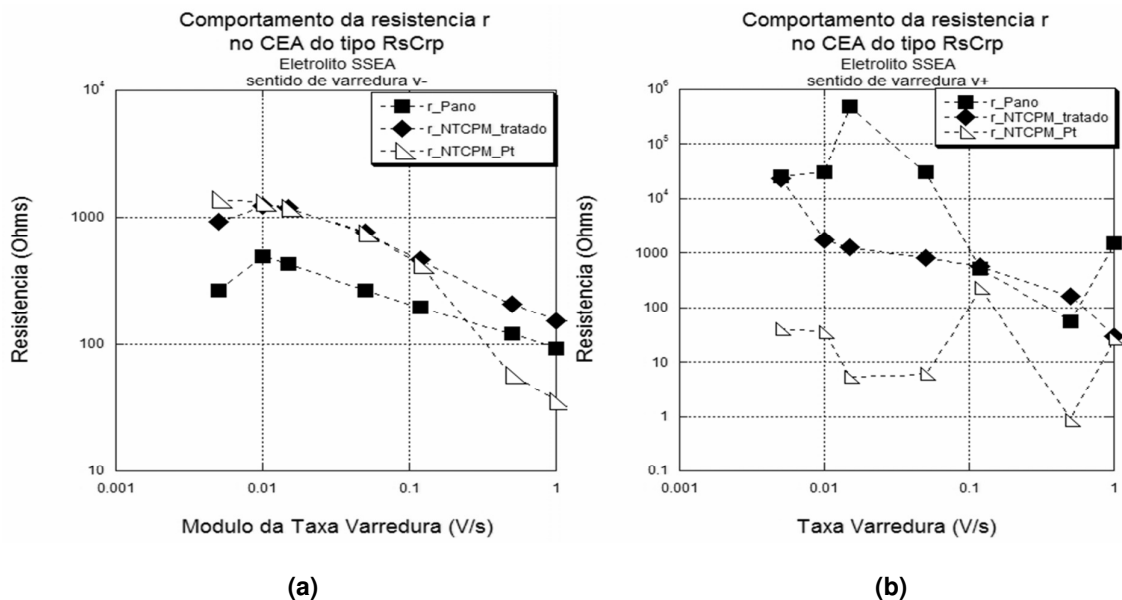


Gráfico 5.3.15: Corrente no resistor r do modelo R_sC_{rp} e diferença de potencial elétrico entre os eletrodos ET e ER da célula eletroquímica. Os valores da corrente no resistor r , foram obtidos ao analisarmos a corrente na célula eletroquímica, preenchida com o eletrólito SSEA e utilizando o ET de NTCPM-Pt a taxa de varredura de 15 mV/s , pelo modelo R_sC_{rp} , segundo os itens 1) e 2) da segunda metodologia para separar as duas contribuições à corrente total. A diferença de potencial entre os eletrodos ET e ER foi determinada experimentalmente.

Os gráficos 5.3.16-18 apresentam os parâmetros obtidos com os ajustes realizados no item 1) da segunda metodologia.



Gráficos 5.3.16: Valores obtidos para a resistência R do modelo RsCrp com o ajuste realizado no item 1) da segunda metodologia. (a) Os valores referentes ao sentido de varredura v- ; (b) Os valores referentes ao sentido de varredura v+. As linhas contínuas linhas são guias para os olhos.



Gráficos 5.3.17: Valores obtidos para a resistência r do modelo RsCrp com o ajuste realizado no item 1) da segunda metodologia. (a) Os valores referentes ao sentido de varredura v- ; (b) Os valores referentes ao sentido de varredura v+. As linhas contínuas são guias para os olhos.

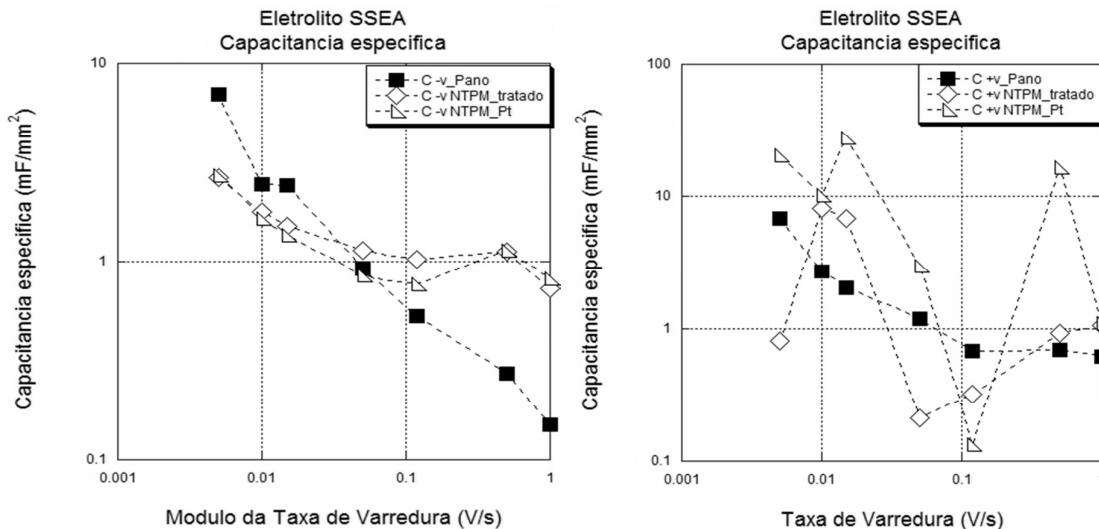


Gráfico 5.3.18: Valores obtidos para a capacitância específica do capacitor C do modelo RsCrp com o ajuste realizado no item 1) da segunda metodologia. (a) Os valores referentes ao sentido de varredura v- ; (b) Os valores referentes ao sentido de varredura v+. As linhas contínuas são guias para os olhos.

O RsCrp se ajusta bem à “linha de base” aos picos de corrente observada na célula eletroquímica preenchida com eletrólito SSEA e fica o desafio de interpretarmos a física responsável pela dependência que seus parâmetros apresentam com a taxa de varredura por meio de um estudo mais profundo.

O modelo do tipo RsCrp, composto de elementos ideais (capacitores, resistores), considera somente a corrente associada à carga (descarga) da DCE, representada pelo elemento C, e àquela associada aos processos de transferência de carga de regime linear, representados pelo elemento r.

Além dos efeitos mencionados acima, a corrente observada ainda está associada aos efeitos de transporte por difusão das espécies eletroquimicamente ativas para o ET e aos processos de transferência de carga não lineares (como descritos pela eq. de Butle-Volmer).

Quando usamos o eletrólito SSEA, podem ocorrer reações de oxidação e redução na interface do eletrodo a taxas suficientes para causar perturbações apreciáveis nas concentrações das espécies que participam de tais reações.

Isto gera gradientes de concentração, causando o transporte por difusão das espécies envolvidas nas reações. Assim a corrente pode ser limitada pela taxa na qual as espécies são transportadas para o eletrodo por difusão, ou pela taxa na qual a transferência de carga ocorre.

Um aspecto característico de uma corrente limitada por difusão é a presença de picos de corrente no voltamograma. O rápido crescimento da corrente associada à transferência de carga entre a espécie eletroquimicamente ativa e o eletrodo está associado a uma alta taxa de consumo da espécie que participa da reação eletroquímica.

Caso o transporte por difusão desta espécie para o eletrodo seja lento comparado à taxa com que ela é consumida, haverá a diminuição da concentração desta espécie na interface do eletrodo. Esta diminuição na concentração provoca a diminuição do valor absoluto da corrente, surgindo assim o pico de corrente observado.

A inclusão do transporte difusivo pode ser obtida pela solução da equação de difusão dos compostos que sofrem as reações de oxidação e redução na interface do eletrodo, sendo a equação de Butle-Volmer a condição de contorno na superfície do eletrodo a ser satisfeita.

A célula eletroquímica, nesta condição de operação (utilizando-se o eletrólito SSEA, e os ET estruturados com NTCPM ao o ET, a taxas de variação de diferença de potencial menores que 120mV/s, por exemplo), pode ser imaginada como um circuito elétrico composto por elementos ideais e um elemento de resistência generalizada, como ilustrado na figura 5.3.1 que representaria de forma completa os efeitos de transferência de carga e transporte por difusão.

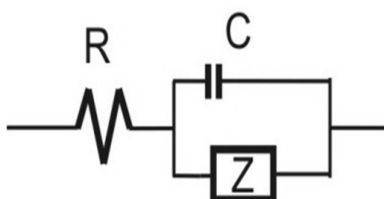


Figura 5.3.1: Um possível modelo para descreve uma célula eletroquímica. São considerados a dupla camada elétrica, representada por C, a resistência do eletrólito e outros componentes, representados por R e um elemento de impedância generalizada Z representando os efeitos descritos pela equação de Butler-Volmer (a difusão das espécies eletroquimicamente ativas e o processo de transferência de carga).

Estudamos ainda uma terceira metodologia para separarmos as contribuições de corrente de reações de oxirredução e estruturação da DCE à corrente total em uma célula eletroquímica.

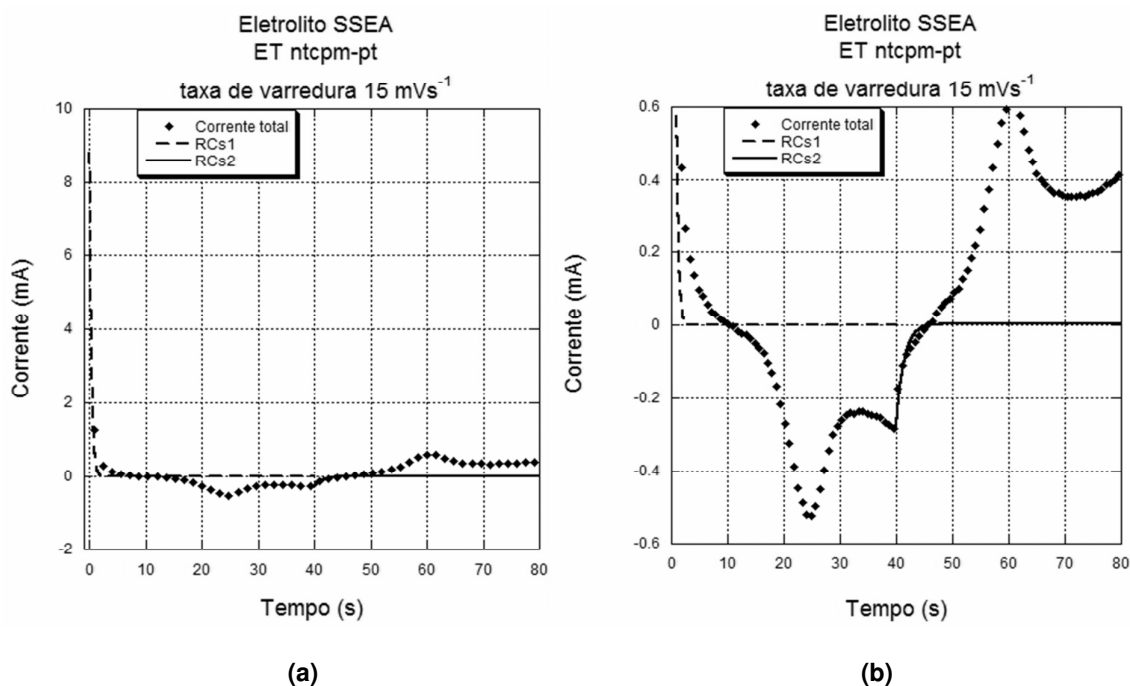
Esta terceira metodologia é baseada no ajuste da corrente inicial e logo após inverter-se o sentido de varredura de diferença de potencial com o modelo RCs.

Este modelo descreve somente as correntes de carga e descarga de um capacitor, ou de estruturação da dupla camada elétrica, que são as correntes predominantes nos instantes de tempo considerados para no ajuste da terceira metodologia, que consistem em:

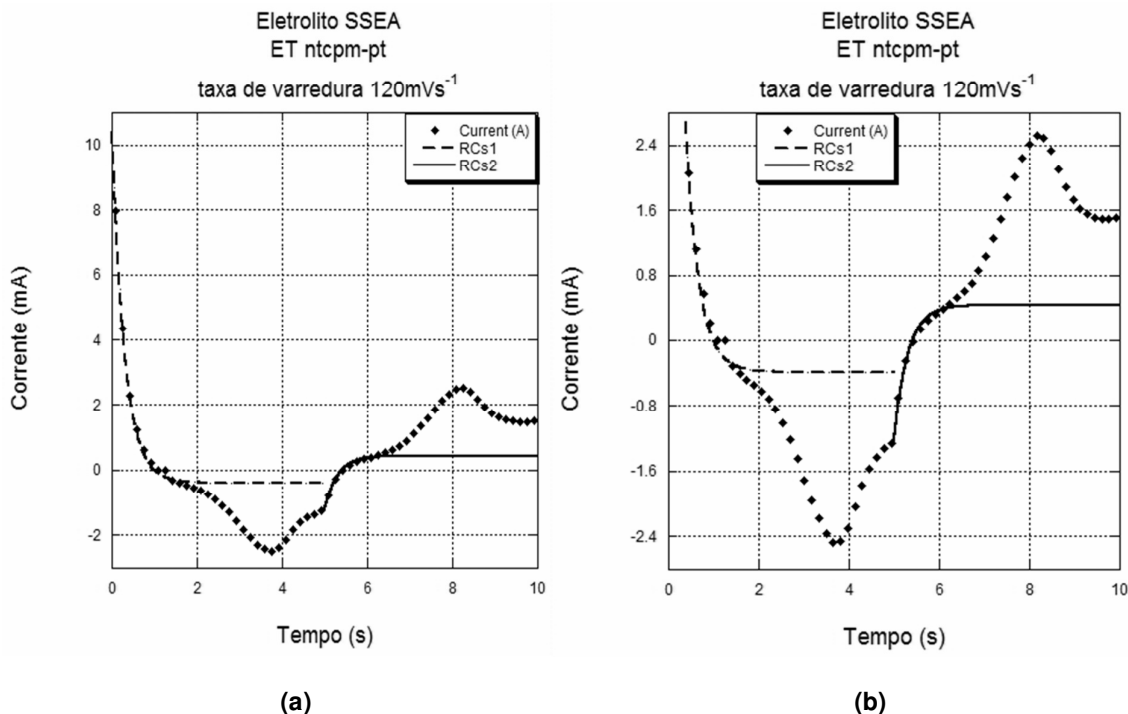
Terceira Metodologia

- 1) Ajustar as correntes iniciais e logo após a inversão no sentido de variação de diferença de potencial elétrico, utilizando o modelo RCs.
- 2) Subtrair da corrente total, a corrente obtida no ajuste realizado no item anterior.

Os gráficos 5.3.19-20 mostram os resultados do item 1) da terceira metodologia aplicada na análise da corrente na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA e utilizando o ET de NTCPM-Pt a uma taxa de varredura de 15mVs^{-1} e 120mVs^{-1} .



Gráficos 5.3.19: (a) Corrente total (símbolos) na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA, utilizando o ET de NTCPM-Pt, a uma taxa de varredura de 15mV/s Vemos também a corrente de estruturação da DCE (traço e linha), obtida no ajuste, baseado no modelo RCs, realizado no item 1) da terceira metodologia; (b) Em destaque a região próxima aos picos de corrente em (a).



Gráficos 5.3.20: (a) Corrente total (símbolos) na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA, utilizando o ET de NTCPM-Pt, a uma taxa de varredura de 120mV/s. Vemos também a corrente de estruturação da DCE (traço e linha), obtida no ajuste, baseado no modelo RCs, realizado no item 1) da terceira metodologia; (b) Em destaque a região próxima aos picos de corrente em (a).

Os parâmetros R (resistência) e C (capacitância específica), obtidos na análise, realizada como descrito no item 1) da terceira metodologia, mostrados nos gráficos 3.5.19 e 3.5.20, são mostrados na tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1: Parâmetros obtidos no ajuste, realizado no item 1) da terceira metodologia, ao analisar a corrente na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA, utilizando ET de NTCPM-Pt.

Modulo da Taxa de Varredura (mVs ⁻¹)	Primeiro sentido de varredura (0.6 V à 0 V)		Segundo sentido de varredura (0 V à 0.6 V)	
	Resistência (Ω)	Capacitância específica (μF / mm ²)	Resistência (Ω)	Capacitância específica (μF / mm ²)
15	3664.5	0.6	6993.2	12.5
120	92.8	225	84.5	200

Nos gráficos 5.3.19, vemos a grande dificuldade encontrada pelo modelo RCs ao ajustar a corrente inicial, se comparada ao ajuste obtido, com o mesmo modelo, mostrado nos gráficos 5.3.20.

Note a diferença entre os parâmetros obtidos no primeiro sentido de varredura de diferença de potencial e os obtidos no segundo sentido de varredura de diferença de potencial, mostrados na tabela 5.3.1.

É interessante compararmos a corrente capacitiva obtida com o modelo de RsCrp com aquela obtida com o modelo RCs ao analisarmos a célula eletroquímica durante o sentido de varredura decrescente, v^- , na diferença de potencial (0.6 volt a 0.0 volt).

A corrente de estruturação de DCE, obtida pelo modelo RsCrp, apresenta um valor assintótico mais negativo que o valor assintótico da corrente de estruturação de DCE, obtida pelo modelo RCs (ver gráficos 5.3.11.e 5.3.20).

Isto levanta a seguinte questão: Qual o modelo descreve mais corretamente a estruturação da dupla camada elétrica? Com base na análise dos resultados obtidos com a célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SS, acreditamos que o modelo RsCrp é superior.

A separação das contribuições à corrente total em uma célula eletroquímica, preenchida com um eletrólito de propriedades eletroquímicas semelhantes às do eletrólito SSEA, necessita de maiores estudos.

A inclusão dos efeitos de transferência de carga e difusão no modelo RsCrp, com a substituição do resistor ideal r por um elemento de impedância generalizada Z , aponta um caminho promissor, para descrevermos as contribuições das reações de oxirredução e da estruturação da dupla camada elétrica à corrente total em uma célula eletroquímica, de forma separadas.

A próxima seção segue a linha de trabalho, necessária para a incluirmos o elemento Z no circuito RsCrp.

Nela apresentamos a solução da equação de difusão, com a equação de Butler-Volmer como condição de contorno no eletrodo.

5.4 Simulação dos Processos de Transferência de Carga não Lineares e dos Efeitos Difusivos observados em experimentos de Voltametria Cíclica.

Os efeitos não lineares, em particular aqueles associados aos processos de transporte por difusão, que se manifestam apreciavelmente, no caso da célula eletroquímica preenchida com o eletrólito SSEA, motivaram um estudo teórico da dinâmica da transferência de carga utilizando-se os métodos numéricos de simulação por diferenças finitas.

A fim de simplificar esse estudo inicial, simulamos apenas os casos envolvendo o ET de platina, pois neles a corrente observada é predominantemente faradaica. Isto torna possível descrevê-la considerando-se somente a equação de difusão das espécies eletroquimicamente ativas com as restrições de conservação de massa e da equação de Butler-Volmer.

O gráfico 5.4.1 mostra o bom acordo entre as correntes experimental e teórica e os valores dos vários parâmetros, derivados dessa simulação, são apresentados na tabela 5.4.1.

O algoritmo, implementado no programa MathCad 14, para a simulação da corrente experimental (ver apêndice A) foi adaptado de um algoritmo presente em (28). Nele, consideremos uma reação eletroquímica que envolva a transferência de uma única carga elétrica em um único passo, como a reação do tipo (equação 2.1).

Resumidamente, o algoritmo executa os seguintes passos:

1. São especificados os valores da faixa de diferença de potencial que será aplicada entre o ET e o ER e a taxa de sua variação, definindo assim seu perfil temporal e o tempo do experimento T_{MAX} .

Definindo-se a precisão (número de pontos usados para descrever tal grade), determinamos o tamanho de nossa grade temporal. Isto também especifica:

- i. A extensão espacial da célula à qual observamos, estimada pela extensão máxima da região difusiva, dado por

$$X_{MAX} = 2\sqrt{DT_{MAX}}.$$
- ii. A precisão usada para resolver X_{MAX} , dada por $D\delta t / \delta x^2 \leq 0.5$.

A restrição em ii deve ser respeitada, para que não ocorra uma descrição não física de um processo difusivo. Considere, por exemplo, que em um dado instante de tempo as concentrações nas posições espaciais x_1 e x_2 sejam $C(x_1) = 0$

e $C(x_2)=1$. Caso $D\delta t/\delta x^2=0.5$ as concentrações, no instante seguinte, serão $C(x_1)=0.5$ e $C(x_2)=0.5$. Caso $D\delta t/\delta x^2 > 0.5$ as concentrações, no instante seguinte, serão tais que $C(x_1) > C(x_2)$, isto é, a difusão não levou a uma homogeneização das concentrações, pelo contrario, ela apenas inverteu o sentido do gradiente de concentração. Por segurança utilizamos uma resolução $\delta x = \sqrt{D\delta t/0.45}$

2. Especifica as concentrações iniciais das espécies oxidada e reduzida, que compõem o par redox.

3. Inicia um loop temporal que descreve o consumo e geração das espécies eletroquimicamente ativas e suas concentrações na célula, determinadas pelo transportes por difusão.

A cada iteração temporal temos:

- i) Cálculo da corrente devido às reações de oxidação e redução na interface do eletrodo.

A corrente depende das concentrações das espécies junto à interface do eletrodo, que são, por sua vez, controladas pelo transporte por difusão para este local e pela quantidade de espécies consumidas (produzidas) nas reações de oxidação (redução) no instante anterior.

O vínculo obtido, ao expressarmos as concentrações das espécies na interface do eletrodo em termos das densidades de fluxo de massa por difusão (lembre que pela conservação de massa, a densidade de fluxo de massa de uma espécie é igual em módulo e de sentido contrário à da outra) e pelas concentrações adjacentes ao eletrodo, junto à equação de Butler-Volmer, fornece a expressão usada no calculo da corrente (ver algoritmo em anexo A).

- ii) Loop espacial para atualizar as concentrações das espécies em toda a grade espacial.
- iii) Atualização da diferença de potencial entre o ET e o ER.

O algoritmo calcula a corrente, a diferença de potencial, e as concentrações das espécies. Abaixo vemos os voltamogramas experimental (símbolos) e simulado (linha contínua) obtido pelo algoritmo desenvolvido.

Embora esse estudo esteja em seu estágio inicial, podemos considerar que uma boa concordância com os dados experimentais foi obtida, pelo menos qualitativamente.

Esperamos melhorar substancialmente o domínio das ferramentas numéricas no futuro, pois os resultados da literatura mostram a importância das simulações numéricas como suporte à análise de dados em voltametria.

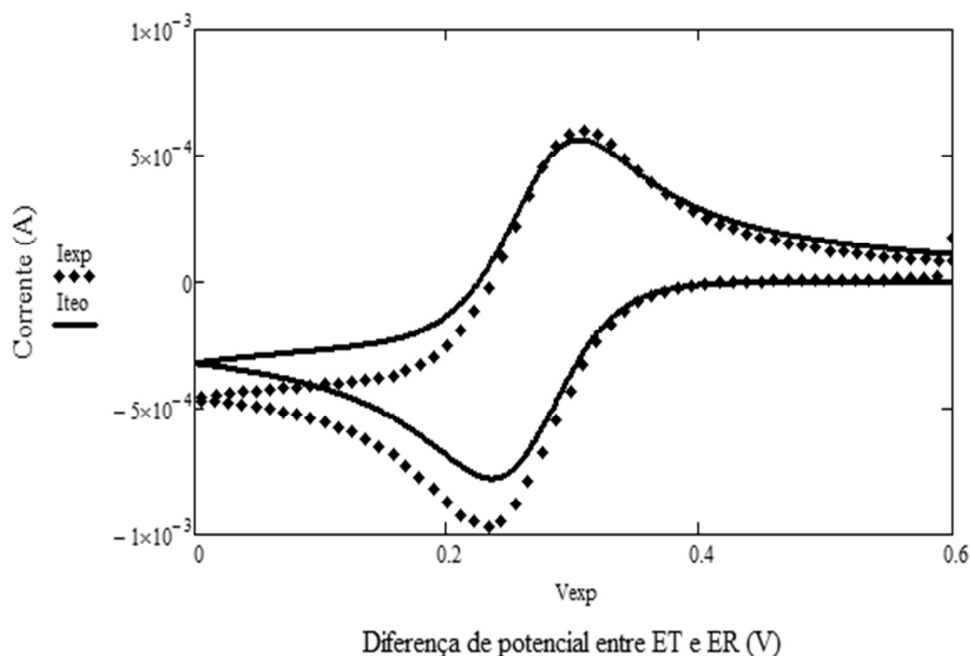


Gráfico 5.4.1: Corrente observada na célula eletroquímica com eletrólito do tipo SSEA e utilizando o eletrodo de platina como ET. A taxa de varredura usada foi 5mV/s.

Tabela 5.4.1: Alguns parâmetros utilizados na simulação.

Concentração inicial de espécie oxidada (Ferricianeto)	E-2 Molar (M)
Concentração inicial de espécie reduzida (Ferrocianeto)	0.0 M
Coeficiente de difusão médio para as espécies	$0.67 \text{ E-}9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diferença de potencial elétrico (DPE) entre o ET e ER inicial	0.6 Volt
DPE entre o ET e ER no qual se inverte o sentido de varredura	0.0 Volt
Taxa de variação de DPE	$5 \text{ E-}3 \text{ Volt s}^{-1}$
Potencial Formal da célula eletroquímica encontrado	0.27 Volt
Constante de reação heterogênea	0.4 ms^{-1}
Constante de transferência de carga	0.5
Área do eletrodo de trabalho	163.2 mm^2

6 Conclusão e Perspectivas

Este trabalho consistiu em:

- 1) Apresentar metodologias, para o estudo das propriedades elétricas de uma célula eletroquímica, utilizando eletrodos extensos e estruturados com nanotubos de carbono.
- 2) Estudar os efeitos decorrentes de uma superfície estruturada, constituída de nanotubos de carbono diretamente crescidos no substrato (tecido de carbono), em um eletrodo extenso.
- 3) Decorar uma superfície estruturada constituída de nanotubos de carbono, diretamente crescidos no substrato, com partículas de platina, por meio da técnica de Voltametria Cíclica e estudar os efeitos decorrentes da presença destas partículas metálicas nos eletrodos nanoestruturados.

As principais metodologias foram baseada na analogia entre uma célula eletroquímica e um circuito elétrico composto por elementos discretos e ideais onde, por exemplo, associamos a dupla camada elétrica a um capacitor ideal e a resistência à condução da corrente elétrica através do eletrólito a um resistor ideal. Dentro desta linha:

- i) Apresentamos um estudo com base em um circuito elétrico, chamado por RsCrp neste trabalho, consistindo de um resistor R em série com um capacitor C associado em paralelo com um resistor r, sendo:
 - O elemento R o análogo à resistência do eletrólito, da membrana porosa do eletrodo de referência e fios de conexão da célula eletroquímica.
 - O elemento C o análogo à estrutura de dupla camada elétrica na interface eletrodo de trabalho/eletrólito.
 - O elemento r o análogo às reações de oxirredução de caráter linear.
- ii) Mostramos que o circuito elétrico RsCrp ajusta, utilizando todos os dados de corrente registrados, de forma satisfatória a corrente elétrica observada durante o primeiro ciclo de voltametria cíclica, quando a célula eletroquímica foi preenchida com eletrólito contendo apenas as espécies K^+ e Cl^- , chamada por eletrólito SS neste trabalho.

- iii) Mostramos que o modelo RsCrp forneceu um melhor ajuste (maior correlação com os dados experimentais) para a corrente observada na célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SS se comparado ao modelo usual de célula elétrica usado para tal, composto por apenas os elementos R e C associados em série, chamada por RCs neste trabalho

Um estudo baseado na analogia com o circuito elétrico RsCrp não foi ainda apresentada na literatura, segundo nosso conhecimento.

Também não temos conhecimento de um estudo onde são utilizados todos os dados da corrente, registrados no primeiro ciclo, ao invés de somente os dados da corrente assintótica do modelo RCs, dada por $I = vC$ nos segundo ou terceiro ciclo, onde v é a taxa de variação da diferença de potencial elétrica entre os eletrodos de trabalho e de referência da célula eletroquímica no experimento de Voltametria Cíclica, e C a capacitância da dupla camada elétrica.

Em nossa opinião este tipo de análise desconsidera a informação a cerca da formação da dupla camada, contida principalmente nos instantes iniciais da corrente e logo após inverter-se o sentido de varredura de diferença de potencial no primeiro ciclo.

O modelo RsCrp ainda permite a separação da corrente de estruturação da dupla camada elétrica e da corrente devido a reações de oxirredução de caráter linear. Assim, nossa análise permite uma melhor compreensão da estrutura de dupla camada, formada durante o experimento de Voltametria Cíclica, e dos efeitos da diferença de potencial, localmente presente nesta estrutura, sobre as correntes de oxirredução de caráter linear.

Em função dos resultados obtidos ao analisarmos a corrente elétrica observada na célula eletroquímica preenchida com o eletrólito do tipo SS, por meio do circuito elétrico análogo RsCrp, concluímos que:

- O eletrodo com a nanoestrutura superficial de nanotubos de carbono de parede múltipla, crescidos diretamente sobre o substrato (tecido de carbono), e decorados com platina, utilizando-se para tal a técnica de Voltametria Cíclica, apresenta maior capacitância (específica) de dupla camada elétrica. Isto permite concluir que este eletrodo apresenta maior área superficial, o que é atribuído à morfologia de sua superfície nanoestrutura. Em seguida, apresentando a segunda maior capacitância de dupla camada, vem o eletrodo com a nanoestrutura superficial de nanotubos de carvão de parede múltipla, crescidos diretamente sobre o substrato e tratado com ácido sulfúrico, para diminuir seu

comportamento hidrófobo. A terceira maior capacitância de dupla camada foi apresentada pelo eletrodo composto somente pelo substrato. O eletrodo de platina apresentou uma capacitância expressivamente menor que os eletrodos anteriores, apesar de ter a maior área geométrica.

Um trabalho futuro seria projetar um capacitor, utilizando os nossos eletrodos nanoestruturados, e comparar o ganho de área devido à superfície nanoestruturada, crescida diretamente sobre o tecido de carbono, com os eletrodos usados em supercapacitores comerciais.

Outro trabalho futuro é realizar um estudo de maior profundidade e compreender a relação entre a capacitância de dupla camada, a resistência R e a resistência r do circuito elétrico, análogo à célula eletroquímica proposto, com a taxa de variação da diferença de potencial elétrico observada nos experimentos utilizando-se a técnica de Voltametria Cíclica.

- iv) Mostramos que o modelo de circuito RsC_{rp} se ajusta bem à linha de base da corrente experimental observada na célula eletroquímica preenchida com eletrólito que contém, além das espécies K^+ e Cl^- , as espécies $Fe(CN)_6^{3-,4-}$, chamado de eletrólito SSEA neste trabalho. Esta corrente base corresponde à corrente capacitiva e à corrente de caráter linear devido às reações de oxirredução.

Um trabalho futuro nesta linha é realizar um estudo de maior profundidade, associando a corrente no resistor r à forma linearizada da corrente expressa pela equação de Butle-Volmer, além do desafio de obter um critério ideal para separar as componentes de corrente faradaica e não faradaica da corrente total, observada nos experimentos de Voltametria Cíclica com os eletrodos nanoestruturados.

Ainda com respeito aos experimentos realizados na célula preenchida com o eletrólito do tipo SSEA, e baseado em uma análise qualitativa dos voltamogramas observados concluímos que:

- O eletrodo com a nanoestrutura superficial de nanotubos de carbono de parede múltipla, crescidos diretamente sobre o substrato (tecido de carbono), e decorados com platina, e aquele que recebeu o tratamento ácido, ao invés da decoração de platina, apresentaram uma taxa de reação de oxidação e redução expressivamente maior que a taxa apresentada pelo eletrodo composto somente com o substrato.

Isto ficou claro devido à presença de picos de corrente observados, ao utilizarmos estes eletrodos nanoestruturados. Tais picos mostram que a taxa de consumo da espécie eletroquimicamente ativa é maior do que a taxa na qual ela é

transportada por difusão para a superfície do eletrodo (assumimos que as espécies eletroquimicamente ativas são transportadas majoritariamente por difusão, devido à presença das espécies K^+ e Cl^-). Assim, fica demonstrado a influência da superfície nanoestruturada na cinética das reações de oxirredução, sendo esta uma influência benéfica, pois incrementamos a taxa com que as reações ocorrem.

Os trabalhos futuros seguindo a linha de eletrodos nanoestruturados decorados com metais que apresente propriedades catalizadoras devem ser direcionados a um processo de decoração com maior controle e eficiência, além do uso de outros compostos como centros catalizadores.

- v) Ao estudarmos a corrente em uma célula elétrica com a configuração do circuito elétrico RsCrp com base neste mesmo modelo, mostramos a complexa relação entre a corrente capacitiva e a corrente no resistor r em paralelo ao capacitor C no circuito elétrico RsCrp com a diferença de potencial elétrico estabelecida nos terminais deste circuito.
- vi) Mostramos a complexa relação entre a diferença de potencial entre os terminais do capacitor do circuito elétrico do tipo RsCrp e a diferença de potencial elétrico entre os terminais deste circuito.

As perspectivas para trabalhos futuros também seguem a linha do estudo da corrente na célula eletroquímica operando em condições onde os efeitos de transferência de massa e do potencial aplicada nas barreiras de energia das reações de oxirredução sejam considerados de maneira completa. Neste caso, deve-se considerar a equação de difusão, a equação de Butle-Volmer e os efeitos provocados na diferença de potencial aplicada entre o ET e o ER devido à resistência da solução e a formação da dupla camada elétrica.

Referências.

1. **Kissinger, P. T. and Heineman, W. R.** Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. September 1983, Vol. 60, 9, pp. 702-706.
2. **A., Mabbott G.** An Introduction to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. September 1983., Vol. 60, 9, pp. 697-701.
3. **Baldwin, R. P., Ravichandran, K. and Johnson, R. K.** A Cyclic Voltammetry Experiment for the Instrumental Analysis Laboratory. *Journal of Chemical Education*. September 1984, Vol. 61, 9, pp. 820-823.
4. **Compton, R. G. and Banks, C. E.** *Understanding Cyclic Voltammetry*. s.l. : World Scientific Publishing Company, 2007.
5. **Bard, A. J. and Faulkner, L. R.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. s.l. : Wiley, 2000.
6. [Online] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1959/heyrovsky-lecture.pdf.
7. **Oldham, K. B. and Myland, J. C.** *Fundamentals of Electrochemical Science*. s.l. : Academic Press, 1994.
8. **Bockris, J. O'M.** Teaching the Double Layer. *Journal of Chemical Education*. April 1983, Vol. 60, 4, pp. 265-268.
9. **Ticianelli, E. A. and Gonzalez, E. R.** *Eletroquímica*. s.l. : Edusp, 1998.
10. **Brett, C. M. A. and Brett, A. A. O.** *Electrochemistry: Principle, Methods and Applications*. s.l. : Oxford University Press, 1993.
11. **Marcus, R. A.** Electron Transfer Reaction in Chemistry: Theory and Experiment. *Nobel Lecture*. December 1992, pp. 69-92.
12. **Agostinho, S. M. L. and et. al.** O Eletrólito Suporte e suas Múltiplas Funções em Processos de Eletrodos. *Quim. Nova*. 2004, Vol. 27, 5, pp. 813-817.
13. **Dickinson, E. J. F., et al., et al.** How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively "Diffusional"? A Theoretical and Experimental Investigation. *J. Phys. Chem. C*. 2009, Vol. 113, 25, pp. 11157-11171.
14. **Nicholson, R. S. and Shain, I.** Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems;. *Analytical Chemistry*. April 1964, Vol. 36, 4, pp. 706-723.
15. **Nicholson, R. S.** Some Examples of the Numerical Solution of Nonlinear Integral Equations. May 1965, Vol. 37, 6, pp. 667-671.

16. **Savéant, J. M. and Imbeaux, J. C.** Linear Sweep Voltammetry Effect of Uncompensated Cell Resistance and Double Layer Charging on Polarization Curves. *J. Electroanal. Chem.* 1970, Vol. 28, pp. 325-338.
17. **Li, J., et al., et al.** Novel Three-Dimensional Electrodes: Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Ensembles. *J. Phys Chem. B.* 2002, Vol. 106, pp. 9299-9305.
18. **Tsai, Y. and Hong, Y.** Electrochemical deposition of platinum nanoparticles in multiwalled carbon nanotube-Nafion composite for methanol electrooxidation. *J. Solid State Electrochem.* 2008, Vol. 12, pp. 1293-1299.
19. **Winter, M. and Brodd, R. J.** What Are Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors? *Chemical Reviews.* 2004, Vol. 104, 10, pp. 4245-4269.
20. **Chmiola, J., et al., et al.** Double-Layer Capacitance of Carbide Derived Carbons. *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2005, Vol. 8, 7, pp. A357-A360.
21. **Yoon, B., et al., et al.** Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes. *Chemical Physics Letters.* 2004, Vol. 388, pp. 170-174.
22. **Chen, J. H., et al., et al.** Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon.* 2002, Vol. 40, pp. 1193-1197. grupo que observou que a capacitancia diminui com o aumento da taxa de varredura..
23. **Litster, S. and McLean, G.** PEM Fuel Cell Electrodes. *Journal of Power Sources.* 2004, Vol. 130, pp. 61-76.
24. **Yu, X. and Ye, S.** Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC; Part I. *Journal of Power Sources.* 2007, Vol. 172, pp. 133-144.
25. —. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC; Part II. 2007, Vol. 172, pp. 145-154.
26. **Rajalakshmi, N., et al., et al.** Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material. 2005, Vol. 140, pp. 250-257.
27. **Wang, C., et al., et al.** Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotubes based electrodes. *Nano Letters.* 2004, Vol. 4, 2, pp. 345-348.
28. **Gosser, D. K.** *Cyclic Voltammetry: Simulations and Analyses of Reactions Mechanisms.* s.l. : Wiley VCH, 1993.

Apêndice A

dadosexp :=



Arquivo com os dados experimentais

$Nd := \text{last}(\text{dadosexp}^{\langle 0 \rangle}) - 1$

Especificação de leitura do arquivo dadosexp

$I_{\text{exp}} := \text{submatrix}(\text{dadosexp}^{\langle 2 \rangle}, 1, Nd, 0, 0)$

Especificação da corrente experimental em unidades de Amper

$V_{\text{exp}} := \text{submatrix}(\text{dadosexp}^{\langle 1 \rangle}, 1, Nd, 0, 0)$

Especificação da diferença de potencial elétrico experimental em unidades de Volt

$t := \text{submatrix}(\text{dadosexp}^{\langle 3 \rangle}, 1, Nd, 0, 0)$

Especificação do tempo do experimento em unidades de s

$poto \equiv 0.6$ Diferença de potencial inicial usada na simulação em unidades de Volt

$spot \equiv 0$ Diferença de potencial de inversão na simulação em unidades de Volt

$E_{\text{red}} \equiv 0.2$ Definição do potencial formal da célula eletroquímica em unidades de Volt

Definição do coeficiente de difusão para as espécies em unidades de $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

$Do \equiv 0.68 \cdot 10^{-9}$ Ferricianeto

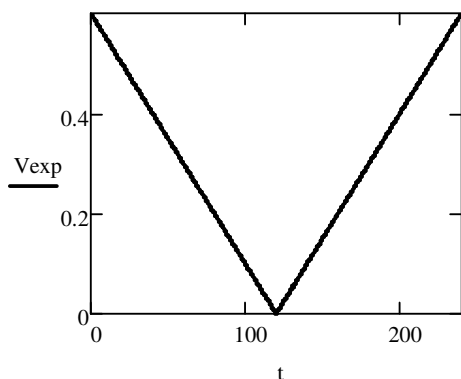
$Dr \equiv 0.65 \cdot 10^{-9}$ Ferrocianeto

$D := \frac{Do + Dr}{2}$ Definição do coeficiente de difusão usado na simulação

$Cox \equiv 10 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Definição da concentração da espécie inicialmente presente em unidade de molar

$k_{\text{het}} \equiv 0.4$ Definição da constante de reação heterogênea em unidades $\frac{\text{m}}{\text{s}}$

$\text{Area} \equiv 12.6.8.2 \cdot (\text{mm})^2$ Definição da área usada na simulação



Determinação do tempo experimental de inversão por inspeção

$$jjs := 998$$

$$t_{jjs} = 119.94$$

$v \equiv .004$ Definição da taxa de variação de diferença de potencial em unidade de $\frac{\text{Volt}}{\text{s}}$

$\alpha \equiv .5$ Definição da constante de reação

$T_{\max} := 2 \cdot \frac{|V_{\text{exp}_{jjs}} - V_{\text{exp}_0}|}{v}$ Definição do tempo de simulação em segundos

$T_{\max} = 239.722$ $t_{\text{last}(t)} = 240$ Comparação entre o tempo de experimento e o utilizado na simulação

$N_t := \text{last}(t)$ Especificação do número de pontos para descrever o tempo de simulação

$\delta t := \frac{T_{\max}}{N_t}$ Definição do intervalo de tempo usado na simulação

$X_{\max} := 2 \cdot \sqrt{D \cdot T_{\max}}$ Definição do comprimento da Zona máxima de Difusão

$\delta x := \sqrt{\frac{D \cdot \delta t}{0.45}}$ Definição da condição de estabilidade e comprimento da discretização da Zona máxima de Difusão

$N_x := \text{floor}\left(\frac{X_{\max}}{\delta x}\right)$ Definição do número de pontos usado na simulação para descrever a Zona máxima de Difusão

$\delta \text{pot} := \frac{\text{spot} - \text{poto}}{\frac{N_t}{2}}$ Definição do incremento na diferença de potencial usada na simulação

Simulação do experimento de Voltametria Cíclica com a célula eletroquímica preenchida com eletrólito do tipo SSEA e utilizando o ET de platina. A taxa de variação de diferença de potencial usada é 5mVs^{-1}

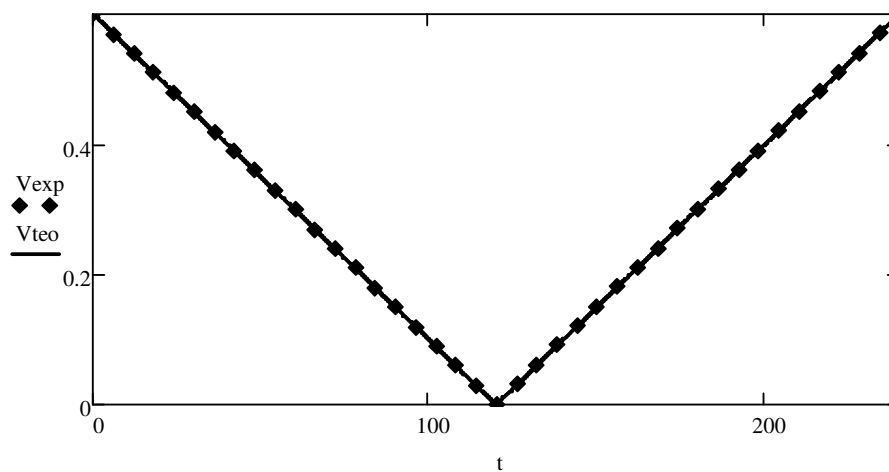
```

Exp := | pot ← pot0 + δpot
      | for j ∈ 0..Nx + 1
      |   | cotj ← 1
      |   | crtj ← 0
      |   | coj ← 1
      |   | crj ← 0
      |   | for t ∈ 0..Nt
      |   |   | for j ∈ 0..Nx
      |   |   |   | coj ← cotj
      |   |   |   | crj ← crtj
      |   |   |   | kf ← khet·exp[-19.46(pot - Ered)]
      |   |   |   | kr ← khet·exp[19.46(pot - Ered)]
      |   |   |   | jo ←  $\frac{kf \cdot co_0 - kr \cdot cr_0}{1 + \frac{kf}{0.9} + \frac{kr}{0.9}}$ 
      |   |   |   | jr ← -jo
      |   |   |   | It ← jo
      |   |   |   | ppt ← pot
      |   |   |   | cot0 ← co0 + 0.45(co1 - co0) - jo
      |   |   |   | crt0 ← cr0 + 0.45(cr1 - cr0) - jr
      |   |   |   | for j ∈ 1..Nx
      |   |   |   |   | cotj ← coj + 0.45(coj+1 + coj-1 - 2·coj)
      |   |   |   |   | Cot,j ← cotj
      |   |   |   |   | crtj ← crj + 0 + 0.45(crj+1 + crj-1 - 2·crj)
      |   |   |   |   | Crt,j ← crtj
      |   |   |   |   | pot ← pot + δpot if t <  $\frac{Nt}{2}$ 
      |   |   |   |   | pot ← pot - δpot otherwise
      |   |   |   |   | ( I )
      |   |   |   |   | pp )
      |   |   |   |   | Co )
      |   |   |   |   | Cr )

```

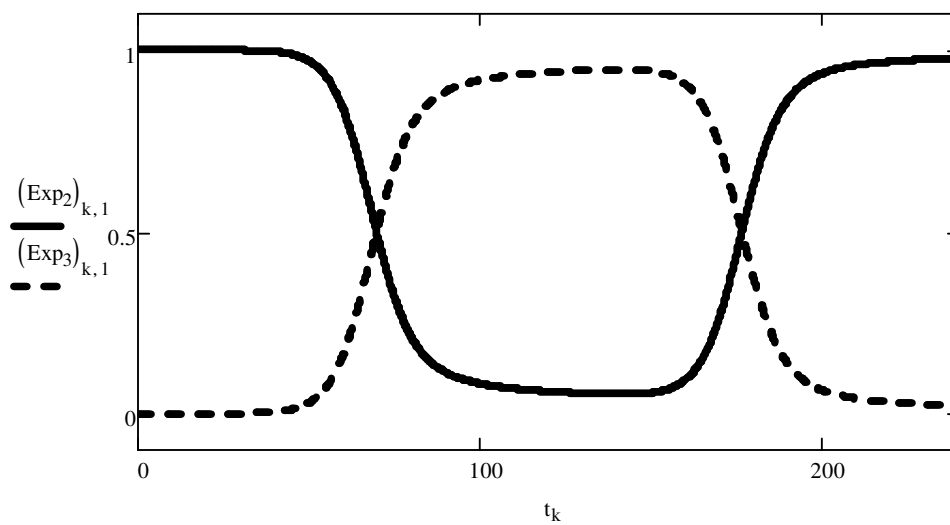
$V_{teo} := \text{Exp}_1$ Diferença de potencial usada na simulação

Comparação entre diferenças de potencial experimental e usada na simulação

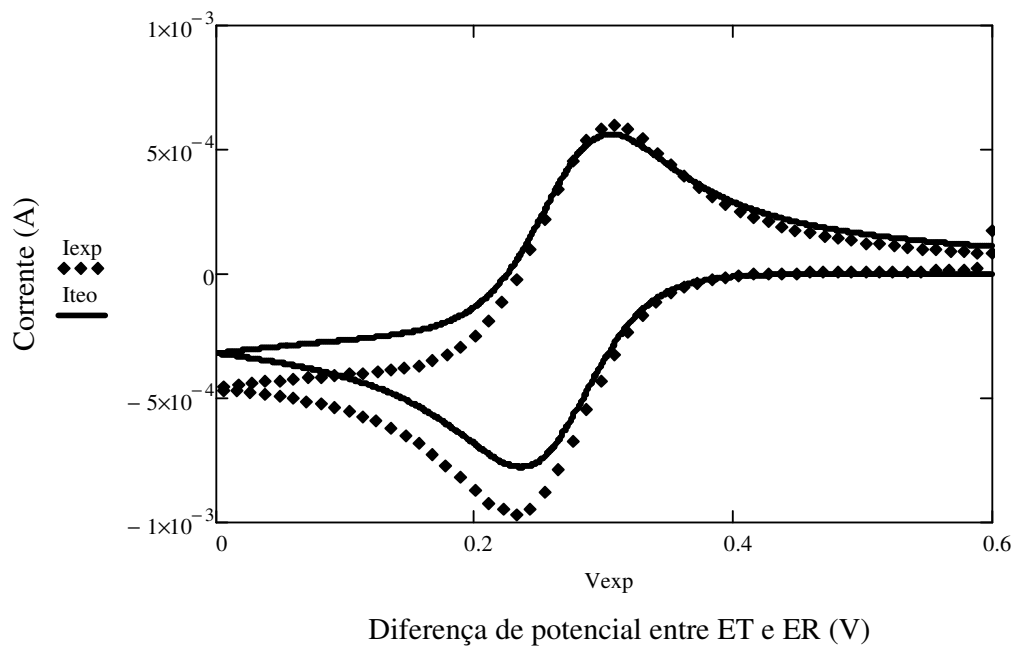


Concentração das espécies normalizadas pela concentração da espécie inicialmente presente (Exp_2) -> Ferricianeto e (Exp_3) -> Ferrocianeto

$k := 0.. \text{last}(t)$



$$I_{teo} := \left[\text{Exp}_0 \cdot \left(\frac{\delta x}{\delta t} \cdot 96484 \text{Cox} \cdot \text{Area} \right) \right] \quad \text{Corrente elétrica simulada em unidades de Amper}$$



$$\text{corr}(I_{exp}, I_{teo}) = 0.995$$

Correlação entre os dados de corrente experimental e obtidos por simulação