



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Carleane Patrícia da Silva Reis

Evolução temporal da dupla camada elétrica na interface ouro/eletrólito

Florianópolis
2023

Carleane Patrícia da Silva Reis

Evolução temporal da dupla camada elétrica na interface ouro/eletrólito

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Luísa Sartorelli
Coorientadora: Profa. Dra. Françoise Toledo Reis

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Reis, Carleane Patrícia da Silva
Evolução temporal da dupla camada elétrica na interface
ouro/eletrólito / Carleane Patrícia da Silva Reis ;
orientador, Maria Luísa Sartorelli, coorientador, Françoise
Toledo Reis, 2023.
180 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Física. 2. Impedância Eletroquímica . 3. Potencial de
carga zero do ouro. 4. Capacitância de dupla camada
elétrica. 5. Plot de Parsons-Zobel. I. Sartorelli, Maria
Luísa . II. Reis, Françoise Toledo. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Física. IV. Título.

Carleane Patrícia da Silva Reis

Evolução temporal da dupla camada elétrica na interface ouro/eletrólito

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 16 de dezembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

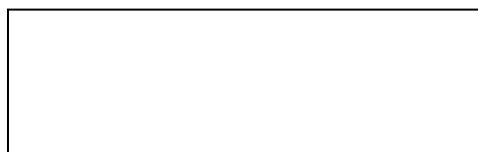
Prof^a. Dr^a. Maria Luísa Sartorelli
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. David Mendez Soares
Universidade Estadual de Campinas

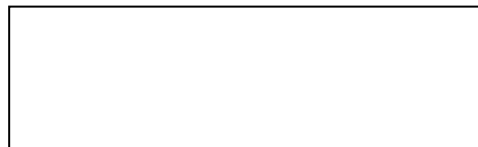
Prof^a. Dr^a. Cristiane Luísa Jost
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Física.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof^a. Dr^a. Maria Luísa Sartorelli

Florianópolis, 2023

AGRADECIMENTOS

Escrevi e apaguei diversas vezes esses agradecimentos pensando se faria sentido escrever apenas uma pontinha do iceberg que foram esses dez anos de universidade que culminaram nessa defesa. Mas, como boa *sommelier* de agradecimentos de trabalhos de conclusão, decidi deixar esse gostinho ao leitor que descobriu esse trabalho por acaso. Dito isso, vamos aos agradecimentos.

Inicio agradecendo a minha mãe, que mulher! Me ensinou que se você quer alguma coisa, tem que ir lá e pegar. Até hoje ela tenta me ensinar a ter paciência usando a célebre frase “mais longe já teve”. Minha mãe inspirou em mim a curiosidade que uso na ciência. Para ela, nada é o que é, tudo tem uma boa explicação, sempre fazendo boas perguntas. Minha mãe é a mulher mais incrível que conheço, muito trabalhadora e impressionantemente dócil e carinhosa. Sempre me incentivando e, na maioria das vezes, acreditando em mim mais do que eu mesma. Que fique registrado que eu lhe amo, dona Raimunda, e espero me tornar um pouquinho da mulher que você é!

Ao meu irmão, sabedor de quem é: decidido, carinhoso, agradeço pelas palavras tímidas de conforto, pelos abraços apertados em silêncio e por ser exatamente do jeitinho que ele é.

Aos amigos que se fizeram presentes, em destaque: Diego, meu melhor presente de Florianópolis, como aprendemos juntos, né? Me fez desistir várias vezes de desistir. Uma partezinha desse título também é dele! A Rodolpho sou grata pelas conversas intermináveis, pela paciência, pelo apoio... nada que eu escrever aqui chega perto de tudo que passamos nesses oito anos de parceria. Leonardo chegou na retinha final desse processo e mesmo assim transformou ele todinho, portanto, obrigada por toda a leveza, carinho, apoio, visitas ao mar, paciência e companheirismo que você me ofereceu nesse momento. Wellem, minha amiga querida, me ofereceu um lar e não só um teto. Me mostrou que mulheres negras levantam umas às outras; uma lição que levarei e compartilharei para a vida toda. Janine, risonha, me mostrou que a vida não é só trabalho e que misturar coisas improváveis pode surpreender!

Agradeço também aos demais amigos que contribuíram nessa jornada: Paula Coutinho, Larissa Santos, Aguida, Ezequiel, Allan, Jerias, Jerdson, Rivangelho, Carol, Ronilson, Jéssica, Itaniélio, Rosilene, Tio Paulo, Thainá, Arelly, Sândalo, Gabi e Lusitâneo.

Aos amigos e colegas de laboratório: Daiana (sobrevivemos à pandemia e criamos um projeto lindo!), Laura e Nicolle. Aldo, Rafael e Muriel (esse trio me ensinou a construir bons argumentos com muitos debates divertidos no laboratório. Eu os admiro demais).

À educação escolar quilombola, que me fez ir de encontro com minha ancestralidade e perceber o quanto é revolucionário o ambiente da sala de aula. Estou descobrindo que gosto muito de ser professora.

À minha orientadora, Maria Luísa Sartorelli, que contribuiu grandemente com a minha formação enquanto cientista me ensinando a questionar principalmente as perguntas que parecem simples. Seu conhecimento e dedicação possibilitaram a finalização deste trabalho.

À minha coorientadora, Françoise Toledo Reis, que primeiramente me recebeu no laboratório, vai o meu muito obrigada pelas palavras que impactaram grandemente na mulher que estou me tornando. Agradeço igualmente pelas escutas e pelo cuidado ao longo dessa trajetória.

Ao programa de pós-graduação em física, em especial ao antigo secretário da pós, Antônio, e ao professor Ivan.

À todos os professores que lecionaram para mim durante o período de mestrado e doutorado.

Às agências de fomento, CAPES e CNPq.

Por fim, encerro os meus agradecimentos com a frase inspiradora de Maya Angelou que não me deixa esquecer as minhas origens: “Compreendi que nunca poderei me esquecer de onde venho. Minha alma sempre olhará para trás e se maravilhará com as montanhas que escalei, os rios que atravessei e os desafios que ainda me esperam pela estrada. Essa compreensão me fortalece”.

RESUMO

Espectros de impedância eletroquímica da interface ouro/eletrólito, usando soluções aquosas inertes, não adsorventes e de baixa concentração, foram analisados pelo método de elemento de fase generalizado (*gpe*). O método *gpe* define um elemento de fase diferencial, α_{gpe} , considerado como um funcional da frequência, em contraposição ao elemento de fase constante (CPE), α_0 , comumente utilizado na descrição da impedância de sistemas distribuídos que sofrem o fenômeno da dispersão em frequência dos valores de resistência e capacitância que os descrevem. Pelo método *gpe* vários funcionais de frequência são construídos, que caracterizam a capacitância e a resistência da interface eletroquímica. A simplicidade do sistema Au/eletrólito e o uso de uma configuração cilíndrica de eletrodos, que minimiza efeitos de borda, permitiram que se obtivesse uma compreensão aprofundada das várias funções generalizadas, e a proposição de novas expressões para a capacitância e resistência de sistemas distribuídos, que prescindem do uso de circuitos elétricos equivalentes para sua determinação. As funções propostas para a capacitância e resistência não apresentam dispersão em frequência, podendo ser consideradas, portanto, a real expressão desses parâmetros eletroquímicos. A análise *gpe* da impedância do sistema Au/eletrólito, em função do potencial aplicado à interface, permitiu a determinação do potencial de carga zero (pzc) do Au, que é cerca de 500 mV mais catódico do que o valor comumente encontrado na literatura. A configuração cilíndrica da célula eletrolítica possibilitou a elaboração de um novo método para determinação da área eletroativa do eletrodo. Finalmente, a análise da evolução temporal da capacitância específica do eletrodo, no entorno do pzc, para diferentes concentrações de eletrólito, abre a possibilidade de obtenção de um diagrama de Parsons-Zobel de inclinação unitária para concentrações acima de 3,6 mM, o que atesta, de forma inédita, a validade do modelo GCS para eletrodos sólidos. Os resultados para eletrólitos mais diluídos indicam a ocorrência de fenômenos de auto-ionização do solvente nos instantes iniciais de formação da dupla-camada elétrica, que poderão ser utilizados para testar a validade de modelos modificados de Poisson-Boltzmann nesse sistema.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância eletroquímica. Dupla camada elétrica. Sistemas distribuídos. Dispersão em frequência. Ouro policristalino. Potencial de carga nula. Modelo GCS.

ABSTRACT

Electrochemical impedance spectra of the Au/electrolyte interface, using diluted, inert and non-adsorbing aqueous solutions, were analyzed by the generalized phase element (*gpe*) method. The *gpe* method defines a differential phase element, α_{gpe} , which is a functional of frequency, as opposed to the constant phase element (CPE), α_0 , commonly used in the description of distributed systems that present frequency-dispersive values for their capacitance and resistance. By means of the *gpe* analysis a few generalized functions are generated to describe the capacitance and resistance of the electrochemical interface. The simplicity of the Au/electrolyte interface and the use of a cylindrical electrode configuration, that minimizes size border effects, enabled a deeper understanding of the generalized functions derived from the *gpe* analysis, and lead to the proposition of new expressions for the capacitance and resistance of distributed systems, that precludes the use of equivalent electric circuits for their evaluation. The proposed expressions for the capacitance and resistance do not exhibit frequency dispersion, and as such may be taken as the true expressions of those electrochemical parameters. The *gpe* analysis of the Au/electrolyte impedance, as a function of the applied potential, resulted in the determination of the potential of zero charge (pzc) of gold, which was circa 500 mV more cathodic than the usual value found in literature. The cylindrical configuration of the electrolytic cell enabled the development of a new method for the determination of the electrode electroactive area. Finally, the analysis of the temporal evolution of the specific capacitance, measured around pzc, for different electrolyte concentrations, opens the possibility of a Parsons-Zobel plot of unitary slope, for concentrations higher than 3,6 mM, which proves, for the first time, the validity of the GCS model for solid electrodes. For more diluted electrolytes, results suggest the occurrence of solvent self-ionization at the onset of electric double layer formation, what could be used to test the validity of modified Poisson-Boltzmann models in this system.

Key-words: Electrochemical impedance spectroscopy. Electric double layer. Distributed systems. Frequency dispersion. Polycrystalline gold. Potential of zero charge. GCS model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Capacitância de adsorção (quadrados sólidos) e α_{gpe} (círculos abertos) como função do potencial aplicado.....	19
Figura 2: A ilustração mostra a formação da dupla camada elétrica proposta por Helmholtz em uma interface metal/eletrólito; ψ , representa a queda de potencial ao longo da dupla camada.....	21
Figura 3: Curvas experimentais de capacitância em função do potencial para a interface mercúrio líquido/eletrólito de NaF a 25°C. Na figura, C_d é equivalente ao que chamamos de C_H na Equação (4.2).....	23
Figura 4: Esquematização do modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica.....	24
Figura 5: Perfil da queda de potencial elétrico ao longo da camada difusa para o modelo de Gouy-Chapman. Valores calculados para uma solução aquosa de 10 – 2M em um eletrólito simétrico, 1:1, a 25 °C.	25
Figura 6: Superfície Gaussiana utilizada para calcular a carga contida em um eletrodo de área total, A.	26
Figura 7: Curvas de capacitância difusa em função do potencial, estimadas a partir da relação de Gouy-Chapman para diferentes concentrações de eletrólitos simétricas 1:1 à 25°C.	28
Figura 8: Modelo de Stern: a) Modelo de Gouy-Chapman-Stern para a dupla camada, onde C_H corresponde à capacitância de Helmholtz e C_d , corresponde a capacitância difusa; b) Queda de potencial ao longo da dupla camada.....	29
Figura 9: Capacitância da dupla camada em função do potencial para diferentes concentrações do eletrólito, segundo o modelo GCS.	31
Figura 10: Modelo de dupla camada elétrica proposto por Gouy-Chapman-Stern; IHP indica o plano interno de Helmholtz, OHP o plano externo de Helmholtz, d corresponde a espessura da camada interna de Stern e $k - 1$ a espessura da camada difusa.	32
Figura 11: Eletrodo gotejante de mercúrio desenvolvido por Heyrovský.	33
Figura 12: Curvas de eletrocapilaridade. Tensão superficial vs potencial elétrico aplicado para uma gota de mercúrio a 18°C. O potencial é referenciado a partir do valor pzc para um eletrólito de NaF.....	34
Figura 13: Gráficos do recíproco da capacitância total vs. recíproco da capacitância difusa: Na parte a), temos: Interface Hg/NaH ₂ PO ₄ e em b) Interface Hg/KCl, ambas medidas a	

25°C. As linhas que ligam os pontos indicam a inclinação da reta que, para o caso a), é unitária.....	35
Figura 14: Representação simultânea de capacitância e intensidade de corrente em função do potencial do sistema Ouro-SO ₄ K ₂ , solução aquosa de 0,1 M.....	41
Figura 15: a) Curvas de capacitância em função do potencial para diferentes concentrações em um eletrodo policristalino de ouro e solução eletrolítica de NaF. b) Gráfico de Parsons-Zobel obtido das curvas do gráfico a).....	42
Figura 16: Influência da concentração de NaF nas curvas de capacitância em uma varredura anódica. Concentração em mol. l ⁻¹ . Concentrações: 1-0,02, 2-0,01, 3-0,005, 4-0,0033 e 5-0,0025. Frequência medida de 12 Hz, velocidade de varredura, 20mVs ⁻¹ . a) Plano cristalino (110); b) (100) e c) (111).....	43
Figura 17: Gráfico de Pearson-Zobel para as curvas de capacitâncias mostradas na Figura 16.....	44
Figura 18: Medida de capacitância em função do potencial e concentração do eletrólito para a face (111) da prata em solução de: a) KPF ₆ e b) NaF. (____) 0.1 M; (- - -) 0.04 M; (. _ . _) 0.02 M; (_ . . _) 0.01 M; (. . . .) 0.005 M. c) Respectivo gráfico de Parsons-Zobel.....	44
Figura 19: Gráficos de Parsons-Zobel obtidos através das curvas de capacitância no pzc da Platina (111) e do Ouro (111) em solução eletrolítica de NaF. Dados de Hg retirados do trabalho de Grahame.....	46
Figura 20: Curvas experimentais obtidas para: 1- única raspagem da superfície e 2- múltiplas raspagens.	47
Figura 21: Eletrodo de disco rotativo equipado para decapagem com os seguintes componentes: 1. Suporte do eletrodo; 2. Amostra; 3. Capilar Luggin; 4. Contra eletrodo; 5. Ponta de diamante. Em b) vemos o transiente de corrente causado pela decapagem do eletrodo.	48
Figura 22: Medida eletroquímica de uma superfície decapada de ouro em solução de KOH: a) Densidade de corrente da superfície; b) Densidade de carga superficial	49
Figura 23: Representação esquemática de um extensômetro	50
Figura 24: Curvas de tensão superficial do ouro para diferentes íons em solução de sal de potássio. Varredura anódica.	51
Figura 25: Representação do dispositivo para o método de medida piezoelétrico. Consiste em uma placa metálica rígida conectada a um elemento piezoelétrico altamente	

sensível, suas componentes são: 1. Folha de metal; 2. Resina epóxi. 3. Saída para o equipamento potenciostato 4. Discos ou placas cerâmicas piezoelétricas; 5. Saída para o amplificador ou analisador..... 52

Figura 26: Unidades piezoelétricas projetadas por Gokhshtein. Componentes: 1c. Placa de metal, haste ou filamento; 2. Suporte; 3. Aresta; 4. Piezoelemento; 5. Conectores.. 52

Figura 27: Curvas de capacitância diferencial para o eletrodo de ouro em solução de perclorato: 1. 0,0028 M HClO₄, pH= 2,55; 2. 0,01 M HClO₄, pH=1,95; 3. 0,1 M HClO₄, pH= 0,95; 4. 0,04 M KClO₄, pH = 12,2. Velocidade de varredura de 0,035 V/s. Varredura anódica. Mínimo de capacitância corresponde a $E_{pzc} = (+ 0,04 \pm 0,01) V$ 53

Figura 28: Estansogramas cíclicos (módulo e fase) de um eletrodo de ouro em soluções de: a) 0,1 M HClO₄, pH = 0,95, frequência de medida $f = 2,05 \text{ kHz}$, $E_{ecm} = -0,296 \text{ V}$ (valor extrapolado); b) 0,044 M HClO₄, pH= 1,35, $f = 1,08 \text{ kHz}$, $E_{ecm} = -0,295 \text{ V}$; c) 0,044 M KClO₄, pH= 3,88, $f = 2,05 \text{ kHz}$, $E_{ecm} = -0,290 \text{ V}$; d) 0,04 M KClO₄, pH= 12,2, $f = 2,11 \text{ kHz}$, $E_{ecm} = - 0,360 \text{ V}$. Velocidade de varredura 0,035 V/s. As setas indicam a direção da varredura. A maioria dos valores anódicos da fase estática são igual a 180°. 54

Figura 29: Representação gráfica de uma interface ideal usando circuitos elétricos equivalentes..... 57

Figura 30: Diagrama de Nyquist para os valores e circuito representado na Figura 29 e Tabela 3. Linha tracejada grossa em $Z_{real} = 10 \Omega cm^2$ equivale ao circuito representa em Figura 29a); Semicírculo de linha contínua representa o circuito mostrado em Figura 29b).. 58

Figura 31: Parte real e imaginária da impedância em função da frequência para os circuitos mostrados na Figura 29. a) Parte real da impedância, embaixo, representação em escala logarítmica. A linha tracejada representa o circuito bloqueante representado na Figura 29a, a linha cheia representa o circuito reativo da Figura 29b. b) parte imaginária do circuito representado em Figura 29, embaixo representação em escala logarítmica. f_{RC} , frequência característica do sistema..... 59

Figura 32: Capacitância efetiva como função da frequência para os circuitos representados na Figura 29. As linhas tracejadas representam o sistema bloqueante Figura 29a) e as linhas sólidas representam o sistema reativo Figura 29b. a) Escala linear e b) Escala logarítmica. 60

Figura 33: a) Diagrama de Nyquist para um sistema com distribuição em tempos de relaxação; b) distribuição dos tempos de relaxação segundo a Equação (4.4.3) de Cole e Cole. 61

Figura 34: Distribuição de tempos de relaxação pra um sistema 2D..... 63

Figura 35: Distribuição de tempos de relaxação ao longo da espessura, distribuição do tipo 1D.....	64
Figura 36: Circuito equivalente do tipo Randles usado por Stoynov.....	65
Figura 37: A acumulação (representada por um elemento capacitivo) ou fluxo de carga (representada por um elemento resistivo) para um sistema ideal sob polarização. A interação de ambos os processos produz um único tempo de relaxação característico.....	67
Figura 38: Representação de um sistema real submetido a uma polarização. O acúmulo ou fluxo de carga, neste caso, é descrito por conjuntos de valores distribuídos, cujo produto produz uma distribuição de tempos de relaxação, com um máximo discernível que pode ser medido experimentalmente.	68
Figura 39: Componente imaginária da impedância em função do logaritmo da frequência.	70
Figura 40: a) Parte real da impedância em função do logaritmo da frequência. b) Representação de um eletrodo com um conjunto distribuído de propriedades capacitivas e resistivas ao longo de sua espessura descrito por uma matriz de elementos Voigt conectados em série. A resposta de impedância predominante de cada elemento Voigt é capacitiva ou resistiva e é destacada em amarelo.	73
Figura 41: EEC's simulados representando um processo de adsorção: (a) Em um eletrodo com comportamento capacitivo ideal; (b) Em um eletrodo com comportamento capacitivo não ideal; (c) Em um eletrodo reativo com comportamento capacitivo não ideal. (d) Respetivo gráfico de αgpe em função do logaritmo da frequência.	74
Figura 42: Representação gráfica da impedância eletroquímica de um eletrodo de policristalino imerso em 0,1M H ₂ SO ₄ , em diferentes potenciais aplicados. Esquerda: elemento de fase generalizado vs. frequência. Direita: capacitância generalizada vs. frequência (valores baseados na área geométrica do eletrodo); a linha laranja sólida em (B), (D) e (F) define a frequência limite teórica além da qual os dados são influenciados pelos efeitos do tamanho da borda.	75
Figura 43: Capacitância generalizada (esquerda) e αgpe generalizado (direita) para uma interface n-Si-H/eletrólito com varredura anódica de 20 mV.	76
Figura 44: Comparação entre as funções generalizadas Kf (4.6.2) e Ωf (4.6.3) em função da frequência para alguns valores selecionados de potencial aplicado no regime de acumulação do Si. A linha cinza sólida representa a frequência limite. Para frequências abaixo f_{lim} , a função Kf corresponde numericamente à contribuição dominante para $Cgpe$, mas	

mostra o decaimento mais acentuado no início dos efeitos de borda de tamanho. A função Rho, descrita pela curva verde do gráfico à direita, não será abordada neste trabalho.....	78
Figura 45: Comparação entre a C_{eff} e C_{gpe} para interface n-Si-H/eletrólito.....	79
Figura 46: Célula eletrolítica. a) Célula padrão com configuração de linhas de potencial paralelas b) Célula com configuração cilíndrica.	82
Figura 47: Valores de α_{gpe} em função da frequência para duas configurações. a) por baixo, paralelo às equipotenciais e b) lateral, perpendicular às equipotenciais.....	87
Figura 48: Valores de α_{gpe} em função da frequência para diferentes configurações do contra eletrodo de platina.....	88
Figura 49: Gráficos de C_{gen} e o α_{gpe} obtidos por medidas EIE variando o potencial aplicado e a concentração do eletrólito de ácido fluorídrico, HF.	90
Figura 50: Ilustração da varredura realizada a partir do pzc, varredura tipo I. a) Parte superior, iniciando no pzc e seguindo o sentido anódico e na parte inferior, iniciando no pzc e tomando o sentido catódico. b) e c) parte superior: variação do potencial da varredura no tempo e parte inferior: variação da capacitância medida no tempo.	93
Figura 51: Varreduras anódicas e catódicas para diferentes potenciais iniciais, V_0 . Solução de 200 mM KOH. Varreduras do Tipo I: Varreduras a partir dos possíveis candidatos à pzc.	94
Figura 52: Representação esquemática da interação de uma interface de metal com o ambiente aquático na sua proximidade. À direita a superfície do eletrodo é carregada positivamente, no centro o eletrodo se encontra no pzc e à esquerda o eletrodo possui carga negativa.	96
Figura 53: Varreduras anódicas e catódicas para diferentes potenciais iniciais, V_0 . Solução de 1mM KOH.....	97
Figura 54: Representação do sentido de varredura, sentido anódico e catódico.	98
Figura 55: Varredura anódica (iniciando em $V_0 = -0,4 V$ até $0,4 V$) e catódica (iniciando em $V_0 = -0,1 V$ até $-0,8 V$) para uma solução de 10 mM KOH. Varreduras Tipo II: Varreduras no entorno do pzc.	99
Figura 56: Capacitâncias C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} e α_{gpe} em função do tempo para uma medida de impedância eletroquímica em 6 mM de KOH.	102
Figura 57: Variação do Z_{real} no tempo para uma medida de impedância eletroquímica em solução de 6 mM KOH e eletrodo de ouro.	104

Figura 58: a) $-Z_{imag}$ em função da frequência e b) α_{gpe} em função da frequência para a 60ª medida de 6 mM de KOH.	105
Figura 59: Medidas de: a) $-Z_{imag}$, b) α_{gpe} , c) Z_{real} e d) β e $\log\Omega$ em função da frequência para a 60ª medida de 6 mM de KOH.....	106
Figura 60: a) Gráfico de $\log\Omega$ em função de β para a interface Au/Eletrólito com concentração de 6 mM KOH. b) Ampliação da parte a) da figura.....	107
Figura 61: a) Derivada de $\log\Omega$ em relação à β e b) Z_{real} em função da frequência. c) Diagrama de Nyquist. a), b) e c) referentes à interface Au/Eletrólito com concentração de 6 mM KOH.....	108
Figura 62: Esquema da configuração de uma célula eletroquímica para determinação da área eletroativa do eletrodo.....	110
Figura 63: Esquema para realização do método de determinação da área eletroativa. d_0 é a distância entre a ponta do capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. L é uma parcela do eletrodo de trabalho que fica submersa no eletrólito.....	111
Figura 64: Determinação do comprimento nominal L_0 . O retângulo tracejado à esquerda representa a tampa de acrílico que veda a célula eletrolítica; nela o contra eletrodo de platina e o eletrodo de ouro permanecem fixos. À direita, a representação das duas medições de L_0 tomando por base o contra eletrodo de platina.....	113
Figura 65: Procedimento de aferição dos valores de r_0 do eletrodo de trabalho.....	114
Figura 66: Régua utilizada para obter a distância d_0 entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. a) Aferição da espessura de cada círculo da régua. b) Posicionamento e determinação da distância entre os eletrodos da célula eletrolítica.	114
Figura 67: a) Diagrama esquemático da queda de potencial no eletrólito entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. b) Distorção nas linhas equipotenciais provocadas pelo capilar de Luggin.	115
Figura 68: Dimensões dos constituintes da célula eletroquímica utilizada neste trabalho e desenho esquemático da célula eletroquímica.....	116
Figura 69: Fator de forma em função da distância obtidos com os dados da Figura 68, partindo da Equação (6.5.4) e Equação (6.5.9).	117
Figura 70: Z_{real} em função do tempo para a interface Au/13 mM de KOH com potencial mantido fixo em $-0,3 V vs Ag/AgCl$. Os quadrados cheios representam o valor de resistência sem dispersão em frequência obtido a partir do discutido na (Seção 6.4).....	118

Figura 71: Ampliação da Figura 70 para os tempos iniciais, a) e tempos finais de medida, b).....	119
Figura 72: Ajuste linear obtido a partir dos dados apresentados na Figura 70. Os quadrados representam os valores de resistência do eletrólito, a linha vermelha o respectivo ajuste linear.	120
Figura 73: Ajuste para a determinação de L_0 tomando por base os valores experimentais e calculados de Ren	121
Figura 74: Ajuste linear dos dados de condutividade obtidos pela Central de Análises Químicas vs os valores de $1/Re$ obtidos pela célula condutivímetro construída no LabSiN. Ambas as medidas foram realizadas para as mesmas soluções de KCl e para três concentrações diferentes.	125
Figura 75: Valores de condutividade em função da concentração molar. A linha sólida representa os dados para soluções de KOH a 25°C revisados por Gilliam e Thorpe. Os círculos preenchidos com cruz, representam as medidas de KOH ajustadas para 25 °C e obtidas com a célula condutivímetro caseira do LabSiN.	126
Figura 76: Relação entre a concentração efetiva e concentração nominal das soluções obtidas através da equação de Gilliam & Thorpe (linha cheia) e comparadas com os dados obtidos pelo condutivímetro caseiro do LabSiN (quadrados).....	127
Figura 77: Dados referentes às medidas de 3mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.....	129
Figura 78: Dados referentes às medidas de 5mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.....	131
Figura 79: Dados referentes às medidas de 6mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.....	133
Figura 80: Dados referentes às medidas de 8mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear	

de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.	135
Figura 81: Dados referentes às medidas de 10mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.	137
Figura 82: Dados referentes às medidas de 13mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.	139
Figura 83: Dados referentes às medidas de 15mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(Re)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.	141
Figura 84: Figura esquemática do processo de formação da dupla camada em função do tempo na interface ouro/eletrólito.....	144
Figura 85: a) Razão $C(t)/C(0)$ (Equação (6.8.2)) para todas as concentrações medidas. b) Temperatura do banho para todas as concentrações, obtidas durante o processo de medida.	144
Figura 86: a) Razão C_0/C_d em função da concentração efetiva do eletrólito. C_d foi calculado pelo modelo de GC para a temperatura de medida e concentração efetiva do eletrólito (Equação (4.8)) e C_0 é a capacitância medida em $t = 0$. b) Variação da área do eletrodo em função da concentração efetiva do eletrólito.	145
Figura 87: Valores de capacitância C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} para eletrólitos de KOH . a) Concentração	149
Figura 88: Capacitâncias C_{eff} e C_{gen} para o eletrólito de KOH , normalizadas pelo valor de capacitância tomado na frequência de 80 Hz. a) 3 mM e b) 15 mM.....	151
Figura 89: O α_{gpe} das medidas de impedância eletroquímica em eletrólito de KOH . Concentrações de: a) 3 mM e b) 15 mM.	152
Figura 90: Comparação entre os dados obtidos para as concentrações de 3 e 15 mM de KOH vs dados obtidos com o circuito da Figura 91. Os pontos representam as medidas obtidas para as concentrações de 3 mM e 15 mM de KOH ; as linhas cheias representam dados	

obtidos através do circuito simulado mostrado na Figura 91. As linhas tracejadas representam os valores simulados para um circuito sem CL 154

Figura 91: Circuito elétrico equivalente à interface ouro/eletrólito, gerador dos dados exibidos na Figura 90. No circuito, temos dois elementos CPE que representam a capacitância do capilar de Luggin (CL) e a capacitância da dupla camada elétrica (CDL). Ambos os CPE's foram simulados com o mesmo valor do expoente α_0 155

Figura 92: Fator de rugosidade determinado através do método de determinação da área eletroativa. As cifras indicam a quantidade de dias transcorridos desde a primeira limpeza com chama..... 158

Figura 93: Conjunto de curvas de $1 / Re$ vs. L , obtidos pelo método de retiradas sucessivas. As concentrações nominais do eletrólito de KOH são indicadas pelos números ao lado de cada reta..... 159

Figura 94: Valor ajustado das inclinações das retas, obtidas através do gráfico representado na Figura 93, em função da concentração efetiva do eletrólito. Os pontos destacados com um retângulo mostram os dados que seguem uma tendência linear com a concentração do eletrólito. 160

Figura 95: Distância d_0 , obtida através do método de ajuste apresentada na seção de determinação da área eletroativa, em função da concentração do eletrólito..... 161

Figura 96: Comparação entre L_0 nominal, medido de acordo com o exemplificado na Figura 64, e L_0 ajustado pelo método de obtenção da área eletroativa. 161

Figura 97: Gráfico de Parsons-Zobel; Os círculos cheios representam os dados obtidos neste trabalho e seguem a mesma ordem de cores apresentadas na Figura 93, Figura 94 e Figura 95. Triângulos referem-se às medidas realizadas em monocristais de ouro por Hamelin em 1970. As retas brancas cheia e pontilhadas, exibem a dispersão para os valores de máximo e mínimo da capacitância de Helmholtz obtidas neste trabalho. 162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores calculados para a espessura da dupla Camada elétrica.	26
Tabela 2: Compilação dos valores de pzc para o ouro determinados experimentalmente.....	56
Tabela 3: Valores para os elementos dos circuitos equivalentes representados na Figura 29.....	58
Tabela 4: Diferenças entre o método desenvolvido por Córdoba-Torres e o método gpe desenvolvido no LabSiN.....	71
Tabela 5: A tabela apresenta os valores de ΔV entre os picos observados no α_{gpe} para diferentes concentrações de eletrólito. Além disso, também podemos ver a diferença de amplitudes destes picos em α_{gpe} e o possível valor de potencial para o pzc.	98
Tabela 6: Valores obtidos para C^* e valores medidos para C_{gpe} e Re para diferentes 3 e 15 mM de KOH em diferentes estágios da medida de impedância eletroquímica.	153
Tabela 7: Sumarização dos valores obtidos experimentalmente e calculados para a interface ouro/eletrólito. O valor de α_0 foi obtido através do máximo valor medido para a função α_{gpe} ;.....	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDL	Do inglês, <i>Electric double Layer</i>
GC	Modelo de Gouy e Chapman
GCS	Modelo de Gouy e Chapman e Stern
PZC	Do inglês, <i>Potential of Zero Charge</i>
CPE	Do inglês, <i>Constant Phase Element</i>
GPE	Elemento de Fase Generalizado
EEC	Do inglês, <i>Electrical Equivalentte Circuit</i>
α_{gpe}	Função Alfa de elemento de Fase Generalizado
C_{gpe}	Capacitância de elemento de Fase Generalizado
C_{gen}	Capacitância Generalizada
C_{eff}	Capacitância Efetiva
C_L	Capacitância do Elemento de Luggin
C_H	Capacitância de Helmholtz
C_d	Capacitância difusa
C	Capacitância Total
c	Capacitância Específica Total
c_{gpe}	Capacitância Específica de elemento de Fase Generalizado
c_{gen}	Capacitância Específica Generalizada
c_{eff}	Capacitância Específica Efetiva
R_e	Resistência do Eletrólito
Z_{real}	Componente Real da Impedância
Z_{imag}	Componente Imaginária da Impedância
F_R	Fator de Rugosidade
F_0	Fator de Forma
F_{fin}	Fator de Forma Modificado
Au	Ouro.
KOH	Hidróxido de potássio
HF	Ácido Fluorídrico
OCP	Do inglês, Open Circuit Potential
NaF	Fluoreto de sódio
DME	Do inglês, Dropping Mercury Electrode

SMDE	Do inglês, Static Mercury Drop Electrode
KCl	Cloreto de potássio
NaH ₂ PO ₄	Fosfato monossódico
Hg	Mercúrio
F _{lim}	Frequência Limite
KClO ₄	Perclorato de potássio
HClO ₄	Ácido perclorato
Ag/AgCl	Prata/Cloreto de Prata
KNO ₃	Nitrato de potássio
LabSiN	Laboratório de Sistemas Nano estruturados
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
K(f)	Função kappa
Ω	Função ômega
WE	Do inglês, working electrode
RE	Do inglês, reference electrode
CE	Do inglês, conter electrode
NIST	Do inglês, National Institute of Standards and Technology
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
r ₀	Raio do eletrodo
L ₀	Comprimento do eletrodo
d ₀	Distância do Eletrodo
τ	Tempo característico de relaxação do sistema

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	JUSTIFICATIVA	18
3	OBJETIVOS.....	20
3.1	OBJETIVO GERAL	20
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1	EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	21
4.1.1	O modelo de Gouy e Chapman (GC) para a Dupla Camada Elétrica.....	23
4.1.2	O modelo Gouy-Chapman (GC) e o potencial de carga zero (pzc).....	27
4.1.3	Modelo de Gouy-Chapman e Stern (GCS) para a Dupla Camada Elétrica.....	28
4.2	VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO GOUY-CHAPMAN-STERN (GCS)	32
4.2.1	O gráfico de Parsons-Zobel.....	35
4.2.2	Medidas de capacitância em eletrodos sólidos	37
4.2.2.1	Dificuldades técnicas encontradas	37
4.2.2.1.1	<i>Reprodutibilidade e Dispersão em frequência</i>	<i>37</i>
4.2.2.1.2	<i>Contaminação.....</i>	<i>38</i>
4.2.2.1.3	<i>Cinética de adsorção</i>	<i>38</i>
4.2.2.1.4	<i>Rugosidade.....</i>	<i>38</i>
4.2.2.1.5	<i>Efeitos de borda.....</i>	<i>39</i>
4.2.2.1.6	<i>Determinação da área eletroativa.....</i>	<i>39</i>
4.2.2.1.7	<i>Determinação do pzc</i>	<i>39</i>
4.2.2.2	Medidas de impedância eletroquímica com varredura em voltagem	40
4.2.2.3	O gráfico de Parsons-Zobel para eletrodos de ouro.....	41
4.3	MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA MEDIÇÃO DO PZC	46
4.4	EVOLUÇÃO DA IMPEDANCIOMETRIA E SUA ANÁLISE.....	57
4.4.1	EEC e a Representação gráfica da impedância de eletrodos ideais	57
4.4.2	Sistemas distribuídos e o Elemento CPE	61
4.5	MÉTODO DE ELEMENTO DE FASE GENERALIZADO	67

4.5.1	Formulação do método gpe (elemento de fase generalizado)	67
4.5.1.1	Processos distribuídos	67
4.5.1.2	Elemento de fase generalizado	69
4.5.1.3	Resistência distribuída.....	72
4.6	Funções generalizadas e suas propriedades.....	74
4.6.1	A função α_{gpe}	74
4.6.2	A função C_{gpe}	77
4.6.3	A função C_{gen}	79
4.6.4	A função Kappa K_f	80
4.6.5	A função Ômega	80
5	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	82
5.1	Célula eletrolítica	82
5.1.1	Procedimento experimental: Seção Procurando o pzc	83
5.1.2	Procedimento experimental: Seção Evolução temporal das funções generalizadas	84
5.1.3	Procedimento experimental: Seção Medidas de condutividade	86
6	RESULTADOS	87
6.1	α_{gpe} REFLETE A GEOMETRIA DA CÉLULA.....	87
6.2	EM BUSCA DO POTENCIAL DE ZERO CARGA (PZC).....	89
6.2.1	Novos procedimentos de medida	91
6.2.1.1	Mudança de eletrólito	91
6.2.1.2	Mudança no procedimento de realização da varredura em potencial	92
6.2.1.2.1	<i>Varredura tipo I: Varreduras de potencial a partir do pzc</i>	92
6.2.1.2.2	<i>Varredura tipo II: Varreduras de potencial a partir do entorno do pzc</i>	98
6.3	EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS FUNÇÕES GENERALIZADAS	101
6.4	O SIGNIFICADO DA FUNÇÃO GENERALIZADA ÔMEGA.....	105
6.5	A ÁREA ELETROATIVA: NOVO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO	109
6.5.1	Descrição do método.	109
6.5.2	Mensuração dos parâmetros de célula	112
6.5.2.1	Determinação de L nominal	112

6.5.2.2	Determinação de r_0	113
6.5.2.3	Determinação de d_0	114
6.5.2.4	Determinação de F_0	115
6.5.2.5	Determinação de k	117
6.5.3	Determinação da área eletroativa: Implementação.....	117
6.5.3.1	Determinação da resistência do eletrólito (R_e).....	117
6.5.3.2	Determinação de Fator de rugosidade (F_R).....	120
6.5.3.3	Determinação da Área Eletroativa.....	120
6.5.3.4	Determinação da capacitância específica.....	122
6.6	UMA NOVA CONDUTOMETRIA.....	123
6.6.1	Construção do condutivímetro.....	123
6.6.2	Calibração do condutivímetro.....	124
6.6.3	Concentração efetiva dos eletrólitos.....	125
6.7	A CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA E SUA EVOLUÇÃO TEMPORAL.....	128
6.7.1	Conclusões gerais sobre a capacitância específica e sua evolução temporal.....	142
6.8	NASCE UMA DUPLA CAMADA.....	143
6.8.1	A origem da dispersão e escolha de C_{gen}.....	148
6.9	O PREÂMBULO DE UM DIAGRAMA DE PARSONS-ZOBEL.....	158
7	CONCLUSÕES.....	164
8	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	166

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica de caracterização de interfaces extremamente poderosa, pois permite mensurar a dinâmica dos processos de transferência e acumulação de cargas na interface sob condições energéticas bem definidas. Isso se faz mediante a aplicação de uma excitação senoidal de frequência variável e pequena amplitude à interface, superposta a um potencial elétrico dc que define sua energia eletroquímica [1]. A grande variedade de tamanhos e mobilidades existente entre as espécies iônicas e eletrônicas e os altos campos elétricos observados na interface sólido/eletrólito, propiciam um vasto rol de propriedades a serem exploradas em dispositivos tecnológicos, que vão de (bio)sensores e armazenadores de energia a catalisadores. E, no entanto, do ponto de vista da carga em trânsito, sob a ação de um campo elétrico, todos os processos se reduzem a duas possibilidades: ou a carga acumula na interface ou é transferida, o que se manifesta na forma de uma capacitância ou resistência, propriedades que deveriam ser facilmente quantificadas pela impedanciometria. Ocorre que a extração dos parâmetros de interesse exige que a resposta impedimétrica da interface seja interpretada através de um modelo de circuito elétrico equivalente (EEC). O tamanho finito das interfaces e as inevitáveis heterogeneidades de um sistema real geram, no entanto, uma distribuição de tempos característicos, de forma que os valores de resistência e capacitância que descrevem o sistema se tornam dependentes da frequência de medida [2]. A dispersão em frequência compromete a compreensão dos fenômenos envolvidos e sua exploração em dispositivos tecnológicos. As soluções propostas na literatura para lidar com a dispersão em frequência lançam mão de elementos de circuito elétrico não lineares, os chamados Elementos de Fase Constante (CPE), que se limitam a descrever o comportamento do sistema, mas sem qualquer poder preditivo [2]. Transcorridos mais de 80 anos desde a proposição da impedância CPE pelos irmãos Cole [3], a origem do fenômeno permanece obscura.

Do ponto de vista mais fundamental, a dispersão em frequência afeta diretamente a própria modelagem da distribuição de cargas na interface. O modelo de Gouy-Chapman-Stern (GCS) descreve com precisão a dupla camada elétrica (EDL) que

se forma na interface mercúrio/eletrólito [4]. A demonstração concisa e elegante da validade do modelo GCS é realizada através do diagrama de Parsons-Zobel [5], que relaciona o recíproco da capacitância medida, com o recíproco da capacitância da camada iônica difusa, calculada a partir da Equação de Poisson-Boltzmann. Para eletrólitos diluídos e não adsorventes, a curva de Parsons-Zobel deveria ser uma reta de inclinação unitária, o que foi demonstrado para a interface mercúrio/eletrólito, já em 1965. Desde então, jamais alguém logrou o mesmo feito para interfaces sólido/eletrólito, apesar de todos os esforços envidados [6].

A não-conformidade com o modelo GCS coloca em xeque o valor do potencial de carga zero (pzc) do eletrodo, cuja determinação experimental se baseia no valor de mínimo da curva de capacitância em função do potencial elétrico aplicado à interface [7]. O valor do pzc é crucial, entre outros, para validar estudos de dinâmica molecular que simulam a interface metal/eletrólito a partir de princípios *ab-initio* [8]. Também é essencial na área de catálise heterogênea, que busca compreender as etapas intermediárias envolvidas na transferência de carga interfacial [9].

Do ponto de vista tecnológico, a dispersão em frequência afeta o desempenho de um sem-número de aplicações baseadas na impedanciometria. Por exemplo, compromete a precisão de sensores de condutividade eletrolítica, que são largamente empregados na indústria farmacêutica, manufatureira, alimentícia, de energia e, também, no monitoramento ambiental. Medidas mais precisas de condutividade são obtidas por espectroscopia de impedância, mas o valor de condutividade depende do uso de modelos EEC ou de ajustes à equação de Poisson-Nernst-Planck [10].

A dispersão em frequência também afeta os fenômenos eletroquímicos que regem o funcionamento de baterias recarregáveis e supercapacitores, que são altamente não lineares e sensíveis à carga aplicada, temperatura, estado de degradação dos eletrodos, e condição de operação [11]. O desempenho e segurança de veículos elétricos e veículos elétricos híbridos é altamente dependente da medida correta e em tempo real da capacidade de carga disponível para uso, em qualquer instante. Os principais parâmetros de controle são o estado de carga (SOC), dado pela razão entre a capacidade atual ou remanescente e a capacidade nominal, e o estado de saúde (SOH) [12], que se relaciona inversamente com a resistência elétrica do dispositivo. A espectroscopia de impedância eletroquímica determina ambos os parâmetros de forma não destrutiva, mas seu uso depende de modelos para sua interpretação.

Há cerca de uma década o LabSiN se debruça sobre o tema da espectroscopia de impedância eletroquímica e sua interpretação. O método gpe começou a ser desenvolvido em função das dificuldades encontradas na interpretação dos espectros de impedância de arranjos porosos ordenados poliméricos fabricados sobre Si, os quais apresentavam curvas de impedância com um claro padrão lógico, mas que não se ajustavam a qualquer modelo EEC proposto [14]. Buscando compreender a física do processo, passamos a caracterizar interfaces cada vez mais simples, em termos de morfologia e composição: filmes compactos de polímero sobre ITO, Au ou Si [15], ITO/eletrólito [16], Si-H/eletrólito [13,17] e finalmente, Au/eletrólito [18]. O resultado do esforço do grupo culminou em duas publicações recentes [13,18], onde versões mais primitivas do método foram apresentadas.

O método gpe realiza uma análise diferencial da impedância em função da frequência, o que permite a extração dos valores de capacitância e resistência de sistemas eletroquímicos, sem dispersão em frequência e sem a necessidade de interpretação dos dados via modelos pré-concebidos [13].

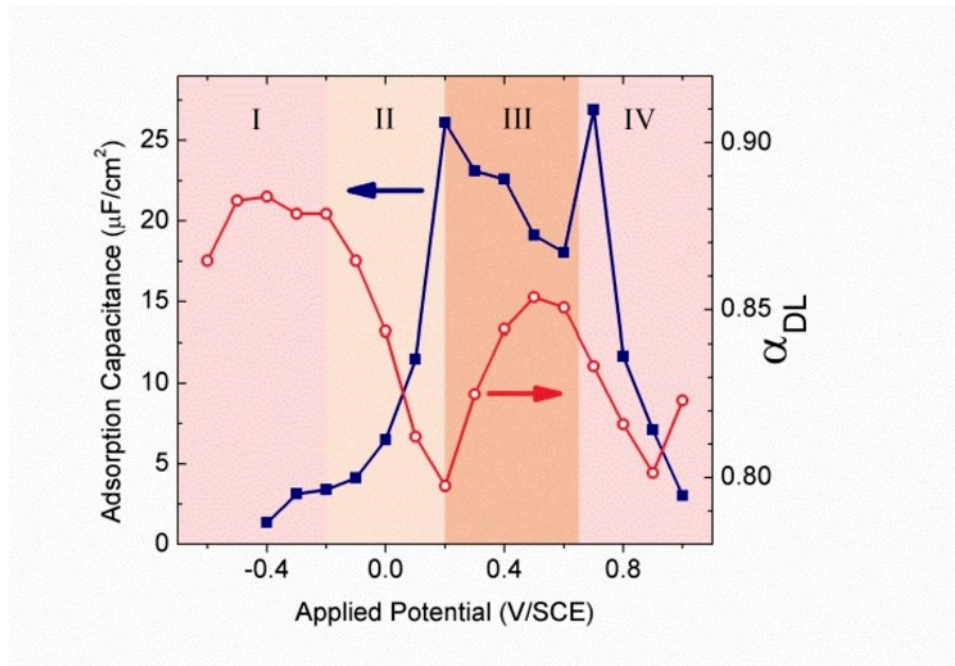
No presente trabalho ambicionamos a validação indedutível do método, ao reproduzir, na interface Au/eletrólito, a medida clássica de Parsons e Zobel de 1965 [5], que comprova, de uma forma muito elegante, o modelo de Gouy-Chapman-Stern [4] para a estrutura da dupla camada elétrica.

2 JUSTIFICATIVA

O método elemento de fase generalizado (gpe) nasceu no LabSiN, fruto de uma série de trabalhos de mestrado e doutoramento em polímeros condutores [14,15] e óxidos [16,19], que são sistemas inerentemente complexos. Para validar o método gpe era necessário buscar uma interface simples, não reativa e bem conhecida, em termos de suas propriedades eletroquímicas. Nossa primeira escolha recaiu sobre um eletrodo de ouro plano circular embutido em teflon, que nos foi gentilmente cedido pela Profa. Dra. Iolanda Cruz Vieira, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Com esse eletrodo mostramos: (i) que o método gpe fornecia uma capacitância C_{2D} não dispersiva e (ii) a importância de se medir a capacitância da dupla camada elétrica (EDL) em altas frequências, para evitar processos iônicos adsorptivos [18]. A aplicação do método gpe em eletrodos de silício mostrou a validade do método de obtenção de capacitância C_{gpe} tanto para sistemas distribuídos 2D quanto 1D [13]. Serviu também para mostrar que a função alfa (α_{gpe}) é um ótimo indicador de efeitos faradaicos, que permite, pelo padrão em frequência, identificar o portador de carga responsável pelo fenômeno [trabalho em submissão]. Além disso motivou a busca por uma compreensão maior do significado físico das funções generalizadas e de sua eventual natureza conjugada.

A interface Si/eletrólito, sendo reativa, não se prestava a esse papel. Por outro lado, o estudo da interface Au/H₂SO₄ havia apontado a presença de um pico de adsorção de sulfato na faixa do potencial de carga zero, o que parecia contraditório, Figura 1 [18]. Por isso, resolvemos revisitar o sistema Au/eletrólito, usando sais diluídos de espécies simétricas não adsorventes, com o intuito de verificar o modelo Gouy-Chapman-Stern (GCS). Para evitar os efeitos de borda e minimizar a distribuição de tempos de relaxação, optamos pela geometria cilíndrica, com um fio rígido de ouro posicionado no eixo de uma rede cilíndrica de platina.

Figura 1: Capacitância de adsorção (quadrados sólidos) e α_{gpe} (círculos abertos) como função do potencial aplicado.



Fonte: M. de Pauli e M. L. Sartorelli [18]

A geometria cilíndrica ensejou o desenvolvimento de uma nova técnica para a determinação da área eletroativa do eletrodo, que será utilizada na determinação da capacitância específica da EDL.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Comprovar o modelo Gouy-Chapman-Stern (GCS) na interface Ouro/eletrólito para validar a técnica de análise gpe

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a geometria da célula eletrolítica
- Medir a área eletroativa do eletrodo
- Determinar o potencial de carga zero (pzc) da interface Au/eletrólito
- Medir a capacitância da interface em função da concentração do eletrólito
- Obter um gráfico de Parsons-Zobel para o ouro

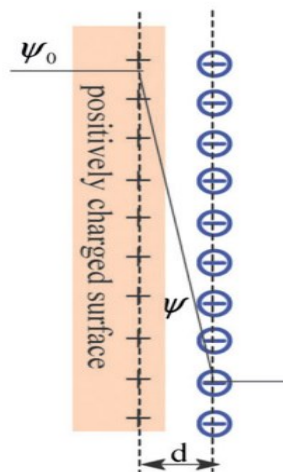
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo vamos abordar conceitos teóricos relacionados aos resultados apresentados neste trabalho.

4.1 EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Quando um eletrodo metálico é imerso em uma solução eletrolítica, ocorre uma reorganização espontânea de cargas na superfície do eletrodo e uma reorientação dos íons na região do eletrólito próxima ao eletrodo, Figura 2 .

Figura 2: A ilustração mostra a formação da dupla camada elétrica proposta por Helmholtz em uma interface metal/eletrólito; ψ , representa a queda de potencial ao longo da dupla camada.



Fonte: H. Du *et. al.* (2015) [20].

Esta reorganização das cargas na interface foi primeiramente estudada por Helmholtz, em dois trabalhos publicados em 1853 [21]¹ e 1879 [22]². O modelo ficou

¹ “Über einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch - elektrischen Versuche“. Tradução livre: Sobre algumas leis da distribuição de correntes elétricas em condutores biológicos via experimentos elétricos em tecidos animais.

² “Studien über electrische Grenzschichten“. Tradução livre: Estudos sobre interfaces elétricas

conhecido como modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz, no qual há um excesso de cargas na superfície do eletrodo (rearranjo dos elétrons) e outro excesso de cargas de sinal oposto na região do eletrólito próxima à interface (rearranjo dos íons) [4], conforme se vê na Figura 2.

Tal estrutura se comporta como um capacitor de placas paralelas, cuja espessura corresponde à espessura da dupla camada elétrica (da ordem de poucos Angstroms) e que se relaciona com a densidade de carga armazenada e a queda de tensão entre as placas através da expressão:

$$\sigma = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} V \quad (4.1)$$

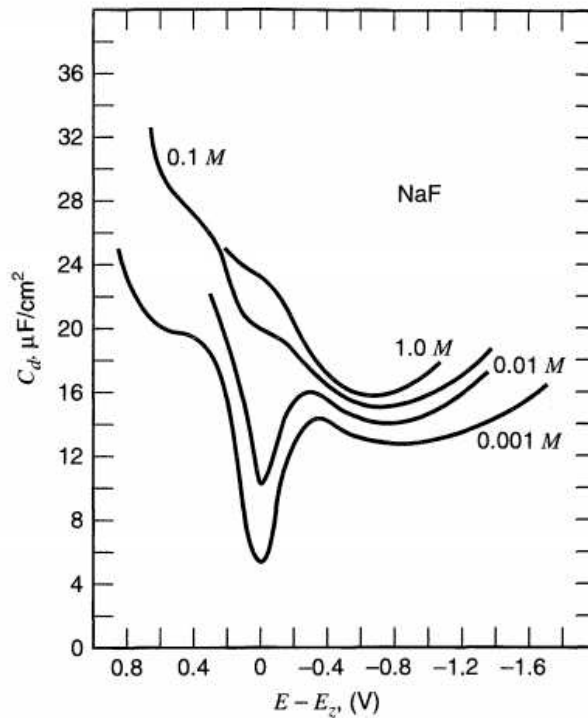
Neste caso, a capacitância é dada por:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial V} = C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (4.2)$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, V é a queda de potencial entre as placas do capacitor e d é a distância entre a superfície do eletrodo e a camada de íons. A descrição proposta por Helmholtz prediz um valor constante para a capacitância de dupla elétrica (doravante referida como capacitância de dupla camada elétrica, EDL).

Grahame [23], com o intuito de estudar o comportamento da capacitância em função do potencial e da concentração do eletrólito, realizou, de maneira extremamente cuidadosa, uma série de medidas de capacitância. A interface analisada foi uma gota de mercúrio em solução aquosa de fluoreto de sódio, NaF. Os resultados obtidos mostraram que a capacitância, ao contrário do predito por Helmholtz, possui uma dependência parabólica com o potencial e a concentração da solução. Os dados obtidos sugerem que, ou a constante dielétrica, ou a distância entre as placas do capacitor dependem do potencial elétrico aplicado na interface, Figura 3.

Figura 3: Curvas experimentais de capacitância em função do potencial, para a interface mercúrio líquido/eletrólito de NaF a 25°C. Na figura, C_d é equivalente ao que chamamos de C_H na Equação (4.2)



Fonte: D. C. Grahame (1947) [23]

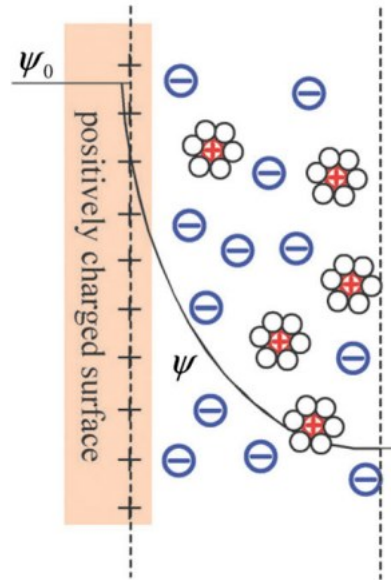
Desta forma, para descrever o comportamento capacitivo da interface, tornou-se necessário elaborar um modelo mais sofisticado que o proposto inicialmente por Helmholtz.

4.1.1 O modelo de Gouy e Chapman (GC) para a Dupla Camada Elétrica.

Entre 1910 e 1913 G. Gouy e D.L. Chapman [25][28], propuseram, de maneira independente, a existência de uma camada iônica difusa no eletrólito. Em contraste com as suposições de Helmholtz, consideraram que no eletrodo metálico as cargas estão necessariamente confinadas na superfície, enquanto no lado do eletrólito isso não ocorre. Nele, o excesso de cargas iônicas necessárias para contrabalançar a carga acumulada no eletrodo pode se distribuir ao longo de uma espessura finita, que depende

do equilíbrio entre a força elétrica exercida pela carga do eletrodo, que atrai íons de cargas opostas e repele íons de cargas de mesmo sinal, e a agitação térmica, que tende a desordenar as cargas, conforme se vê na Figura 4.

Figura 4: Esquematização do modelo de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica.



Fonte: H. Du *et. al.* (2015) [20]

Partindo de uma descrição estatística que aproxima a camada próxima ao eletrodo a pequenos sistemas isolados entre si, chegaram a uma descrição mecânico-estatística na forma da equação de Poisson-Boltzmann.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e\phi}{kT}\right) \quad (4.3)$$

Para o caso de eletrólitos simétricos, isto é, constituídos de um único tipo de cátion e um único tipo de ânion, ambos com módulo de carga idênticos e igual a z , a equação de Poisson-Boltzmann resulta no seguinte gradiente de potencial elétrico:

$$\frac{d\phi}{dx} = -\left(\frac{8kTn^0}{\epsilon\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{ze\phi}{2kT}\right) \quad (4.4)$$

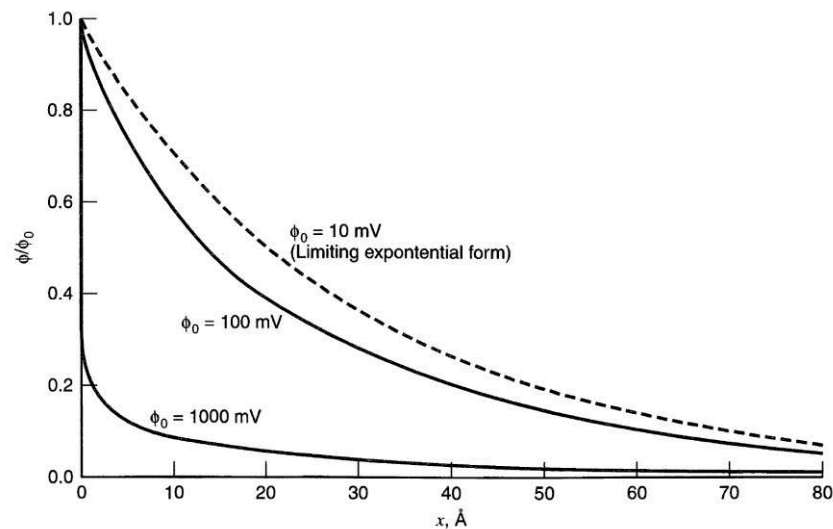
Tomando o limite para valores pequenos de potencial, ou seja, $\left(\frac{ze\phi}{2kT}\right) < 0,5$, teremos que $\sinh\left(\frac{ze\phi}{2kT}\right) \approx \left(\frac{ze\phi}{2kT}\right)$ e a expressão (4.4) resulta em:

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (4.5)$$

Onde κ é definido como: $\kappa = \left(\frac{2n^0 z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}\right)^{1/2}$

A queda exponencial do potencial elétrico em função da distância ao eletrodo, equação (4.5), é uma boa aproximação para valores de potencial elétrico aplicado $\phi_0 \leq \frac{50}{z} \text{ mV}$ a 25°C, e corresponde à linha tracejada da Figura 5; para valores mais altos de ϕ_0 , a queda com a distância é ainda mais acentuada (linhas sólidas).

Figura 5: Perfil da queda de potencial elétrico ao longo da camada difusa para o modelo de Gouy-Chapman. Valores calculados para uma solução aquosa de $10^{-2} M$ em um eletrólito simétrico, 1:1, a 25 °C.



Fonte: Allen J. Bard e Larry R. Faulkner (2001) [4]

O recíproco de $\kappa = \left(\frac{2n^0 z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}\right)^{1/2}$ tem dimensão de comprimento, é chamado de comprimento de Debye e caracteriza a espessura da camada difusa. Valores típicos de espessura da camada difusa para eletrólitos 1:1 a 25 °C são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1: Valores calculados para a espessura da dupla camada elétrica.

Espessura Característica da Camada Difusa ^a	
$C^*(M)^b$	$\frac{1}{\kappa(\text{Å})}$
1	3.0
10^{-1}	9.6
10^{-2}	30.4
10^{-3}	96.2
10^{-4}	304

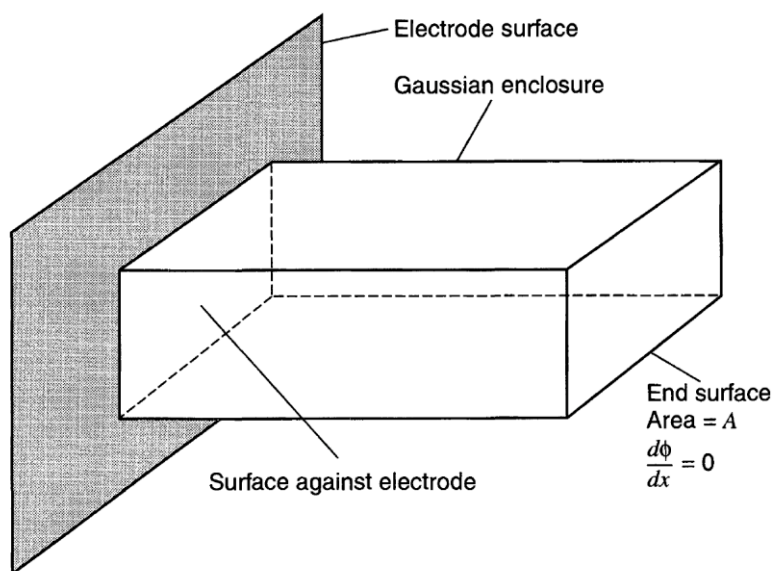
^a Para eletrólitos do tipo 1:1 a 25°C

^b $C^* = \frac{n^0}{N_A}$ Onde N_A é o número de Avogadro

Fonte: Adaptado de Allen J. Bard e Larry R. Faulkner (2001) [4]

A carga total contida na camada difusa pode ser calculada usando uma superfície gaussiana, como a mostrada na Figura 6, que abarca desde o plano próximo à superfície do eletrodo até o ponto onde o gradiente do potencial elétrico vai a zero. Essa carga deve ser igual e oposta à carga contida no eletrodo.

Figura 6: Superfície Gaussiana utilizada para calcular a carga contida em um eletrodo de área total, A.



Fonte: Allen J. Bard e Larry R. Faulkner (2001) [4]

Com isso obtém-se a densidade superficial de carga do eletrodo

$$\sigma^M = -\sigma^S = (8kT\varepsilon\varepsilon_0n^0)^{\frac{1}{2}}\sinh\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (4.6)$$

E a capacitância diferencial segue da sua própria definição:

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \left(\frac{2z^2e^2\varepsilon\varepsilon_0n^0}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\cosh\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (4.7)$$

onde C_d é a capacitância da camada iônica difusa, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, ε a permissividade, n^0 é relativo aos íons do *bulk* e ϕ_0 é a queda de potencial através da camada difusa.

Para o caso de soluções aquosas diluídas a 25 °C, a equação (4.7) pode ser reescrita como:

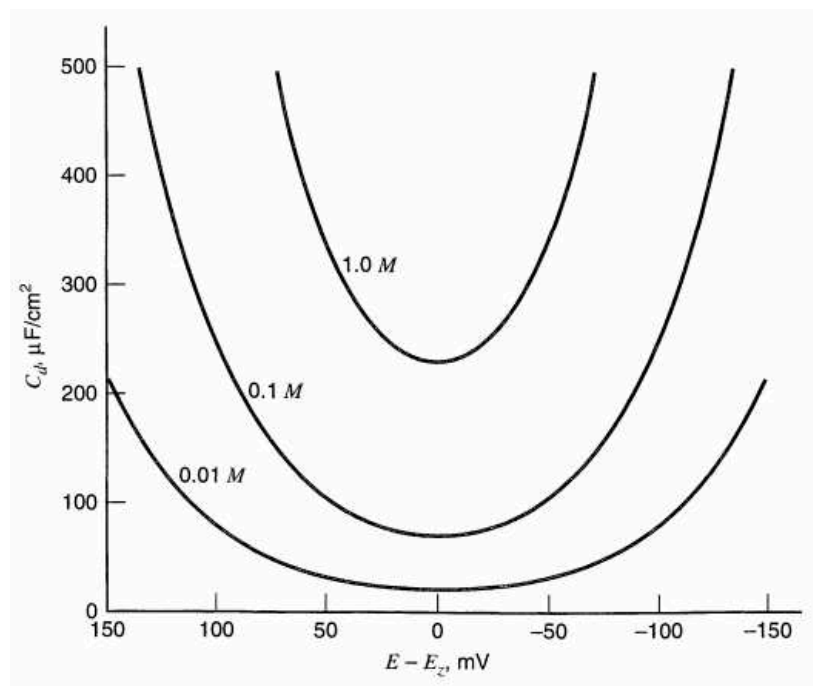
$$C_d = 228z\mathcal{C}^{1/2}\cosh(19,5z\phi_0) \quad (4.8)$$

Onde \mathcal{C} é a concentração do eletrólito.

4.1.2 O modelo Gouy-Chapman (GC) e o potencial de carga zero (pzc).

As curvas de capacitância previstas pelo modelo de Gouy-Chapman estão mostradas na Figura 7. A capacitância apresenta um mínimo quando $\phi_0 = 0$ e cresce indefinidamente para $|\phi_0| > 0$. O seu formato em “U” mostra alguma semelhança com as curvas experimentais obtidas em eletrólitos de mais baixa concentração da Figura 3. De onde se deduz que o valor de potencial elétrico onde se observa o mínimo de capacitância pode ser identificado como o pzc, isto é, o ponto de carga zero do eletrodo, E_{pzc} .

Figura 7: Curvas de capacitância difusa em função do potencial, estimadas a partir da relação de Gouy-Chapman para diferentes concentrações de eletrólitos simétricas 1:1 à 25°C.



Fonte: Allen J. Bard e Larry R. Faulkner (2001) [4]

O modelo de Gouy-Chapman, no entanto, ainda não contém: (i) a saturação nos valores de capacitância observado para valores grandes de $|E - E_{pzc}|$; e (ii) o valor correto para o mínimo de capacitância usualmente medido, que gira entre 10-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [4].

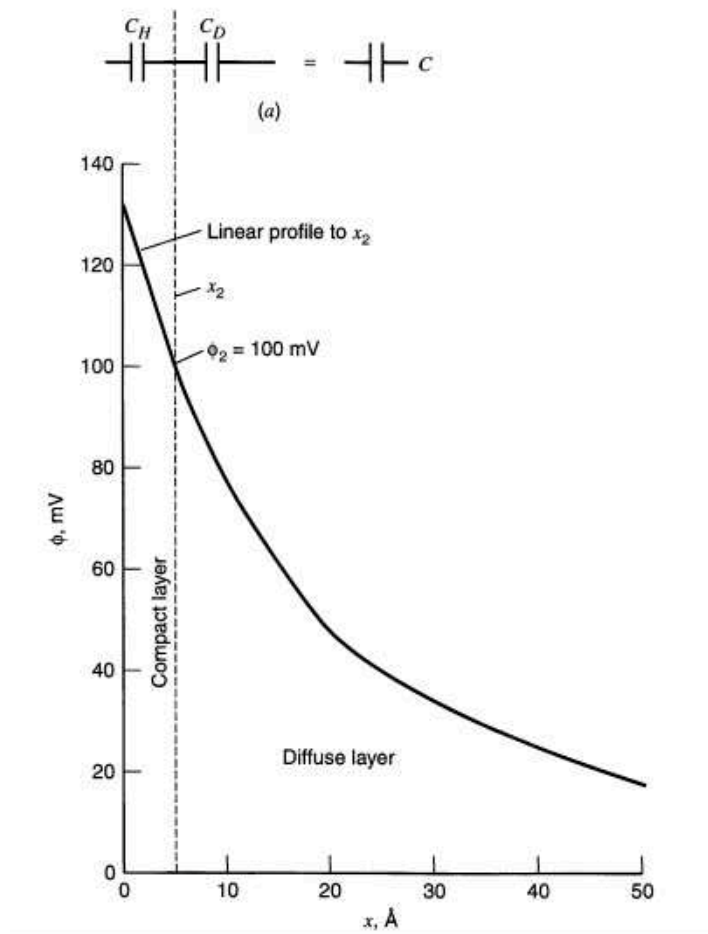
Ambas as falhas decorrem do fato que o Modelo GC (Gouy-Chapman) assume que as cargas são pontuais, ou seja, não leva em consideração o tamanho finito dos íons. O tamanho finito dos íons e a camada de solvatação que os envolve impõem um limite à máxima aproximação entre os íons e entre estes e o eletrodo sólido.

4.1.3 Modelo de Gouy-Chapman e Stern (GCS) para a Dupla Camada Elétrica.

A falha do modelo Gouy-Chapman foi corrigida com a modificação sugerida por Stern em 1924 [25], que considerou que, devido ao tamanho finito dos íons e à camada de solvatação que os envolve, deve haver um plano de máxima aproximação da carga iônica ao eletrodo. O tratamento analítico é semelhante ao que foi conduzido no

Modelo GC, com a diferença que a integração da carga presente na camada difusa começa a partir da distância de máxima aproximação, x_2 , Figura 8.

Figura 8: Modelo de Stern: a) Modelo de Gouy-Chapman-Stern para a dupla camada, onde C_H corresponde à capacitância de Helmholtz e C_d , corresponde a capacitância difusa; b) Queda de potencial ao longo da dupla camada.



Fonte: Allen J. Bard e Larry R. Faulkner (2001) [4]

Como resultado, tudo se passa como se houvessem duas camadas iônicas adjacentes, que se comportam como dois capacitores ligados em série. A camada mais próxima do eletrodo é formada por uma camada compacta de contra íons localizados a uma distância x_2 e separados do eletrodo por uma camada de solvente puro, e cuja capacitância é dada pela expressão de Helmholtz, Equação (4.2). A capacitância dessa

camada não depende explicitamente do campo aplicado no eletrodo, e é conhecida como camada compacta, camada de Helmholtz ou camada de Stern.

Os contra-íons da camada de Stern eventualmente não serão suficientes para blindar completamente a carga do eletrodo. A blindagem da carga do eletrodo então se completa com a camada difusa de íons, cuja capacitância é dada pela Equação (4.8).

Como as duas capacitâncias estão em série, a capacitância total é dada pela soma dos recíprocos:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d}. \quad (4.9)$$

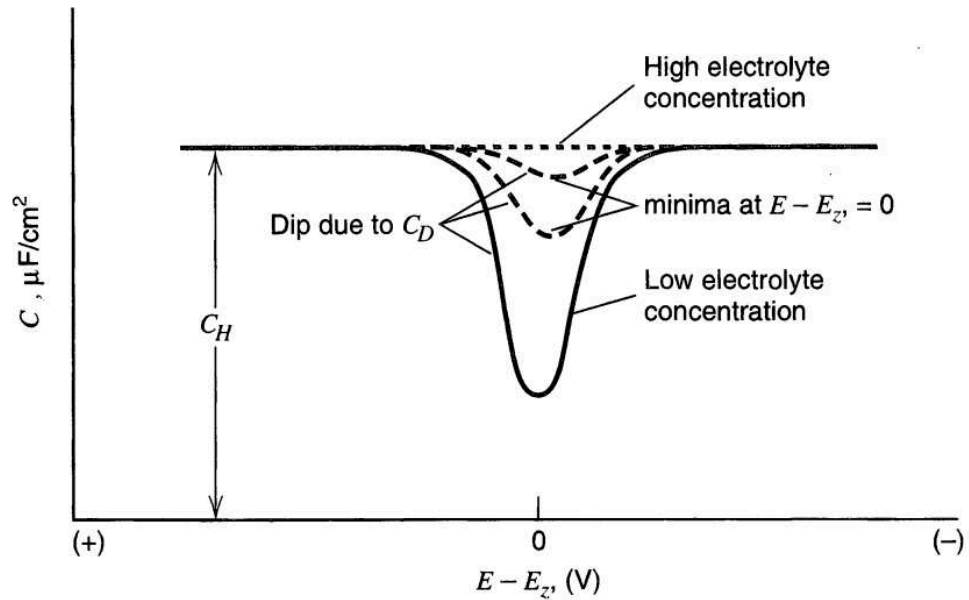
Onde C_H é a capacitância de Helmholtz ou Stern, e C_d a capacitância da camada difusa.

Com a modificação de Stern o modelo para a EDL passa a se chamar Modelo de Gouy-Chapman-Stern, ou modelo GCS.

O comportamento esperado, pelo modelo GCS, da capacitância total em função do potencial aplicado ao eletrodo é mostrado na Figura 9, para várias concentrações de eletrólitos.

A comparação com as curvas experimentais da Figura 3 mostra que o modelo GCS reproduz qualitativamente o comportamento mais geral da capacitância.

Figura 9: Capacitância da dupla camada em função do potencial para diferentes concentrações do eletrólito, segundo o modelo GCS.

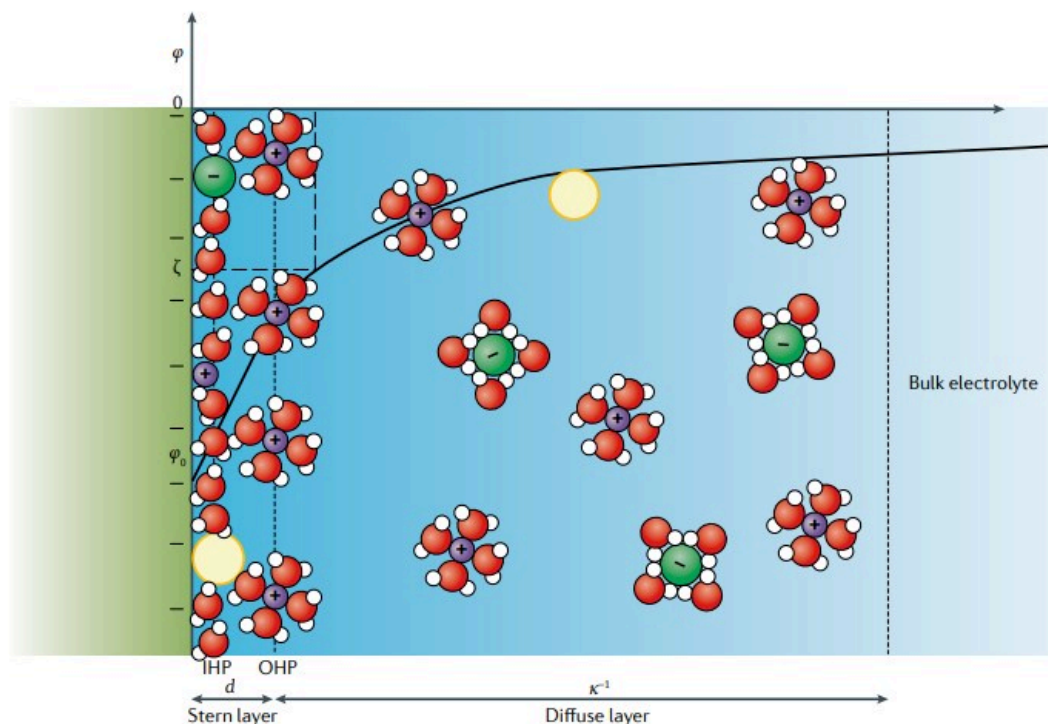


Fonte: Allen J. Bard e Larry R. Faulkner (2001) [4]

O modelo GCS não considera outros fenômenos que podem influenciar o comportamento da EDL, tais como, as características químicas específicas dos íons, que levam à adsorção, e efeitos decorrentes do alto campo elétrico presente na interface, como a saturação (diminuição) da constante dielétrica do solvente, e/ou a eletrostricção (compressão) do mesmo [26]. Portanto, não se deve esperar que o modelo GCS descreva corretamente todas as situações. No entanto, sob condições experimentais adequadas, isto é, para baixos campos e baixas concentrações de eletrólito pouco adsorvente, a concordância com os dados obtidos com eletrodo de mercúrio é excelente.

Desta forma, de acordo com o modelo GCS a estrutura da EDL se apresenta como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Modelo de dupla camada elétrica proposto por Gouy-Chapman-Stern; IHP indica o plano interno de Helmholtz, OHP o plano externo de Helmholtz, d corresponde a espessura da camada interna de Stern e κ^{-1} a espessura da camada difusa.

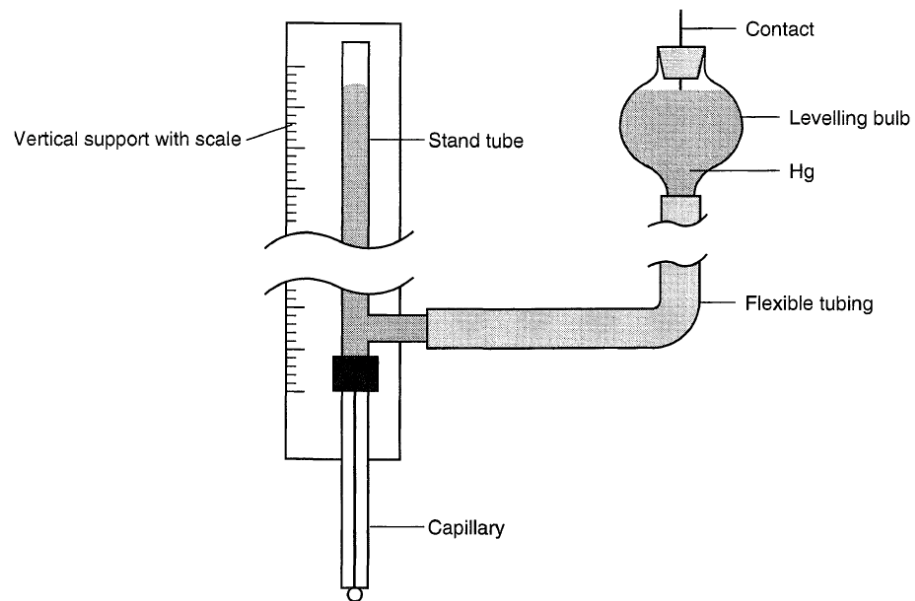


Fonte: G. Gonella *et. al.* (2021) [27]

4.2 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO GOUY-CHAPMAN-STERN (GCS)

A primeira comprovação quantitativa do modelo GCS ocorreu em medidas de capacitância realizadas em eletrodo gotejante de mercúrio (DME, do acrônimo em inglês “dropping mercury electrode”). O DME é um instrumento inventado por Heyrovský [28], em 1922, para medir a tensão superficial. Usando o DME, Heyrovský desenvolveu uma nova forma de voltametria, chamada polarografia. Em virtude disto, Heyrovský foi laureado com o Prêmio Nobel de Química.

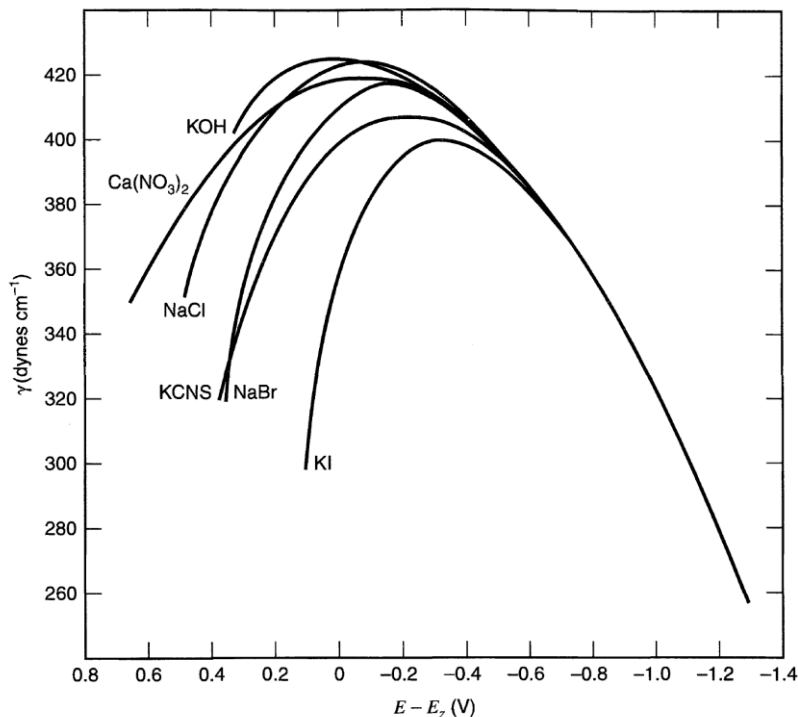
Figura 11: Eletrodo gotejante de mercúrio desenvolvido por Heyrovský.



Fonte: J. Heyrovský (1922) [28]

O DME, Figura 11, consiste num capilar de vidro ligado a uma coluna de mercúrio, por onde este último esco a uma taxa constante e controlada. A pequena gota esférica de mercúrio que se forma na ponta do capilar cresce até o instante em que o peso da gota suplanta a tensão superficial que atua na circunferência do capilar, e a gota cai. Uma nova gota surge e o processo recomeça. O tempo de vida da gota é diretamente proporcional à tensão superficial da mesma, e possui um tempo de vida médio de 2 a 6 segundos. Heyrovský usou a ponta do capilar como um eletrodo em soluções eletrolíticas, para medir a tensão superficial em função do potencial elétrico aplicado, curva essa que, por motivos históricos, recebeu o nome de eletrocapilaridade (Figura 12). Um excesso de cargas na gota diminui a tensão superficial do líquido, devido à repulsão eletrostática; portanto, o estado de maior tensão superficial corresponde ao estado de neutralidade de carga. Ou seja, o ponto de máximo da curva de eletrocapilaridade corresponde ao potencial de carga zero, ou pzc.

Figura 12: Curvas de eletrocapilaridade. Tensão superficial vs potencial elétrico aplicado para uma gota de mercúrio a 18°C. O potencial é referenciado a partir do valor pzc para um eletrólito de NaF.



Fonte: D. C. Grahame (1947) [29]

A partir da década de 1940, Grahame adaptou o DME para medir a capacitância interfacial do mercúrio com grande precisão para uma série de eletrólitos, composições e temperaturas. As medidas combinadas de capacitância e eletrocapilaridade em DME demonstraram que, no caso de eletrólitos não adsorventes e pouco concentrados, o pzc corresponde ao mínimo observado na curva de capacitância, enquanto nas medidas de eletrocapilaridade, o pzc se localiza no máximo das curvas. Tais resultados permitiram que o modelo GCS, que depende explicitamente do potencial elétrico, pudesse ser testado quantitativamente. Dessa forma, os limites do modelo GCS puderam ser explorados e investigados. Assim, constatou-se que na presença de adsorção iônica específica, por exemplo, o modelo GCS falha [26].

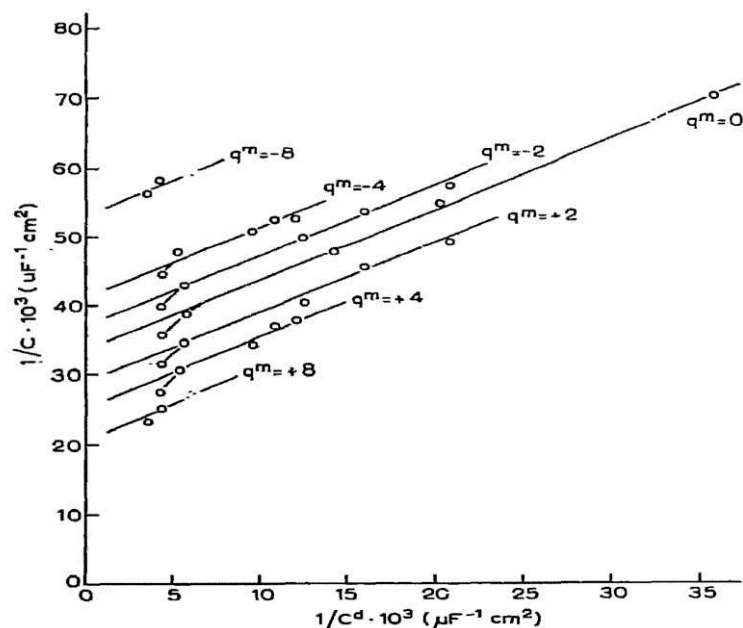
4.2.1 O gráfico de Parsons-Zobel

Em 1965, Parsons e Zobel propuseram um método gráfico, como teste simples e de alta sensibilidade, para detectar a ocorrência ou não de adsorção específica. Se, na ausência de adsorção específica, a Equação (4.9) é válida, então, um gráfico do recíproco da capacitância medida a carga constante, em função do recíproco da capacitância difusa resultaria em retas de inclinação unitária. Assim, realizaram medidas de tensão interfacial e capacitância em uma gota de mercúrio utilizando o SMDE (*Static Mercury Drop Electrode*), que diferente do DME, controla o tamanho e fluxo da gota de mercúrio usando uma válvula automatizada [5]. Os eletrólitos utilizados foram NaH_2PO_4 e KCl , o primeiro por sofrer adsorção não-específica, enquanto o segundo sofre adsorção específica.

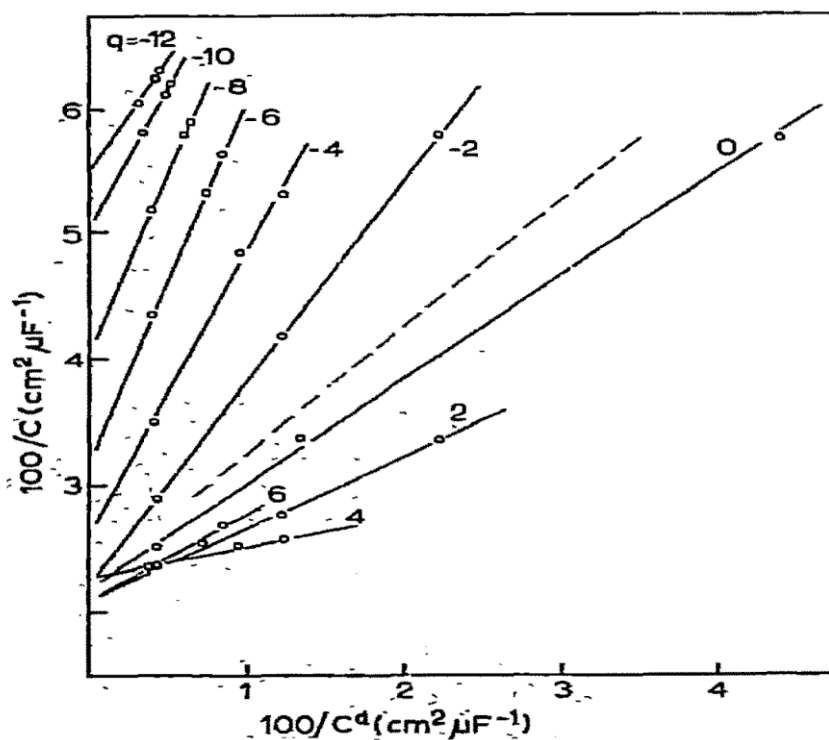
Na Figura 13, os gráficos de Parsons-Zobel para esses dois sistemas experimentais, $\text{Hg}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ e Hg/KCl , demonstram claramente a utilidade do método.

Figura 13: Gráficos do recíproco da capacitância total vs. recíproco da capacitância difusa: Na parte a), temos: Interface $\text{Hg}/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ e em b) Interface Hg/KCl , ambas medidas a 25°C . As linhas que ligam os pontos indicam a inclinação da reta que, para o caso a), é unitária.

a)



b)



Fonte: R. Parsons e F. G. R. Zobel (1965) [5]

Na Figura 13a), a reta identificada com $q^m = 0$ (σ , em nossa notação) corresponde aos dados obtidos no pzc. A obtenção das demais retas é um processo mais complexo, pois depende da integração da curva $C(E)$, através da Equação (4.10), até atingir o valor estipulado de σ :

$$\sigma = \int_{E_{pzc}}^E C(E) dE \quad (4.10)$$

Além disso, a expressão para a capacitância difusa deve ser modificada para que sua dependência com a carga do eletrodo fique explicitada, como mostrado na Equação (4.11) [30]. Por exemplo, para 25 °C:

$$C_d = 19,46 (\sigma^2 + 137,8 c)^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

Na Figura 13, observa-se que, na ausência de adsorção específica, a inclinação da reta obedece à Equação (4.9), sendo igual a 1 (um), enquanto que na presença de adsorção específica a inclinação da reta difere do valor unitário, Figura 13b. Ou seja, o método gráfico proposto por Parsons e Zobel oferece uma forma visual de observar a existência ou não de adsorção específica, além do que, o coeficiente linear do gráfico de Parsons-Zobel corresponde ao inverso do valor da capacitância da camada de Stern, C_H , que como se vê na Figura 13, varia em função da carga do eletrodo.

4.2.2 Medidas de capacitância em eletrodos sólidos

As medidas de capacitância de EDL em mercúrio obtidas por Grahame se mantêm como referência até hoje. O sucesso se deve em parte às características especiais do DME, pois ao usar um metal líquido, a tensão superficial é medida com facilidade. Além disso, a interface com o eletrólito é lisa, sem os defeitos e texturas que um sólido apresenta. A contínua renovação da gota e seu curto tempo de vida, da ordem de 1-10 s, também evita os problemas usuais de contaminação, que afetam drasticamente a capacitância da EDL. Também é importante ressaltar que o circuito elétrico para medir a impedância do DME usava uma ponte de impedância (ponte de Wien simétrica), sendo que esta operava a uma frequência fixa (no caso, 1 kHz).

4.2.2.1 Dificuldades técnicas encontradas

Antes de iniciar a revisão da literatura que abarca a validação do modelo GCS em eletrodos sólidos, convém elencar a série de dificuldades técnicas que precisavam ser contornadas para o sucesso da empreitada.

4.2.2.1.1 Reprodutibilidade e Dispersão em frequência

A falta de reprodutibilidade das medidas era o principal problema enfrentado, o que era atribuído, por contraste ao caso do mercúrio, à impossibilidade de contínua renovação da superfície e à presença de rugosidade e textura [31]. Também se

observava uma dispersão em frequência dos valores experimentais de capacitância de EDL, o que desafiava o próprio conceito de capacitância, uma vez que esta deve ser uma grandeza que independe da frequência de medida. Ambos os problemas têm causas comuns [32,33].

4.2.2.1.2 *Contaminação*

A adsorção de moléculas ou íons espúrios, presentes no eletrólito ou provenientes do contato com a atmosfera, com as paredes da célula eletrolítica ou vazadas do eletrodo de referência, depende da frequência e perturba a estrutura da dupla camada, afetando os valores de capacitância, que também se tornam dependentes da frequência. A contaminação também prejudicava a reprodutibilidade dos dados, e devia, portanto, ser minimizada a todo custo. Por isso, cuidados extremos eram tomados em relação à pureza dos eletrólitos e deaeração dos mesmos via saturação com argônio ou nitrogênio ultra-puros; a vidraria passava por repetidos ciclos de limpeza; os eletrodos eram submetidos a polimento eletrolítico e a numerosos ciclos de varredura entre os potenciais de redução e oxidação da água, com trocas repetidas do eletrólito, até que a curva de impedância se estabilizasse.

4.2.2.1.3 *Cinética de adsorção*

Na presença de processos adsortivos com energia de ativação que dependa da orientação cristalográfica, uma pequena variação nas propriedades da superfície pode gerar dispersão de capacitância em uma larga faixa de frequências [33]. Além disso, a adsorção específica interfere na estrutura da EDL, e nesse caso o modelo GCS nem mesmo se aplica. Para evitar processos adsortivos, utilizavam-se somente eletrólitos de sais de flúor, perclorato ou hexafluorofosfato, que não adsorviam ou eram pouco adsorventes, conforme se concluiu das medidas realizadas em eletrodos de mercúrio.

4.2.2.1.4 *Rugosidade*

Se o eletrodo é rugoso e está sob a ação de um campo alternado, a contribuição dos picos e vales na distribuição da corrente, assim como o carregamento da dupla

camada, variam em função da frequência. Por isso buscava-se minimizar a rugosidade, via polimento mecânico e eletrolítico dos eletrodos. Medidas em facetas monocristalinas também foram utilizadas.

4.2.2.1.5 *Efeitos de borda*

O tamanho finito dos eletrodos gera uma distribuição não uniforme de corrente na proximidade das bordas. Sob a ação de campos elétricos alternados, a distribuição de corrente será diferente para cada frequência. Para eletrodos circulares embutidos em matriz isolante, Newman [32] demonstrou teoricamente que a dispersão ocasionada por efeitos de borda ocorre para frequências acima de um valor crítico, f_{lim} , que é diretamente proporcional à condutividade do banho e inversamente proporcional ao diâmetro da amostra. Com isso, tornou-se possível, ao menos, identificar quando a dispersão em frequência decorria simplesmente da geometria do eletrodo. No caso de eletrodos planos monocristalinos, uma maneira de evitar efeitos de borda era trabalhar com diâmetros pequenos e em configuração de menisco pendente. Outra opção, válida para eletrodos policristalinos, era trabalhar com micro eletrodo esférico concêntrico ao contra eletrodo, ou em formato de fio, em configuração cilíndrica com o contra eletrodo.

4.2.2.1.6 *Determinação da área eletroativa*

A quantificação da capacitância específica depende da área eletroativa do eletrodo, o que, no caso de eletrodos sólidos, é sempre maior que a área nominal ou geométrica, devido à rugosidade superficial. Esta, por sua vez, pode variar enormemente, a depender do método de preparação e limpeza do eletrodo.

4.2.2.1.7 *Determinação do pzc*

Como visto anteriormente, o máximo da curva de tensão superficial em função do potencial (curva de eletrocapilaridade) fornece diretamente o potencial de carga zero de um eletrodo imerso em eletrólito. A medida da tensão superficial de um sólido requer

o uso de técnicas de alta sensibilidade para detectar as diminutas deformações sofridas pelo sólido em decorrência do potencial aplicado. Os primeiros métodos para medir a eletrocapilaridade de sólidos surgiram somente em 1968 na Rússia [34] e no ano seguinte, nos Estados Unidos [35]. Assim, a determinação do mínimo de capacitância em eletrólitos simétricos diluídos não adsorventes, em função do potencial aplicado, se manteve como único método viável para localização do pzc do eletrodo ao longo de toda a década de 60.

4.2.2.2 Medidas de impedância eletroquímica com varredura em voltagem

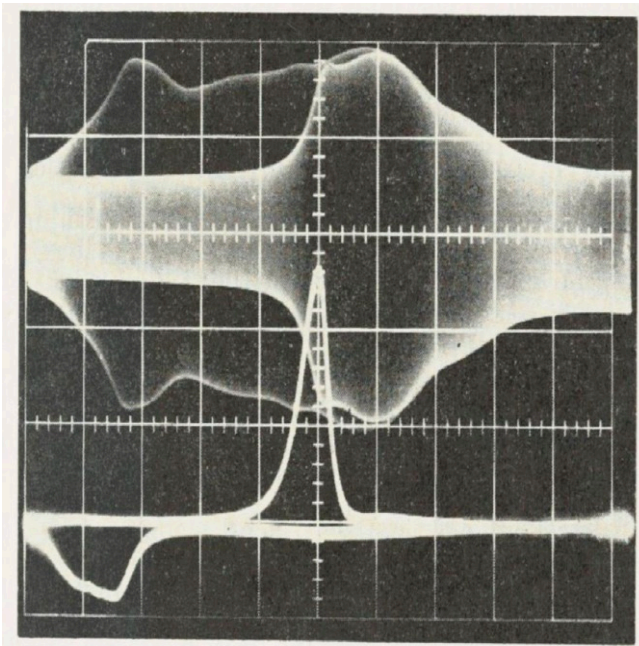
Os sérios problemas de reprodutibilidade nas medidas de impedância em eletrodos sólidos levaram ao desenvolvimento de sistemas para medir a impedância superposta a uma varredura potenciostática automática, com o objetivo de submeter o eletrodo a condições experimentais mais controladas.

O primeiro sistema desse tipo foi desenvolvido em 1963 por M. W. Breiter, dos laboratórios da General Electric, e que registrava as componentes em fase e em quadratura da impedância. A técnica foi aplicada na determinação da capacitância de um fio de platina, que foi medido em configuração cilíndrica, evitando assim os efeitos de borda. Com isso, foi possível realizar medidas até 20 kHz. Os dados obtidos levaram o autor à conclusão de que a capacitância de dupla camada é medida em frequências acima de 1 kHz; efeitos capacitivos observados em frequências mais baixas se devem a contribuições faradaicas que afetam ambas as componentes, resistiva e capacitiva, da impedância [36]. Apesar dos resultados promissores, a instrumentação desenvolvida por Breiter não teve muita repercussão entre os pares, o que pode ser atribuído à complexidade de operação do instrumento, que envolvia uma série de chaveamentos e ajustes do circuito elétrico para registrar as componentes em fase e em quadratura da impedância.

Jean Clavilier publicou, em 1966, os primeiros resultados de uma metodologia mais simples, que mede a admitância eletroquímica, superposta a uma varredura de potencial. A hipótese de trabalho do método é que a admitância será diretamente proporcional à capacitância sempre que a componente reativa for muito maior que a componente resistiva, o que acontece em frequências suficientemente baixas. O arranjo

experimental permitia a visualização simultânea, num osciloscópio de dois canais, da curva $I \times V$ e da curva $C \times V$ [37], Figura 14.

Figura 14: Representação simultânea de capacitância e intensidade de corrente em função do potencial do sistema Ouro- SO_4K_2 , solução aquosa de 0,1 M.



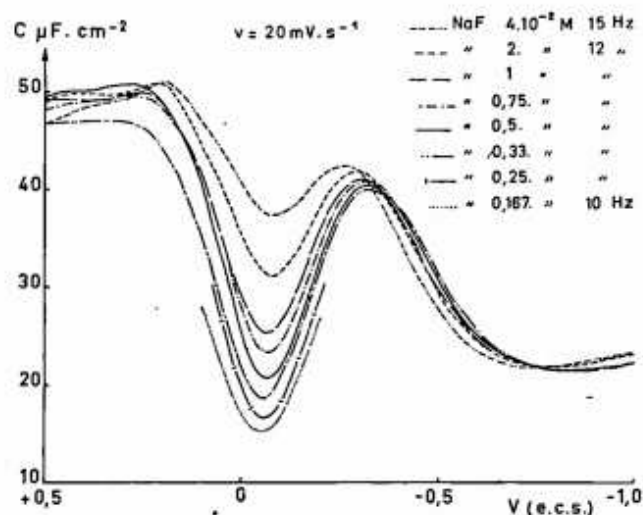
Fonte: Jean Clavilier (1966) [37]

4.2.2.3 O gráfico de Parsons-Zobel para eletrodos de ouro

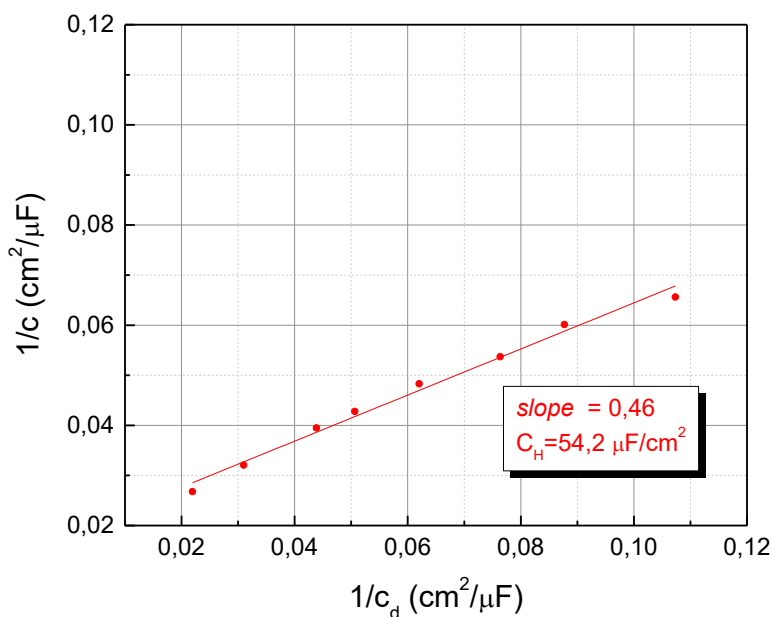
Com essa metodologia e usando um micro eletrodo policristalino de ouro esférico e concêntrico ao contra eletrodo de platina, Clavilier e Van Huong lograram identificar um mínimo na curva de capacitância do ouro, que variava em função da concentração do eletrólito. Os mínimos de capacitância observados em eletrólitos diluídos de NaF, [7,38] (Figura 15a) KClO_4 e HClO_4 [39], medidos em baixa frequência (10-15 Hz), se localizavam, respectivamente, em -0.06, -0.04 e -0.05 V/SCE e foram identificados como sendo o pzc.

Figura 15: a) Curvas de capacitância em função do potencial para diferentes concentrações em um eletrodo policristalino de ouro em solução eletrolítica de NaF. b) Gráfico de Parsons-Zobel obtido das curvas do gráfico a).

a)



b)

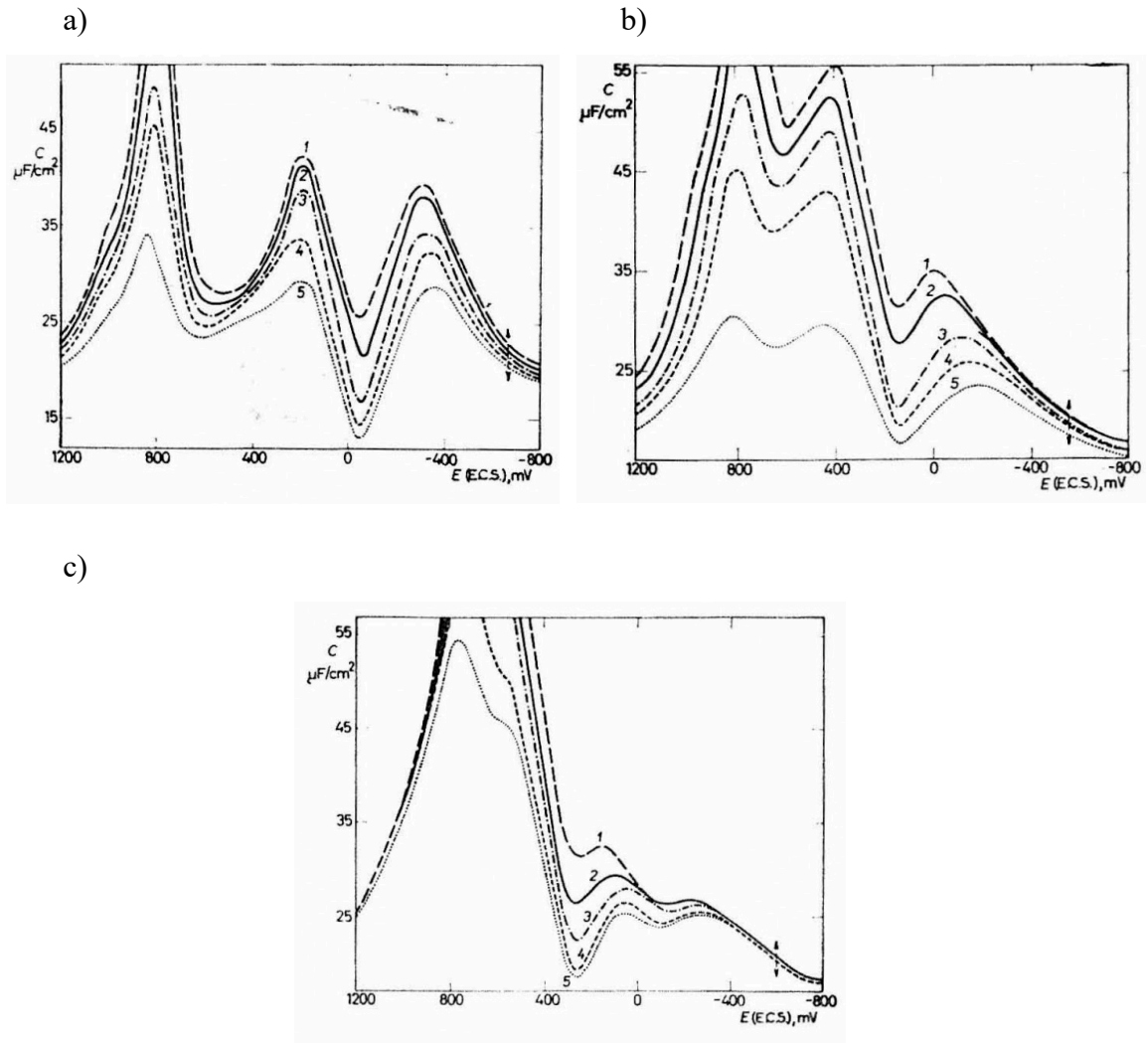


Fonte: a) Jean Clavilier (1966) [37] ; b) Própria Autora (2022).

No entanto, quando os dados do mínimo de capacitância foram dispostos em um gráfico de Parsons-Zobel, não se verificou a esperada inclinação unitária, Figura 15b. O coeficiente angular próximo de 0,5 foi atribuído à rugosidade do eletrodo, que teria que ser, portanto, da ordem de 2. Não se procurou, à época, verificar, de alguma

forma independente, se o fator de rugosidade do eletrodo tinha realmente esse valor. Ao invés disso, os esforços se concentraram em medidas de capacitância de facetas monocristalinas de ouro, que deveriam apresentar fator de rugosidade muito próximo de 1. Os resultados em monocristais de ouro [40] indicaram que a localização do mínimo de capacitância dependia da orientação cristalográfica, Figura 16(a-c).

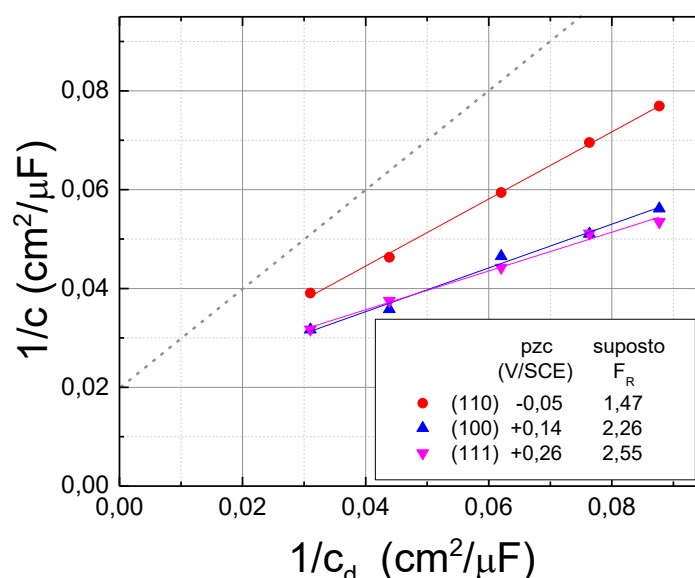
Figura 16: Influência da concentração de NaF nas curvas de capacitância em uma varredura anódica. Concentração em mol. l⁻¹. Concentrações: 1-0,02, 2-0,01, 3-0,005, 4-0,0033 e 5-0,0025. Frequência medida de 12 Hz, velocidade de varredura, 20mVs⁻¹. a) Plano cristalino (110); b) (100) e c) (111).



Fonte: A. Hamelin e J. Lecoer (1971) [6]

Ao contrário do esperado, não se observou qualquer melhora na inclinação das curvas de Parsons-Zobel, Figura 17, que variou entre 0,68 e 0,39, o que implicaria em fatores de rugosidade entre 1,5 e 2,6, muito exagerados para um monocristal. Frumkin e colaboradores [41] estranham o fato de, na Figura 16a, o mínimo de capacitância não se tornar mais raso com o aumento da concentração do eletrólito, conforme observado nas medidas de Grahame em mercúrio, Figura 3.

Figura 17: Gráfico de Pearson-Zobel para as curvas de capacitâncias mostradas na Figura 16.



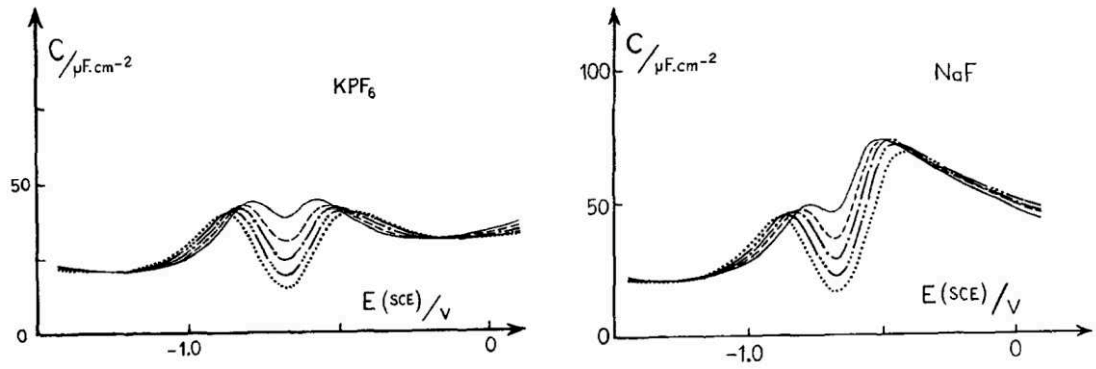
Fonte: Própria Autora (2022)

Não obstante, a técnica do mínimo de capacitância se estabelece como procedimento válido para localização do pzc. Desde então, inúmeras explicações e modelos foram aventados para explicar a inclinação anômala do gráfico de Parsons-Zobel [42], que ocorre tanto no ouro, como na prata, Figura 18(a-c) e platina, Figura 19, porém o tema continua em aberto, como mostram trabalhos recentes no tema, [43] [44].

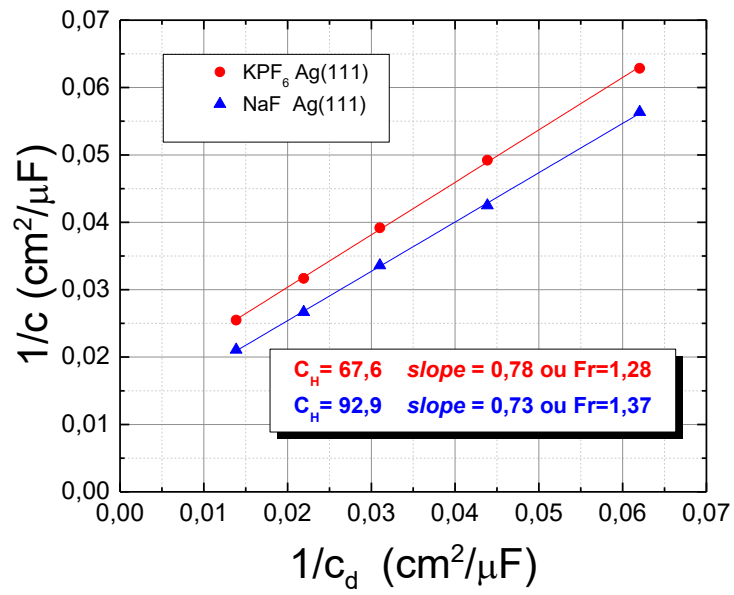
Figura 18: Medida de capacitância em função do potencial e concentração do eletrólito para a face (111) da prata em solução de: a) KPF_6 e b) NaF. (—) 0.1 M; (- - -) 0.04 M; (· · · ·) 0.02 M; (_ . . . _) 0.01 M; (. . . .) 0.005 M. c) Respectivo gráfico de Parsons-Zobel.

a)

b)

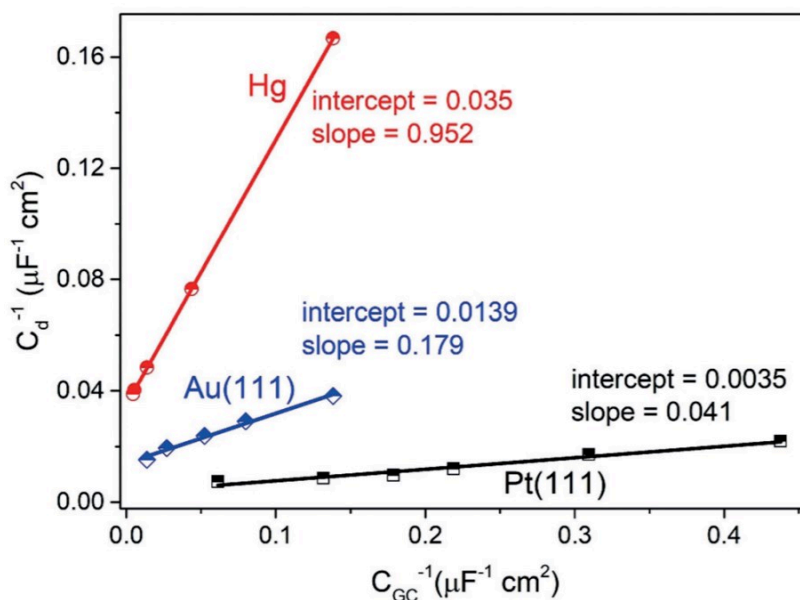


c)



Fonte: a) e b) Georges Valette (1989) [45]; c) Própria autora (2022).

Figura 19: Gráficos de Parsons-Zobel obtidos através das curvas de capacitância no pzc da Platina (111) e do Ouro (111) em solução eletrolítica de NaF. Dados de Hg retirados do trabalho de Grahame.



Fonte: K. Doblhoff-Dier e M. Koper (2021) [43]

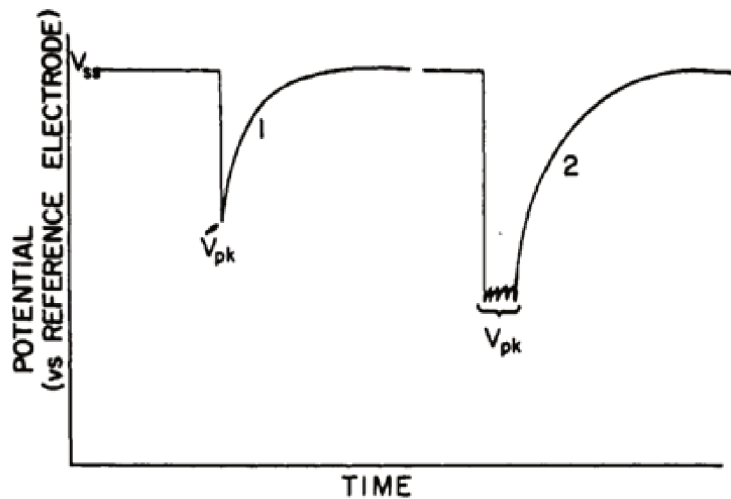
4.3 MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA MEDIÇÃO DO PZC

A determinação do pzc do ouro pelo mínimo da capacitância, efetivada em 1969, impactou a literatura e se tornou referência para novos experimentos. A partir de 1965 começam a surgir novas técnicas experimentais para determinação do pzc de interfaces sólido/eletrólito, das quais destacamos: (i) método de imersão, (ii) métodos de decapagem mecânica e (iii) métodos de eletrocapilaridade.

- (i) **Método de imersão:** Nesse método, o eletrodo teste, polarizado por fonte externa em relação a um eletrodo de referência, é imerso no eletrólito, o que provoca um transiente de potencial devido ao carregamento da nova interface. O pzc corresponderia ao potencial externo para o qual a magnitude do transiente de potencial é nula. A técnica não é muito reproduzível, pois requer que a superfície a ser imersa esteja livre de óxidos ou moléculas de oxigênio ou hidrogênio adsorvidas, condições difíceis de serem observadas e verificadas.

- (ii) **Método de decapagem:** Na versão original, desenvolvida pelo grupo de H. Eyring, a superfície do eletrodo metálico é removida *in-situ* por uma ponta de diamante, enquanto o potencial de circuito aberto (ocp) é registrado, Figura 20.

Figura 20: Curvas experimentais obtidas para: 1- única raspagem da superfície e 2- múltiplas raspagens.



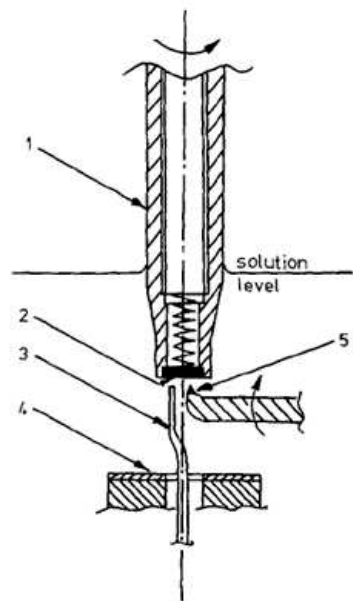
Fonte: T. Andersen; J. Anderson e H. Eyring (1969) [46]

Medidas realizadas em várias interfaces mostram que o potencial registrado nem sempre corresponde ao pzc, o que depende da natureza do metal, pH da solução, íons presentes e velocidade das reações envolvidas em comparação com a velocidade da decapagem [46].

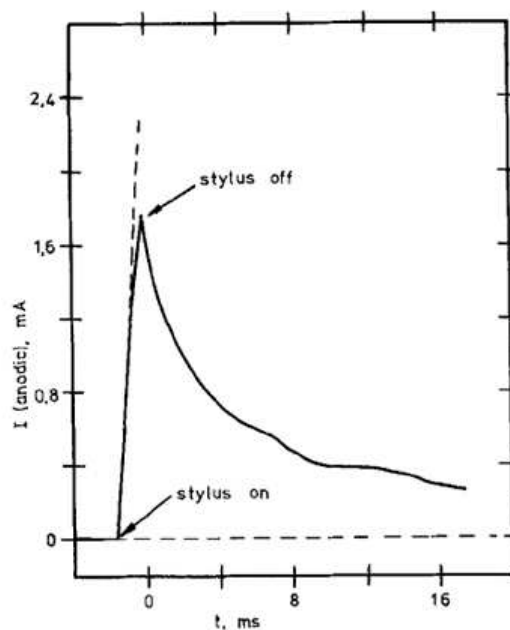
A comparação entre os métodos de imersão e o de decapagem em ocp [47], medidos sob as mesmas condições experimentais para vários metais, permitiu concluir que o método de decapagem em ocp parece ser o que realmente mede o pzc, enquanto o método de imersão mede o pzc de uma superfície parcialmente adsorvida com oxigênio residual. No caso do ouro, em particular, ambos os métodos apresentam uma razoável concordância, Tabela 2. Pelo método de decapagem em ocp, o pzc do ouro se localiza entre -0.25 e -0.34 V (Ag/AgCl), a depender do eletrólito e sua concentração.

Figura 21: Eletrodo de disco rotativo equipado para decapagem com os seguintes componentes: 1. Suporte do eletrodo; 2. Amostra; 3. Capilar Luggin; 4. Contra eletrodo; 5. Ponta de diamante. Em b) vemos o transiente de corrente causado pela decapagem do eletrodo.

a)



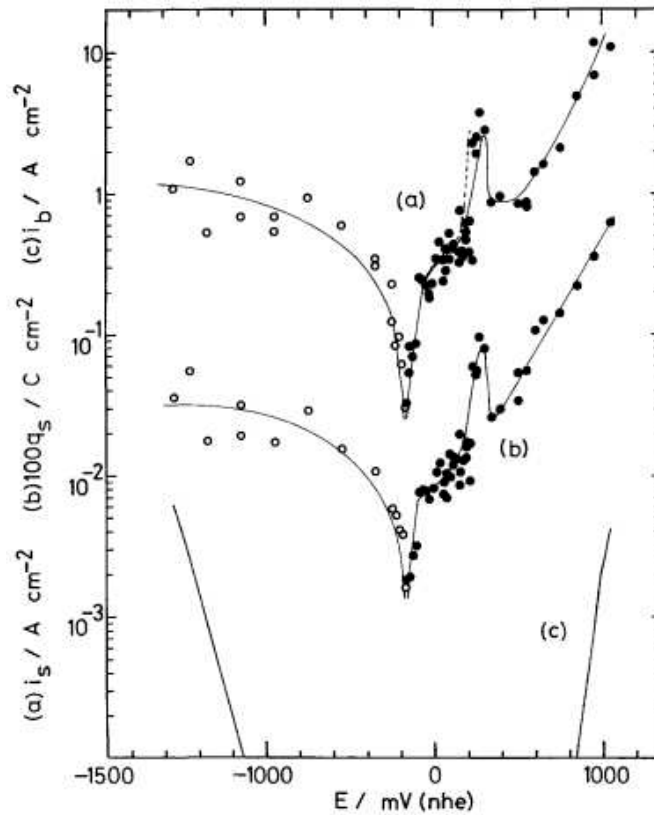
b)



Fonte: F.P. Ford, G. T. Burstein e T.P. Hoar (1980) [48]

Em 1980, Burstein e colaboradores desenvolvem um método de decapagem potencioestática, onde se registra a corrente transiente que surge quando a superfície do eletrodo é parcialmente decapada [49]. Com esse método, mediu-se um pzc de -0.39 V (Ag/AgCl) para o ouro em 1 M de KOH (Figura 22).

Figura 22: Medida eletroquímica de uma superfície decapada de ouro em solução de KOH: a) Densidade de corrente da superfície; b) Densidade de carga superficial

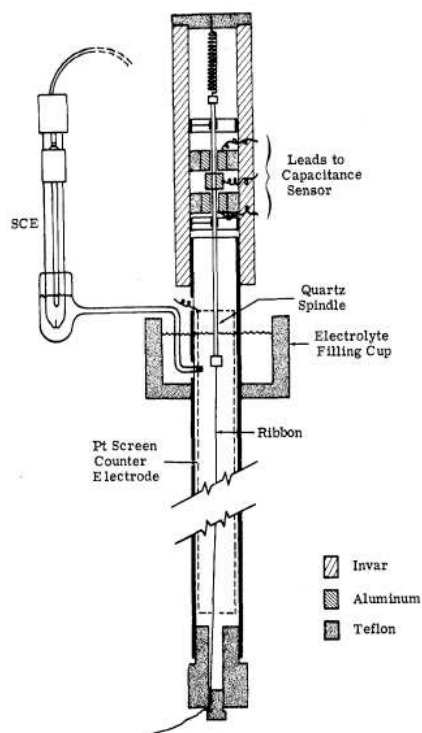


Fonte: G.T. Burstein e R.C. Newman (1981) [49].

- (iii) **Método de eletrocapilaridade:** Para medir a eletrocapilaridade de sólidos, ao menos dois métodos foram criados. (a) Beck desenvolveu um extensômetro (Figura 23), onde o eletrodo, em forma de fita metálica, é submetido a uma força constante por meio de uma mola com constante elástica inferior à rigidez da fita (o que garante que o sistema opere no regime elástico). Uma bobina de alumínio montada no eixo do eletrodo e localizada entre dois anéis metálicos fixos no suporte, forma um sistema de dois capacitores diferenciais [35]. O sistema mede pequenas alterações nas duas capacitâncias, provocadas por mudanças no comprimento da fita metálica. Variações na tensão interfacial com o potencial são diretamente relacionadas a variações no comprimento da fita. Como resultado, obtém-se uma curva de “eletrocapilaridade”, muito similar à curvas obtidas em DME, conforme se observa na comparação entre os dados obtidos

para ouro por Lin e Beck, em 1976 [50], Figura 24, e os dados para mercúrio, Figura 12.

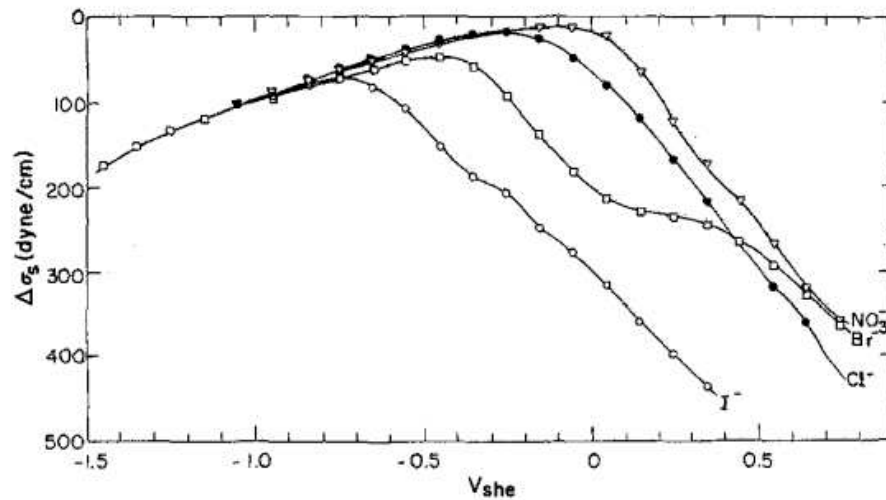
Figura 23: Representação esquemática de um extensômetro



Fonte: T. Beck (1969) [35]

No mesmo trabalho de 1976, Lin e Beck demonstraram analiticamente que o máximo da curva de tensão superficial deveria, em princípio, corresponder ao pzc. Para um eletrólito não adsorvente, como KClO_4 , por exemplo, o máximo da curva coincide com o observado em KNO_3 , que é mostrado na Figura 24. O fato desse valor ser muito negativo em relação ao valor determinado pelo mínimo de capacitância, provocou uma discussão acalorada na literatura, ao longo dos anos, que foi compilada por Kramer e Weissmuller entre 2007 e 2008 [51,52].

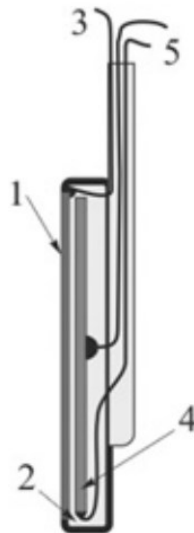
Figura 24: Curvas de tensão superficial do ouro para diferentes íons em solução de sal de potássio. Varredura anódica.



Fonte: K.F. Lin e T.R. Beck (1976) [50]

(b) No método piezolétrico, idealizado pioneiramente por Gokhshtein, um cristal piezolétrico é colado ao eletrodo, como se observa na Figura 25. Aplica-se um potencial que consiste em uma componente dc e uma componente ac de alta frequência. A oscilação do potencial elétrico resulta na oscilação da tensão interfacial e consequente oscilação da deformação elástica do eletrodo, que é captada pelo elemento piezolétrico, ligado a um amplificador *lock-in* ou analisador de resposta em frequência. O equipamento mede a amplitude e fase do sinal piezolétrico em função do potencial aplicado, as quais são proporcionais à amplitude e fase da tensão superficial do eletrodo. Essas curvas são chamadas de estansogramas. O efeito é muito pequeno, por isso, o sistema trabalha com os harmônicos superiores da vibração, que coincidem com frequências de ressonância mecânica do conjunto [53]. No pzc, o módulo do sinal piezolétrico vai a zero e a fase muda de 180 graus.

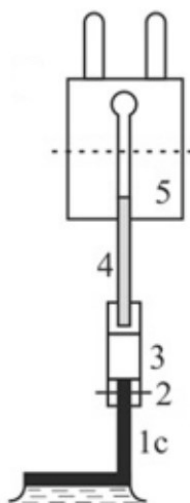
Figura 25: Representação do dispositivo para o método de medida piezoelétrico. Consiste em uma placa metálica rígida conectada a um elemento piezoelétrico altamente sensível, suas componentes são: 1. Folha de metal; 2. Resina epóxi. 3. Saída para o equipamento potenciostato; 4. Discos ou placas cerâmicas piezoelétricas; 5. Saída para o amplificador ou analisador.



Fonte: G.G. Lang *et. al.* (2017) [54]

Em uma modificação do método, o elemento piezoelétrico é inserido na haste que sustenta o eletrodo, sem contato com o eletrólito (elemento 4 na Figura 26).

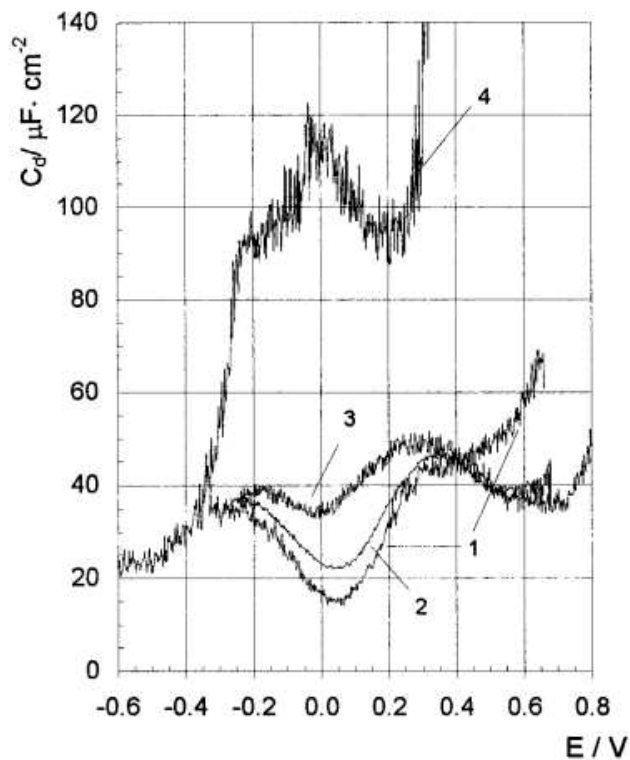
Figura 26: Unidades piezoelétricas projetadas por Gokhshtein. Componentes: 1c. Placa de metal, haste ou filamento; 2. Suporte; 3. Aresta; 4. Piezoelemento; 5. Conectores.



Fonte: G.G. Lang *et. al.* (2017) [54]

Em 1998, Valincius realizou medidas piezoelétricas e capacitivas para o ouro com dispositivo semelhante ao da Figura 26, visando esclarecer as incongruências nos valores de pzc obtidos pelos dois métodos. As curvas de capacitância em função do potencial, obtidas entre 20-35 Hz, e as medidas de eletrocapilaridade, medidas em frequências de 1-2 kHz são mostradas nas Figura 27 e Figura 28.

Figura 27: Curvas de capacitância diferencial para o eletrodo de ouro em solução de perclorato: 1. 0,0028 M HClO₄, pH= 2,55; 2. 0,01 M HClO₄, pH=1,95; 3. 0,1 M HClO₄, pH= 0,95; 4. 0,04 M KClO₄, pH = 12,2. Velocidade de varredura de 0,035 V/s. Varredura anódica. Mínimo de capacitância corresponde a $E_{pzc} = (+ 0,04 \pm 0,01)$ V.

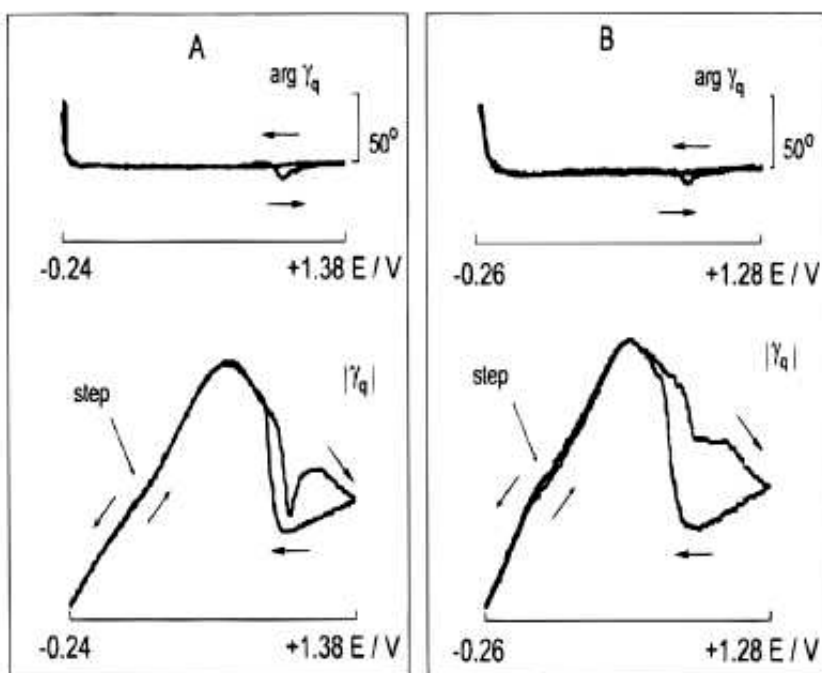


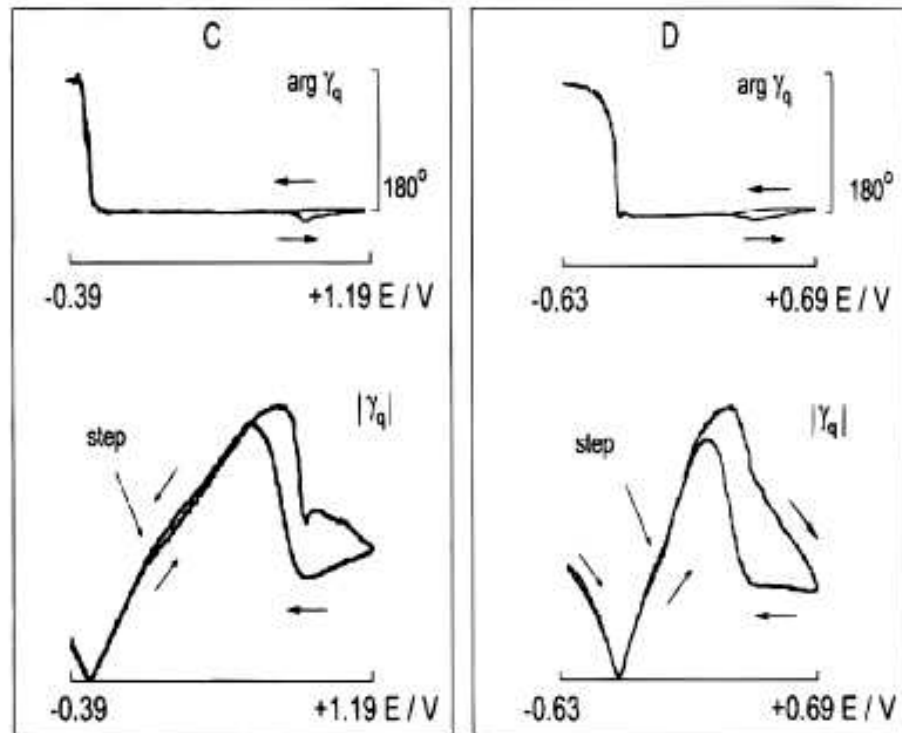
Fonte: G. Valincius (1998) [53]

Essas medidas confirmaram, mais uma vez, que o potencial do mínimo de capacitância é mais positivo que o potencial de módulo zero do estansograma. O grau de discordância observado entre curvas de capacitância e de eletrocapilaridade para outros metais mostraram que deve haver ao menos 4 tipos distintos de estansogramas, indicando que as propriedades da dupla camada elétrica dependem não somente da

concentração do eletrólito, mas também da natureza do metal. Isso fomentou o desenvolvimento de modelos de Jellium (da palavra inglesa para geleia – jelly) para descrever as propriedades elétricas da interface metal/eletrólito, com o intuito de explicitar uma eventual contribuição dipolar eletrônica do eletrodo, que seja sensível à deformação elástica do mesmo [55].

Figura 28: Estansogramas cíclicos (módulo e fase) de um eletrodo de ouro em soluções de: a) 0,1 M HClO_4 , $\text{pH} = 0,95$, frequência de medida $f = 2,05$ kHz, $E_{\text{ecm}} = -0,296$ V (valor extrapolado); b) 0,044 M HClO_4 , $\text{pH} = 1,35$, $f = 1,08$ kHz, $E_{\text{ecm}} = -0,295$ V; c) 0,044 M KClO_4 , $\text{pH} = 3,88$, $f = 2,05$ kHz, $E_{\text{ecm}} = -0,290$ V; d) 0,04 M KClO_4 , $\text{pH} = 12,2$, $f = 2,11$ kHz, $E_{\text{ecm}} = -0,360$ V. Velocidade de varredura 0,035 V/s. As setas indicam a direção da varredura. A maioria dos valores anódicos da fase estática são igual a 180° .





Fonte: G. Valincius (1998) [53].

Uma série de outros métodos que foram desenvolvidos procuram medir a tensão superficial através do curvamento (*bending*) que um campo elétrico produz no eletrodo em forma de *cantilever* ou filme fino depositado em substrato flexível. No entanto, esses experimentos não obedecem à condição de deformação constante e, portanto, não podem ser descritos pelas equações de eletrocapilaridade derivadas por Gokhshtein [56].

A Tabela 2 lista os valores de pzc para o ouro determinados experimentalmente pelos métodos citados acima. Observa-se que, à exceção das medidas obtidas pelo método de mínimo da capacitância, todos os demais apontam para valores localizados entre -0.25 e -0.40 V/AgAgCl.

Tabela 2: Compilação dos valores de pzc para o ouro determinados experimentalmente.

Método para obtenção da capacitância	Eletrólito	Concentração (mM)	Obs.*	Valor do Pzc (mV)	Freq.* (Hz)	Ano *	Autor(a)	Revista	Pzc (V/AgAgCl)
Mínimo de capacitância	NaF	2.5 a 20	(110)	-50 sce	12	1970	Hamelin	<i>Collection of Czechoslovak Chemical Communications</i>	-0.008
Mínimo de capacitância	NaF	2.5 a 20	(100)	+140 sce	12	1970	Hamelin	<i>Collection of Czechoslovak Chemical Communications</i>	+0.182
Mínimo de capacitância	NaF	2.5 a 20	(111)	+260 sce	12	1970	Hamelin	<i>Collection of Czechoslovak Chemical Communications</i>	+0.302
Mínimo de capacitância	HClO ₄	2.8 a 10	policrist	+40 AgCl	20-35	1998	Valincius	<i>Langmuir</i>	+0.040
imersão	KCl	100	policrist	-100 she	-	1974	Clark, Eyring	<i>Journal of the Electrochemical Society</i>	-0.299
Decapagem em ocp	KCl	100	policrist	-110 nhe	-	1965	Perkins Eyring	<i>Journal of Physical Chemistry</i>	-0.309
Decapagem em ocp	KCl	10	policrist	-50 nhe	-	1965	Perkins Eyring	<i>Journal of Physical Chemistry</i>	-0.249
Decapagem em ocp	KF	100	policrist	-60 nhe	-	1965	Perkins Eyring	<i>Journal of Physical Chemistry</i>	-0.259
Decapagem em ocp	NaOH	1000	policrist	-140 nhe	-	1967	Bode Eyring	<i>Journal of Physical Chemistry</i>	-0.339
Decapagem potencioestática	KOH	1000	policrist	-190 nhe	-	1981	Newman & Burstein	<i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i>	-0.389
Extensômetro	KClO ₄	100 mN	policrist	-160 nhe	-	1976	Lin & Beck	<i>Journal of the Electrochemical Society</i>	-0.359
Piezoelétrico	KClO ₄	44	pH=3.88	-290 AgCl	2000	1998	Valincius	<i>Langmuir</i>	-0.290
Piezoelétrico	KClO ₄	44	pH=12.2	-360 AgCl	2000	1998	Valincius	<i>Langmuir</i>	-0.360
Piezoelétrico	HClO ₄	44	pH=1.35	-295 AgCl	1000	1998	Valincius	<i>Langmuir</i>	-0.295
Piezoelétrico	HClO ₄	100 mM	pH=0.95	-296 AgCl	2000	1998	Valincius	<i>Langmuir</i>	-0.296

3

Fonte: Própria autora (2022).

³ * Observações adicionais

* Frequência de medida

* Ano da publicação

4.4 EVOLUÇÃO DA IMPEDANCIOMETRIA E SUA ANÁLISE

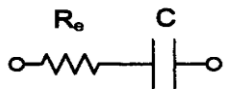
O desenvolvimento dos potenciostatos eletrônicos e da análise digital de sinais permitiu a aquisição automática dos espectros de impedância usando equipamentos comerciais. O uso de circuitos elétricos equivalentes (EEC) para analisar processos eletroquímicos, que havia sido introduzido por Dolin e Ershler [57] e Randles [58], se popularizou.

4.4.1 EEC e a Representação gráfica da impedância de eletrodos ideais

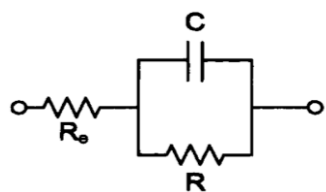
Tomamos como exemplo a impedância de um eletrodo metálico submetido a uma reação limitada cineticamente, que deve ser análoga à impedância de um EEC composto por um capacitor C e resistor R em paralelo, em série com a resistência R_e do eletrólito, Figura 29.

Figura 29: Representação gráfica de uma interface ideal usando circuitos elétricos equivalentes.

a)



b)



Fonte: M. Orazem e B. Tribollet (2008) [59]

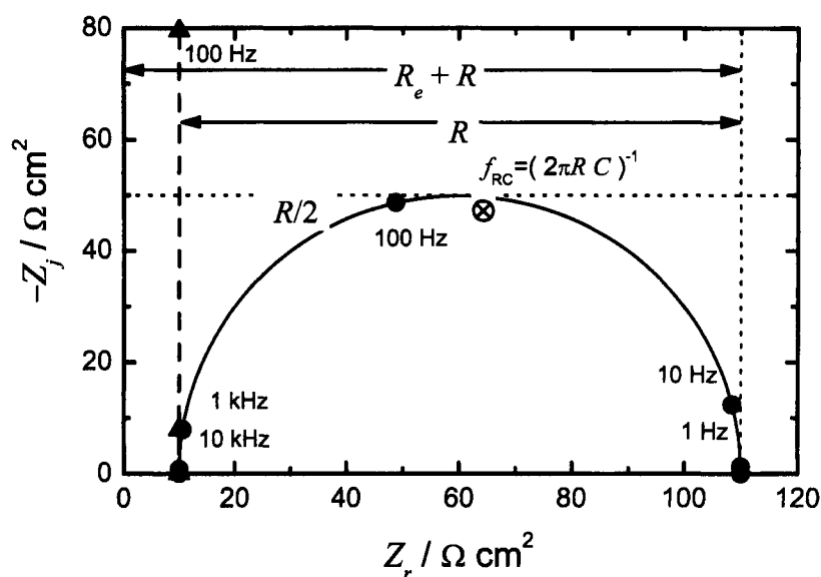
Tabela 3: Valores para os elementos dos circuitos equivalentes representados na Figura 29.

Elemento	Circuito equivalente (a)	Circuito equivalente (b)
R_e	$10 \Omega cm^2$	$10 \Omega cm^2$
C	$20 \mu F/cm^2$	$20 \mu F/cm^2$
R	∞	$100 \Omega cm^2$

Fonte: Adaptado de M. Orazem e B. Tribollet (2008) [59]

O capacitor representa a capacitância da dupla camada elétrica e R é inversamente proporcional à taxa de transferência de carga da reação. Na Figura 30 o diagrama de Nyquist para a impedância dos circuitos da Figura 29 para os valores numéricos mostrados na Tabela 3.

Figura 30: Diagrama de Nyquist para os valores e circuito representado na Figura 29 e Tabela 3. Linha tracejada grossa em $Z_{real} = 10 \Omega cm^2$ equivale ao circuito representado em Figura 29a); Semicírculo de linha contínua representa o circuito mostrado em Figura 29b).

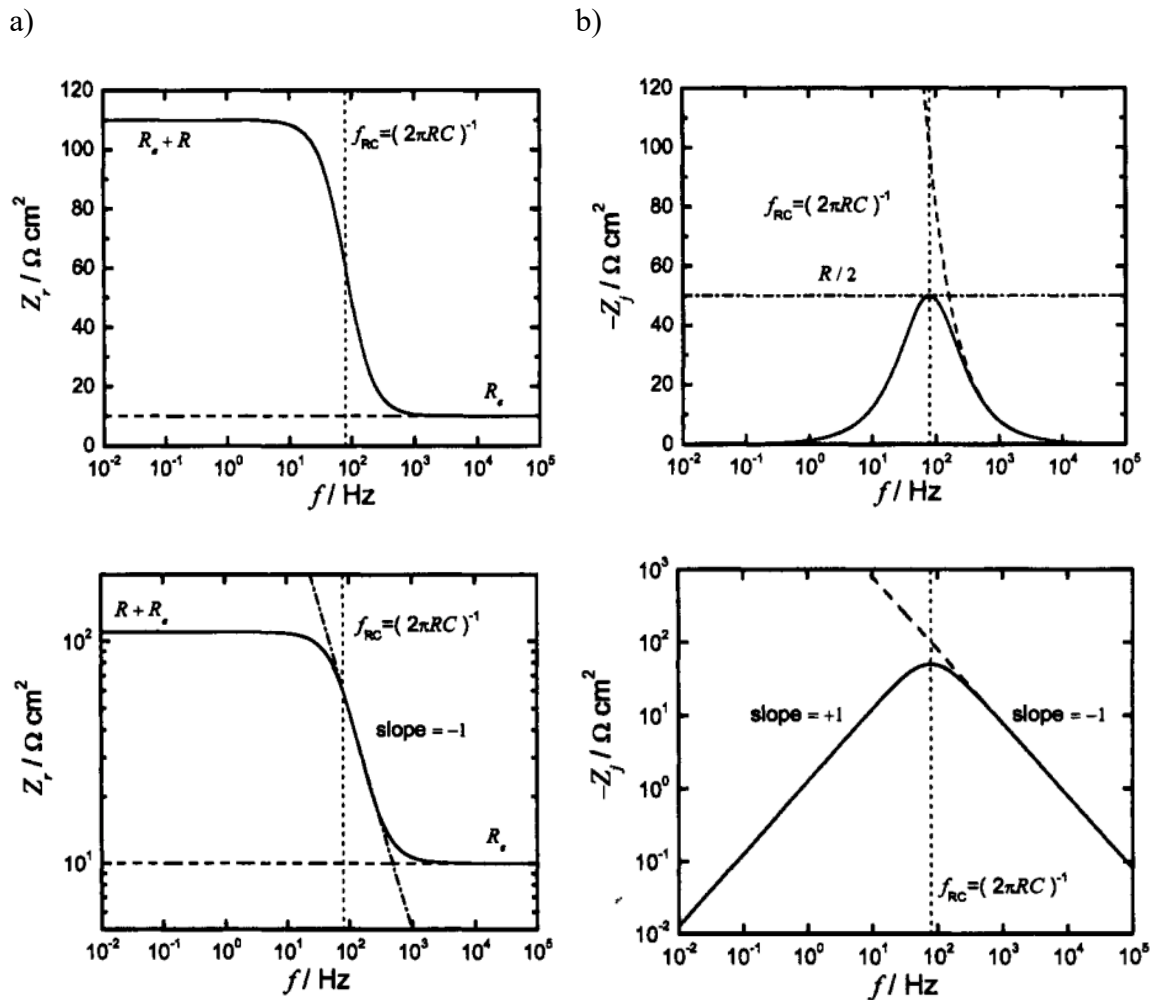


Fonte: M. Orazem e B. Tribollet (2008) [59]

No diagrama de Nyquist, que coloca $-Z_{imag}$ (na figura Z_i) contra Z_{real} (na figura Z_r), a impedância desse circuito é um semicírculo com centro no eixo Z_{real} , e cujo diâmetro é igual a R (Figura 30). Na ausência de uma reação faradaica, R tende a infinito e o EEC se reduz a uma associação em série de R_e e C (Figura 29a). Nesse caso, o diagrama de Nyquist corresponde a uma reta vertical centrada em $Z_{real} = R_e$ (Figura

30). Os dados de impedância também podem ser representados em termos das componentes real e imaginária em função da frequência, conforme mostrado na Figura 31, em escala linear ou logarítmica.

Figura 31: Parte real e imaginária da impedância em função da frequência para os circuitos mostrados na Figura 29. a) Parte real da impedância, embaixo, representação em escala logarítmica. A linha tracejada representa o circuito bloqueante representado na Figura 29a, a linha cheia representa o circuito reativo da Figura 29b. b) parte imaginária do circuito representado em Figura 29, embaixo representação em escala logarítmica. f_{RC} , frequência característica do sistema.



Fonte: M. Orazem e B. Tribollet (2008) [59]

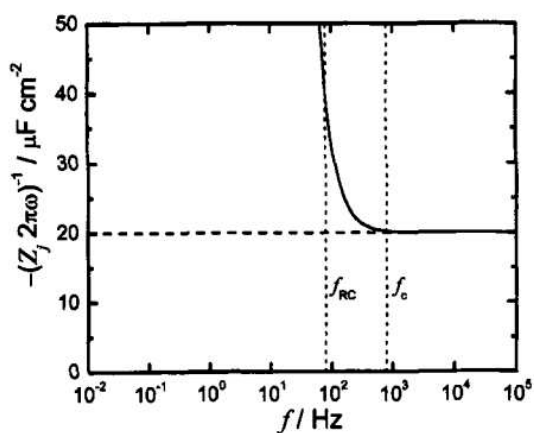
Observa-se que a componente imaginária ($-Z_{imag}$) apresenta um máximo na frequência característica $f_0 = (2\pi RC)^{-1}$. Existe também a representação para a capacitância efetiva do sistema, que é obtida diretamente da componente imaginária da impedância:

$$C_{eff} = -\frac{1}{(\omega Z_{imag})} \quad (4.4.1)$$

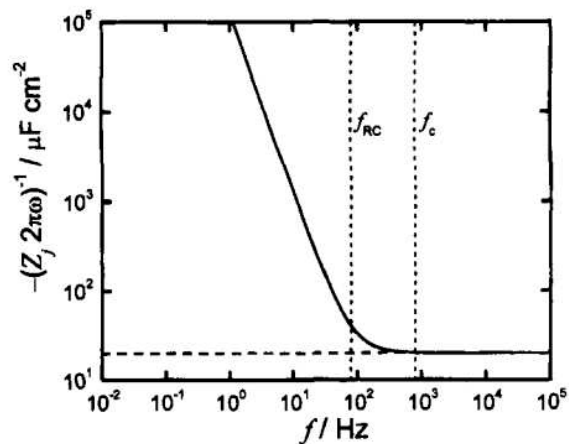
Como se vê na Figura 32, para ambos os circuitos da Figura 29, a curva da C_{eff} converge para o valor nominal de C em altas frequências.

Figura 32: Capacitância efetiva como função da frequência para os circuitos representados na Figura 29. As linhas tracejadas representam o sistema bloqueante Figura 29a) e as linhas sólidas representam o sistema reativo Figura 29b). a) Escala linear e b) Escala logarítmica.

a)



b)

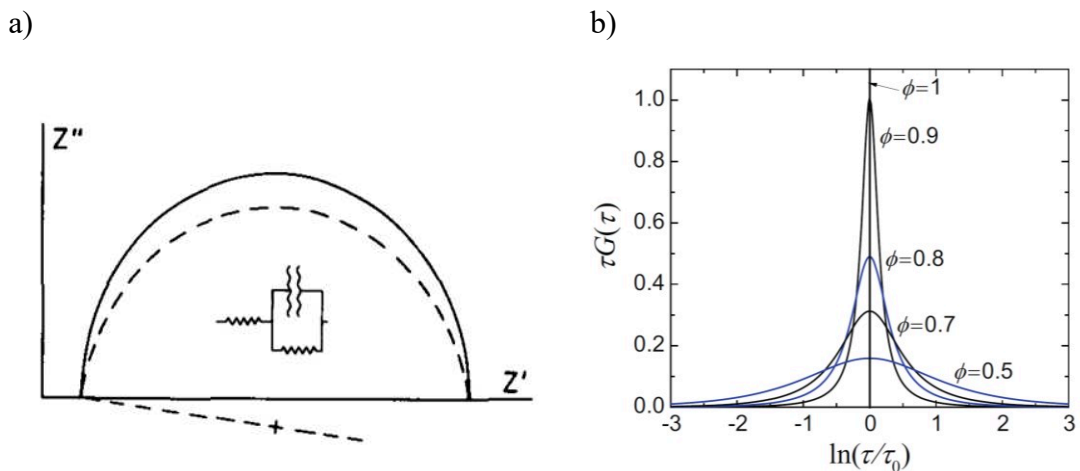


Fonte: M. Orazem e B. Tribollet (2008) [59]

4.4.2 Sistemas distribuídos e o Elemento CPE

Como vimos, a impedância de eletrodos sólidos apresenta algum grau de dispersão em frequência.

Figura 33: a) Diagrama de Nyquist para um sistema com distribuição em tempos de relaxação; b) distribuição dos tempos de relaxação segundo a Equação (4.4.3) de Cole e Cole.



Fonte: a) K.S. Cole e R. H. Cole (1941) [3]; b) Andrzej Lasia (2022) [60]

Embora sejam várias as hipóteses para explicar a origem do fenômeno [61], ainda hoje obscura [60], existe ao menos o consenso de que a dispersão em frequência decorre de uma distribuição de tempos de relaxação.

Em 1941 os irmãos Cole haviam mostrado que a dependência em frequência da constante dielétrica, quando representada no plano complexo, resultava em um arco circular com centro localizado abaixo do eixo real (Figura 33), e formularam uma expressão analítica para impedância complexa e para a distribuição de tempos de relaxação subjacente [3] de materiais dielétricos. Em 1976, Bottelberghs e Broers [62], da Universidade de Utrecht, investigando a impedância interfacial de eletrólitos sólidos, propuseram a existência de uma capacitância com ângulo de fase constante, cuja impedância é descrita por dois parâmetros independentes da frequência. Em 1984, Brug e colaboradores [63], da mesma Universidade, reconheceram que a formulação

proposta por Bottelberghs era análoga à desenvolvida pelos irmãos Cole e cunharam a expressão CPE (elemento de fase constante), cuja impedância, na notação a ser empregada neste trabalho, é dada por:

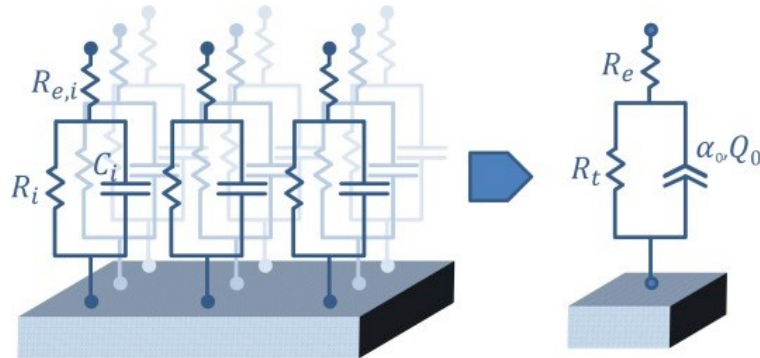
$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_0} Q_0} \quad (4.4.2)$$

A Equação (4.4.2) mostra que a impedância do CPE é definida pelo coeficiente Q_0 e pelo expoente α_0 , ambos independentes da frequência. O expoente α_0 pode assumir valores entre 0 e 1. Para alguns valores particulares de α_0 , o coeficiente CPE pode representar um resistor ($\alpha_0 = 0$), uma impedância de Warburg ($\alpha_0 = 1/2$) ou um capacitor ($\alpha_0 = 1$) [62]. O expoente α_0 descreve a largura de uma distribuição de Cole-Cole (Equação (4.4.3)) [60] para tempos de relaxação (Figura 33):

$$G(\tau) = \frac{1 \sin[(1 - \phi)\pi]}{2\pi\tau \cosh[\phi \ln(\frac{\tau}{\tau_0})] - \cos[(1 - \phi)\pi]} \quad (4.4.3)$$

Assim, o capacitor ideal é um caso particular, com $\alpha_0 = 1$, o que corresponde à função delta da Figura 33. Neste caso, o coeficiente Q_0 corresponde à capacitância do sistema. Para sistemas distribuídos, $\alpha_0 < 1$ e Q_0 perde o significado físico de capacitância. Brug mostrou que, para o caso em que a distribuição de tempos de relaxação está relacionada com a superfície do eletrodo, Figura 34, representada por valores distribuídos de capacitância, resistência do eletrólito e de transferência de carga, a capacitância do sistema é dada pela Equação (4.4.4) [64]:

Figura 34: Distribuição de tempos de relaxação pra um sistema 2D.



Fonte: M. de Pauli *et. al.* [18]

Capacitância de uma distribuição 2D descrita por Brug.

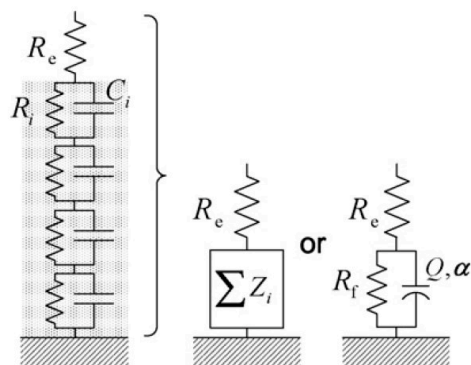
$$C_{2D} = Q_0^{1/\alpha_0} \left(\frac{R_e R_t}{R_e + R_t} \right)^{(1-\alpha_0)/\alpha_0} \quad (4.4.4)$$

Para eletrodos que apresentam uma distribuição de tempos de relaxação ao longo de sua espessura (distribuição 1D – Figura 35), Hirschorn e colaboradores [65] mostraram que a capacitância é melhor descrita pela expressão que havia sido derivada em 2001 por Hsu e Mansfeld [66]:

$$C_{1D} = Q_0^{1/\alpha_0} \left(\sum_i R_i \right)^{(1-\alpha_0)/\alpha_0} \quad (4.4.5)$$

A utilização de elementos CPE em circuitos equivalentes se mostrou adequada à descrição de processos eletroquímicos distribuídos e contribuiu para disseminar o uso de diagramas de Nyquist ou Argand para representar o espectro de impedância e identificar a presença ou não de uma distribuição de tempos de relaxação. A análise de circuitos equivalentes que envolvem CPE requer técnicas de regressão complexa não linear, que começaram a ser aplicados à impedância por MacDonald [67] e Boukamp [68], a partir da década de 70, tornando-se o método predominante na interpretação de dados impedimétricos [59].

Figura 35: Distribuição de tempos de relaxação ao longo da espessura, distribuição do tipo 1D.



Fonte: B. Hirschorn *et. al.* (2010)

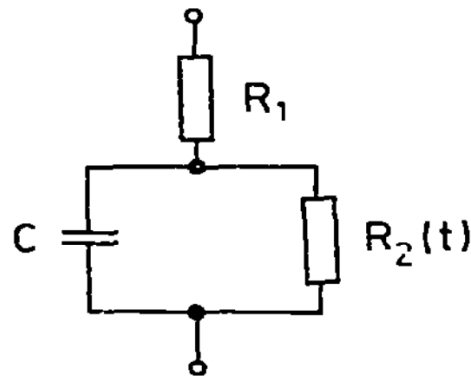
Contudo, apesar do uso amplamente disseminado, o método de EEC apresenta severas limitações:

- (i) Os EEC's são meramente descritivos, sem nenhum poder preditivo [60];
- (ii) Em processos eletroquímicos simples, cada elemento do circuito equivalente pode ser univocamente relacionado a um parâmetro distinto do processo cinético subjacente; porém, em processos eletroquímicos mais complexos, os elementos do EEC se tornam uma combinação de dois ou mais parâmetros da reação; por consequência, o mesmo espectro de impedância pode ser igualmente descrito por mais de um EEC, o que torna ambígua a interpretação dos parâmetros ajustados [69];
- (iii) A presença de fenômenos sutis, que se manifestam por pequenas inflexões nas curvas de impedância, nem sempre consegue ser capturada pelo processo de regressão [70].
- (iv) O método de análise via EEC requer a medida de todo o espectro de impedância, o que geralmente envolve de 5 a 6 décadas de frequência, num processo que dura vários minutos. Durante esse tempo é necessário que o sistema permaneça em estado estacionário.

As limitações do método de circuito elétrico equivalente têm sido frequentemente apontadas na literatura [71] e novos métodos de análise têm sido sugeridos [72–74]. Stoynov e colaboradores propuseram um método generalizado de

análise, baseado na derivada local das componentes real e imaginária da curva de impedância em função da frequência [75]. O método assume que, em cada frequência, o sistema pode ser analiticamente descrito por um modelo operacional local (LOM) do tipo Randles, Figura 36. O tempo característico corresponde à razão entre as derivadas das componentes imaginária e real, o que permite a extração dos tempos de relaxação e a determinação de valores efetivos de R_1 , R_2 e C em função da frequência, sem a necessidade de um EEC definido a priori.

Figura 36: Circuito equivalente do tipo Randles usado por Stoynov.



Fonte: Z.B. Stoynov e B.S. Savova-Stoynov (1985) [75]

Córdoba-Torres e colaboradores [70] propuseram um método semelhante, em que se assume que a impedância seja descrita por elementos CPE. Nesse caso, a derivada local do logaritmo da impedância imaginária, em função do logaritmo da frequência, corresponde a um expoente efetivo que identificaria os processos de relaxação presentes no sistema e a respectiva distribuição de tempos de relaxação. A partir dessa ideia, propusemos uma primeira versão de um método de elemento de fase generalizada (gpe), válida para eletrodos planos metálicos, ou seja, que apresentam tempos de relaxação distribuídos ao longo da superfície do eletrodo [18]. Uma segunda versão do método gpe, que descreve a capacitância de qualquer tipo de eletrodo, foi validada, recentemente, usando eletrodos de silício, cuja distribuição de tempos de relaxação varia de 2D para 1D, a depender do potencial aplicado [13].

Embora o método gpe tenha sido inspirado no trabalho de Córdoba-Torres, é importante ressaltar que existe uma grande diferença conceitual entre as duas

abordagens. Para Córdoba-Torres, o gráfico do expoente efetivo em função da frequência serve para detectar todos os processos de relaxação presentes no sistema e identificar os valores assintóticos do expoente efetivo, com o propósito de auxiliar na formulação do EEC mais adequado para descrever o sistema. Por outro lado, no enfoque adotado em Sartorelli [13], e que será aprofundado neste trabalho, o expoente efetivo é um parâmetro dinâmico, que mede, para cada frequência, o grau de dispersão do sistema, a partir do qual se extraem curvas de capacitância e resistência efetivas em função da frequência. Ou seja, o método gpe prescinde da definição prévia de um EEC, o que o torna mais semelhante ao método desenvolvido por Stoynov e colaboradores.

4.5 MÉTODO DE ELEMENTO DE FASE GENERALIZADO

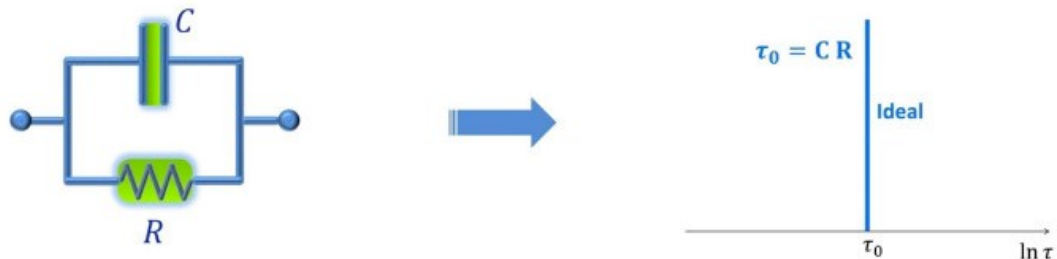
4.5.1 Formulação do método gpe (elemento de fase generalizado)

A análise por elemento de fase generalizado apoia-se em três princípios que serão descritos abaixo.

4.5.1.1 Processos distribuídos

Quando uma interface ou uma fina camada de material é submetida a um campo elétrico alternado, a carga nela presente pode fluir através da interface ou nela se acumular. No caso de uma interface ideal, o fluxo e o acúmulo de carga são representados por um EEC, composto, respectivamente, por uma resistência R e um capacitor C , ligados em paralelo Figura 37.

Figura 37: A acumulação (representada por um elemento capacitivo) ou fluxo de carga (representada por um elemento resistivo) para um sistema ideal sob polarização. A interação de ambos os processos produz um único tempo de relaxação característico.



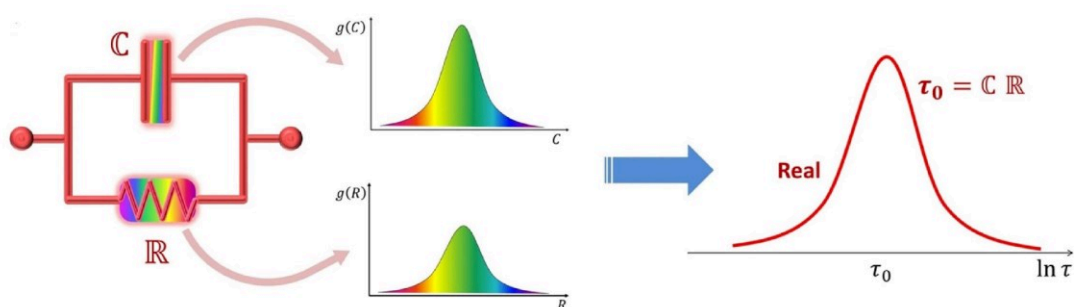
Fonte: M. L. Sartorelli *et. al.* (2021) [13]

O comportamento ideal implica em um alto grau de homogeneidade das propriedades físicas do material e da interface, de forma que R e C assumem valores únicos. Portanto, o sistema também possuirá um único tempo característico $\tau_0 = CR$, e uma frequência característica $\omega_0 = (CR)^{-1}$, na qual ambos os ramos do EEC contribuirão igualmente para a impedância total. Essa frequência característica se manifesta experimentalmente na forma de um mínimo na componente imaginária da

impedância Z_{imag} , ver Figura 31. Acima de ω_0 a impedância do sistema é dominada pelo ramo capacitivo; abaixo de ω_0 a resposta impedimétrica é predominantemente resistiva.

No caso de uma interface ou fina camada de material real, a presença inevitável de pequenas flutuações de composição, cristalinidade, assim como a presença de rugosidade ou variações na energia de adsorção de íons e impurezas contribuem para que a capacitância do sistema seja descrita por uma distribuição de valores, representada por \mathbb{C} . De forma análoga, a taxa de transferência de carga também pode apresentar uma distribuição de valores, que será representada por \mathbb{R} (Figura 38).

Figura 38: Representação de um sistema real submetido a uma polarização. O acúmulo ou fluxo de carga, neste caso, é descrito por conjuntos de valores distribuídos, cujo produto produz uma distribuição de tempos de relaxação, com um máximo discernível que pode ser medido experimentalmente.



Fonte: M.L. Sartorelli *et. al.* (2021) [13]

Apesar dos valores distribuídos, ainda será possível identificar, pelo mínimo em Z_{imag} , uma frequência característica ω_0 , a qual, em analogia com o caso ideal, será dada por:

$$\omega_0 = (\mathbb{C}\mathbb{R})^{-1} \quad (4.5.1)$$

Neste caso, no entanto, haverá uma distribuição de tempos de relaxação em torno de τ_0 (Figura 38), ao contrário do que ocorre com a interface ideal, cuja distribuição de tempos de relaxação se caracteriza por uma função delta, Figura 37.

A resposta impedimétrica de um eletrodo com uma distribuição de tempos de relaxação pode ser descrita por um EEC onde se substitui o capacitor por um CPE.

A frequência característica da associação paralela entre um CPE e um resistor \mathbb{R} é dada por:

$$\omega_0^{\alpha_0} = (Q_0 \mathbb{R})^{-1} \quad (4.5.2)$$

Das Equações (4.4.1) e (4.4.4) segue que:

$$\mathbb{C} = Q_0^{1/\alpha_0} \mathbb{R}^{\frac{(1-\alpha_0)}{\alpha_0}} \quad (4.5.3)$$

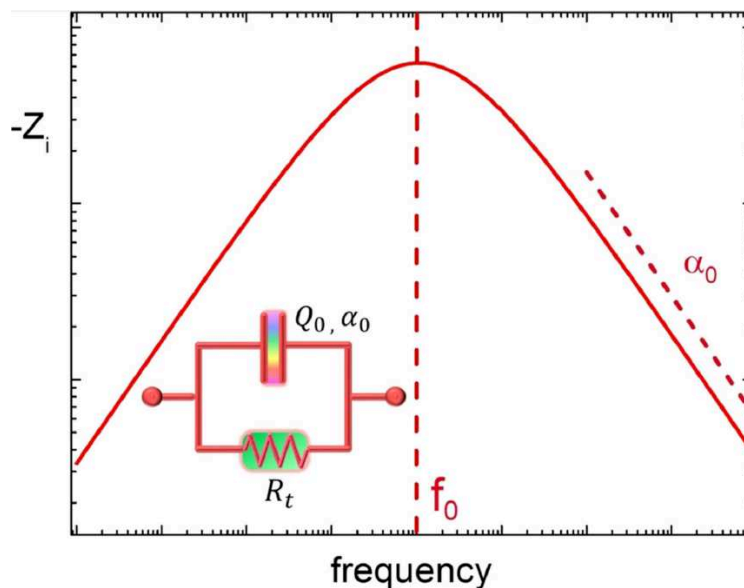
Portanto, verifica-se que, para o caso não ideal, a capacitância distribuída de uma interface depende da resistência distribuída da mesma. A linha de raciocínio que conduz à Equação (4.4.5) foi desenvolvida originalmente por Hsu e Mansfeld [66], em 2001.

4.5.1.2 Elemento de fase generalizado

A análise por EEC da impedância de sistemas eletroquímicos é fortemente influenciada pela resistência do eletrólito, que domina e obscurece a impedância do sistema em altas frequências [76]. No entanto, a resistência do eletrólito não afeta a componente imaginária da impedância. Como se vê na Figura 39, a assíntota da componente imaginária do EEC mostrado no detalhe, quando representada num gráfico da derivada do logaritmo da parte imaginária em função da derivada do logaritmo da frequência, tem inclinação igual ao expoente CPE. Em outras palavras:

$$\alpha_0 = -\lim_{f \rightarrow \infty} \left[\frac{d \log | -Z_{imag}(\omega) |}{d \log f} \right] \quad (4.5.4)$$

Figura 39: Componente imaginária da impedância em função do logaritmo da frequência.



Fonte: M.L. Sartorelli *et. al.* (2021)

Por essa razão, a representação gráfica log-log de $-Z_{imag}$ em função da frequência foi proposta em 2006, por Orazem e colaboradores, como alternativa para estimar o valor apropriado do expoente CPE a ser usado na formulação do EEC que descreve o sistema. A generalização da Equação (4.5.4) deu origem ao conceito de expoente efetivo $\alpha(\omega)$, definido como funcional da frequência:

$$\alpha_{eff}(\omega) = - \frac{d \log |-Z_{imag}(\omega)|}{d \log \omega} \quad (4.5.5)$$

O cálculo do expoente efetivo a partir de dados experimentais foi realizado pela primeira vez em 2013, por Córdoba-Torres [77,78], como recurso gráfico adicional para se obter uma caracterização mais confiável do comportamento CPE do sistema. Em 2015, Córdoba-Torres e colegas [70] demonstraram que o expoente efetivo fornece uma análise mais precisa do número de processos de relaxação de um sistema experimental. No entanto, os autores permaneceram presos à concepção tradicional de que cada processo de relaxação presente no sistema pode ser descrito por um expoente constante α_0 . Sendo assim, o gráfico de $\alpha(\omega)$ foi usado unicamente como um meio de se estimar corretamente o expoente α_0 para, a partir da Equação (4.4.2), chegar ao valor adequado do coeficiente Q_0 [78].

$$Q_0 = \frac{\sin [\alpha_0 \pi / 2]}{\omega^{\alpha_0} [-Z_{imag}(\omega)]} \quad (4.5.6)$$

Em contraste com o procedimento adotado por Córdoba-Torres, optamos por um caminho alternativo, estritamente empírico, em que o funcional $\alpha(\omega)$ dá origem a todos os demais funcionais de frequência (Tabela 4).

Tabela 4: Diferenças entre o método desenvolvido por Córdoba-Torres e o método gpe desenvolvido no LabSiN.

Método	Procedimento
Córdoba-Torres	$\alpha(\omega) \rightarrow \alpha_0 \rightarrow Q_0$
Método gpe	$\alpha(\omega) \rightarrow Q(\omega) \rightarrow C(\omega)$

Fonte: Própria autora (2022)

Para explicitar a mudança de enfoque, $\alpha(\omega)$ será chamado de elemento de fase generalizado e para diferenciá-lo de α_0 , vamos adotar o subíndice gpe, do acrônimo em inglês do mesmo termo.

Assim, temos que:

$$\alpha_{gpe} \equiv \alpha(\omega)$$

e

$$Q_{gpe} = Q(\omega) = \frac{\sin(\alpha_{gpe} \frac{\pi}{2})}{\omega^{\alpha_{gpe}} [-Z_{imag}(\omega)]} \quad (4.5.7)$$

De forma análoga, obtém-se também uma expressão generalizada para a capacitância do sistema. Esse passo final, depende, contudo, de uma definição apropriada para a resistência distribuída.

4.5.1.3 Resistência distribuída

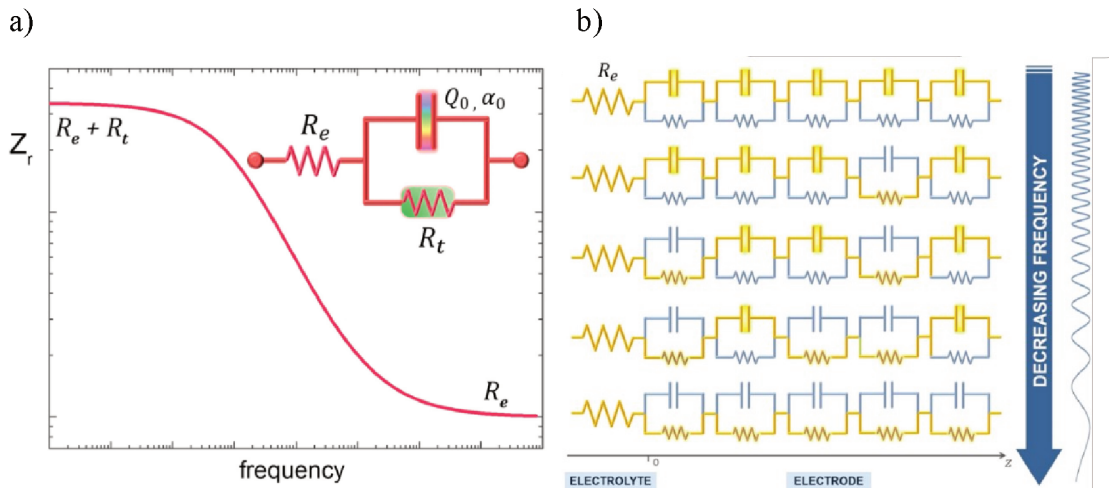
Hirschorn mostrou, a partir de dados experimentais, que a expressão mais adequada para relacionar a capacitância efetiva com os parâmetros ajustados de um CPE depende da distribuição espacial dos tempos de relaxação. Das Equações (4.4.4), (4.4.5) e (4.5.3), temos que a resistência distribuída para os casos 2D e 1D é dada por:

$$2D: \mathbb{R}^{-1} = R_e^{-1} + R^{-1} \quad (4.5.8)$$

$$1D: \mathbb{R} = \sum_i R_i \quad (4.5.9)$$

Para chegar a uma expressão apropriada que descreva qualquer tipo de distribuição espacial de tempos de relaxação e que, além disso, incorpore o conceito de função generalizada, pode-se imaginar que cada porção do eletrodo se caracteriza por um elemento Voigt, isto é, uma associação paralela de um resistor e capacitor, que, juntos, determinam um dos tempos de relaxação que compõem o conjunto de valores distribuídos. Para frequências suficientemente altas, todos os elementos Voigt do conjunto irão responder de forma predominantemente capacitiva, de forma que o resistor R_e que representa a resistência do eletrólito será o único elemento a contribuir para componente real da impedância, Figura 40, parte superior. À medida que a frequência do sinal de excitação diminui progressivamente, mais e mais elementos Voigt passam a responder de forma predominantemente resistiva, de forma que a impedância real aumenta. Para frequências suficientemente baixas, a componente real da impedância será a soma de todos os elementos resistivos presentes no sistema, Figura 40, conjunto inferior.

Figura 40: a) Parte real da impedância em função do logaritmo da frequência. b) Representação de um eletrodo com um conjunto distribuído de propriedades capacitivas e resistivas ao longo de sua espessura descrito por uma matriz de elementos Voigt conectados em série. A resposta de impedância predominante de cada elemento Voigt é capacitiva ou resistiva e é destacada em amarelo.



Fonte: M.L. Sartorelli *et. al.* (2021) [13]

Este comportamento qualitativo de Z_{real} em função da frequência é o que de fato se observa experimentalmente em sistemas reativos. Portanto, como terceiro princípio do método gpe, propomos que a expressão mais simples e direta para descrever a resistência distribuída de qualquer sistema é dada por:

$$2D + 1D : \mathbb{R} = Z_{real}(f) \quad (4.5.10)$$

Assim, chega-se finalmente, à expressão para a capacitância generalizada C_{gpe} [13]:

$$C_{gpe} = Q_{gpe}^{1/\alpha_{gpe}} Z_{real}^{(1-\alpha_{gpe})/\alpha_{gpe}} \quad (4.5.11)$$

Vale ressaltar que a primeira versão do método gpe usou a distribuição bidimensional para a resistência distribuída, que foi testada em eletrodos planos de ouro em eletrólito inerte [18].

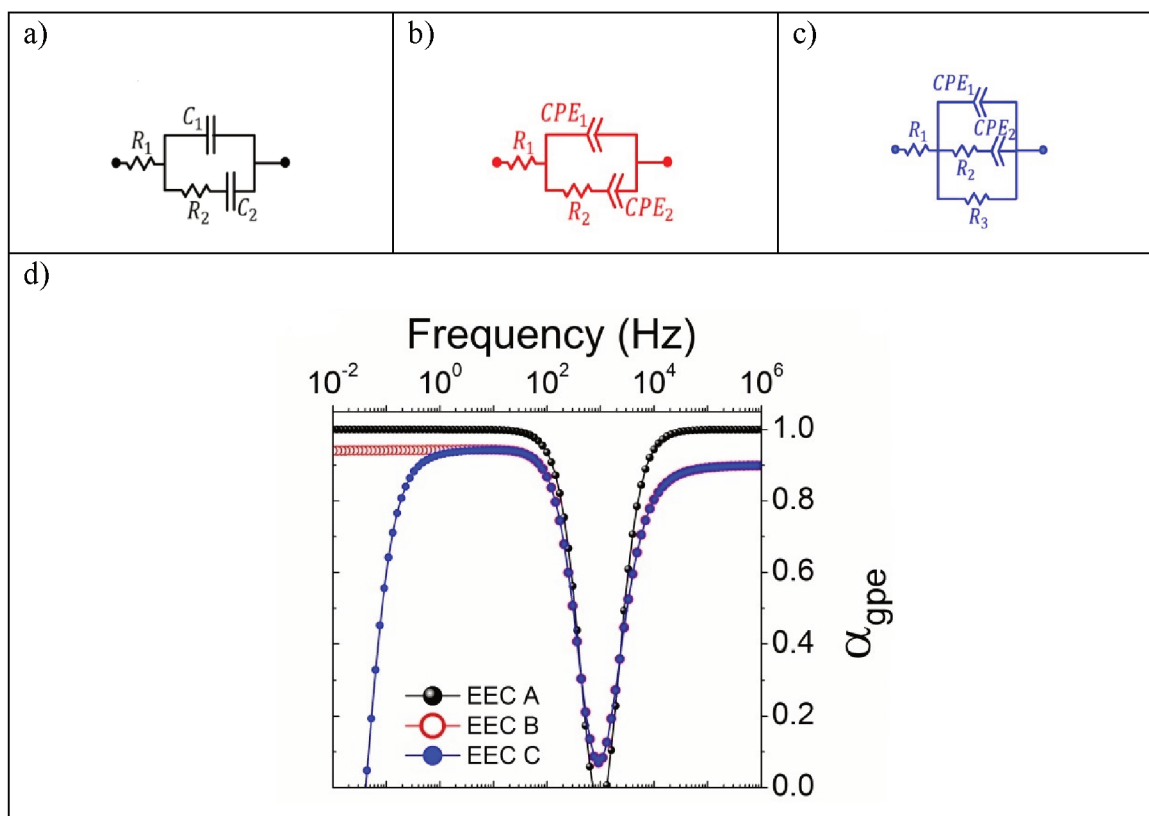
4.6 FUNÇÕES GENERALIZADAS E SUAS PROPRIEDADES

4.6.1 A função α_{gpe}

A função α_{gpe} é a base do método gpe, e da qual derivam todas as demais funções generalizadas.

O comportamento de α_{gpe} em função da frequência é mostrado na Figura 41 para três espectros sintéticos frequentemente empregados na literatura para descrever a impedância de uma interface na presença de um processo faradaico de adsorção.

Figura 41: EEC's simulados representando um processo de adsorção: (a) Em um eletrodo com comportamento capacitivo ideal; (b) Em um eletrodo com comportamento capacitivo não ideal; (c) Em um eletrodo reativo com comportamento capacitivo não ideal. (d) Respectivo gráfico de α_{gpe} em função do logaritmo da frequência.



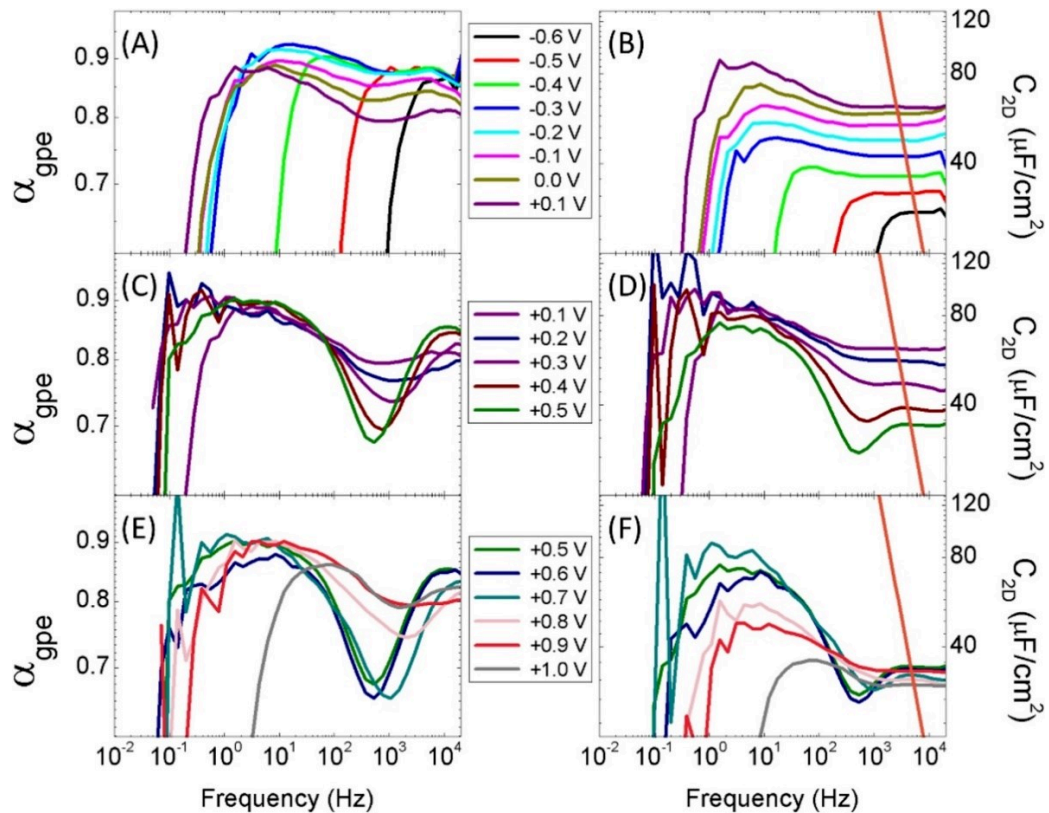
Fonte: M. de Pauli *et. al.* (2019) [18]

Observa-se que a função α_{gpe} acusa a presença dos processos faradaicos na forma de picos invertidos no entorno dos tempos característicos do processo. Além

disso, os patamares de α_{gpe} constante indicam os intervalos de frequência em que o sistema apresenta comportamento capacitivo e o grau de idealidade dessa capacitância.

Operacionalmente, a função α_{gpe} pode ser determinada em tempo real durante uma varredura em frequência, pois seu cálculo requer apenas três valores de impedância contíguos em frequência, o que pode ser realizado de forma muito rápida, principalmente nas altas frequências.

Figura 42: Representação gráfica da impedância eletroquímica de um eletrodo de policristalino imerso em 0,1M H₂SO₄, em diferentes potenciais aplicados. Esquerda: elemento de fase generalizado vs. frequência. Direita: capacitância generalizada vs. frequência (valores baseados na área geométrica do eletrodo); a linha laranja sólida em (B), (D) e (F) define a frequência limite teórica além da qual os dados são influenciados pelos efeitos do tamanho da borda.



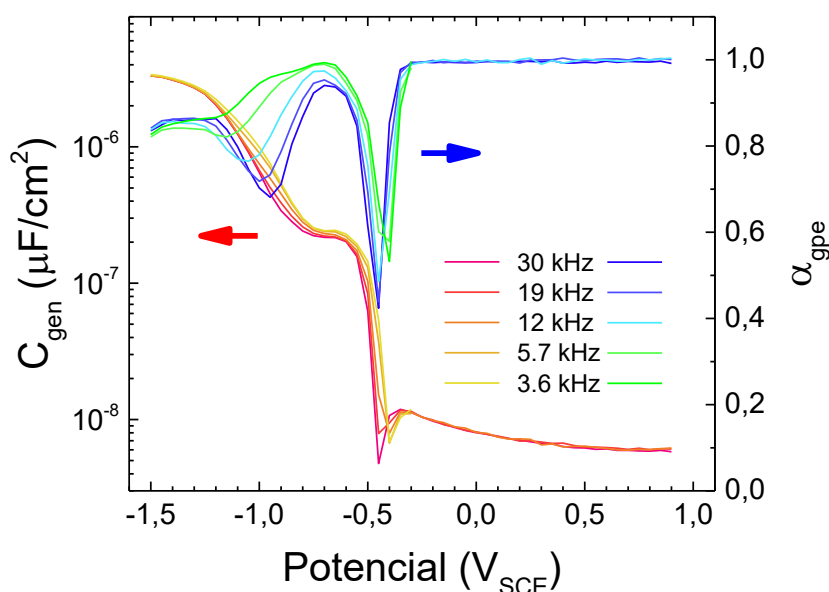
Fonte: M. de Pauli *et. al.* (2019) [18]

As propriedades acima elencadas foram demonstradas em trabalhos prévios do LabSiN. Espectros de impedância obtidos durante varredura potencioestática da interface Au/eletrólito [18] mostraram uma evolução paulatina da função α_{gpe} em função do

potencial aplicado (Figura 42, esquerda), o que levou ao desenvolvimento de um algoritmo para reorganizar os dados de impedância, passando a representá-los em função do potencial, para diferentes valores de frequência.

O novo procedimento foi aplicado no estudo da interface n-Si-H/eletrólito, onde a varredura potenciostática, anódica, foi realizada em passos mais estreitos, de 20 mV [13,79]. As curvas de α_{gpe} em função do potencial, para diferentes frequências, revelaram a presença de dois picos invertidos, que sinalizam processos faradaicos, Figura 43 (curvas azuis).

Figura 43: Capacitância generalizada (esquerda) e α_{gpe} (direita) para uma interface n-Si-H/eletrólito com varredura anódica de 20 mV.



Fonte: Própria autora (2022)

O pico mais agudo está associado à ocupação/desocupação dos estados de superfície, que é um processo bem estudado na literatura. O pico em potencial mais catódico, que se torna mais intenso e definido para frequências acima de 10 kHz, indica o processo eletrônico de formação de ligações pendentes [trabalho em submissão]. Esse processo, muito rápido, já havia sido observado em eletrodos de germânio por uma técnica optoeletrônica bem específica, mas jamais havia sido relatado para Silício.

Observa-se também que o patamar com $\alpha_0 = 1$ para o Si, em potenciais anódicos, reflete o grau de perfeição esperado de um monocristal, enquanto que os

patamares de α_0 para o ouro, em torno de 0,9, são compatíveis com uma interface policristalina polida mecanicamente.

4.6.2 A função C_{gpe}

A Equação (4.5.11) pode ser entendida como o produto de duas funções generalizadas de ordem fracionária, Kappa (K) e Ômega (Ω):

$$C_{gpe} = K * \Omega \quad (4.6.1)$$

onde

$$K(f) = Q_{gpe}^{1/\alpha_{gpe}} \quad (4.6.2)$$

$$\Omega(f) = Z_{real}^{(1-\alpha_{gpe})/\alpha_{gpe}} \quad (4.6.3)$$

A análise dimensional de K e Ω , expressa em unidades de capacitância (F) e tempo (s) mostra que:

$$[K] = F^a s^b \quad (4.6.4)$$

$$[\Omega] = F^b s^{-b} \quad (4.6.5)$$

onde:

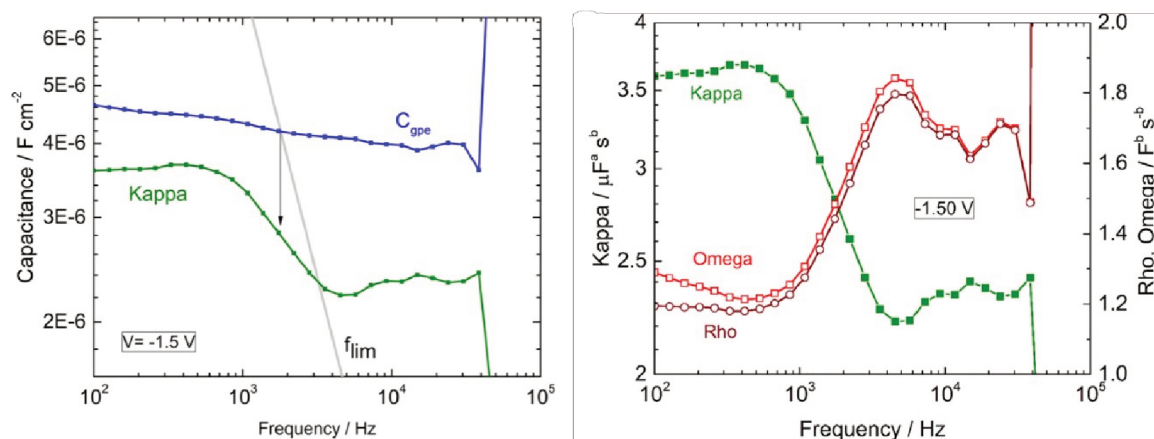
$$a \equiv \frac{1}{\alpha_{gpe}} \quad (4.6.6)$$

$$a + b = 1 \quad (4.6.7)$$

As Equações (4.6.4) e (4.6.5) indicam que, do ponto de vista da dimensionalidade, o par (K, Ω) é um conjunto de funções complementares, em termos de capacitância, mas que são, ao mesmo tempo, funções recíprocas temporais. Isoladamente, nenhuma delas representa uma grandeza física definida; seu produto, porém, representa a capacitância do sistema [13]. A complementaridade das funções K e Ω se manifesta

experimentalmente no produto C_{gpe} (Figura 44a), que exibe comportamento invariante em frequência em uma larga faixa, apesar do comportamento dispersivo observado para K e Ω (Figura 44). Por isso, pode-se dizer que as funções K e Ω são funções de ordem fracionária conjugadas.

Figura 44: Comparação entre as funções generalizadas $K(f)$ (4.6.2) e $\Omega(f)$ (4.6.3) em função da frequência para um valor selecionado de potencial aplicado no regime de acumulação do Si. A linha cinza sólida representa a frequência limite. Para frequências abaixo f_{lim} , a função $K(f)$ corresponde numericamente à contribuição dominante para C_{gpe} , mas mostra o decaimento mais acentuado no início dos efeitos de borda de tamanho. A função Rho, descrita pela curva verde do gráfico à direita, não será abordada neste trabalho.

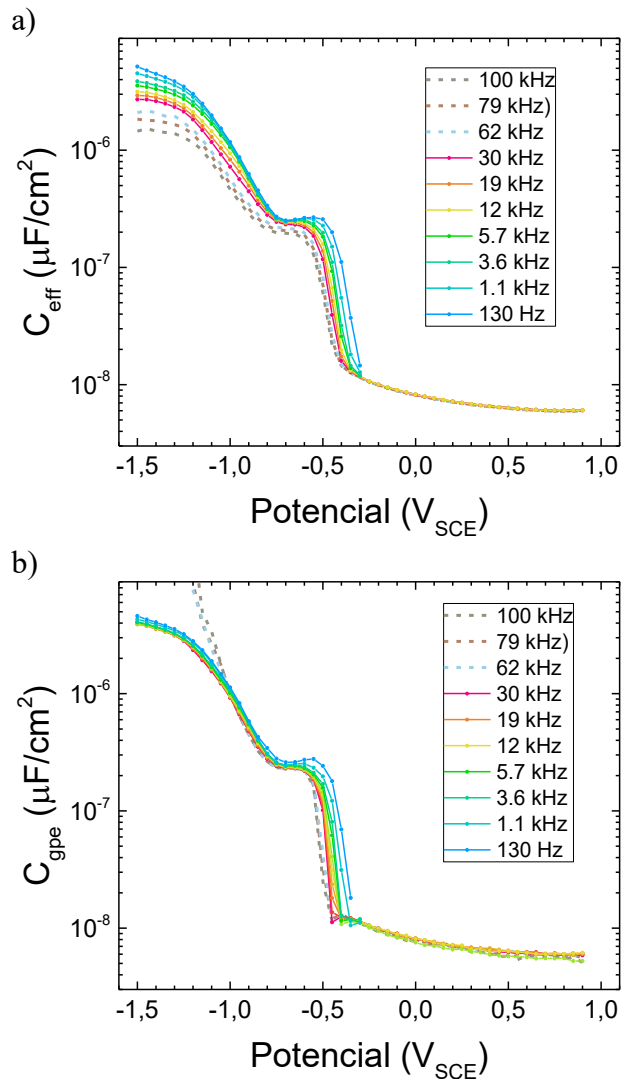


Fonte: Adaptado de M.L. Sartorelli *et. al.* (2021) [13].

Um corolário da conjugação das funções K e Ω é que a correlação entre ambas deve ser satisfeita para toda e qualquer frequência. Ou seja, se um sistema distribuído for capacitivo, isto é, não faradaico, então, o produto das funções K e Ω será invariante [13] e igual à capacitância do sistema, qualquer que seja a frequência. Assim, se as funções K e Ω forem realmente conjugadas, isso significa que a capacitância pode ser extraída diretamente dos dados de impedância, em tempo real, sem a interposição de um EEC, podendo ser usada para acompanhar a evolução temporal de sistemas não estacionários.

A comparação entre as curvas C_{eff} (4.4.1) e C_{gpe} (4.5.11), para a interface n-Si-H/eletrólito (Figura 45), mostra, de forma inequívoca, a propriedade exibida por C_{gpe} de filtrar ou neutralizar a dispersão em frequência decorrente da distribuição de processos capacitivos.

Figura 45: Comparação entre a C_{eff} e C_{gpe} para interface n-Si-H/eletrólito.



Fonte: Própria autora (2022)

4.6.3 A função C_{gen}

A expressão analítica para a impedância de um CPE foi originalmente deduzida com base no formato geométrico dos diagramas experimentais de Nyquist exibidos por um sem número de sistemas dielétricos [3]. De maneira análoga, ou seja, baseados puramente na observação de dados experimentais, vamos propor uma nova expressão para a capacitância generalizada:

$$C_{gen} = \alpha_{gpe} * C_{gpe} \quad (4.6.8)$$

A Equação (4.6.8) surge da seguinte constatação: nota-se, nas curvas C_{gpe} da Figura 45b, a ausência de qualquer indicação do processo faradaico relacionado à formação das ligações pendentes, embora o mesmo resulte na hidroxilação da interface, o que gera uma contribuição dipolar à capacitância interfacial [trabalho em submissão].

A função C_{gen} , Figura 43, por outro lado, exibe, como esperado, leve dispersão em frequência na faixa de potencial onde a troca da terminação Si-H para Si-OH ocorre.

Além dessa evidência, veremos que também nos dados a serem apresentados neste trabalho, C_{gen} exprime de forma mais consistente a invariância em frequência da capacitância da EDL.

4.6.4 A função Kappa $K(f)$.

A função $K(f)$, definida pela Equação (4.6.2), depende unicamente de Z_{imag} , ou seja, ela resulta da resposta em quadratura do sistema à excitação ac. Pode-se dizer que corresponde à resposta capacitiva da fração ideal do sistema. Ou seja, para um eletrodo ideal a função $K(f)$ coincide, por definição, com C_{gpe} . Para um eletrodo não ideal, como é o caso do eletrodo circular de n-Si hidrogenado, $K(f)$ é uma fração da capacitância total (em baixas frequências), que se torna ainda menor quando surge o comportamento CPE induzido por efeitos de borda, à medida em que a frequência aumenta (Figura 44a) [32]. Na Figura 44a, a reta cinza demarca a frequência limite, acima da qual os efeitos de borda se tornam visíveis. Verifica-se que o ponto de inflexão da função $K(f)$ ocorre exatamente na frequência limite. Assim, quando a distribuição de tempos de relaxação alarga, parte da resposta capacitiva deixa de aparecer no sinal em quadratura, o que provoca a forte queda da função $K(f)$.

Neste trabalho tentaremos minimizar os efeitos de borda, usando um arranjo de eletrodo em forma de fio, com contra-eletrodo coaxial, em configuração cilíndrica.

4.6.5 A função Ômega

Scheider, em 1975, ao investigar a natureza da dispersão em frequência da impedância no caso de polarização não faradaica, havia concluído que “a admitância da

polarização da interface deve poder ser separada matematicamente em dois termos: (1) um elemento capacitivo que não dependa da frequência ou da composição do eletrólito, e (2) um elemento de condutância verdadeira, que seja proporcional à condutividade do eletrólito” [61].

A função $\Omega(f)$ parece cumprir exatamente este papel, como pretendemos demonstrar neste trabalho. Para isso, vamos definir um novo funcional da frequência.

Seja:

$$\beta(f) = \frac{1-\alpha_{eff}}{\alpha_{eff}} \quad (4.6.9)$$

Da Equação (4.6.3) segue que as funções $\Omega(f)$, $Z_{real}(f)$ e $\beta(f)$ se relacionam da seguinte forma (omitiremos a dependência em frequência):

$$\Omega = Z_{real}^{\beta} \quad (4.6.10)$$

Portanto:

$$\log \Omega = \beta \log Z_{real} \quad (4.6.11)$$

Assim, vamos analisar como o logaritmo da função $\Omega(f)$ se comporta em função de β .

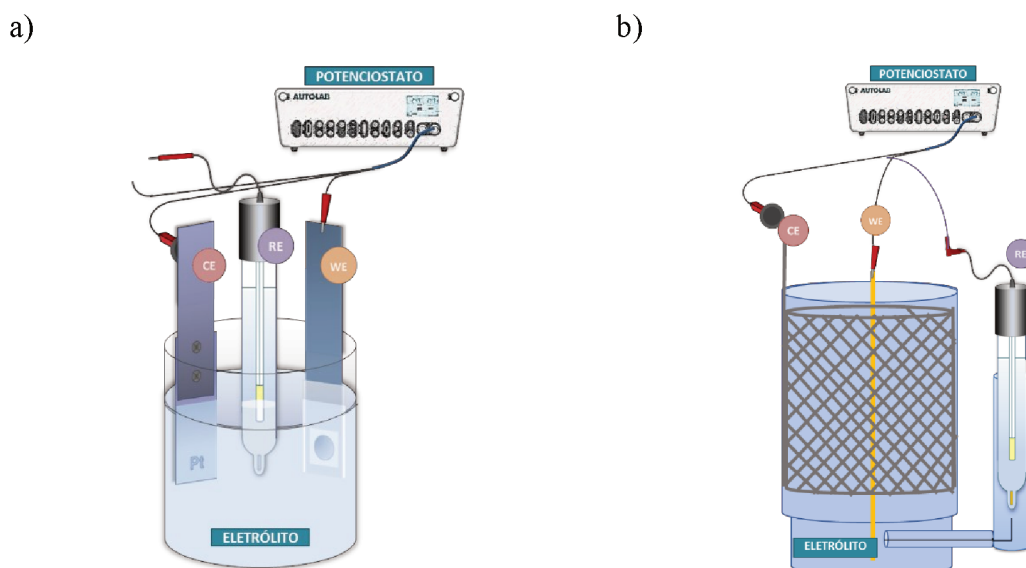
5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Ao longo do desenvolvimento do trabalho os aspectos experimentais foram alterados em diferentes etapas. Nesta seção serão apresentados apenas os aspectos relacionados a cada etapa.

5.1 CÉLULA ELETROLÍTICA

Uma célula eletrolítica convencional é composta por três eletrodos, o eletrodo de trabalho (*working electrode*- WE, Figura 46a), no qual ocorre a semirreação de interesse, o eletrodo de referência (*reference electrode*- RE, Figura 46a) acoplado a um fio de prata conhecido como capilar de *Luggin*, relativo ao qual é medida a diferença de potencial (ddp) entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho, e o contra-eletrodo (*counter electrode*- CE, Figura 46a) onde ocorre a semirreação que balanceia aquela que ocorre no eletrodo de trabalho.

Figura 46: Célula eletrolítica. a) Célula padrão com configuração de linhas de potencial paralelas b) Célula com configuração cilíndrica.



Fonte: Própria autora (2022)

No entanto, ao longo deste trabalho, através do monitoramento dos valores de α_{gpe} e de uma vasta revisão da literatura, observamos a necessidade de usar uma célula eletrolítica com geometria cilíndrica, Figura 46b.

A célula eletroquímica desenvolvida no LabSiN possui dois compartimentos. O compartimento principal, onde se encontram o eletrodo de trabalho, o capilar de Luggin e o contra eletrodo. Na célula secundária temos o eletrodo de referência. Esses dois sistemas são interligados por um tubo de silicone. Além disso, em contraste à célula convencional onde o eletrodo de trabalho e contra eletrodo se encontram em uma configuração paralela, ou seja, frente-a-frente, na célula eletroquímica desenvolvida no LabSiN os eletrodos de trabalho e contra eletrodo se encontram em uma configuração de dois cilindros concêntricos, com a finalidade de deixar todo o sistema com uma geometria cilíndrica, a fim de estabelecer uma distribuição de linhas de campo elétrico mais uniforme, o que nos possibilita minimizar o efeito de borda.

5.1.1 Procedimento experimental: Seção Procurando o pzc

- (i) Preparação da solução: A solução foi preparada sempre no mesmo dia em que a medida foi realizada. Antes de preparar a solução, a condutividade da água deionizada foi medida com um condutivímetro comercial. A solução foi degasada por 15 minutos antes do início da medida;
- (ii) Preparação do eletrodo de trabalho: Inicialmente o eletrodo foi mecanicamente polido. Em seguida, a limpeza foi realizada colocando o eletrodo em banho ultrassônico, seguindo os passos: 15 minutos em água deionizada, 15 minutos em acetona, 15 minutos em álcool. O eletrodo foi aquecido em uma solução 50% de peróxido de hidrogênio por 15 minutos. Por fim, enxaguamos com água deionizada. Antes da medida o eletrodo foi queimado por 30 segundos com um maçarico e colocado na célula eletrolítica já polarizado.
- (iii) Preparação do contra eletrodo de platina: A platina foi deixada por 1 minuto em solução de água régia, em seguida enxaguamos com água deionizada.

- (iv) Realização da medida: A medida de EIE foi realizada com uma varredura em potencial no sentido anódico, seguido de varredura catódica, iniciando no potencial de $-0,8\text{ V vs Ag/AgCl}$ e finalizando em $0,1\text{ V vs Ag/AgCl}$ com passos de 25 mV . Amplitude de 5 mV pico a pico e 60 pontos por décadas, iniciando em 1 KHz até 1 Hz . Depois de repetir o procedimento de limpeza descrito anteriormente, a medida foi refeita invertendo os sentidos de varredura, iniciando em sentido catódico e retornando.
- (v) Na segunda tomada de dados as medidas de impedância iniciam-se partindo do possível valor de pzc. Todas as medidas são feitas após finalizado o processo de limpeza.

5.1.2 Procedimento experimental: Seção Evolução temporal das funções generalizadas

- (i) Limpeza dos eletrodos:

Nesta etapa, para a limpeza do eletrodo de trabalho de ouro e contra eletrodo de platina, adotamos o procedimento descrito por Richer e Lipkowski [80]:

Inicialmente os eletrodos foram imersos em solução concentrada de HF. Em seguida, foram cozinhados, separadamente, em soluções concentradas por um minuto, o cozimento seguiu a seguinte ordem:

1. Solução fervente de KOH
2. Solução quente de HNO_3
3. Solução quente de H_2SO_4
4. Condicionado em água deionizada fervente

Os eletrodos foram enxaguados com água deionizada entre cada etapa de solução.

O eletrodo de trabalho foi queimado por 30 segundos com uso de maçarico e posto em *quenching* em água deionizada por 30 minutos até atingir a temperatura ambiente. Durante o processo de estabilização da temperatura, a água permaneceu degasada com gás nitrogênio analítico. Ao fim de cada medida os eletrodos foram guardados em um dessecador.

(ii) Limpeza das vidrarias:

Nesta etapa, adotamos o procedimento de limpeza descrito por Motheo *et. al.* [81].

Todas as vidrarias utilizadas neste trabalho passaram pelo mesmo procedimento de limpeza, que tiveram as seguintes etapas:

1. Inicialmente, foram deixadas por 12h em solução 50% de ácido nítrico, para remoção de nitratos presentes na parede da vidraria.
2. Lavadas com água deionizada
3. Deixadas por 10 minutos em solução acidificada de peróxido de hidrogênio, para oxidação de matéria orgânica.
4. Por fim, antes de cada experimento a vidraria foi lavada com água ultrapura fervente.

(iii) Preparação das soluções:

As soluções foram preparadas em grandes quantidades que foram estocadas. Destas soluções, pôde-se fazer as medidas de Evolução temporal, gráfico de Parsons-Zobel e condutividade. Com exceção das medidas de condutividade, todas as outras medidas foram feitas em triplicatas.

Para a preparação das soluções se utilizou como referência o manual de preparação de soluções do NIST [82].

Inicialmente os solutos comerciais que seriam utilizados para a preparação das soluções foram levados ao forno por 3h à temperatura de 105°C; em seguida, foram mantidos à temperatura ambiente em um dessecador. Posteriormente foram feitos os seguintes passos:

1. O soluto foi pesado e em seguida dissolvido em um béquer de 50 ml
2. A solução do béquer foi despejada em um balão volumétrico; enxaguou-se bem o béquer para minimizar a perda de sal;
3. Completamos o balão volumétrico até a marca indicadora do volume
4. Invertemos o balão algumas vezes para a completa dissolução do sal.

Depois de preparadas as soluções com as respectivas concentrações, o frasco de armazenamento foi enxaguado com uma pequena quantidade da solução que viria estocar. Por fim, as soluções foram estocadas e os frascos vedados com parafilme.

(iv) Realização da medida:

A medida de EIE foi realizada fixando o potencial em $-0,3$ V vs Ag/AgCl, com amplitude a.c. de 5mV pico a pico e 9 pontos em frequência, escala linear, iniciando em 910 Hz até 86 Hz. Durante toda a medida o banho foi mantido sob atmosfera controlada com gás nitrogênio analítico. O eletrodo de trabalho foi colocado no banho já polarizado.

5.1.3 Procedimento experimental: Seção Medidas de condutividade

A medida de EIE foi realizada fixando o potencial em 0 V, com amplitude ac de 5mV pico a pico e 60 pontos em frequência, escala logarítmica, iniciando em 1MHz até 1 Hz.

A medida foi realizada em três blocos de cinco medidas, ou seja, um espectro de impedância era tomado no potencial de 0V cinco vezes seguidas; dava-se uma pausa de 10 minutos para a aferição da temperatura do banho eletrolítico e repetia-se as cinco medidas em sequência. Durante toda a medida o banho foi mantido sob atmosfera controlada com gás nitrogênio analítico.

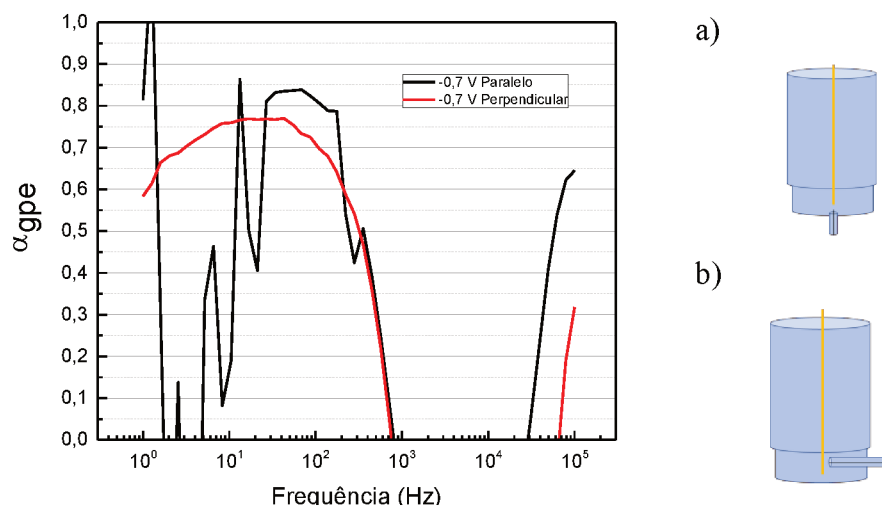
6 RESULTADOS

6.1 α_{gpe} REFLETE A GEOMETRIA DA CÉLULA

Ao longo do trabalho notamos que α_{gpe} era fortemente impactado pela configuração da célula eletrolítica, ou seja, a posição de seus eletrodos e a condutividade do banho utilizado, Figura 47 e Figura 48.

Na Figura 47, podemos perceber como a posição da ponta do capilar de Luggin influencia o comportamento do α_{gpe} . Realizamos duas medidas, uma em que a ponta do capilar de Luggin foi posicionada na lateral da célula eletrolítica, perpendicular às linhas equipotenciais. Na segunda medida o capilar de Luggin foi posicionado por baixo do eletrodo de trabalho, com uma configuração paralela às linhas de equipotencial.

Figura 47: Valores de α_{gpe} em função da frequência para duas configurações. a) por baixo, paralelo às equipotenciais e b) lateral, perpendicular às equipotenciais.



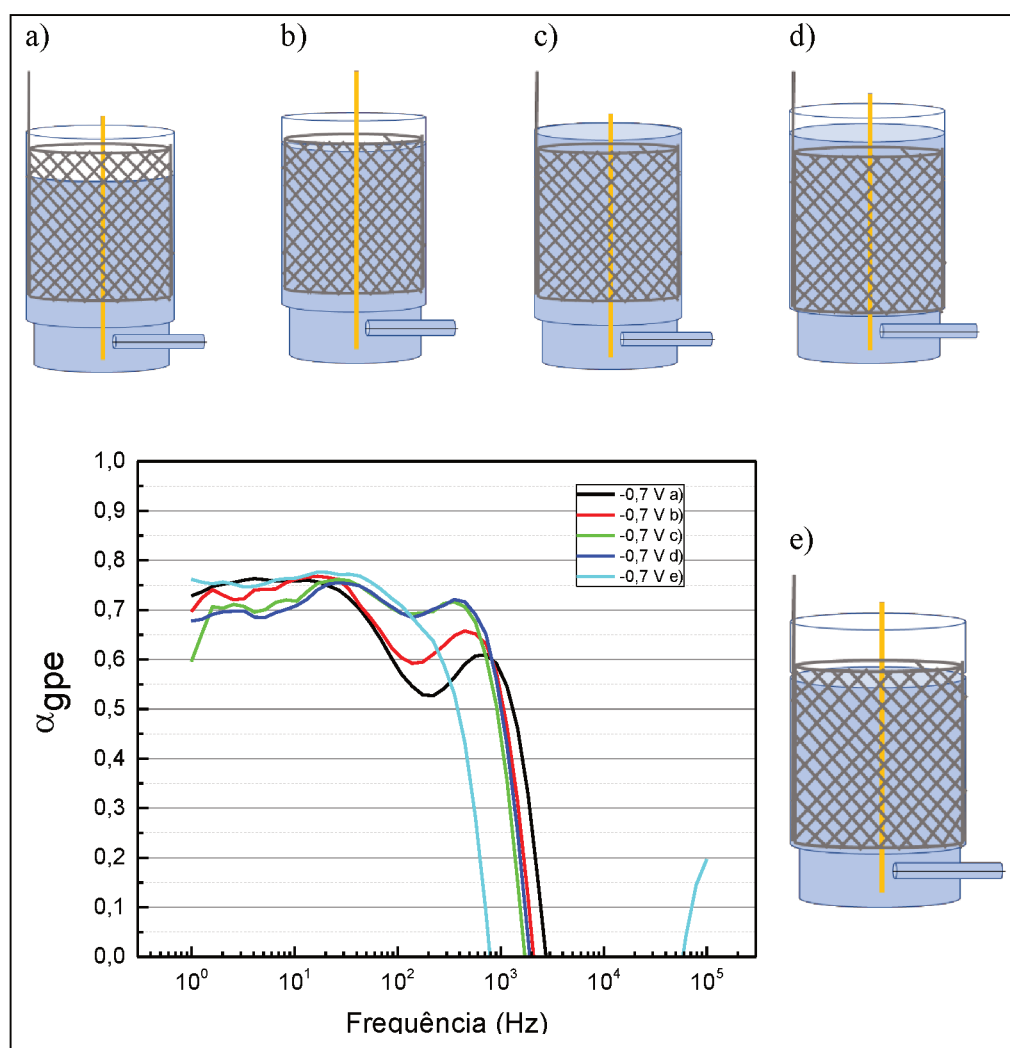
Na configuração em que a ponta do capilar fica frente a frente com a ponta do eletrodo de trabalho, configuração a), vemos que o α_{gpe} apresenta muito ruído, que pode ser causado por efeitos de borda.

Observamos também que a posição do contra eletrodo tem impactos diretos do comportamento do α_{gpe} . Neste caso, o contra eletrodo utilizado foi uma rede cilíndrica

de platina que possui uma das laterais mais espessa que a outra. A Figura 48 apresenta as diferentes configurações de posição do contra eletrodo que foram abordadas.

Na configuração a), a platina foi colocada no alto, ou seja, sem encostar na base da célula (linha azul que separa os dois compartimentos com diâmetros diferentes). Nesta configuração a platina ficou com metade de seu comprimento para fora da solução.

Figura 48: Valores de α_{gpe} em função da frequência para diferentes configurações do contra eletrodo de platina.



Na configuração b) preenchemos toda a platina com solução, até sua borda. Na configuração c), toda a platina foi coberta pela solução, inclusive sua borda. Nas configurações d) e e) a platina foi mantida baixa, em contato com o fundo da célula, a diferença entre elas se deu pela quantidade de platina encoberta pela solução eletrolítica

da célula. Na configuração c) a solução ultrapassou a borda superior da platina e na configuração e) colocamos solução até abaixo da borda da platina. Percebemos que a melhor configuração para a platina foi a mostrada na configuração e). Observar que o α_{gpe} representa a configuração global da célula eletrolítica possibilitou determinar a melhor configuração da célula para realizar nossas análises, além de descartar possíveis falsos resultados que poderiam ser atribuídos a reações acontecendo entre eletrodo/eletrólito, que acontecem apenas devido à má distribuição das linhas de campos no interior da célula devido à organização dos eletrodos, veja o *dip* em altas frequências na Figura 48 para a configuração a),b),c) e d).

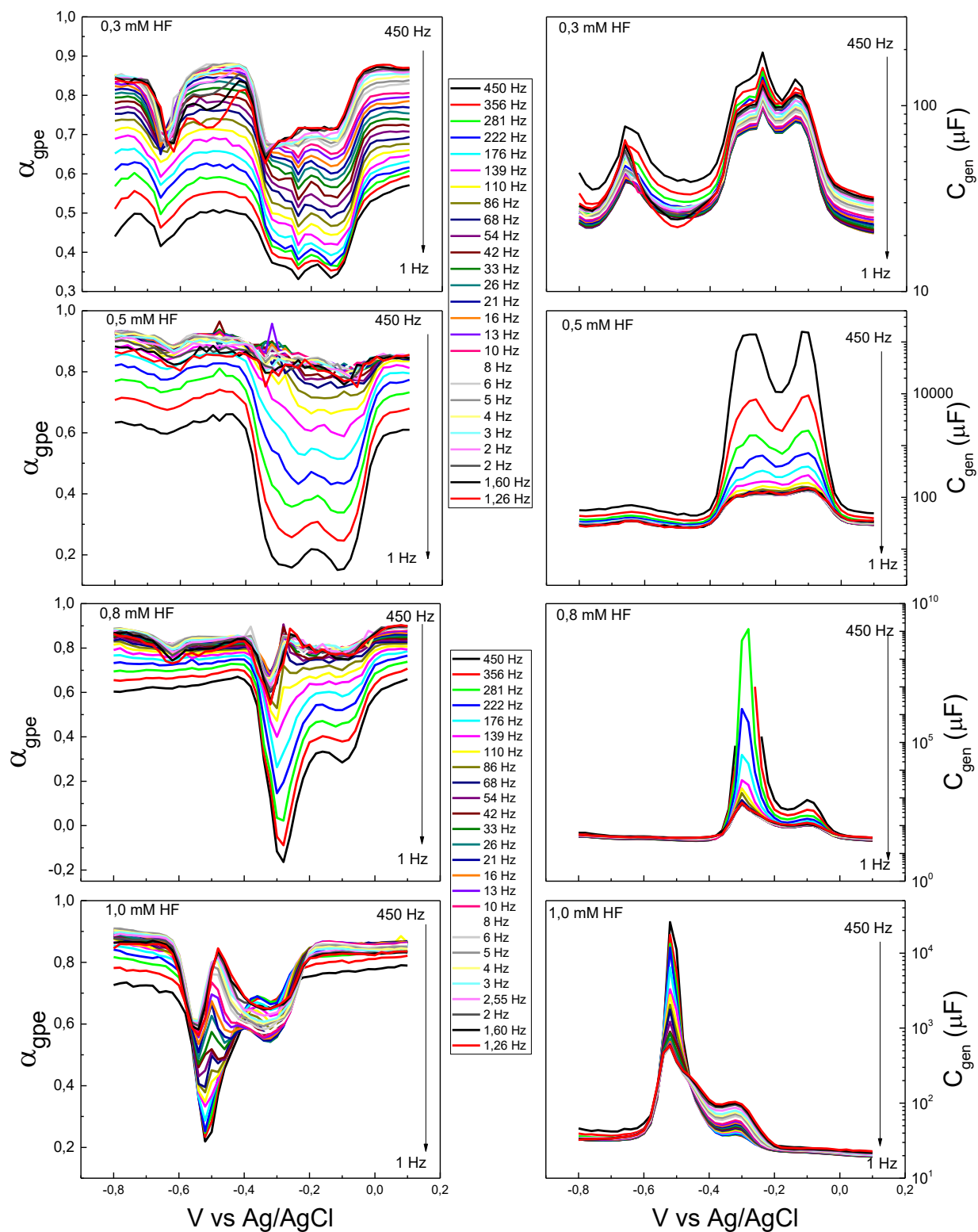
6.2 EM BUSCA DO POTENCIAL DE ZERO CARGA (PZC)

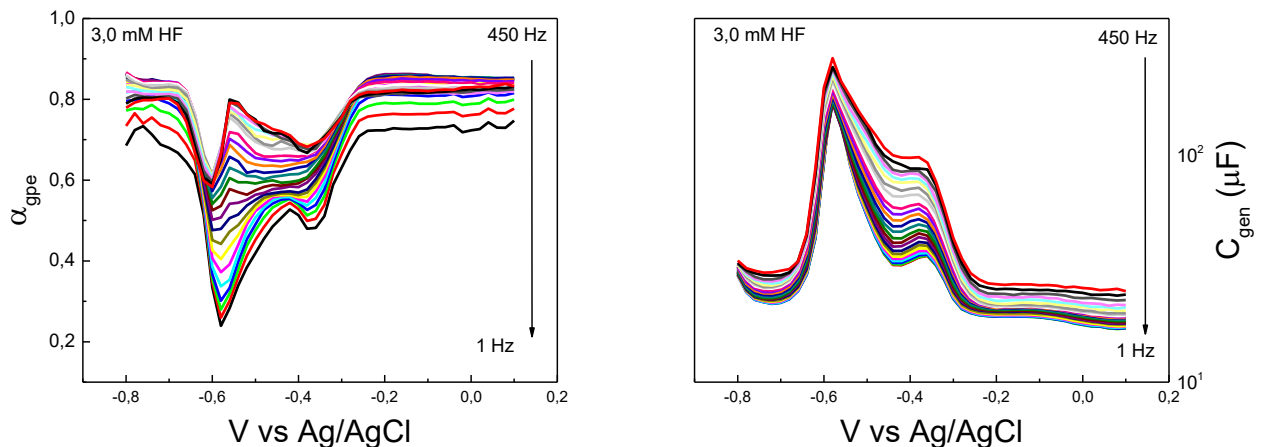
A Figura 49 apresenta as varreduras anódicas das capacitâncias C_{gen} e α_{gpe} variando a concentração do eletrólito, com o objetivo de reconhecer o perfil da interface Au/eletrólito e determinar os possíveis potenciais em que o pzc se encontra.

No gráfico de α_{gpe} , observamos a existência de três *dips*, nos potenciais de -0,66 V, -0,14V e -0,24 V. Ambos correspondem a pontos de máximos no gráfico de C_{gpe} . O *dip* no potencial de -0,66V desaparece à medida que a concentração do eletrólito aumenta, sendo mais profundo na concentração de 0,3 mM e desaparecendo completamente para solução de 1,0 mM. Acreditamos se tratar de impurezas, uma vez que estas se tornam mais competitivas na presença de pequenas quantidades de íons H^+ e F^- na solução.

Os dois outros *dips* presentes no gráfico de α_{gpe} são separados por um pequeno máximo local e se encontram nos potenciais de -0,14 V e -0,24 V para a concentração de 0,3 mM, se deslocando para potenciais mais negativos à medida que aumentamos a concentração do eletrólito, chegando ao potencial de -0,18 V e -0,42 V para a concentração de 3 mM.

Figura 49: Gráficos de C_{gen} e α_{gpe} obtidos por medidas EIE variando o potencial aplicado e a concentração do eletrólito de ácido fluorídrico, HF.





O máximo local observado no gráfico de α_{gpe} corresponde a um valor de mínimo na capacitância, circundado por dois picos. Acreditamos que este mínimo separa dois processos relacionados aos íons presentes na solução, o cátion H^+ e aos ânions F^- e OH^- , de forma que, para que isso aconteça, o eletrodo deveria mudar sua polarização próximo dessa região, o que nos levou a investigar a presença do suposto pzc nessa proximidade.

Por fim, temos uma região de patamares bem definidos no α_{gpe} para baixas concentrações, esse patamar começa em valores acima de 0 V e se estende até o potencial de -0,2 V para concentrações mais altas. O mesmo pode ser observado para potenciais abaixo de -0,66 V. Acreditamos que estes patamares podem estar relacionados com a saturação da constante dielétrica em altos campos. No entanto, neste trabalho estaremos focados na determinação do valor do potencial do pzc.

6.2.1 Novos procedimentos de medida

6.2.1.1 Mudança de eletrólito

Varreduras anódicas (iniciando em -0,8 V até 0,1 V vs Ag/AgCl) seguidas imediatamente de varreduras catódicas (iniciando em 0,1 V e finalizando em -0,8 V vs Ag/AgCl) também foram feitas. No entanto, estas medidas não apresentavam reprodutibilidade. Os mínimos em α_{gpe} e os picos de capacitância observados na varredura anódica desapareciam na varredura catódica. Varreduras catódicas precedidas

de varreduras anódicas também não reproduziam as características observadas anteriormente. Em resumo, observou-se que a incursão em potenciais mais positivos acarretava a modificação irreversível da resposta impedimétrica, que só era recuperada após novo processo de limpeza do eletrodo. Problemas similares foram relatados na literatura e atribuídos ao efeito da contaminação dos eletrodos. Outra possibilidade aventada na literatura era a adsorção iônica ultrarrápida e irreversível, mascarando o verdadeiro valor do pzc [36].

Outro problema enfrentado foi a corrosão ocasionada pelo eletrólito de *HF*. Apesar das baixas concentrações utilizadas até então, os longos tempos de medida provocaram a corrosão da barreira porosa do RE, danificando-o permanentemente. Percebemos que a lenta corrosão das paredes de vidro do RE também poderia ser uma fonte de contaminação do sistema. Por isso, optamos pelo eletrólito de *KOH*, que não corrói o vidro. Além disso, a adsorção do íon OH^- em eletrodo de ouro ocorre em potenciais bem positivos, acima de +0,44 V, conforme relatado na literatura [83], enquanto que o cátion K^+ , de acordo com as medidas de Grahame, não sofre adsorção específica.

6.2.1.2 Mudança no procedimento de realização da varredura em potencial

Dois tipos de varredura em potencial foram testados e serão detalhados a seguir.

6.2.1.2.1 Varredura tipo I: Varreduras de potencial a partir do pzc

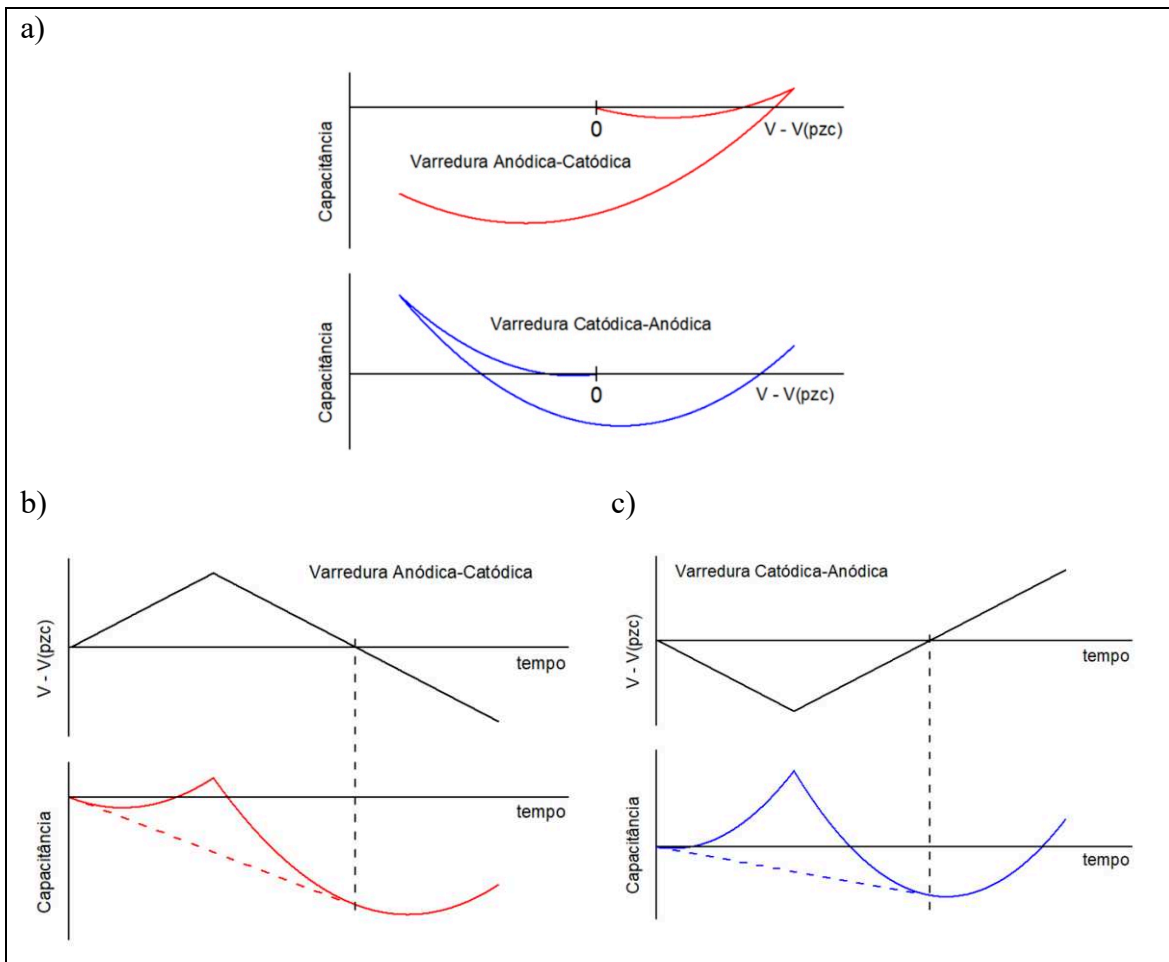
Considerando que altos campos poderiam induzir a adsorção de impurezas contidas no banho, alteramos o procedimento de medida. O primeiro procedimento adotado consistiu em realizar varreduras de potencial de pequena amplitude a partir de um suposto valor de pzc, conforme mostrado no esquema da

Figura 50(b-c). Esperava-se encontrar um comportamento parabólico para a capacitância em função do potencial aplicado, o que de fato foi observado. No entanto, as varreduras catódica e anódica sempre apresentavam histerese, sendo que os valores de capacitância eram sempre menores na varredura de retorno, conforme esquematizado na

Figura 50a). Esse comportamento indica que, superposto ao comportamento parabólico havia também uma queda irreversível da capacitância em função do tempo, conforme ilustrado na parte inferior da

Figura 50(b-c). Concluiu-se que isso ainda se devia à contaminação progressiva do eletrodo, provocado, talvez, pelo uso de N_2 de grau comercial no processo de borbulhamento do eletrólito para remoção do oxigênio.

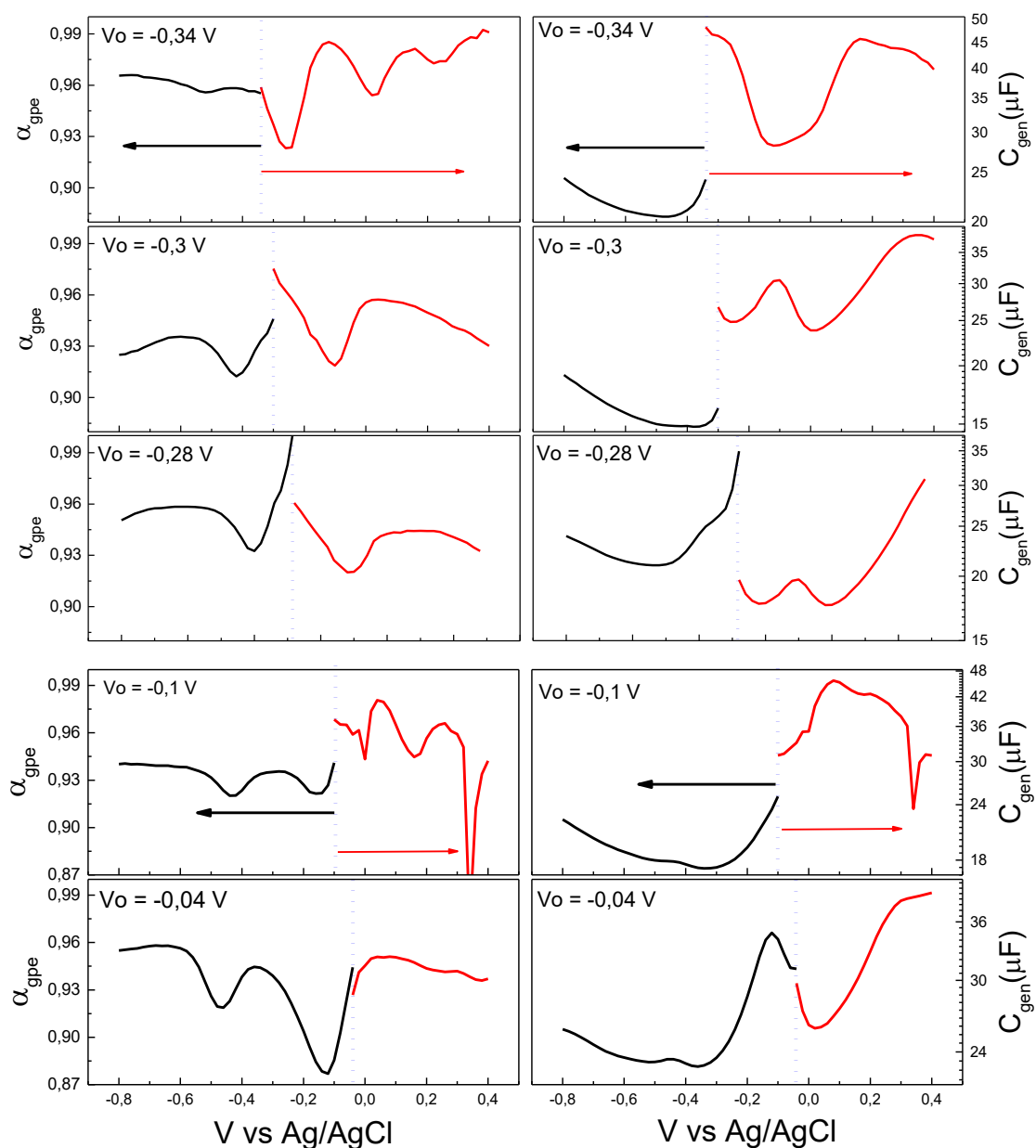
Figura 50: Ilustração da varredura realizada a partir do pzc, varredura tipo I. a) Parte superior, iniciando no pzc e seguindo o sentido anódico e na parte inferior, iniciando no pzc e tomando o sentido catódico. b) e c) parte superior: variação do potencial da varredura no tempo e parte inferior: variação da capacitância medida no tempo.



Nota-se que a queda temporal da capacitância gera um mínimo aparente que não corresponde ao pzc. Portanto, é essencial que a queda temporal da capacitância seja

minimizada. Por isso, passou-se a borbulhar a célula eletrolítica com N_2 5.0. Além disso, a varredura em frequência foi limitada entre 1MHz e 90kHz, para realizar a medida completa em tempo mais curto, e somente a primeira varredura passou a ser considerada, a qual seria efetuada imediatamente após o processo de limpeza do eletrodo com chama. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 51.

Figura 51: Varreduras anódicas e catódicas para diferentes potenciais iniciais, V_0 . Solução de 200 mM KOH. Varreduras do Tipo I: Varreduras a partir dos possíveis candidatos à pzc.



A Figura 51 apresenta os dados das varreduras iniciando nos valores possíveis de pzc, esses valores foram escolhidos tomando por base as varreduras apresentadas na Figura 49.

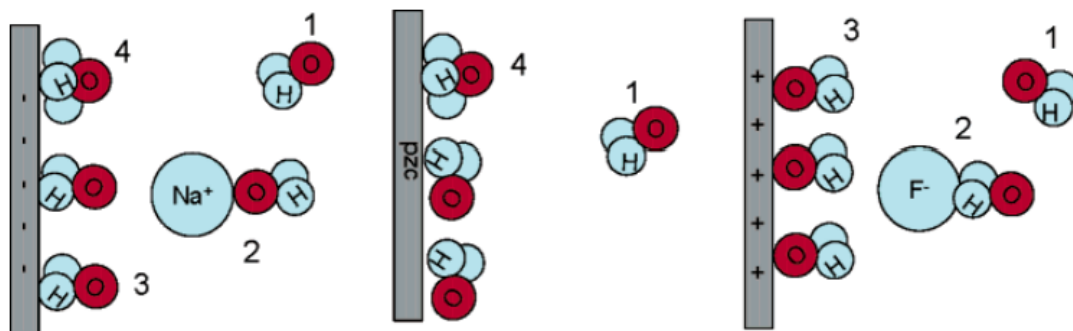
O padrão de comportamento da capacitância em função do potencial aplicado parece aleatório. Já a função α_{gpe} sempre apresenta dois mínimos bem definidos, em função do potencial aplicado, os quais mantêm uma separação fixa entre si de 0,3 V, em média (Tabela 5). Por esse motivo, passamos a considerar a função α_{gpe} como um indicador suficientemente robusto dos processos de interface.

Nota-se que a variação de α_{gpe} entre seu valor mais alto e o ponto de mínimo, é pequena (em torno de 0.031 para 200 mM KOH, ver Tabela 5), e portanto, muito diferente do que se observa em extremos catódicos, quando ocorre a redução de hidrogênio, e o valor de α_{gpe} vai a zero [18]. A ligeira diminuição em α_{gpe} observada nas figuras acima se assemelha à observada na adsorção não-faradaica do ânion bissulfato em ouro, que envolve uma reação de desprotonação restrita à superfície do eletrodo [18,84,85] ou ao processo de hidroxilação da interface Si-H [em submissão], que também é uma reação confinada à superfície. Ou seja, os mínimos locais de α_{gpe} , observados na Figura 51, parecem indicar um processo dissipativo de natureza não-faradaica, que poderia estar associado, por exemplo, a processos de reorientação das moléculas de água ou espécies solvatadas, um processo de curto alcance, que pode responder à frequência de 355 Hz.

Simulações de dinâmica molecular, assim como dados experimentais, mostram que, em campo zero, as moléculas de água são orientadas paralelamente à superfície do ouro, mas se reorientam para cima ou para baixo, na presença de campo, dependendo do sinal do mesmo, Figura 52 [86]. Nessa hipótese, os dois mínimos de α_{gpe} corresponderiam aos dois processos possíveis de reorientação da água e/ou íons, e revelariam, portanto, a posição aproximada do pzc, que deve estar localizado entre os dois mínimos. Quanto ao valor absoluto de α_{gpe} , observa-se que, a depender do potencial inicial da varredura, seus patamares assumem valores distintos, o que sugere que a distribuição de tempos de relaxação, medida pelo α_{gpe} , não reflete somente a

desordem espacial do eletrodo mas também algum tipo de desordem energética do sistema, em linha com a conclusão de Pajkossy [87].

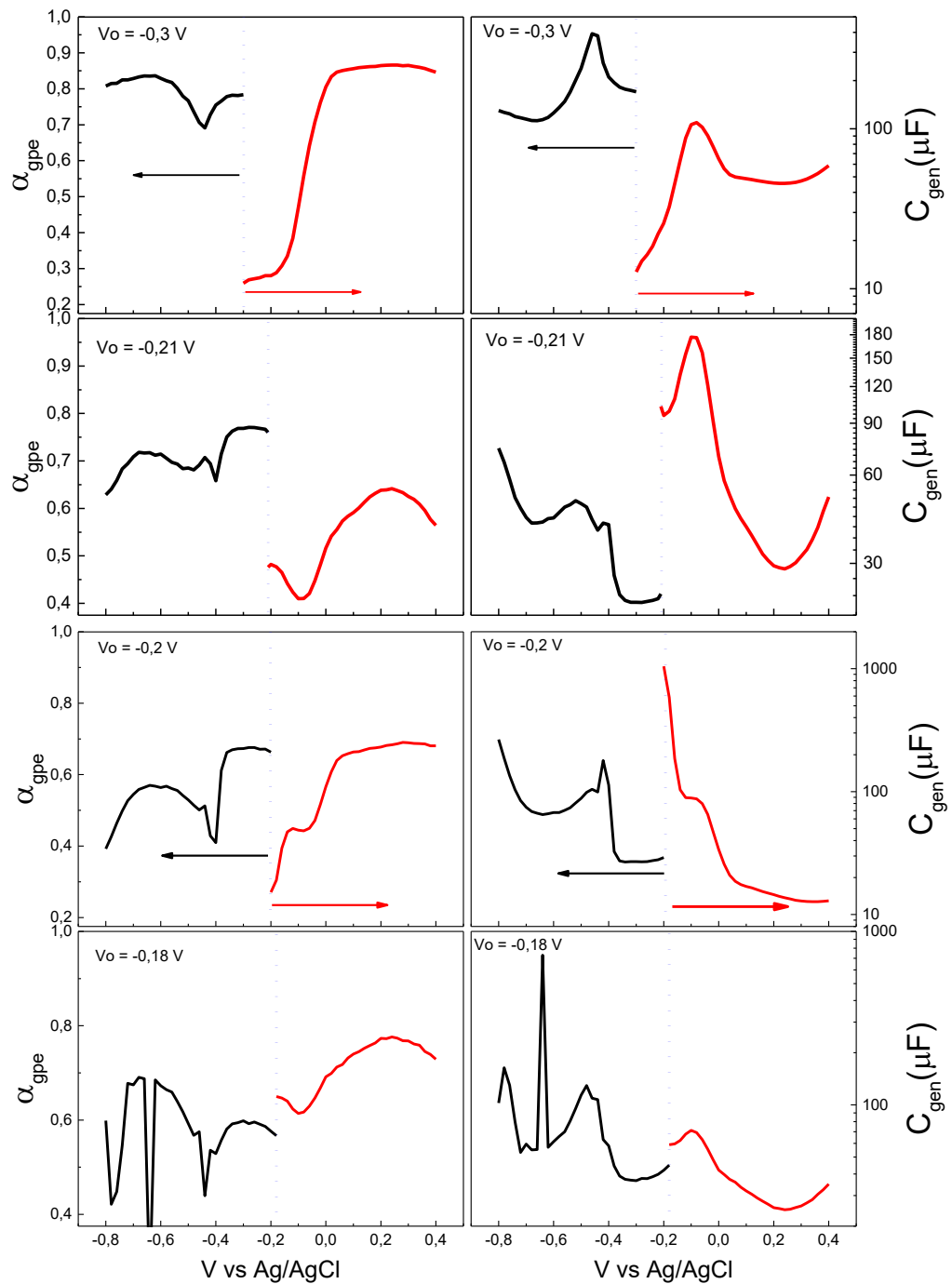
Figura 52: Representação esquemática da interação de uma interface de metal com o ambiente aquático na sua proximidade. À direita a superfície do eletrodo é carregada positivamente, no centro o eletrodo se encontra no pzc e à esquerda o eletrodo possui carga negativa.



Fonte: Zachary D. Schultz *et. al.* (2005) [86]

Medidas realizadas em eletrólito de 1 mM de *KOH* revelam um padrão de mínimos mais complexo, na curva de α_{gpe} vs. potencial. Na varredura catódica, mais reprodutível, observa-se um platô largo centrado em -0.3 V, seguido de um mínimo estreito em -0.4 V e de outro menor e mais largo em torno de -0.5 V. A capacitância, para esse eletrólito apresentou um comportamento mais reprodutível, com um mínimo centrado em -0.3 V, compatível com o comportamento esperado da capacitância no pzc.

Figura 53: Varreduras anódicas e catódicas para diferentes potenciais iniciais, V_0 . Solução de 1mM KOH.



Conclusão parcial: com esses resultados, consideramos ter determinado o pzc do ouro, ou pelo menos, seu valor aproximado, em torno de -0.3 V.

Tabela 5: A tabela apresenta os valores de ΔV entre os picos observados no α_{gpe} para diferentes concentrações de eletrólito. Além disso, também podemos ver a diferença de amplitudes destes picos em α_{gpe} e o possível valor de potencial para o pzc.

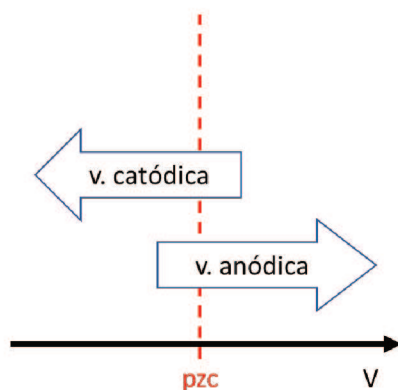
Concentração	Frequência (Hz)	Varredura Tipo	V_0 (V)	ΔV (V)	$\Delta \alpha$ (mínimo Catódico)	$\Delta \alpha$ (mínimo Anódico)	Provável posição do pzc (V)
10 mM	355	II	-0.10	0.27	0.015	0.013	-0.25
	21	II	-0.10	0.27	0.34	0.26	-0.25
200 mM	355	I	-0.34	0.30	0.030	0.030	-0.10
200 mM	355	I	-0.30	0.32	0.020	0.035	-0.30
200 mM	355	I	-0.28	0.30	0.025	0.025	-0.28
200 mM	355	I	-0.10	0.30	0.020	0.020	-0.28
200 mM	355	I	-0.04	0.34	0.035	0.070	-0.35
1 mM	355	I	-0.20	0.30	0.26	—	-0.30

Fonte: Própria Autora (2022)

6.2.1.2.2 Varredura tipo II: Varreduras de potencial a partir do entorno do pzc

Uma vez localizada a posição aproximada do pzc, realizaram-se varreduras de potencial, tanto anódica como catódica, com ponto de partida um pouco além do suposto valor de pzc (Figura 54), para conseguir capturar, com algum grau de reprodutibilidade, a posição do pzc. Nesse caso, medidas em baixa frequência também foram incluídas.

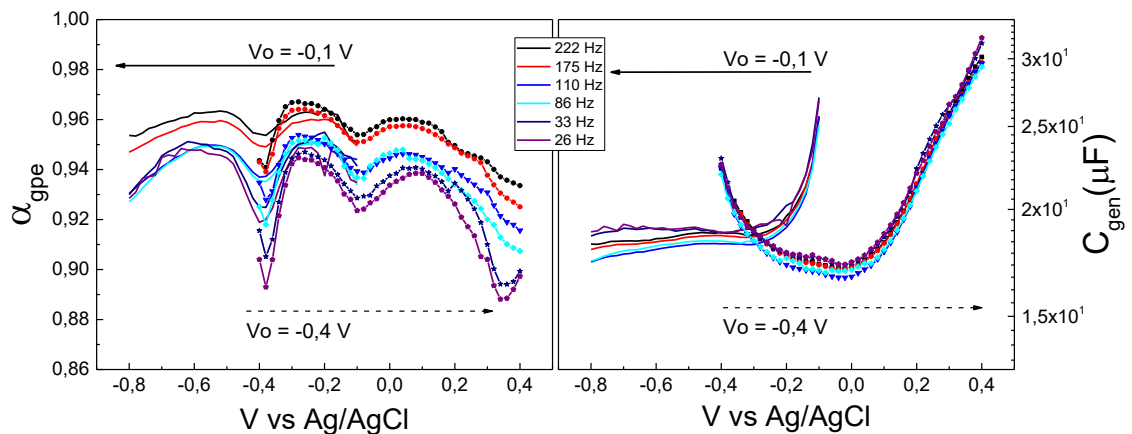
Figura 54: Representação do sentido de varredura, sentido anódico e catódico.



Fonte: Própria Autora (2022)

As curvas de α_{gpe} em função do potencial revelam um ponto de máximo em torno de -0.3 V para ambas as varreduras, catódica e anódica, ladeadas por dois mínimos, que se tornam mais profundos em baixas frequências. É interessante notar que, em baixas frequências, desenvolve-se uma grande assimetria entre os dois mínimos, sugerindo que as diferentes espécies solvatadas, positivas e negativas, possuem dinâmicas distintas. Vale observar que picos de corrente já haviam sido detectados em voltametrias ultra-rápidas (10V/s) realizadas em eletrodo de ouro imerso em 1 M de KOH [83], que coincidem exatamente com a posição do mínimo catódico mostrado na Figura 55. Porém, foram interpretados como picos de adsorção do ânion hidroxila. Observa-se também que, em baixas frequências, surge um terceiro mínimo mais profundo em torno de $+0.35\text{V}$. Neste trabalho, porém, somente os processos de frequências mais altas, acima de 100 Hz , no entorno de -0.3 V serão investigados.

Figura 55: Varredura anódica (iniciando em $V_0 = -0,4\text{ V}$ até $0,4\text{ V}$) e catódica (iniciando em $V_0 = -0,1\text{ V}$ até $-0,8\text{ V}$) para uma solução de 10 mM KOH . Varreduras Tipo II: Varreduras no entorno do pzc.



As curvas de capacitância, por outro lado, apresentam uma queda acentuada no início da varredura de potencial, que é independente da direção de varredura, o que parece indicar que a queda temporal irreversível está mascarando o comportamento esperado no entorno do pzc, que deve ser parabólico em função do potencial aplicado.

Portanto, torna-se imperioso esclarecer se, com os novos cuidados de limpeza, o processo de contaminação do eletrodo que ocasionava a queda irreversível na

capacitância, foi minimizado. Para isso, decidiu-se realizar medidas de impedância em função do tempo em campo zero. Esses resultados serão apresentados na próxima seção.

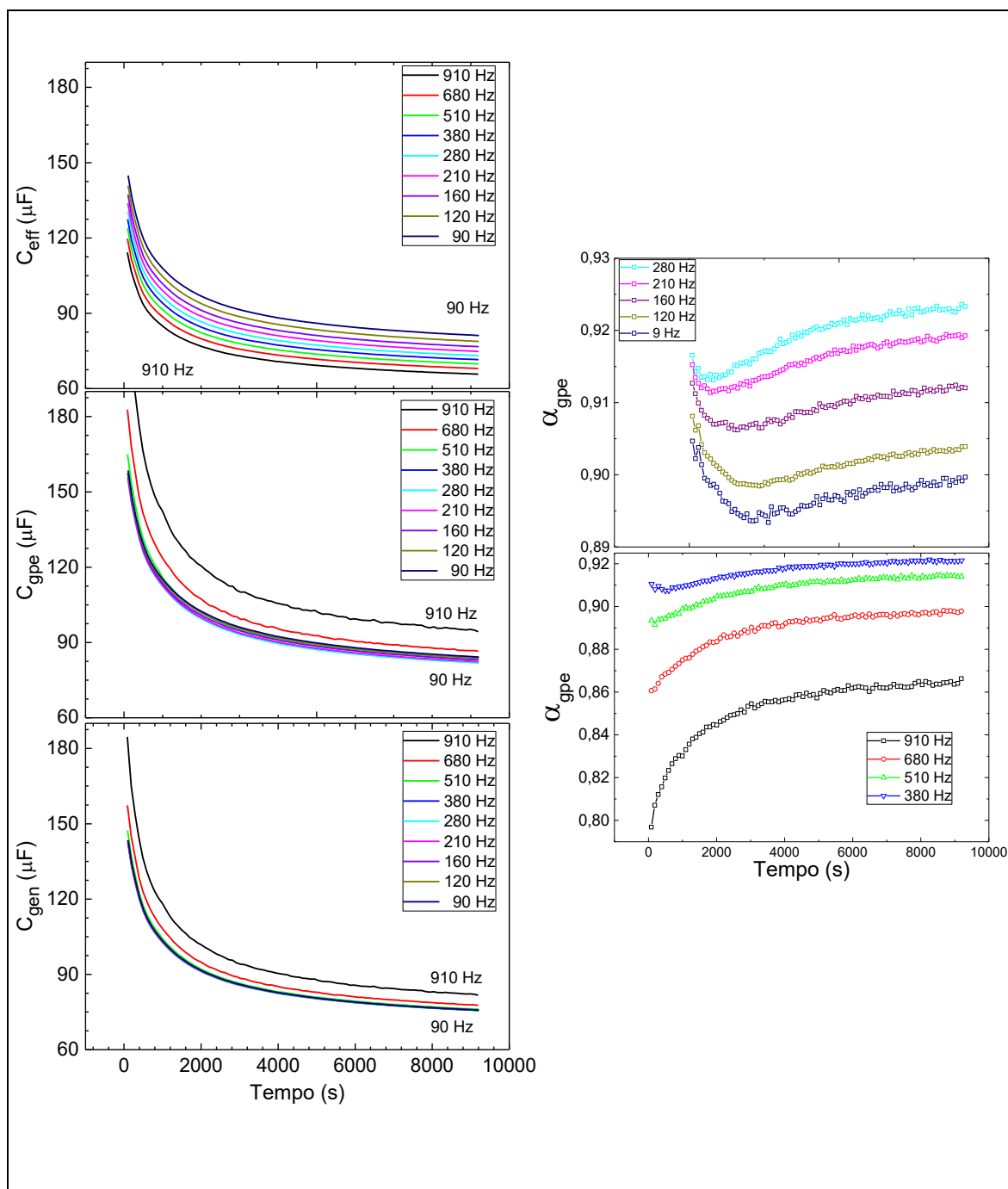
6.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS FUNÇÕES GENERALIZADAS

- *Descrição da metodologia:* Após a limpeza do eletrodo com chama, o mesmo é mergulhado em água deionizada até atingir equilíbrio térmico com o meio. Em seguida o eletrodo é mergulhado no eletrólito, já previamente polarizado a $-0.3V$ e submetido imediatamente a varreduras sequenciais de impedância, entre 1 MHz e 90Hz.
- *Apresentação das curvas:* A evolução temporal das três funções de capacitância avaliadas, C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} são mostradas no lado esquerdo da Figura 56, para um eletrólito de 6 mM de KOH . A evolução temporal da função α_{gpe} , para a mesma medida, é apresentada no lado direito da Figura 56. A Figura 56 exibe o resultado de 90 espectros de impedância, obtidos ao longo de cerca de 150 min.

Para nossa surpresa, observou-se que os valores de capacitância e de α_{gpe} continuaram apresentando uma forte e lenta evolução de seus valores ao longo do tempo, sendo que a taxa de variação é mais alta nos primeiros 30 minutos. Após cerca de 75 minutos, o sistema começa a entrar em equilíbrio.

A amplitude de variação de α_{gpe} depende da frequência. Acima de 500 Hz, o valor de α_{gpe} aumenta monotonicamente com o tempo (Figura 56), o que implica dizer que a distribuição de tempos de relaxação que descreve a dupla camada vai ficando mais estreita com o tempo.

Figura 56: Capacitâncias C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} e α_{gpe} em função do tempo para uma medida de impedância eletroquímica em 6 mM de KOH.



As curvas de capacitância, por outro lado, apresentam sempre uma queda acentuada e monotônica de seus valores, sendo que a variação também é mais intensa nos instantes iniciais da medida. Esse comportamento temporal é incompatível com a hipótese de contaminação, que envolveria a difusão dos contaminantes ao eletrodo, e

esse processo deve se acelerar com o tempo de imersão e não arrefecer, como observado.

Vale notar também que C_{gen} não apresenta dispersão alguma para frequências abaixo de 500 Hz, em contraste com C_{gpe} (leve dispersão) e C_{eff} (alta dispersão). Essa constatação empírica justifica a escolha de C_{gen} como a medida mais fidedigna da capacitância do sistema, e por isso a mesma será doravante utilizada para análise quantitativa da capacitância do sistema. Observa-se que o valor de C_{gen} cai para 55% de seu valor inicial, após 150 minutos de medida.

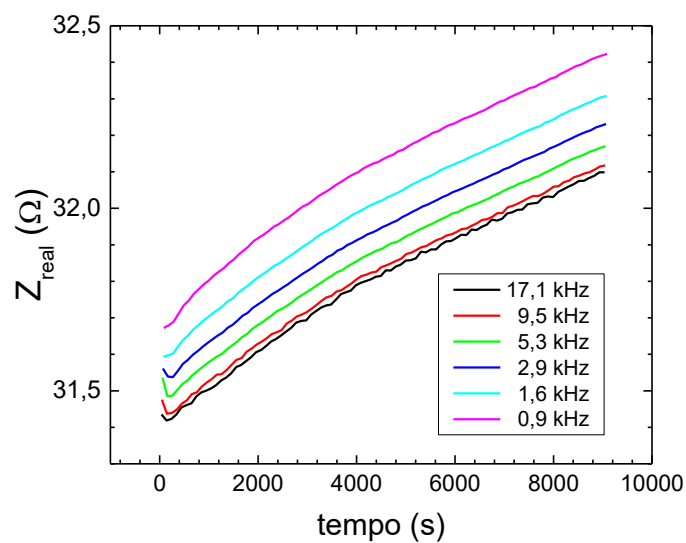
A queda significativa dos valores de capacitância no tempo, combinada à diminuição da distribuição dos tempos de relaxação e à exclusão da hipótese de contaminação como origem do processo, exige a elaboração de nova hipótese para a drástica queda da capacitância, que será apresentada na Seção (6.8) deste trabalho.

Antes disso, no entanto, é necessário ressaltar que, no mesmo intervalo de tempo, observou-se um aumento de apenas 2% no valor de Z_{real} medido em altas frequências, que, como se sabe, mede a resistência do eletrólito, Figura 57. A resistência do eletrólito, assim como a capacitância, são grandezas que dependem da área do eletrodo. O fato da resistência permanecer razoavelmente constante ao longo da medida, ensejou o desenvolvimento de um novo método para cálculo da área eletroativa, que será apresentado na Seção (6.5).

Ainda em relação ao comportamento de Z_{real} , observa-se que a mesma também apresenta dispersão em frequência, fato sobejamente conhecido na literatura, e que impacta diretamente, por exemplo, a determinação da condutividade de eletrólitos de baixa concentração [88].

Constatamos que a análise gpe, da mesma forma que fornece um valor de capacitância sem dispersão em frequência, também fornece um valor para a resistência do eletrólito livre dos efeitos provocados pela presença de uma distribuição de tempos de relaxação, e que será apresentado na Seção (6.4).

Figura 57: Variação do Z_{real} no tempo para uma medida de impedância eletroquímica em solução de 6 mM KOH e eletrodo de ouro.



Sumarizando:

1. A capacitância diminui ao longo do tempo, chegando à metade do valor inicial.
2. C_{gen} não apresenta dispersão em frequência.
3. α_{gpe} evolui ao longo do tempo, chegando a uma acomodação a partir de 2500s.
4. Z_{real} apresenta uma dispersão desprezível no tempo e frequências.

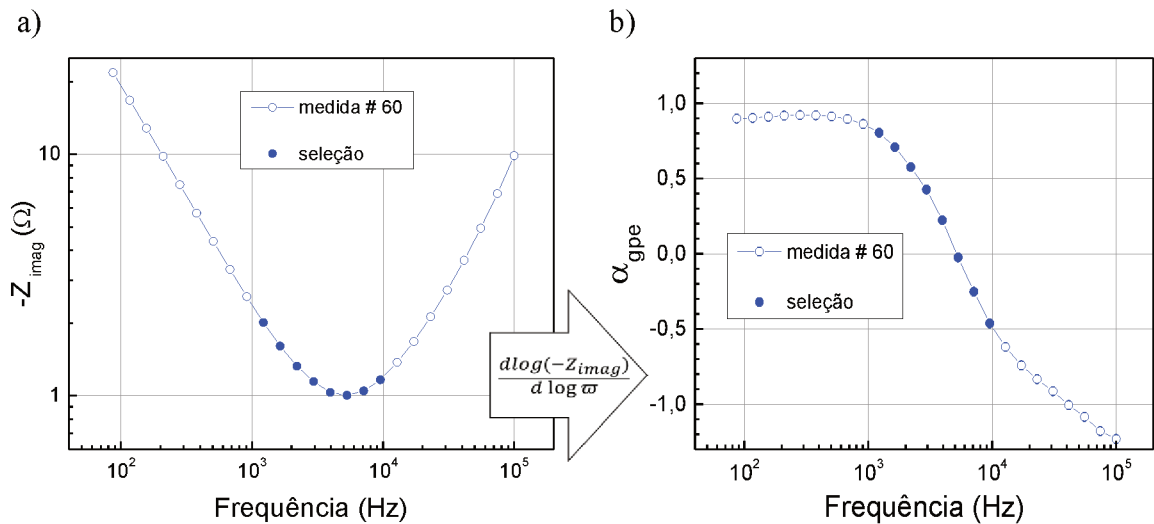
6.4 O SIGNIFICADO DA FUNÇÃO GENERALIZADA ÔMEGA

De acordo com a Equação (4.6.10), temos que:

$$\Omega = Z_{real}^{\beta} \quad (4.6.10)$$

Onde β , definido pela Equação (4.6.9), é uma função generalizada da frequência, isto é, varia com a frequência. Assim como α_{gpe} , β também varia com a frequência. As medidas de impedância realizadas no sistema Au/eletrólito revelaram uma relação intrigante entre a função Ω e a função β . Para descrevê-la, vamos exibir, na Figura 58, a interrelação entre as várias grandezas envolvidas, usando os dados de impedância da seção anterior (60ª medida). A partir da curva de $\log(-Z_{imag})$ em função de logaritmo de f (Figura 58a)), obtém-se a função α_{gpe} (Figura 58b)).

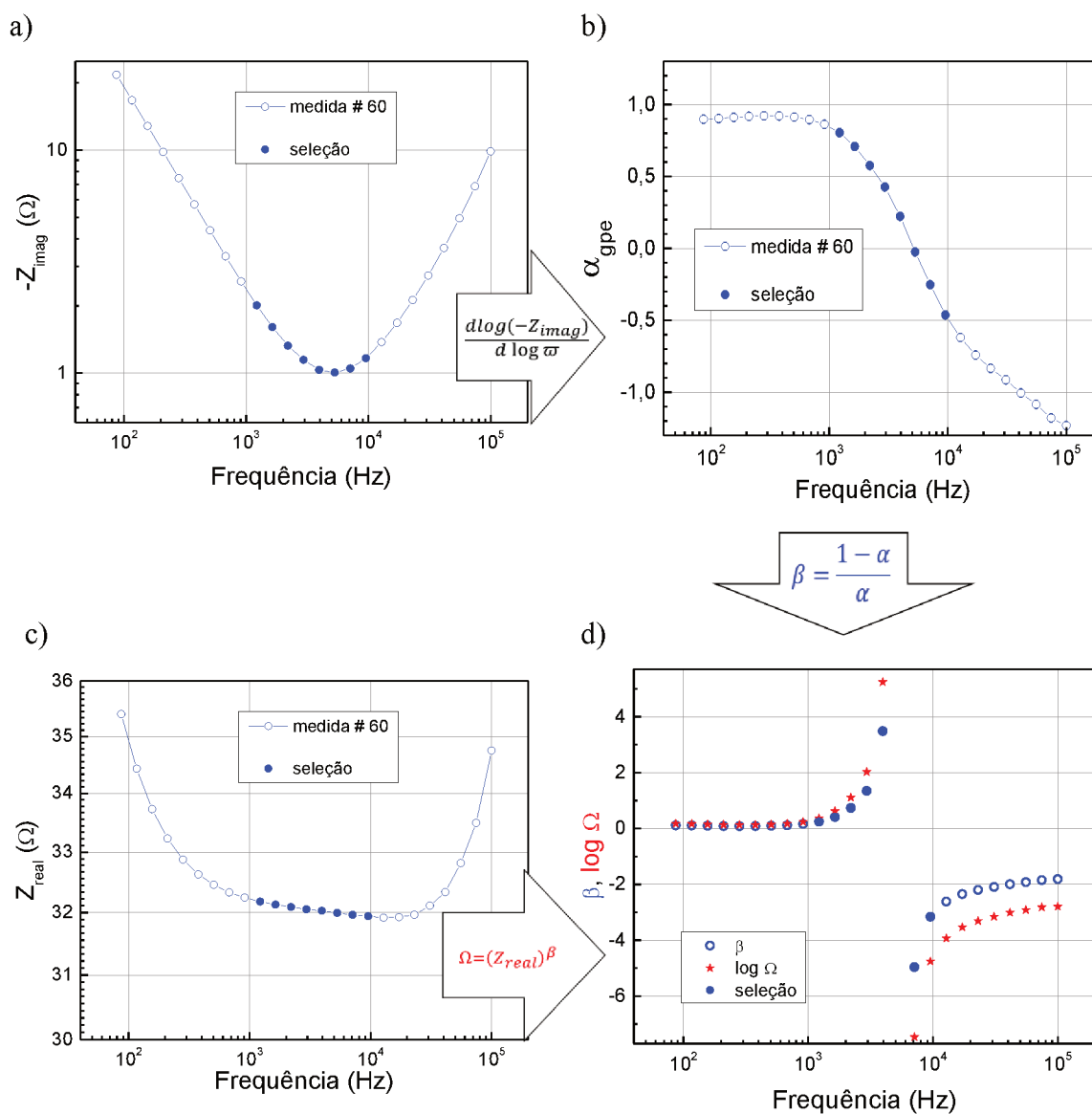
Figura 58: a) $-Z_{imag}$ em função da frequência e b) α_{gpe} em função da frequência para a 60ª medida de 6 mM de KOH.



A partir da função α_{gpe} , obtém-se a função β (Figura 59d), círculos azuis). Por outro lado, a função Ω é calculada a partir dos dados de Z_{real} (Figura 59c)) e β , conforme a Equação (4.6.10), acima. Na Figura 59d), o logaritmo de Ω em função da frequência está superposto à função β , na mesma escala (estrelas vermelhas). Nota-se

que ambas as funções apresentam o mesmo comportamento, ou seja, são proporcionais entre si.

Figura 59: Medidas de: a) $-Z_{imag}$, b) α_{gpe} , c) Z_{real} e d) β e $\log \Omega$ em função da frequência para a 60ª medida de 6 mM de KOH.



Essa relação fica mais clara num gráfico de $\log \Omega$ em função de β , como pode ser observado na Figura 60a), para várias medidas realizadas ao longo do tempo. A Figura 60b) traz uma ampliação da região $|\beta| < 6$, onde os pontos de cada medida foram deslocados no eixo vertical, com o objetivo de realçar o padrão dos dados.

De acordo com a Equação (4.6.10), temos que:

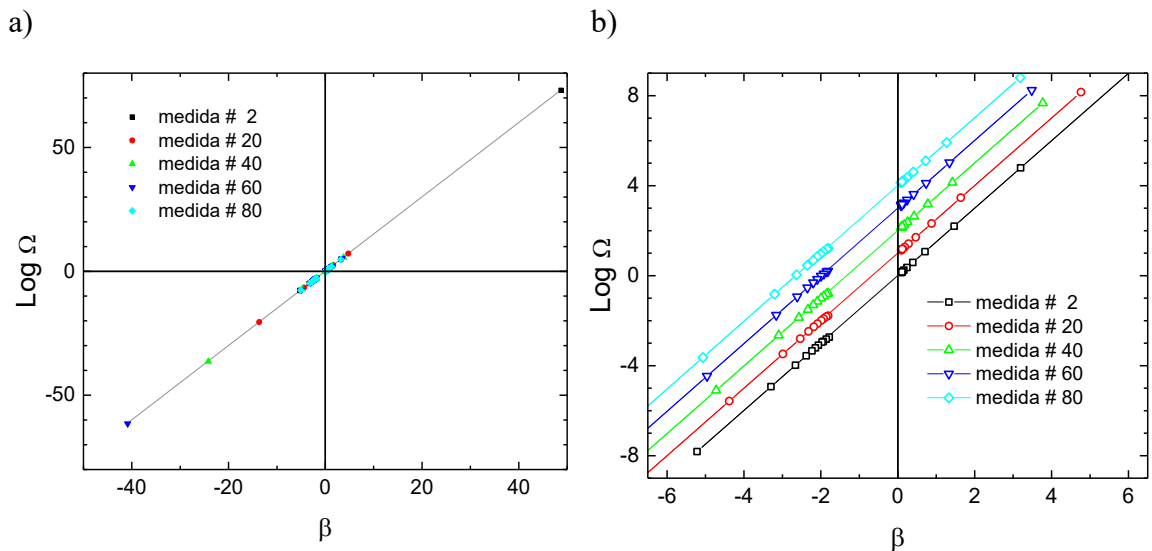
$$\log \Omega = \beta \log Z_{real} \quad (4.6.11)$$

Se a função $\log \Omega$ for analisada em termos de sua dependência com a função β , então a Equação (4.6.11) pode ser reescrita como:

$$\log \Omega = (\log R_e) \beta \quad (6.4.12)$$

Onde $(\log R_e)$ é a constante de proporcionalidade entre $\log \Omega$ e β .

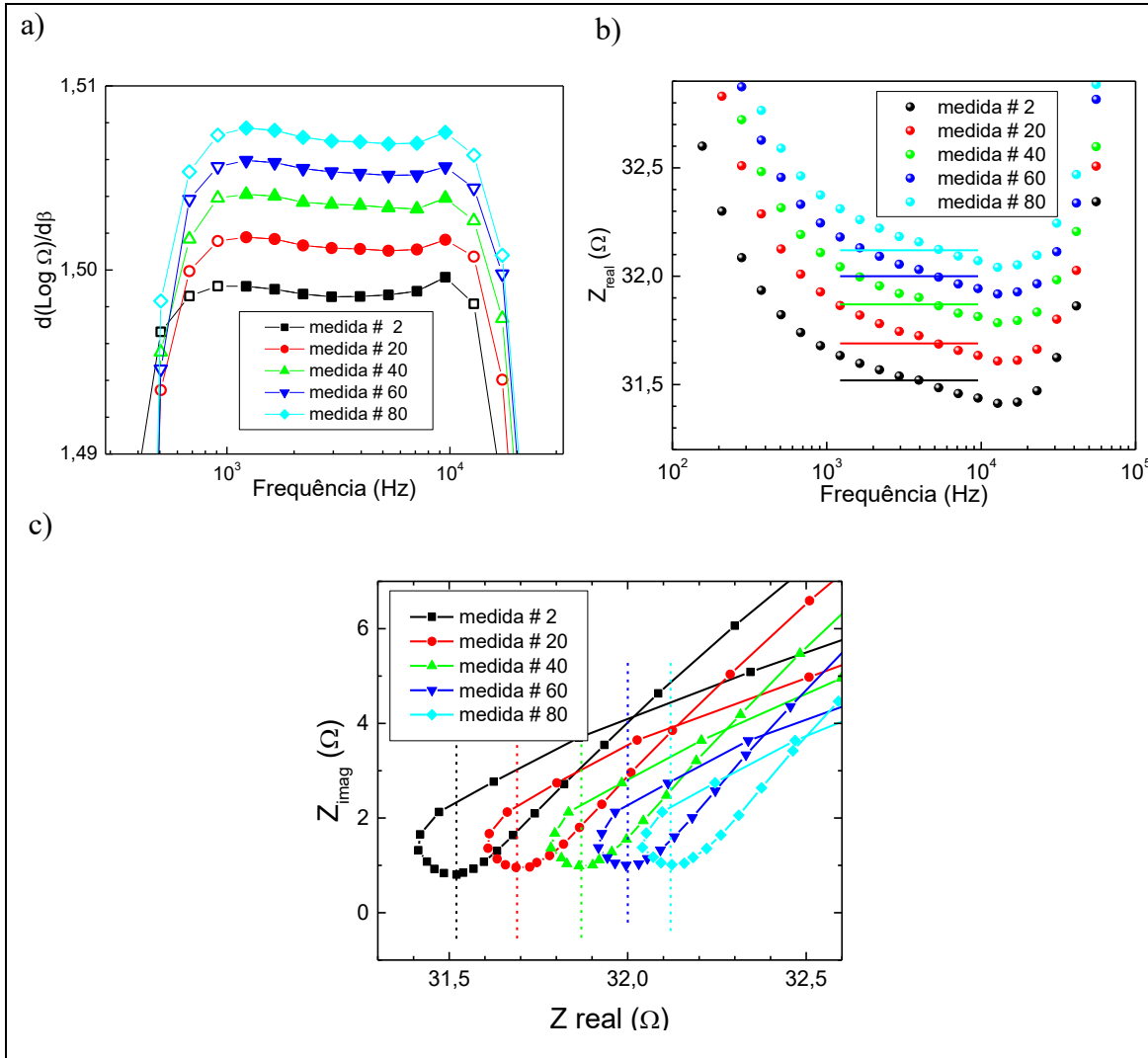
Figura 60: a) Gráfico de $\text{Log} \Omega$ em função de β para a interface Au/Eletrólito com concentração de 6 mM KOH. b) Ampliação da parte a) da figura.



A derivada ponto a ponto de $\log \Omega$ em função de β fornece $(\log R_e)$. Os valores de $(\log R_e)$ obtidos a partir das curvas da Figura 60a) são exibidos por símbolos coloridos na Figura 61a). Observa-se que os valores de $(\log R_e)$ formam um platô no intervalo de frequência entre 1 e 10 kHz. Os valores desse intervalo de frequência, marcados por símbolos cheios na Figura 59, foram selecionados para se realizar um ajuste linear às curvas da Figura 60a), o que equivale à determinação de um valor médio para $(\log R_e)$:

$$m \equiv \langle \log R_e \rangle \quad (6.4.2)$$

Figura 61: a) Derivada de $\log \Omega$ em relação à β e b) Z_{real} em função da frequência. c) Diagrama de Nyquist. a), b) e c) referentes à interface Au/Eletrólito com concentração de 6 mM KOH.



A Figura 61b) exibe os dados de Z_{real} em função da frequência; nela, as barras horizontais coloridas correspondem aos valores ajustados de R_e :

$$R_e = 10^m \quad (6.4.3)$$

Os valores ajustados de R_e também estão representados na forma de linhas verticais tracejadas no diagrama de Nyquist da Figura 61c), onde se observa que os

mesmos coincidem com os valores comumente associados à resistência do eletrólito no diagrama de Nyquist.

Das Figura 61b) e c) pode-se afirmar, portanto, que R_e corresponde ao valor, *sem dispersão em frequência*, da resistência do eletrólito. Essa relação intrigante entre $\log \Omega$ e β , jamais descrita na literatura, foi constatada em todos os sistemas estudados até o momento no LabSiN e está sendo publicada pela primeira vez neste trabalho.

6.5 A ÁREA ELETROATIVA: NOVO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO

6.5.1 Descrição do método.

As medidas de impedância eletroquímica serão realizadas em uma célula eletrolítica de configuração cilíndrica, onde o eletrodo de ouro tem a forma de um fio rígido e concêntrico ao contra eletrodo de Platina.

Como se sabe, a capacitância da interface depende diretamente da área eletroativa, que é maior que a área nominal do eletrodo, devido à rugosidade superficial. O uso de eletrodos cilíndricos e concêntricos permite a aplicação de uma nova técnica para a determinação da área eletroativa do eletrodo, conforme descrito abaixo.

No esquema da Figura 62, a barra laranja representa o eletrodo de ouro, de raio r_0 , cujo comprimento submerso no eletrólito é dado por L . O eletrodo de referência (RE), na forma de um capilar de Luggin, com diâmetro d_L , é posicionado perpendicularmente ao eletrodo de trabalho (WE), com sua extremidade a uma distância d_0 da superfície do WE. O contra eletrodo (CE), posicionado a mais de $14 r_0$ de distância, não está representado na figura.

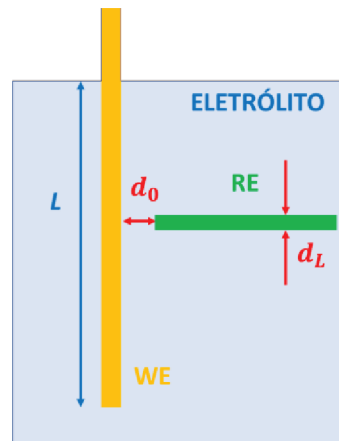
A área eletroativa do WE é dada por:

$$A = 2 \pi r_0 L F_R \quad (6.5.1)$$

onde F_R é o fator de rugosidade, tal que $F_R > 1$.

O sistema eletrolítico será analisado como um capacitor, que representa a dupla camada elétrica, e um resistor ligado em série, R_e , que descreve a resistência do eletrólito entre a superfície do WE e a ponta do capilar de Luggin.

Figura 62: Esquema da configuração de uma célula eletroquímica para determinação da área eletroativa do eletrodo.



Fonte: Própria autora (2022)

R_e depende da condutividade específica do eletrólito e da geometria e arranjo dos eletrodos na célula eletrolítica. Para evitar que a ponta do capilar blinde as linhas de campo elétrico nas proximidades do WE, recomenda-se que $d_0 \geq 2d_L$ [89].

Na configuração cilíndrica, a queda de potencial entre o WE e o CE apresenta uma dependência logarítmica com a distância [89], de forma que R_e é dado por:

$$R_e = \frac{r_0}{\kappa A} \ln \left(1 + \frac{d_0}{r_0} \right) \quad (6.5.2)$$

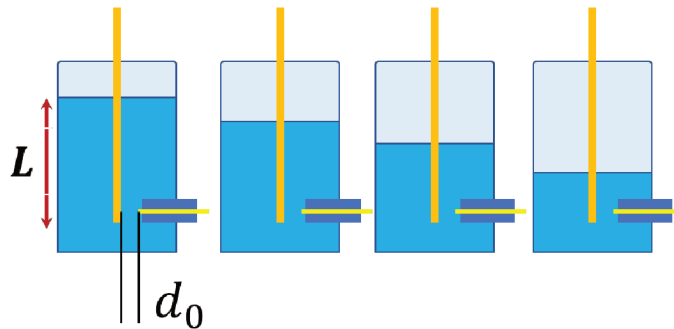
No entanto, seguindo Oelssner et al. [90], vamos adotar uma expressão mais intuitiva para R_e , em que a resistência depende da condutividade do eletrólito e varia linearmente com a distância percorrida pelo fluxo de corrente e inversamente com sua seção reta:

$$R_e = \frac{d_0}{\kappa F_0 A} \quad (6.5.3)$$

Na Equação (6.5.3), o fator de forma F_0 embute a dependência das linhas equipotenciais com a configuração cilíndrica dos eletrodos. Das Equações (6.5.3) e (6.5.2) temos que:

$$F_0 = \frac{d_0/r_0}{\ln\left(1 + \frac{d_0}{r_0}\right)} \quad (6.5.4)$$

Figura 63: Esquema para realização do método de determinação da área eletroativa. d_0 é a distância entre a ponta do capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. L é uma parcela do eletrodo de trabalho que fica submersa no eletrólito.



Fonte: Própria autora (2022)

R_e é facilmente determinada por impedanciometria. Em um sistema bloqueante, ou seja, sem reações faradaicas, R_e corresponde à componente real da impedância do sistema, medida em altas frequências.

Das Equações (6.5.1) e (6.5.3) segue que:

$$R_e = \frac{d_0}{2 \pi r_0 \kappa F_0 F_R} \frac{1}{L} \quad (6.5.5)$$

Portanto, mantidos todos os demais parâmetros constantes, o recíproco da resistência, $(1/R_e)$, varia linearmente com L .

Assim sendo, o método para determinar a área eletroativa consiste em realizar medidas de impedância após retiradas sucessivas de um volume conhecido de eletrólito (

Figura 63). Supondo-se um fator de rugosidade F_R constante ao longo do eletrodo, este pode ser determinado a partir da inclinação m da curva de $(1/R_e)$ vs. L :

$$m = \frac{2 \pi r_0 \kappa F_0 F_R}{d_0} \quad (6.5.6)$$

6.5.2 Mensuração dos parâmetros de célula

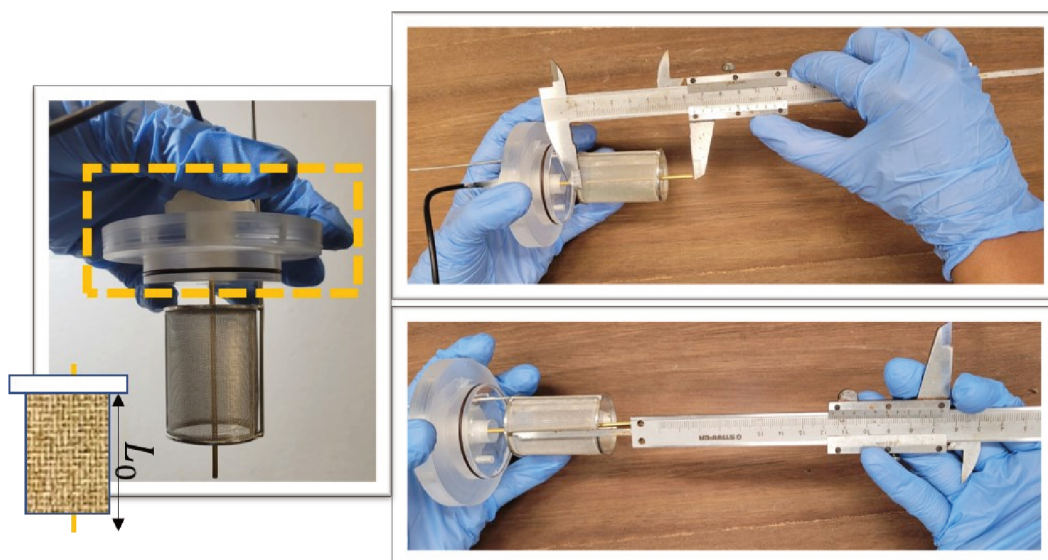
O sucesso do método depende da precisão com que os parâmetros da Equação (6.5.5) são determinados. A seguir serão explicados os diversos procedimentos adotados para sua mensuração.

6.5.2.1 Determinação de L nominal

A medida precisa do comprimento imerso do eletrodo, L , foi inviabilizada pelo fato de que a parede opaca da célula de teflon impedia a visualização da altura da coluna d'água. Por isso, a determinação de L foi realizada de modo indireto: o comprimento inicial L_0 foi medido com régua, tomando como referência o posicionamento do eletrodo de ouro em relação ao eletrodo de platina, após ambos estarem fixados na tampa de teflon que veda a célula eletrolítica, conforme se observa na Figura 64. Os demais comprimentos de imersão foram calculados a partir da variação Δh na coluna do líquido, que resulta da retirada sucessiva de 5 ml de eletrólito:

$$L_n = L_0 - n \Delta h \quad (6.5.7)$$

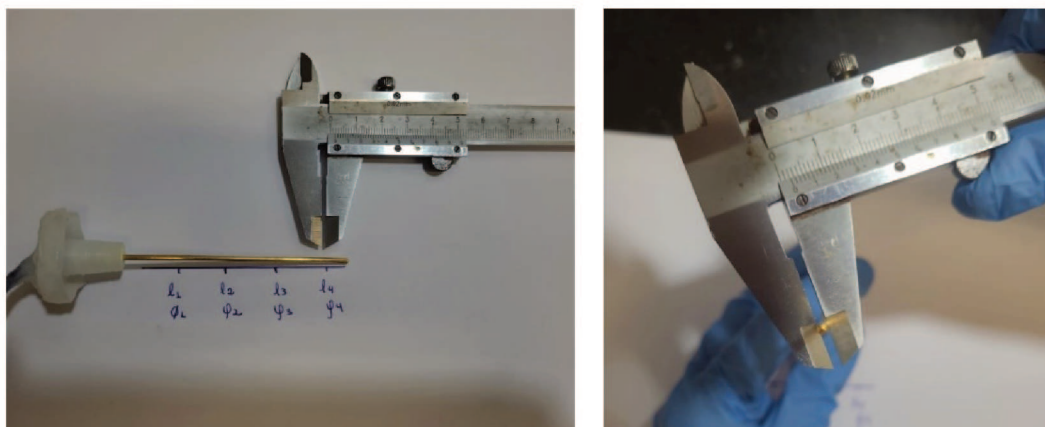
Figura 64: Determinação do comprimento nominal L_0 . O retângulo tracejado à esquerda representa a tampa de acrílico que veda a célula eletrolítica; nela o contra eletrodo de platina e o eletrodo de ouro permanecem fixos. À direita, a representação das duas medições de L_0 tomando por base o contra eletrodo de platina.



6.5.2.2 Determinação de r_0 .

A determinação de r_0 foi feita com um paquímetro, que foi posicionado ao longo do comprimento do eletrodo de trabalho para estimar o diâmetro (Figura 65). O procedimento foi repetido quatro vezes com a finalidade de obter um valor médio de r_0 .

Figura 65: Procedimento de aferição dos valores de r_0 do eletrodo de trabalho.

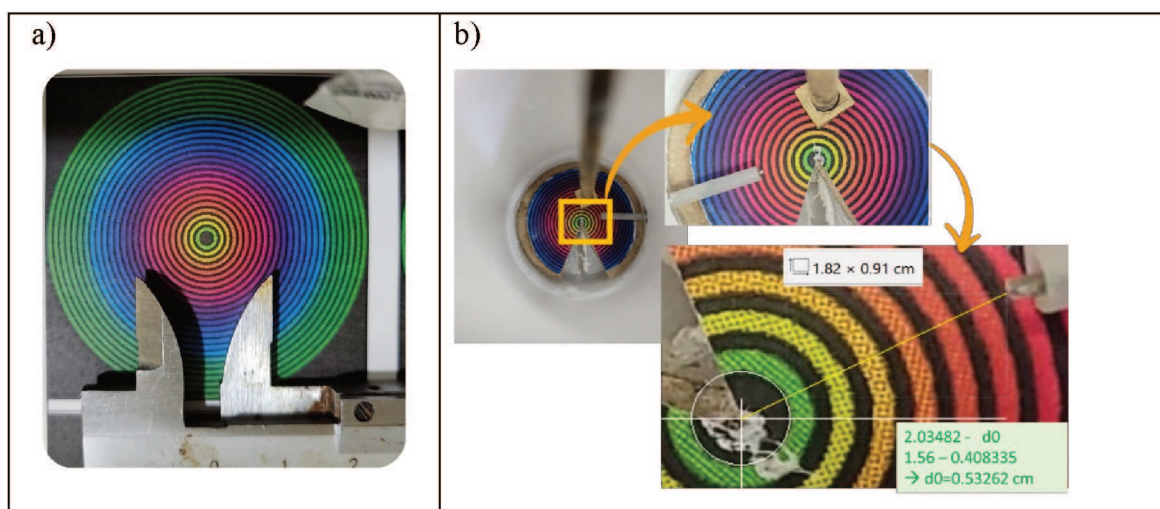


Através das medidas notamos que r_0 permanece relativamente uniforme ao longo do comprimento do fio.

6.5.2.3 Determinação de d_0 .

Uma régua circular foi usada como referência para aferir o valor de d_0 . Usando um paquímetro determinamos a espessura dos círculos e padronizamos a régua apresentada na Figura 66a. Em seguida, a régua circular foi posicionada no fundo da célula eletrolítica, logo abaixo do capilar de Luggin, com seu centro coincidindo com o eixo do eletrodo de trabalho, Figura 66b. Uma foto é tirada de diferentes ângulos para, posteriormente, com o uso de ferramentas de imagem, calcular o valor de d_0 .

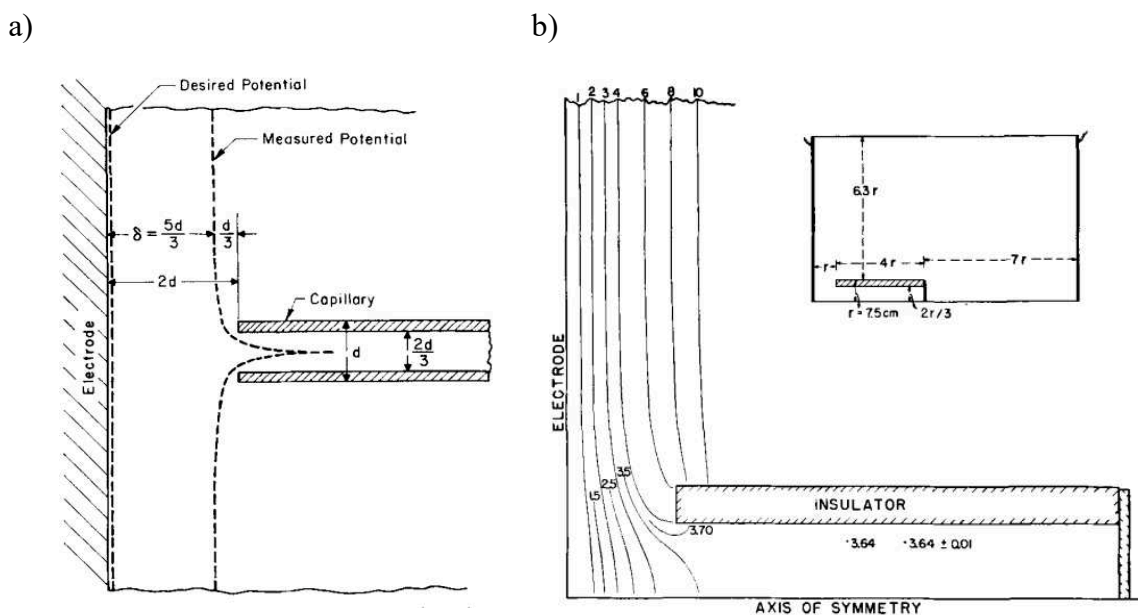
Figura 66: Régua utilizada para obter a distância d_0 entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. a) Aferição da espessura de cada círculo da régua. b) Posicionamento e determinação da distância entre os eletrodos da célula eletrolítica.



6.5.2.4 Determinação de F_0

O tamanho finito do capilar de Luggin e a natureza isolante de suas paredes perturba localmente as linhas equipotenciais, de forma que o potencial mensurado por ele corresponde a uma distância efetiva do eletrodo que é um pouco menor que d_0 . Esse fenômeno é ilustrado para um capilar preenchido com eletrólito, na Figura 67a) e Figura 67b) ilustra como as linhas equipotenciais se curvam de forma a se manterem perpendiculares à parede isolante do capilar.

Figura 67: a) Diagrama esquemático da queda de potencial no eletrólito entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. b) Distorção nas linhas equipotenciais provocadas pelo capilar de Luggin.



Fonte: a) Barnartt, S. (1961) [89]; Em b) Barnartt, S. (1952) [91].

O capilar adotado neste trabalho tem um fio de prata em seu interior, que serve para reduzir a resistência interna entre o eletrodo de Ag/AgCl e a extremidade do capilar. Em analogia à Figura 67a), a linha equipotencial efetivamente detectada pelo capilar de Luggin está localizada a uma distância:

$$d = d_0 - 2t \quad (6.5.8)$$

Onde t é a espessura da parede isolante do capilar de Luggin.

Portanto, o tamanho finito do capilar de Luggin gera um fator de forma modificado, dado por:

$$F_{fin} = \frac{d/r_0}{\ln\left(1+\frac{d}{r_0}\right)} \quad (6.5.9)$$

O gráfico da Figura 69 mostra os valores de F e F_{fin} em função da distância d_0 entre a superfície do eletrodo de ouro e a ponta do capilar de Luggin, calculados para as dimensões dos eletrodos detalhadas na Figura 68.

Figura 68: Dimensões dos constituintes da célula eletroquímica utilizada neste trabalho e desenho esquemático da célula eletroquímica.

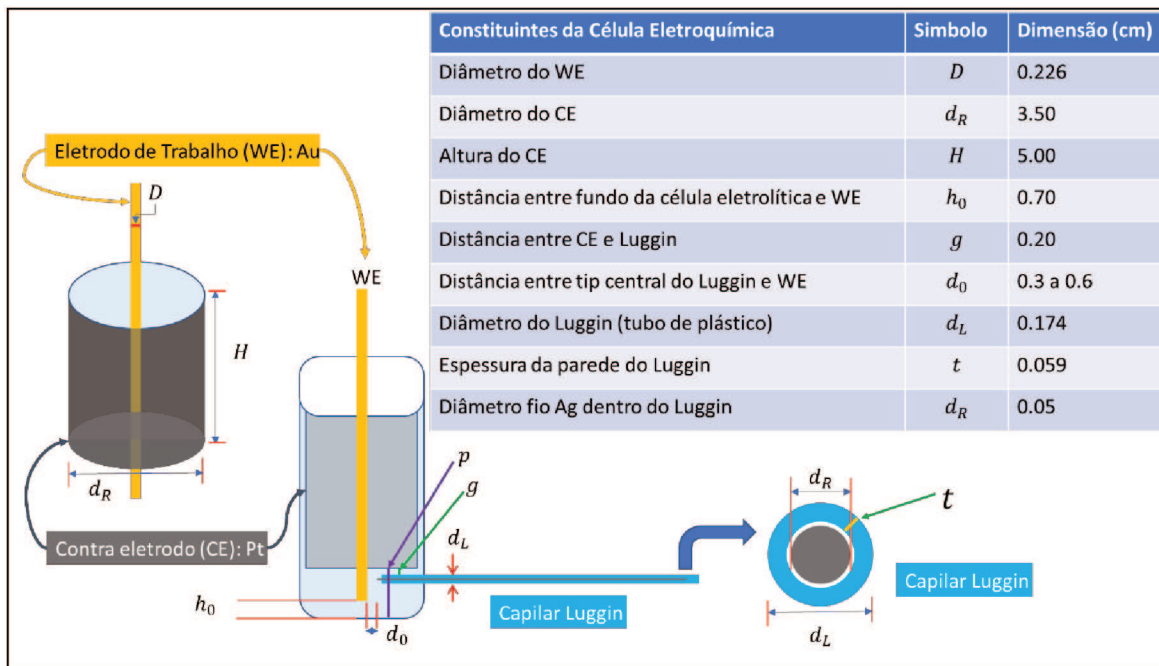
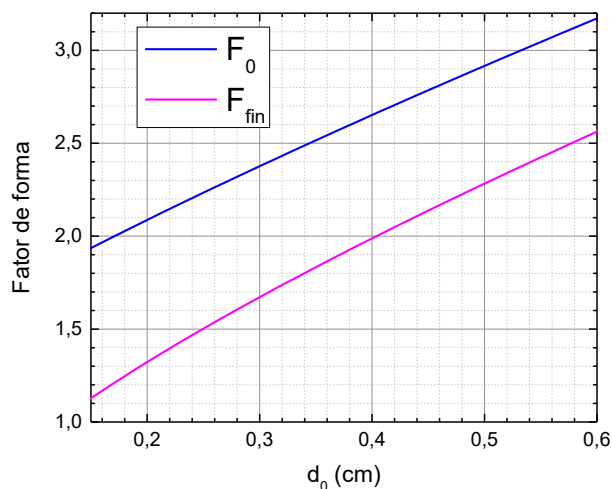


Figura 69: Fator de forma em função da distância obtidos com os dados da Figura 68, partindo da Equação (6.5.4) e Equação (6.5.9).



6.5.2.5 Determinação de k

Para a determinação de k foi desenvolvida no LabSiN uma nova metodologia que será apresentada uma seção exclusiva mais adiante.

6.5.3 Determinação da área eletroativa: Implementação

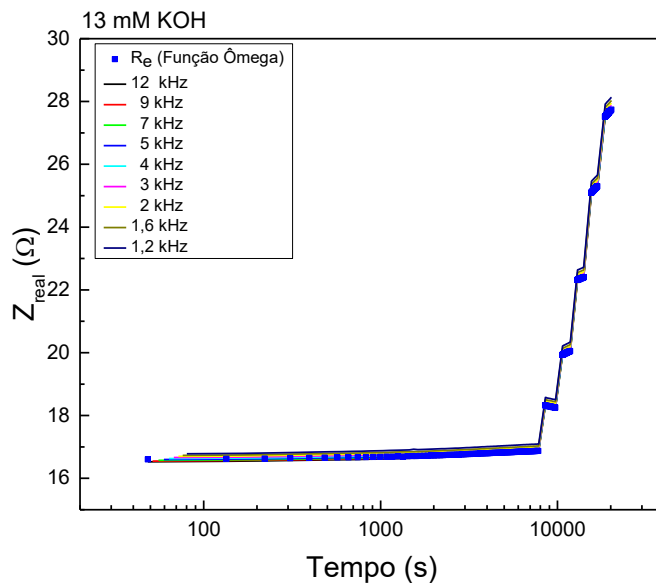
O método de determinação da área eletroativa será demonstrado através de uma tomada de dados real, realizada com eletrólito de 13 mM de KOH. Nesta medida, a evolução do sistema foi primeiramente acompanhada ao longo de 90 espectros de impedância. Em seguida, procedeu-se à retirada de uma alíquota de 5 ml de eletrólito, após o que mediram-se mais 15 espectros, e assim sucessivamente.

6.5.3.1 Determinação da resistência do eletrólito (R_e)

Na Figura 70 as linhas cheias correspondem à componente real da impedância em função do tempo, para nove valores de frequência entre 1,2 kHz a 12,8 kHz, faixa onde se mede a resistência do eletrólito. Os saltos de resistência observados resultam das retiradas sucessivas de 5 ml de eletrólito, o que ocasiona a imediata diminuição da área eletroativa. Os pontos correspondem ao valor de R_e obtido a partir de um ajuste da

função $\hat{\Omega}$ na mesma faixa de frequência (Seção 6.4). Observa-se que R_e apresenta o mesmo comportamento que Z_{real} .

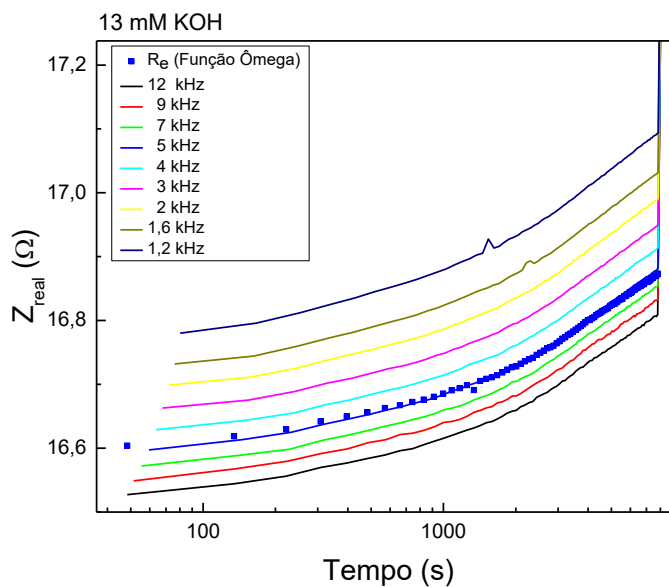
Figura 70: Z_{real} em função do tempo para a interface $Au/13\text{ mM de KOH}$ com potencial mantido fixo em $-0,3\text{ V vs Ag/AgCl}$. Os quadrados cheios representam o valor de resistência sem dispersão em frequência obtido a partir do discutido na (Seção 6.4).



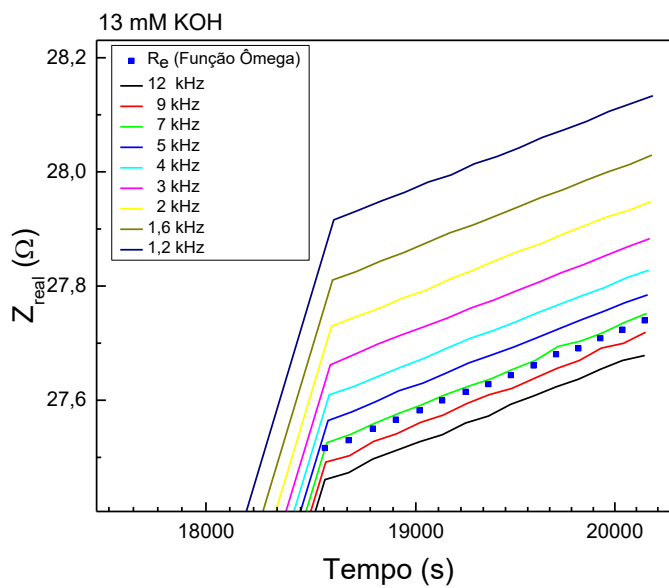
É interessante notar, porém, na ampliação da Figura 71(a-b), que o valor de R_e coincide inicialmente com o Z_{real} medido a 5,3 kHz Figura 71a) e ao final do processo, migra para a faixa entre 7,1 e 9,5 kHz, Figura 71b).

Figura 71: Ampliação da Figura 70 para os tempos iniciais, a) e tempos finais de medida, b).

a)



b)

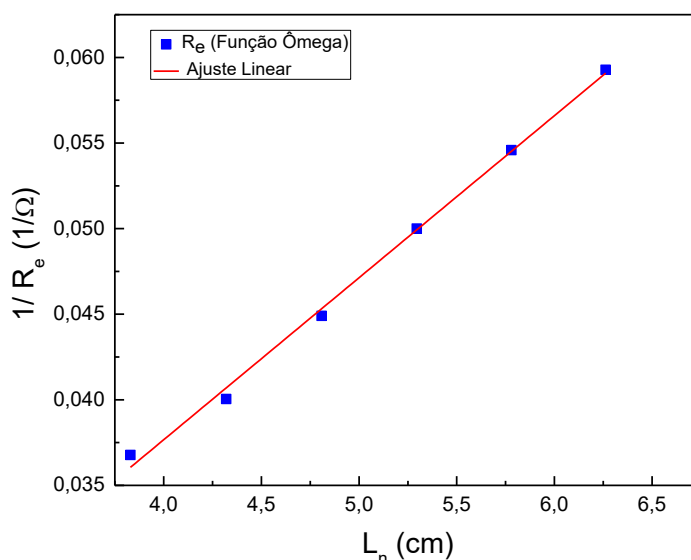


Uma vez que R_e representa o valor sem dispersão em frequência da resistência do eletrólito, o mesmo será usado na determinação da área eletroativa.

6.5.3.2 Determinação de Fator de rugosidade (F_R)

Observa-se, na Figura 70, que os valores de R_e sofrem uma pequena acomodação a cada retirada de líquido. O ΔR_e de cada salto foi determinado entre os instantes imediatos, pré e pós retirada do líquido e somado ao valor do R_e logo antes da primeira retirada. A Figura 72 exibe os valores do recíproco de $(R_e)_n$ em função do respectivo comprimento L_n , dado pela Equação (6.5.7). O ajuste linear aos pontos fornece a inclinação m da curva, a partir do qual calcula-se o fator de rugosidade do eletrodo, de acordo com a Equação (6.5.6).

Figura 72: Ajuste linear obtido a partir dos dados apresentados na Figura 70. Os quadrados representam os valores de resistência do eletrólito, a linha vermelha o respectivo ajuste linear.



6.5.3.3 Determinação da Área Eletroativa

Com o fator de rugosidade F_R determinado, conforme descrito na 6.5.3.2, pode-se calcular a área eletroativa do eletrodo, dada pela Equação (6.5.1):

$$A = 2 \pi r_0 L F_R \quad (6.5.1)$$

Ocorre que, conforme descrito na Seção (6.5.2.1), o comprimento imerso do eletrodo foi determinado com pouca precisão. Para contornar esse problema, usamos o fato de que o

valor medido de $(R_e)_n$, medido no n-ésimo patamar, varia de forma não linear com o respectivo comprimento imerso L_n (Equação (6.5.5)):

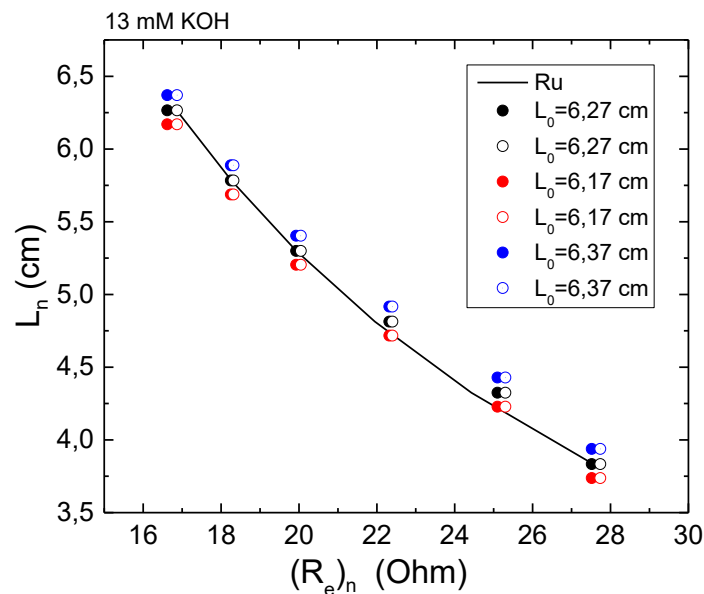
$$(R_e)_n = \frac{d_0}{2 \pi r_0 \kappa F_0 F_R} \frac{1}{L_n} \quad (6.5.5)$$

O valor de L_n , por sua vez, depende do valor atribuído a L_0 (Equação (6.5.7)):

$$L_n = L_0 - n \Delta h \quad (6.5.7)$$

Portanto, uma vez que todos os parâmetros de célula são conhecidos, pode-se ajustar o valor de L_0 , de forma que os valores calculados de $(R_e)_n$ coincidam com os valores experimentais.

Figura 73: Ajuste para a determinação de L_0 tomando por base os valores experimentais e calculados de $(R_e)_n$.



Um exemplo real é mostrado na Figura 73. A curva sólida representa o valor de L_n em função do valor calculado de R_e e os pontos sólidos (vazados) representam os

valores mínimos (máximos) medidos em cada patamar $(R_e)_n$ e posicionados em diferentes valores de L_n , a depender do valor atribuído a L_0 . Neste exemplo específico, o melhor valor ajustado para L_0 foi 6,27 cm, conforme se depreende do gráfico da Figura 73. O valor nominal de L_0 , medido com régua foi de 6,39 cm.

6.5.3.4 Determinação da capacitância específica

A área eletroativa, determinada pelo método das retiradas sucessivas, será utilizada no cálculo da capacitância específica, a partir das curvas de C_{gen} extraídas dos mesmos espectros de impedância.

A quantificação da capacitância específica é o elemento chave que irá permitir, num primeiro momento, avaliar a reprodutibilidade das medidas e eventualmente desvendar a origem do decaimento temporal da capacitância do eletrodo. Para isso, a evolução temporal da capacitância, a campo zero, será medida em eletrólitos de KOH de diferentes concentrações. Para verificar a reprodutibilidade, as medidas foram realizadas em triplicata, para cada concentração. Os resultados serão apresentados na seção (6.7).

6.6 UMA NOVA CONDUTOMETRIA

De acordo com o modelo GCS, a capacitância específica, a campo zero, depende da concentração iônica do eletrólito. A concentração iônica nominal de um eletrólito é determinada no momento de sua preparação. No entanto, a concentração iônica efetiva do banho é que vai determinar o comportamento capacitivo do sistema e essa pode diferir do valor nominal, por uma série de fatores involuntários: erros na preparação do eletrólito, evaporação do solvente ou contaminação. Portanto, é essencial que a concentração efetiva do eletrólito seja determinada experimentalmente, *in-situ*, através de medidas de condutividade.

Vale ressaltar que a condutividade também entra no cômputo da área eletroativa, conforme descrito na Seção (6.5.3). Ou seja, sua determinação experimental é duplamente importante para este trabalho.

O condutivímetro comercial do LabSiN apresentou medidas inconsistentes, o que motivou a construção de um condutivímetro doméstico, de placas paralelas, a ser acoplado ao módulo FRA do potenciostato, com o objetivo de explorar a propriedade da função Ômega, que fornece valores de resistência do eletrólito sem dispersão em frequência.

6.6.1 Construção do condutivímetro

Para a construção do condutivímetro de placas paralelas, utilizamos duas medalhas de aço inox com diâmetro delimitado de 8 mm e distância de 3 mm, mantida fixa por separadores de acrílicos. Para tais condições geométricas a constante de célula nominal foi de 0.597 /cm.

Durante toda aferição dos dados, o condutivímetro foi mantido em um banho de óleo para a estabilização da temperatura.

6.6.2 Calibração do condutivímetro

O condutivímetro foi calibrado usando três soluções de KCl preparadas de acordo com os padrões estabelecidos no manual do NIST [82]. A preparação das soluções e a limpeza das vidrarias estão descritas na seção experimental. Após realizado o procedimento de limpeza das vidrarias, estas foram enxaguadas com solução salina da mesma concentração que, posteriormente, iriam estocar. As soluções de 0,5 mM; 10 mM e 100 mM foram preparadas em grandes volumes para manter a reprodução e comparabilidade dos dados.

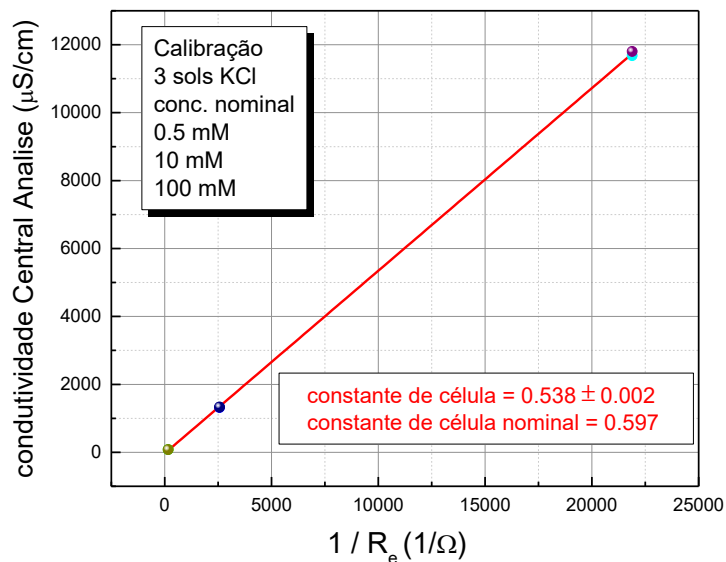
Para fim de determinação da constante de célula, alíquotas destas soluções foram enviadas para a central de análises químicas na Universidade Federal de Santa Catarina, onde foram realizadas medidas de condutividade à uma temperatura de 25°C. No LabSiN, mediu-se a impedanciometria destas soluções utilizando a célula condutivímetro caseira, obtendo o valor de $(1/R_e)$ a partir da função Ômega. Essas medidas foram realizadas em diferentes temperaturas. Contudo, a partir dos dados obtidos pelo grupo NIST para o KCl foi possível encontrar uma relação linear entre condutividade e temperatura na faixa de interesse do nosso trabalho, de tal maneira que pudemos realizar uma extrapolação dos nossos dados para a temperatura de 25 °C, Equação (6.5.7).

$$\kappa_2 = \kappa_1 10^{B(T_2 - T_1)} \quad (6.5.7)$$

Verificou-se que B varia muito pouco em função da concentração de 0.0086 a 0.0084 para 10 mM e 100 mM, respectivamente.

A Figura 74, apresenta um ajuste linear dos dados de condutividade obtidos pela central de análises químicas em função dos valores de $1/R_e$ obtidos pela célula condutivímetro construída no LabSiN. O coeficiente linear obtido no ajuste possui valor desprezível. A constante de célula efetiva do condutivímetro é dada pelo coeficiente angular, e tem o valor de 0.538/cm, correspondendo a 90% do valor da constante de célula nominal. Essa discrepância em relação à constante de célula nominal pode ser atribuída à rugosidade superficial dos eletrodos, que tem fator de rugosidade de 1.11.

Figura 74: Ajuste linear dos dados de condutividade obtidos pela Central de Análises Químicas vs os valores de $1/R_e$ obtidos pela célula condutivímetro construída no LabSiN. Ambas as medidas foram realizadas para as mesmas soluções de KCl e para três concentrações diferentes.



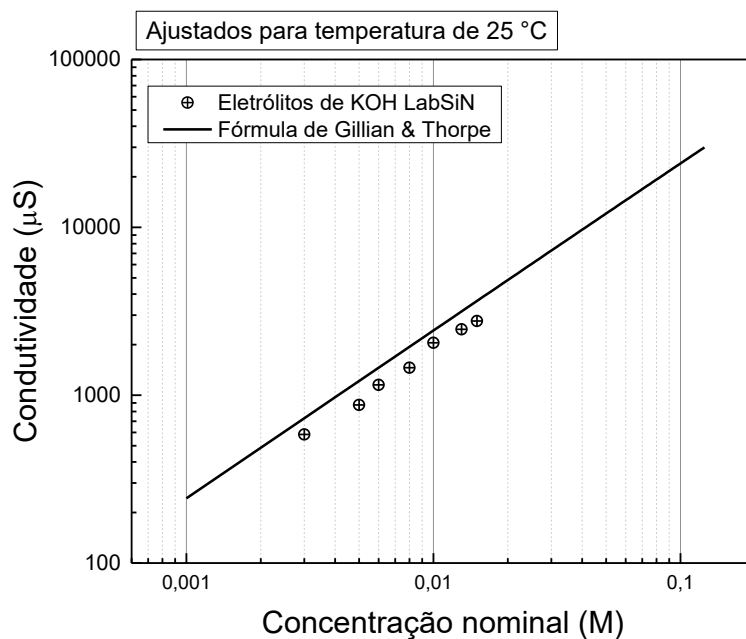
6.6.3 Concentração efetiva dos eletrólitos

Os dados de condutividade para KOH, na literatura, foram revisados por Gilliam e Thorpe [92], com o intuito de encontrar uma expressão polinomial para descrever a condutividade em função da temperatura e concentração.

Eletrólitos de KOH com concentração nominal de 3, 5, 6, 8, 10, 13 e 15 mM foram preparados em quantidade suficiente para se realizar medidas de impedanciometria em triplicata e de condutividade. As soluções foram estocadas em recipientes selados, para evitar a evaporação do solvente.

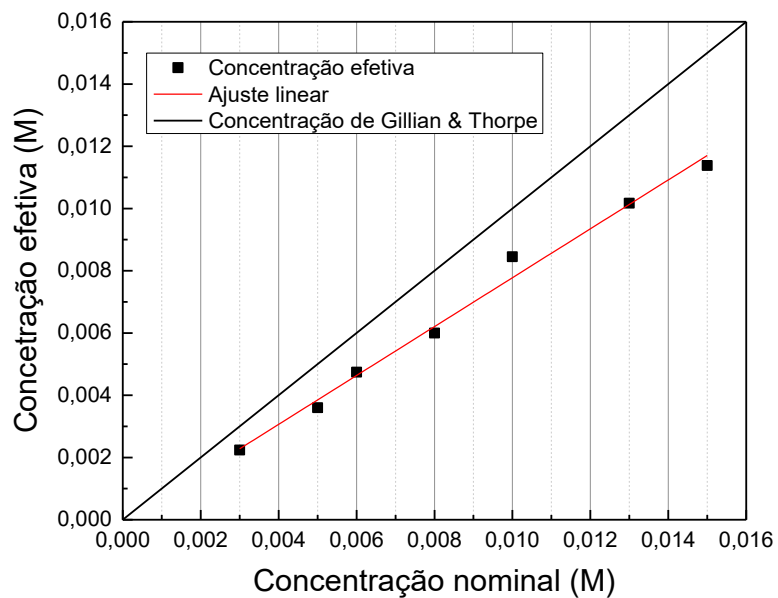
O gráfico da Figura 75 exhibe os valores de condutividade medidos e ajustados para 25°C, em função da concentração nominal. A curva sólida mostra a expressão de Gilliam e Thorpe para 25 °C.

Figura 75: Valores de condutividade em função da concentração molar. A linha sólida representa os dados para soluções de KOH a 25°C revisados por Gilliam e Thorpe. Os círculos preenchidos com cruz, representam as medidas de KOH ajustadas para 25 °C e obtidas com a célula condutímetro caseira do LabSiN.



As medidas de condutividade, realizadas pelo condutímetro caseiro do LabSiN, ficaram sempre um pouco abaixo do valor tabulado por Gilliam & Thorpe (Figura 75), indicando que a concentração efetiva dos eletrólitos era menor que a concentração nominal. Desta forma, a expressão para a condutividade de Gilliam & Thorpe foi usada como referência para determinar a concentração efetiva de cada banho.

Figura 76: Relação entre a concentração efetiva e concentração nominal das soluções obtidas através da equação de Gilliam & Thorpe (linha cheia) e comparadas com os dados obtidos pelo condutivímetro caseiro do LabSiN (quadrados).



A relação entre a concentração efetiva, obtida pelo gráfico da Figura 75, e a concentração nominal é mostrada na Figura 76. Observa-se que a concentração efetiva corresponde, em média, a 79% do valor nominal. A origem desse erro sistemático pode estar relacionada a um erro de calibração da balança analítica que foi usada para a pesagem do soluto.

6.7 A CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA E SUA EVOLUÇÃO TEMPORAL

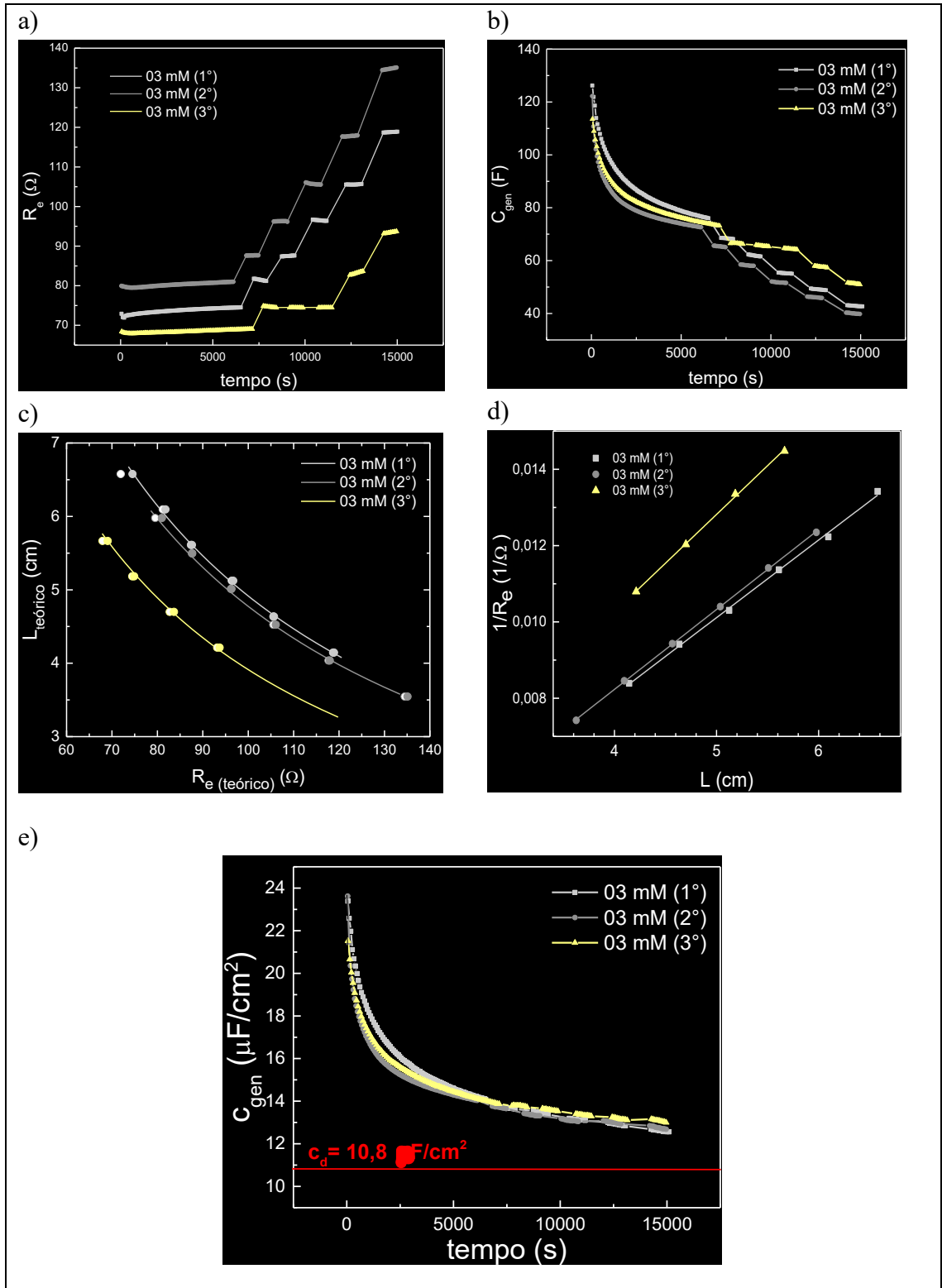
Nas páginas que se seguem serão apresentados os resultados das medidas em triplicata da evolução temporal da impedância para as várias concentrações de KOH. Vale ressaltar que foram medidas longas, que duraram entre 2h45 min até 5h30 min. A metodologia usada foi sendo aperfeiçoada ao longo de toda a temporada de medidas e serviram essencialmente como um teste preliminar para validação da técnica.

Os resultados serão agrupados por concentração do eletrólito. Para cada concentração, apresentaremos:

- (i) Resistência do eletrólito em função do tempo (R_e vs. t)
- (ii) Capacitância Generalizada em função do tempo (C_{gen} vs. t)
- (iii) O inverso da resistência do eletrólito em função do comprimento submerso do eletrodo de trabalho ($(1/R_e)$ vs. L)
- (iv) O comprimento submerso do eletrodo de trabalho em função da resistência do eletrólito (L vs. R_e)
- (v) A capacitância específica em função do tempo (c vs. t)

O gráfico de capacitância específica em função tempo também traz, para referência, o valor da capacitância difusa para a concentração em tela.

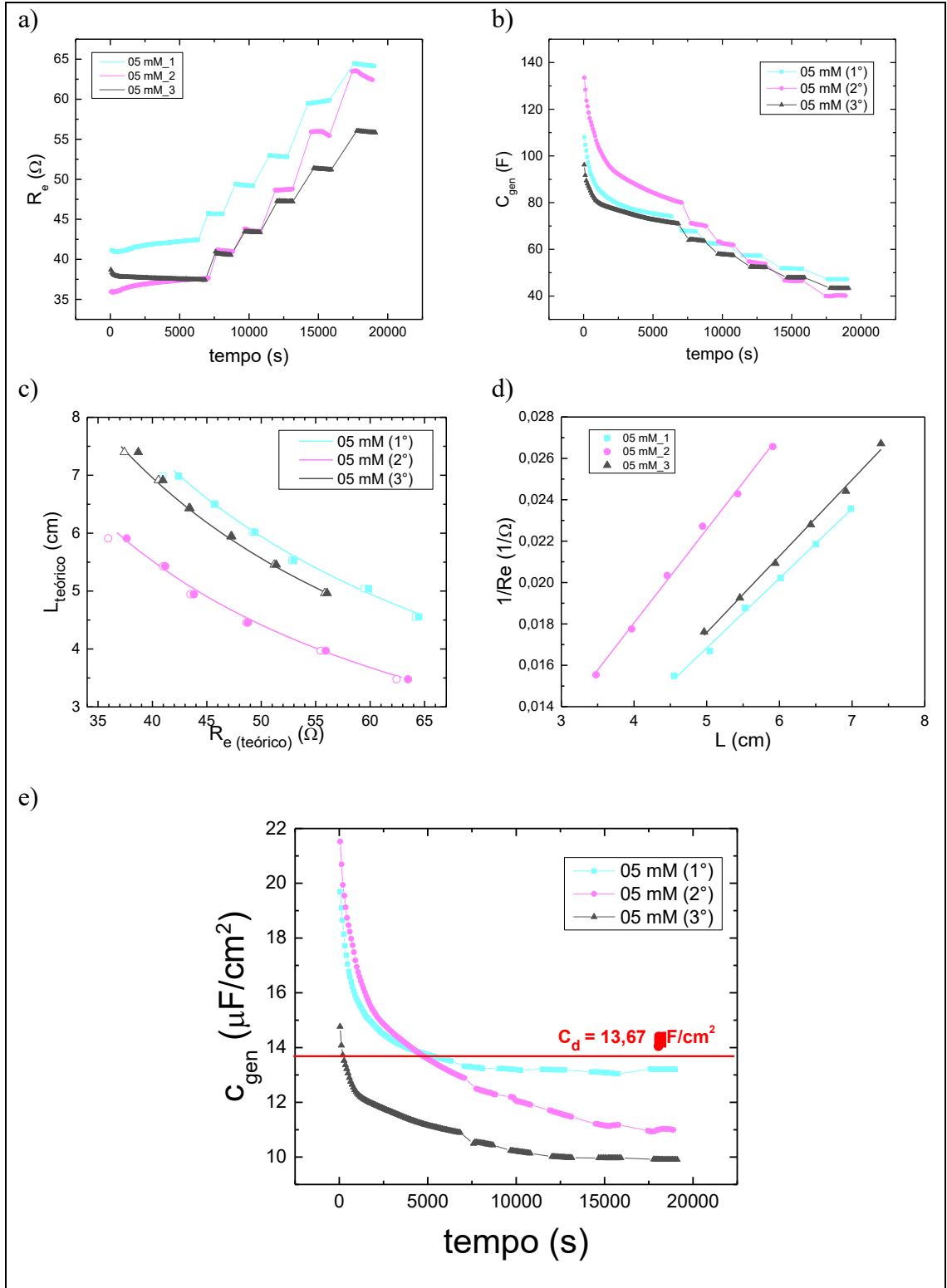
Figura 77: Dados referentes às medidas de 3mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



A Figura 77, apresenta os dados obtidos para a medida realizada na concentração de 3 mM de KOH. Através dos gráfico de Z_{real} em função do tempo é possível verificar que duas etapas de retirada de líquido da célula eletroquímica foram negligenciadas, apesar disto, as curvas de C_{gen} (Figura 77e) não foram afetadas, dado que estas são obtidas após normalização pela área eletroativa do eletrodo.

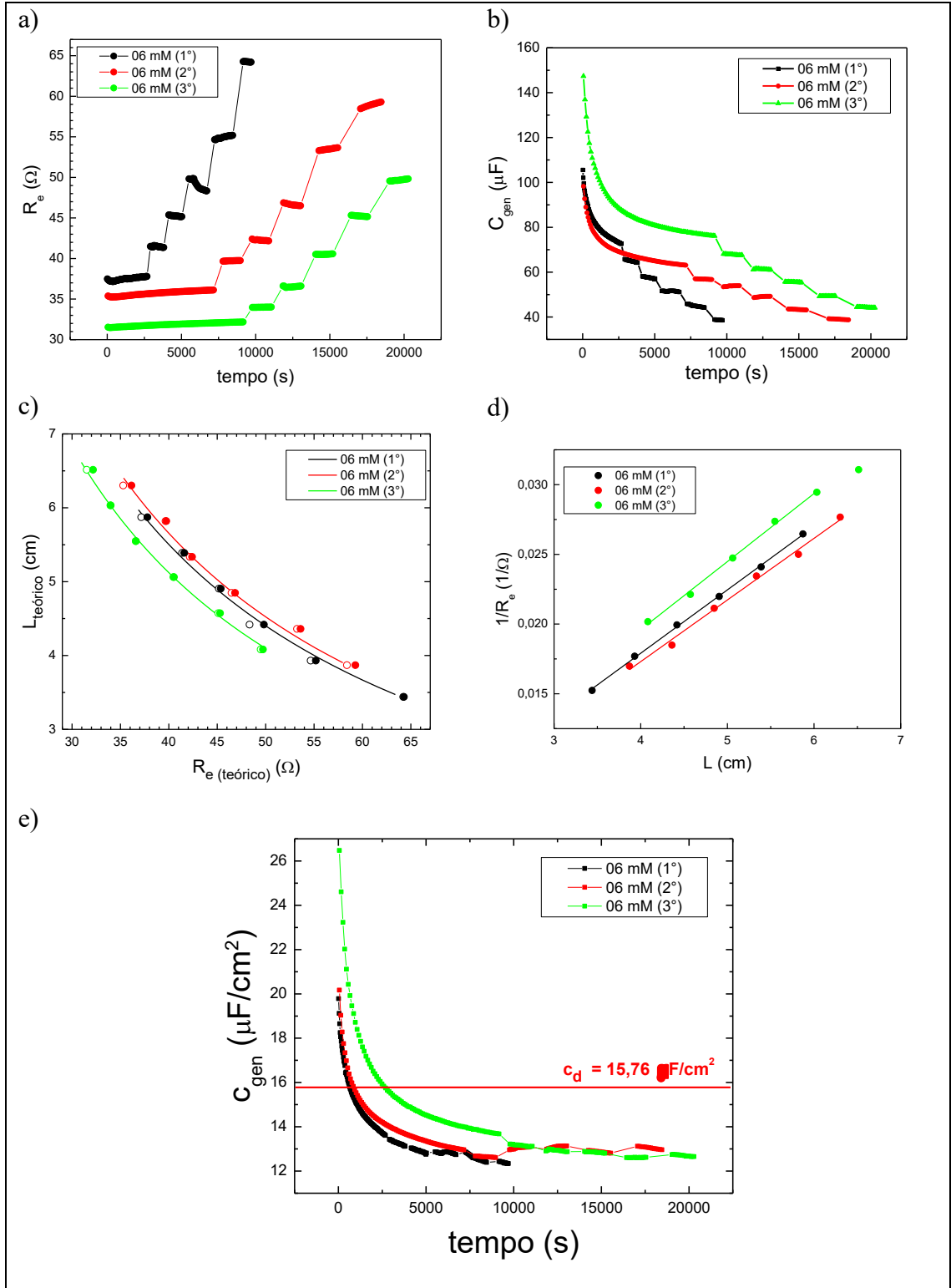
Destaca-se, também, o valor da capacitância medida C_{gen} , que gira em torno de $23,9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, acima do valor teórico esperado para a capacitância difusa calculada para esta concentração, de $10,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, representada no gráfico pela linha roxa. Por fim, nota-se que a capacitância, para as três curvas, não alcançou um valor de equilíbrio.

Figura 78: Dados referentes às medidas de 5mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em $vs L$ imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



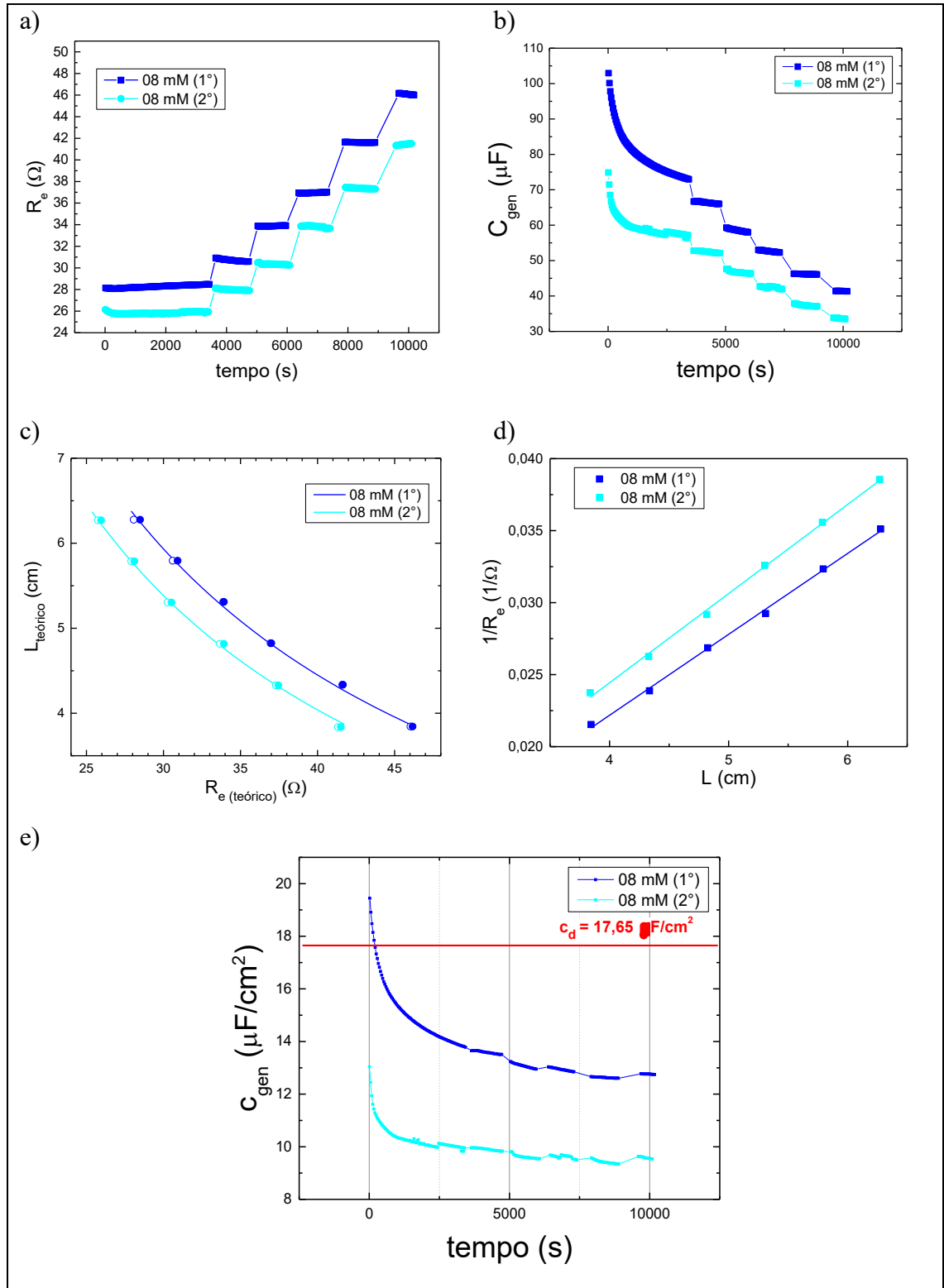
Duas curvas de capacitância apresentadas na Figura 78e) apresentam um comportamento anômalo; A curva azul apresenta um aumento no valor de capacitância no último patamar, referente à última retirada de líquido, evidenciando um possível erro no ajuste da área nesta etapa. A Figura 78d) corrobora essa evidência, pois nota-se que a reta de ajuste possui duas inclinações diferentes. A curva rosa não chegou a um equilíbrio no valor de capacitância.

Figura 79: Dados referentes às medidas de 6mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em $vs L$ imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



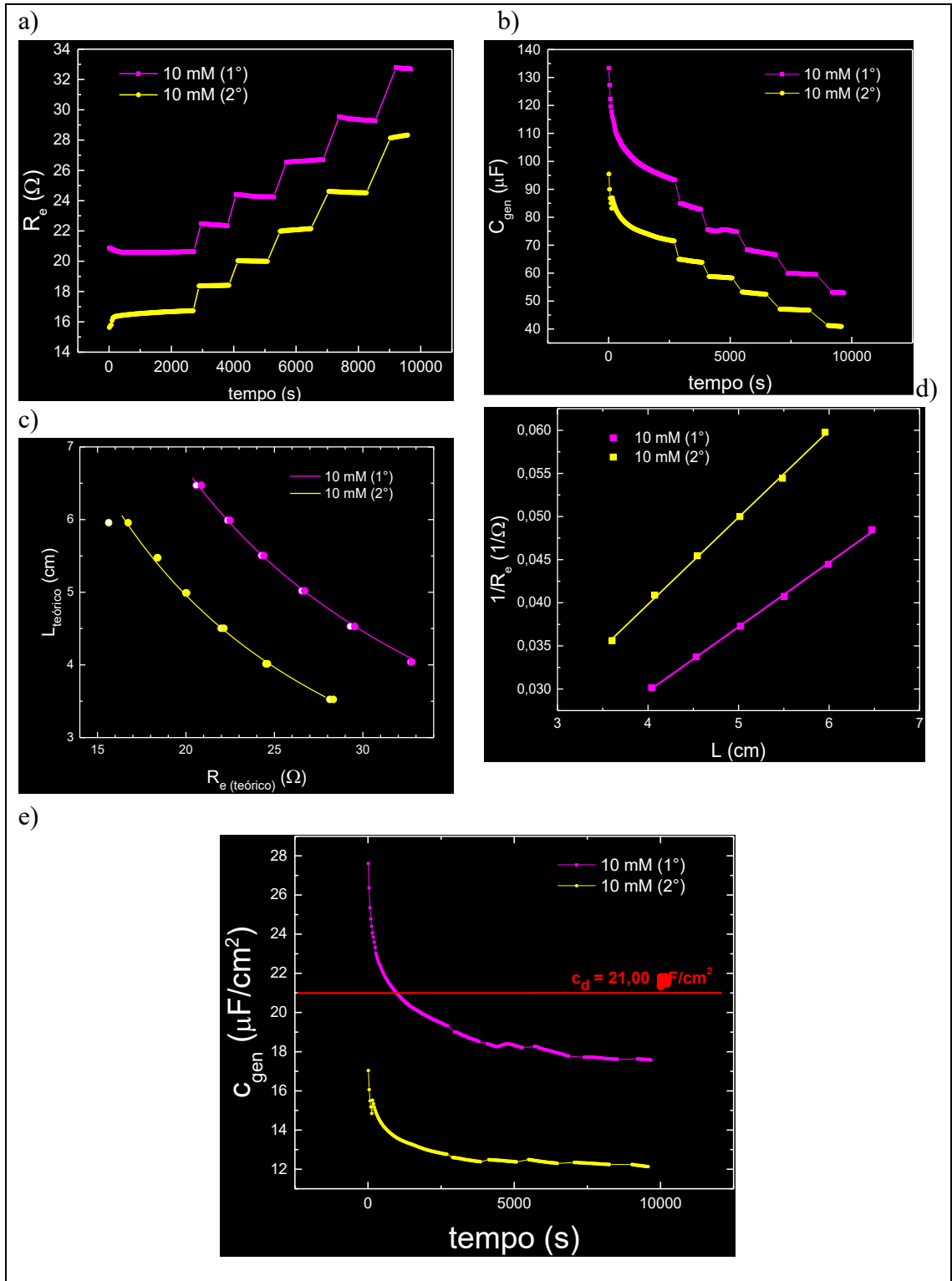
Este conjunto de medidas foi o pioneiro, de modo que o método ainda era rudimentar. A curva preta possuía um tempo de medida mais curto, e por isso se encerra antes das demais. Contudo, os resultados obtidos para a curva preta e verde são coerentes. A curva vermelha, no entanto, exibe um aumento nos valores de capacitância a partir de 10.000 segundos, novamente evidenciando a importância do ajuste correto da área.

Figura 80: Dados referentes às medidas de 8mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em $vs L$ imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



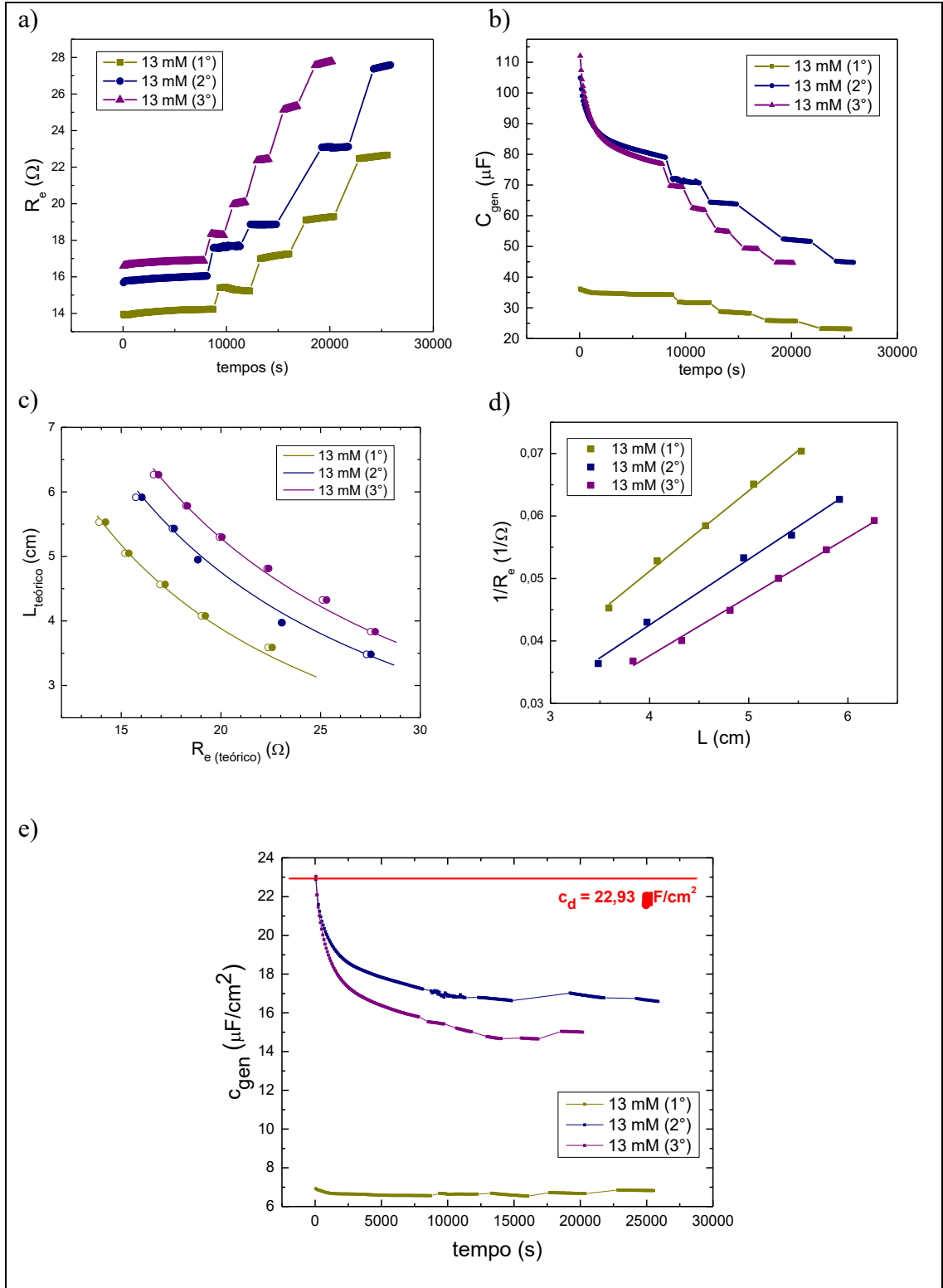
Neste conjunto de medidas (Figura 80) apresentamos apenas dois dados. A terceira medida foi feita, no entanto, foi descartada devido à interferência de problemas de equipamento que foram evidenciadas mais tarde nos dados coletados.

Figura 81: Dados referentes às medidas de 10mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



Novamente, apenas duas curvas são apresentadas, a terceira curva foi descartada devido à alta proximidade da ponta metálica do capilar de Luggin ao eletrodo de trabalho. As duas curvas foram obtidas com temperaturas muito diferentes entre si. A curva rosa 23,8 °C e curva amarela 28,3 °C. Além disso, verificamos que a curva rosa apresentava o início de uma adsorção em baixas temperaturas. Um aumento na capacitância em 5000 segundos também foi verificado.

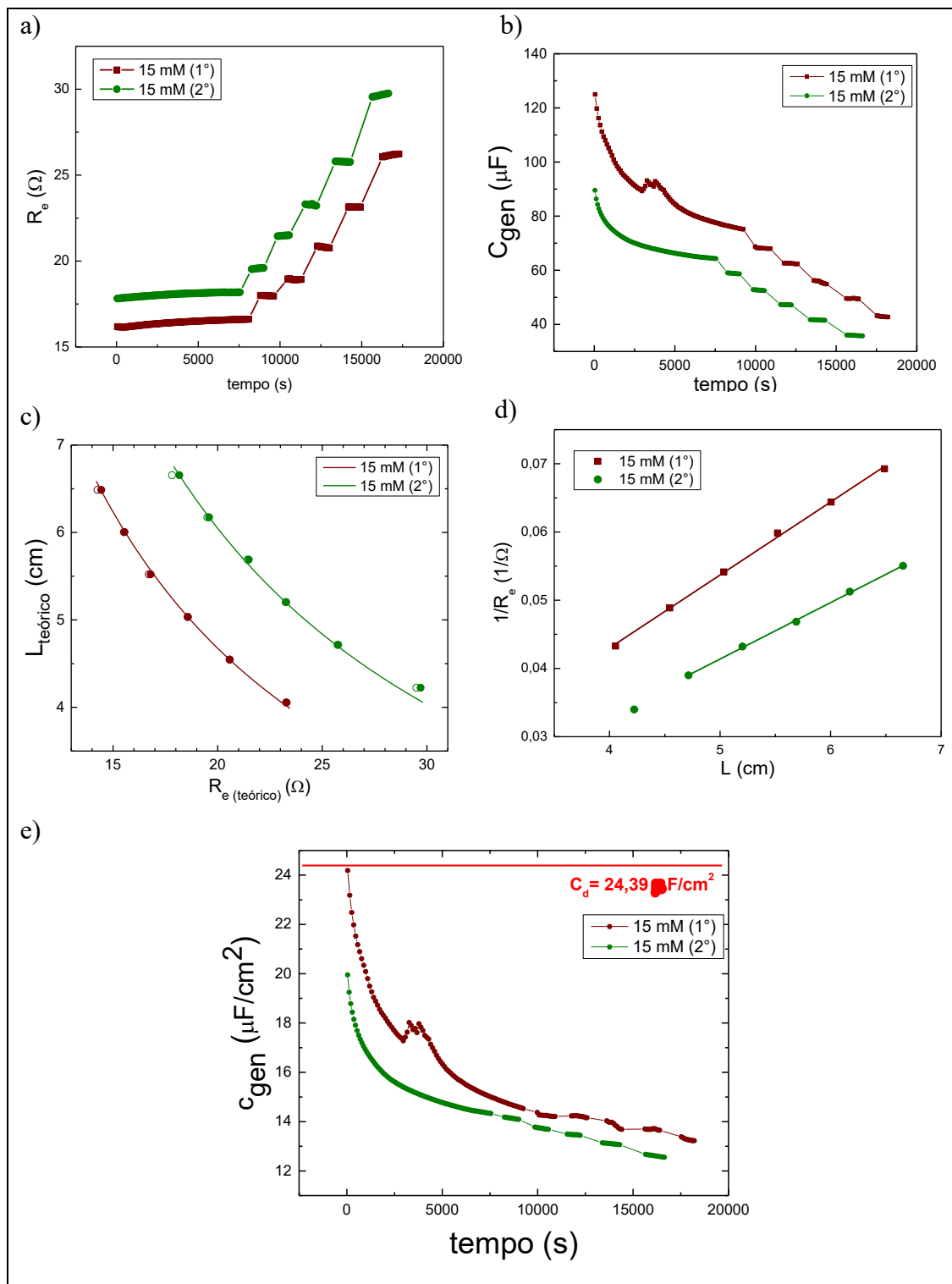
Figura 82: Dados referentes às medidas de 13mM de KOH. a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em vs L imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



A curva 13mM (1°) apresentada neste conjunto de dados, escapa das tendências observadas já anteriormente. Além de ter apresentado valores de capacitância muito baixos comparados às duas outras medidas, também podemos verificar a ausência do processo de acomodação da capacitância observada nos instantes iniciais presentes em todas as outras medidas. Não temos ainda ferramentas para justificar esse comportamento.

Nas curvas 13mM (2°) e 13mM (3°), verifica-se novamente o ajuste impreciso da área nos momentos finais da medida.

Figura 83: Dados referentes às medidas de 15mM de KOH . a) Z_{real} e b) C_{gen} em função do tempo; c) Ajuste do valor de L_0 a partir dos dados experimentais; d) Ajuste linear de $1/(R_e)$ em $vs L$ imerso no eletrólito e e) Capacitância c_{gen} normalizada pela área eletroativa do eletrodo.



Por fim, apresentamos o último conjunto de dados. Novamente, a medida evidencia que o cômputo correto da área eletroativa é essencial para eliminar problemas e valores superestimados nas medidas de capacitância. A opacidade da célula impede a verificação direta da quantidade de eletrodo submerso no eletrólito e por isso, esta será uma melhoria no futuro, como será discutida na seção de perspectivas futuras deste trabalho. Neste bloco, foram apresentadas apenas duas medidas. A terceira foi descartada por problemas no equipamento, queima do capacitor.

6.7.1 Conclusões gerais sobre a capacitância específica e sua evolução temporal

A queda da capacitância é um processo irreversível, que ocorre para todas as concentrações e de forma acentuada no início da medida. Apesar de eventuais falhas no cômputo da área do eletrodo imerso, o conjunto de curvas de capacitância específica mostra claramente que, após a queda inicial, a capacitância tende a um valor de equilíbrio. A nossa hipótese inicial para explicar a queda temporal da capacitância era a de contaminação, uma vez que o eletrólito está em contato com o ambiente. Por isso envidamos esforços para capturar seu valor inicial, que deveria estar ainda livre dos efeitos de contaminação. Porém, a cinética do decaimento, mais rápida no início, é incompatível com essa hipótese.

Por outro lado, observa-se que, para concentrações efetivas acima de 6 mM, os valores iniciais de c estão sempre muito próximos do valor da C_d para a referida concentração. Essa constatação levou à hipótese de que, logo após a imersão do eletrodo no eletrólito, a campo zero, a camada de Stern ainda não estaria formada, e, portanto, a dupla camada seria composta unicamente da camada difusa. Portanto, o decaimento da capacitância estaria associado à formação progressiva da camada de Stern ao longo de toda a superfície do eletrodo. Essa hipótese será aprofundada na próxima seção.

6.8 NASCE UMA DUPLA CAMADA

Sejam C_d e C_H , os valores de capacitância específica da camada difusa e da camada de Stern ou Helmholtz. Vamos supor que, em $t = 0$, o eletrodo de ouro, previamente polarizado a campo zero e em equilíbrio térmico com o ambiente, é mergulhado em eletrólito de baixa concentração. Nesse instante, a camada compacta de íons (camada de Stern) ainda não está formada. A capacitância, por unidade de área, da interface eletrodo/eletrólito corresponde à capacitância difusa:

$$C(t = 0) = C_d$$

Em instante posterior $t > 0$, uma fração $s(t)$ da superfície do eletrodo fica recoberta pela dupla camada capacitiva. Nesse instante, a capacitância total do eletrodo é dada por:

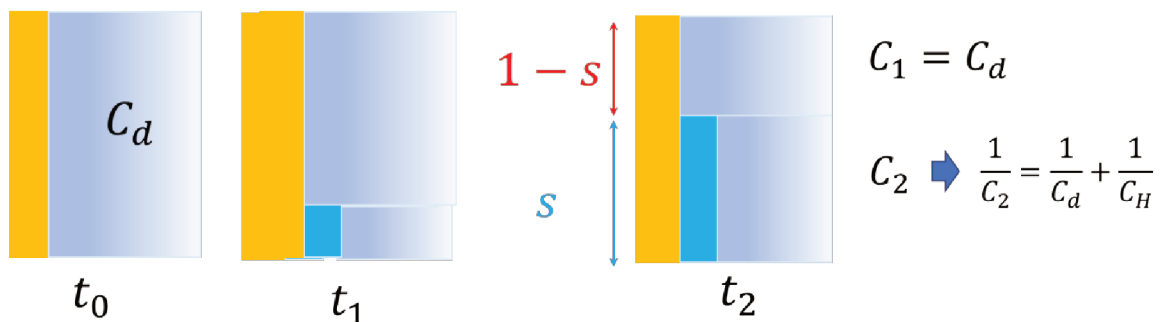
$$C(t) = [1 - s(t)]C_d + s(t) \left(\frac{C_H C_d}{C_H + C_d} \right) \quad (6.8.1)$$

De onde se segue que:

$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - s(t) \frac{C_d}{C_H + C_d} \quad (6.8.2)$$

Portanto, o aumento da fração do eletrodo recoberta com a camada de Stern explica a queda da capacitância. A taxa de queda depende da velocidade com que a camada de Stern é formada e da razão $(C_d/C_H + C_d)$. O valor da capacitância de Stern pode ser determinado a partir de um gráfico de Parsons-Zobel, a ser apresentado na próxima seção.

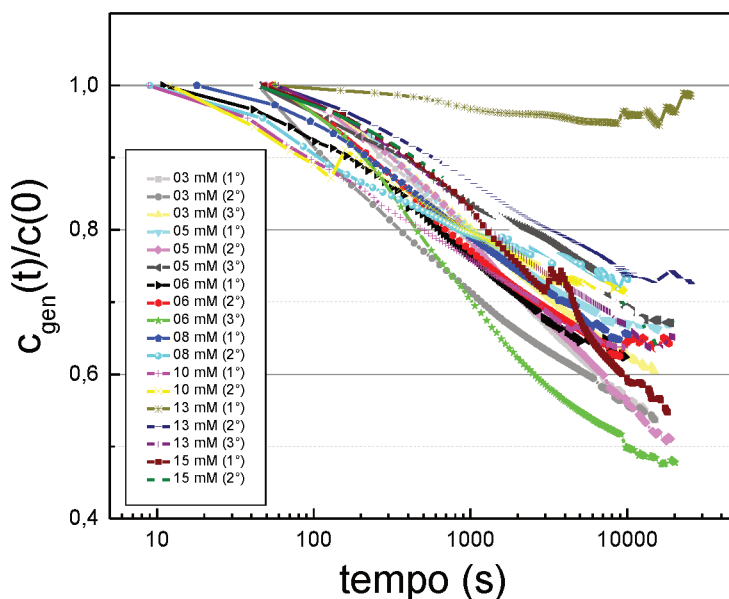
Figura 84: Figura esquemática do processo de formação da dupla camada em função do tempo na interface ouro/eletrólito.



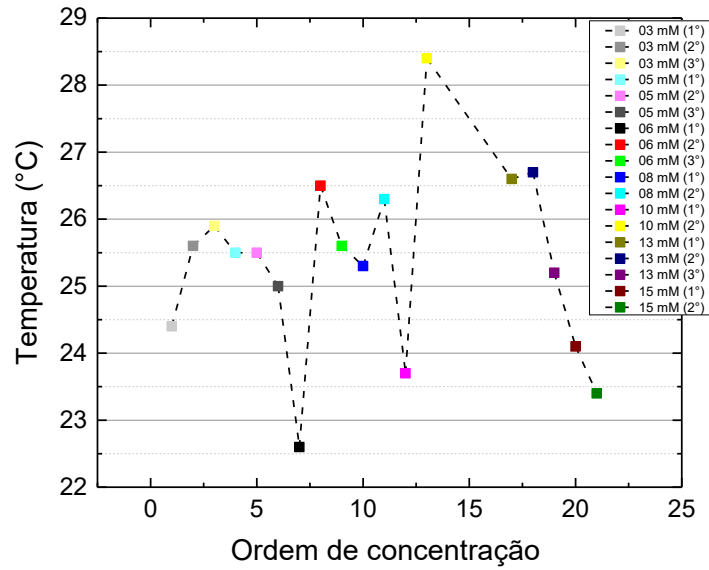
A Figura 85a) mostra que a razão $C(t)/C(0)$ de todas as curvas apresenta uma queda logarítmica no tempo, o que é característico de processos que possuem uma larga distribuição de tempos de relaxação. Observa-se também que todas as curvas apresentam mais ou menos a mesma taxa de queda (à exceção da curva 13mM (1°), que será descartada), sem que se observe qualquer dependência clara com a concentração. Uma possível dependência com a temperatura de medida (Figura 85b)) teria que ser avaliada sob condições mais controladas.

Figura 85: a) Razão $C(t)/C(0)$ (Equação (6.8.2)) para todas as concentrações medidas. b) Temperatura do banho para todas as concentrações, obtidas durante o processo de medida.

a)



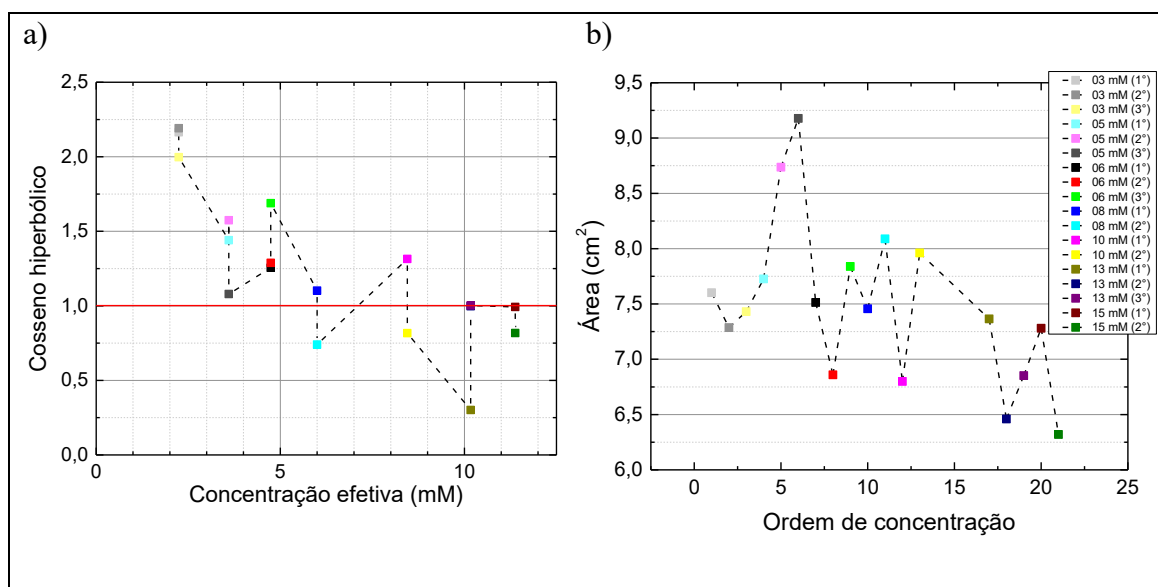
b)



Não se pode descartar a possibilidade de que, no instante da primeira tomada de dados, o processo de formação da camada de Stern já tenha se iniciado, e nesse caso, $C(0) < C_d$. Contudo, observou-se que, para baixas concentrações, o valor inicialmente medido era até duas vezes maior do que a capacitância difusa esperada para a referida concentração. A Figura 86a) exibe a razão $C(0)/C_d$, onde C_d foi calculado pelo modelo de GC para a temperatura de medida e concentração efetiva do eletrólito. Apesar da dispersão dos dados, existe uma clara tendência de aumento da razão $C(0)/C_d$ à medida que a concentração do eletrólito diminui.

Figura 86: a) Razão $C(0)/C_d$ em função da concentração efetiva do eletrólito. C_d foi calculado pelo modelo de GC para a temperatura de medida e concentração efetiva do eletrólito (Equação

(4.8)) e $C(0)$ é a capacitância medida em $t = 0$. b) Variação da área do eletrodo em função da concentração efetiva do eletrólito.



Dentre as possíveis fontes de erro experimental que poderiam explicar essa discrepância, temos:

- A medida de capacitância está sendo realizada fora do pzc, e portanto, o valor de C_d é maior que o assumido originalmente. No entanto, isso equivale a dizer que o pzc está variando em função da concentração, para baixas concentrações, o que não faz sentido.
- A área do eletrodo está subestimada, porque a correção no fator de forma F_{fin} se torna maior para baixas concentrações. Essa hipótese seria viável; no entanto, a área do eletrodo não exhibe nenhuma tendência nesse sentido (Figura 86b).

Portanto, a discrepância observada entre os valores medidos para a capacitância difusa e o valor calculado pelo modelo GCS parece ser real.

Descobrimos que a discrepância pode ser explicada por modelos mais recentes da EDL, que levam em consideração a atividade local dos íons da água. A água é um eletrólito fraco e sua dissociação em íons hidrônio (H^+) e hidroxila (OH^-) é um evento extremamente raro: uma molécula de água, a 25 °C, leva cerca de 11 h para se dissociar [93]. Esse fato justifica plenamente o modelo de GCS, que considera tão somente a concentração dos íons extrínsecos adicionados à água. No entanto, no caso de eletrólitos de baixa concentração e na ausência da camada de Stern, outros efeitos se tornam preponderantes.

Em trabalho de 2004, Peter Brüesch e Thomas Christen avaliaram a dupla camada elétrica que se forma quando um eletrodo metálico é imerso em água pura. Seu ponto de partida é o modelo modificado de Poisson-Boltzmann (MPB), que é uma generalização do modelo GCS, e que considera a atividade local dos íons da água. São considerados íons de duas espécies s ($s = 1$ para hidrônio, $s = 2$ para hidroxila), em um problema unidimensional em que a distância ao eletrodo é descrita pela coordenada z . Em seguida, vários fatores de correção, causados por: tamanho finito dos íons, polarização, carga-imagem e dissociação provocada por campo, vão sendo incorporados ao modelo, sucessivamente. Dessa forma, a densidade de íons da espécie s na camada difusa é descrita por uma distribuição de Poisson-Boltzmann modificada:

$$n_s(z) = g_s(z) n_\infty \exp\left(-\frac{q_s \psi(z)}{kT}\right) \quad (6.8.3)$$

Onde o potencial elétrico médio ψ está relacionado à densidade de carga $\rho = e(n_1 - n_2)$ pela Equação de Poisson:

$$(\epsilon_0 \epsilon_G \psi')' = -\rho \quad (6.8.4)$$

ϵ_G é a constante dielétrica local na camada difusa e o sinal primo indica a derivada em relação a z . Na Equação (6.8.3) a função $g_s(z)$ é o produto de todos os fatores individuais de correção, sendo cada um associado a um fenômeno físico específico “ k ”:

$$g_s = \prod_k g_{k,s}$$

O estudo foi realizado para uma condição específica de eletrodo polarizado negativamente, entre 0 e -0.41 V, e com isso puderam calcular como os vários fatores de correção afetam o potencial elétrico, a distribuição de íons, o pH local e as constantes de dissociação.

O resultado relevante ao nosso estudo é que, nas proximidades do eletrodo, isto é, a menos de 5 Å de distância, a principal contribuição para g_s vem do fator carga-imagem, que, a campo zero, é dado por $g_{image,s} = 1,8$. A correção de carga-imagem ocorre porque os íons que estão a uma distância z da superfície do eletrodo produzem cargas-imagem de sinal oposto no metal, a uma distância $-z$. Como consequência, há um aumento da concentração iônica efetiva. Na presença de campo, outros fatores de correção prevalecem. Em particular, dentro da camada de Helmholtz, os autores estimam que ocorra um aumento de até duas ordens de grandeza na concentração de moléculas de água dissociadas por campo. Para as condições estipuladas no trabalho de Brüesch e Christen, com potencial aplicado na interface de -0.41 V, o excesso de íons hidrônio no plano OHP atinge uma concentração de 0,18 M, várias ordens de grandeza acima da concentração de 10^{-7} M encontrada no volume do eletrólito.

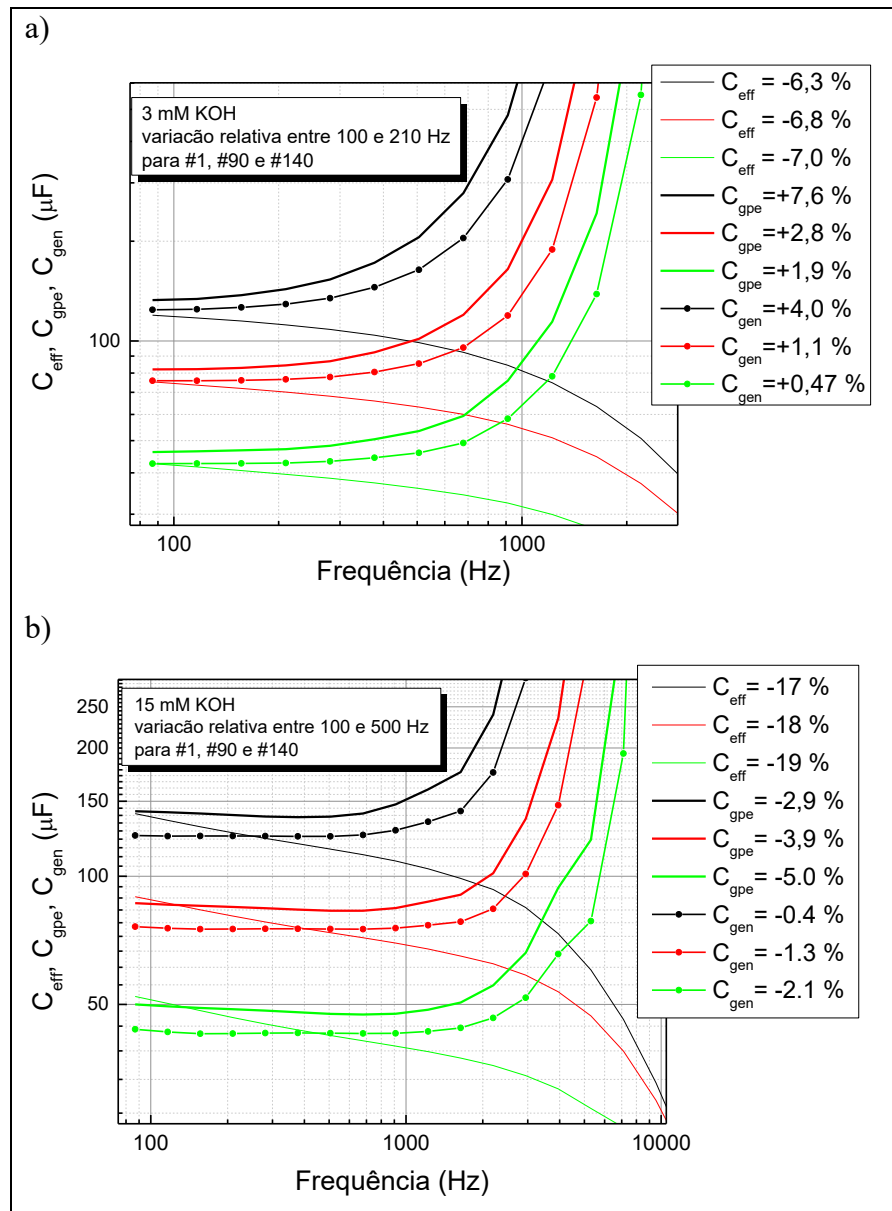
Em nosso sistema, a maior discrepância ocorreu no eletrólito de 2,4 mM de *KOH*, para o qual o valor médio de $\frac{c(0)}{c_d} = 2,12$ equivale a uma concentração iônica 4,5 vezes maior que o esperado. Levando-se em conta as diferenças entre ambos os sistemas, pode-se considerar que o modelo geral modificado de Poisson-Boltzman (GMPB), analisado por Brüesch e Christen, tem potencial para explicar nossos dados.

Sendo assim, o quadro que surge das nossas medidas é que a imersão do eletrodo de ouro em eletrólito de baixa concentração, a campo zero, induz a dissociação imediata de moléculas de água, por efeito de carga-imagem e, também, pela presença do campo *ac* utilizado na medida de impedância. Tal efeito, no entanto, desaparece à medida em que a camada de Stern vai se formando.

6.8.1 A origem da dispersão e escolha de C_{gen}

De posse de uma melhor compreensão do fenômeno que causa o decaimento temporal da capacitância, podemos examinar como isso afeta o comportamento em frequência das três versões para a capacitância do sistema, C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} , ao longo de sua evolução temporal.

Figura 87: Valores de capacitância C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} para eletrólitos de KOH . a) Concentração de 3 mM e b) Concentração de 15 mM.



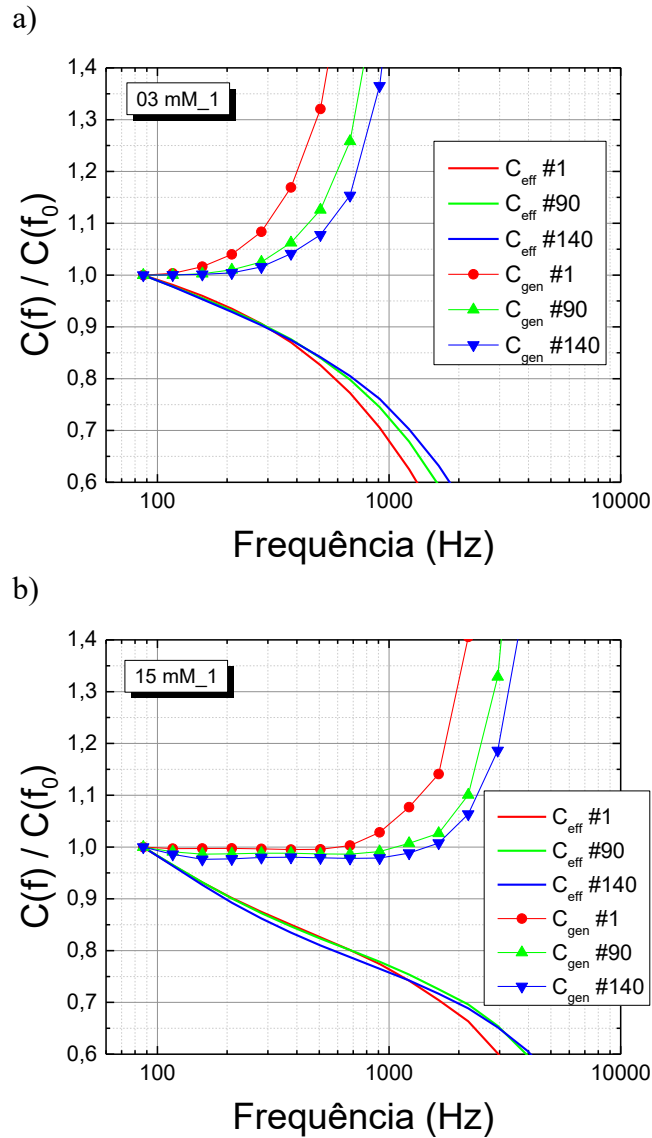
A Figura 87 exibe os valores de C_{eff} , C_{gpe} e C_{gen} em função da frequência, para as medidas #1, #90 e #140, que são, respectivamente, a primeira e a última antes da

primeira retirada e a última medida, obtida ao final de todas as retiradas, para os eletrólitos de 3 e 15 mM de *KOH* (Figura 87a) e Figura 87b), respectivamente). As funções C_{gpe} e C_{gen} convergem para um patamar capacitivo em frequências mais baixas, enquanto em frequências mais altas elas mostram um súbito aumento; a C_{eff} , por outro lado, mostra uma queda suave e contínua, desde os valores mais baixos de frequência, de forma que o “patamar” fica menos delineado. A divergência observada na faixa de alta frequência, para as três versões de capacitância, é atribuída aos efeitos de borda, cuja origem pretendemos desvendar.

Em relação aos patamares de capacitância, pode-se dizer que a queda de valores observada entre os espectros #1 e #90 deve-se unicamente à formação da camada de Stern. Já a queda registrada entre os espectros #90 e #140 deve-se também à diminuição da área do eletrodo, causada pelas retiradas sucessivas de eletrólito.

Uma vez que as curvas de capacitância medidas nos três instantes descrevem exatamente o mesmo sistema, em termos de temperatura, concentração do eletrólito, configuração geométrica dos eletrodos e distribuição de linhas de campo, o efeito de borda deveria ser o mesmo, resultando em idêntico comportamento da divergência. No entanto, isso não se verifica, conforme se observa na Figura 88, onde as curvas para C_{eff} e C_{gen} estão normalizadas pelo valor que exibem na frequência mais baixa. Para as duas concentrações mostradas, a divergência, nas curvas de C_{gen} , se desloca para frequências mais altas à medida que o sistema caminha para o equilíbrio; observa-se também que a maior mudança ocorre entre os espectros #1 e #90.

Figura 88: Capacitâncias C_{eff} e C_{gen} para o eletrólito de KOH , normalizadas pelo valor de capacitância tomado na frequência de 80 Hz. a) 3 mM e b) 15 mM.

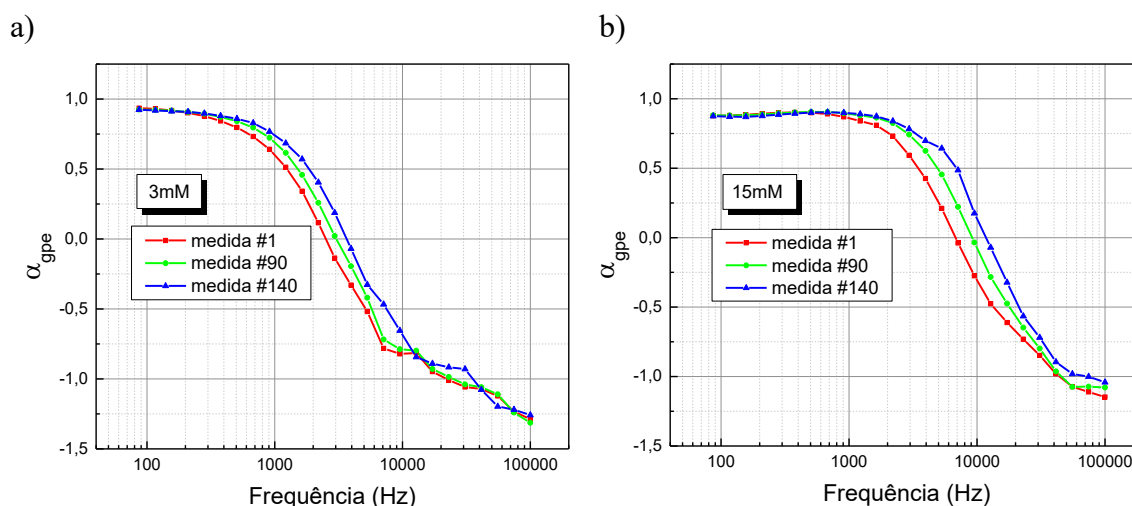


Oportuno destacar, neste ponto, a invariância de comportamento que as curvas de C_{gen} exibem, quando comparadas com as curvas de C_{eff} , evidenciando uma vez mais a escolha acertada da primeira como real medida da capacitância do sistema.

Também pode-se avaliar o comportamento em frequência da função α_{gpe} , que reflete a largura da distribuição de tempos característicos do sistema, para os mesmos três instantes (Figura 89). Em baixas frequências, e para ambas as concentrações, α_{gpe} atinge valores máximos em torno de 0,92 (3 mM) e 0,90 (15 mM), que são típicos

para sistemas capacitivos não ideais. Os patamares mais curtos, em termos de faixa de frequência, ocorrem no eletrólito de menor concentração.

Figura 89: O α_{gpe} das medidas de impedância eletroquímica em eletrólito de *KOH*. Concentrações de: a) 3 mM e b) 15 mM.



Para frequências mais altas, a função α_{gpe} decresce de forma quase linear com o logaritmo da frequência, ultrapassando inclusive o valor limite de -1. Para a concentração mais alta (mais condutiva), pode-se dizer que o comportamento efetivamente anômalo de α_{gpe} ocorre acima de 40 kHz (o que coincide com o limite instrumental do equipamento [13]), quando as curvas para os três instantes colapsam numa só. Para o eletrólito mais resistivo o comportamento anômalo ocorre antes, entre 7 e 10 kHz, quando se observa uma súbita mudança na inclinação das curvas e todas as três colapsam numa curva única. O colapso das curvas é uma assinatura característica tanto de um efeito de borda real quanto de uma limitação instrumental [13]: significa que a causa espúria se torna dominante sobre os demais fatores que influenciam o comportamento da grandeza que se deseja mensurar.

Observa-se, no entanto, que na faixa de frequência intermediária, onde α_{gpe} exibe valores no entorno de zero, as três curvas de α_{gpe} não estão colapsadas, embora exibam a mesma inclinação. Os valores de α_{gpe} nessa faixa de frequência indicam que o sistema tem comportamento predominantemente resistivo; o fato das curvas se deslocarem para altas frequências com o tempo indica que o fenômeno é sensível ao valor da capacitância do eletrodo de ouro. A frequência característica desse processo

desconhecido, f_L , corresponde ao ponto em que a curva de α_{gpe} cruza o zero. Pode-se assumir que f_L é determinado pela expressão:

$$f_L = \frac{1}{2\pi R^* C^*} \quad (6.8.5)$$

Na expressão (6.8.5), R^* e C^* caracterizam a resistência e a capacitância efetivas do processo. Assumiremos que $R^* = R_e$, que é o único elemento resistivo do sistema.

A partir dos valores conhecidos de R_e e f_L pode-se estimar o valor de C^* (Tabela 6) para as seis curvas consideradas. Os valores obtidos para C^* estão na faixa de μF , que é bem menor que a capacitância C_{gen} atribuída à EDL do eletrodo de ouro (Tabela 6).

Tabela 6: Valores obtidos para C^* e valores medidos para C_{gpe} e R_e para diferentes 3 e 15 mM de KOH em diferentes estágios da medida de impedância eletroquímica.

Concentração nominal	scan	f_L (Hz) ($\alpha = 0$)	R_e (Ω)	C^* (μF)	C_{gen} (μF)
3 mM	# 1	2511	72,9	0,869	124
3 mM	# 90	3037	74,5	0,703	75,8
3 mM	# 140	3656	119	0,366	42,6
15 mM	# 1	6800	14,3	1,64	125
15 mM	# 90	9170	14,4	1,21	76,1
15 mM	# 140	11600	23,2	0,591	43,7

Para nossa surpresa, o EEC que gerou curvas simuladas muito próximas das curvas experimentais (Figura 90) foi o circuito da Figura 91. Os melhores resultados foram obtidos assumindo dois elementos CPE para descrever as capacitâncias C_{DL} e C_L , ambas com o mesmo expoente α_0 .

Figura 90: Comparação entre os dados obtidos para as concentrações de 3 e 15 mM de KOH vs dados obtidos com o circuito da Figura 91. Os pontos representam as medidas obtidas para as concentrações de 3 mM e 15 mM de KOH ; as linhas cheias representam dados obtidos através do circuito simulado mostrado na Figura 91. As linhas tracejadas representam os valores simulados para um circuito sem C_L .

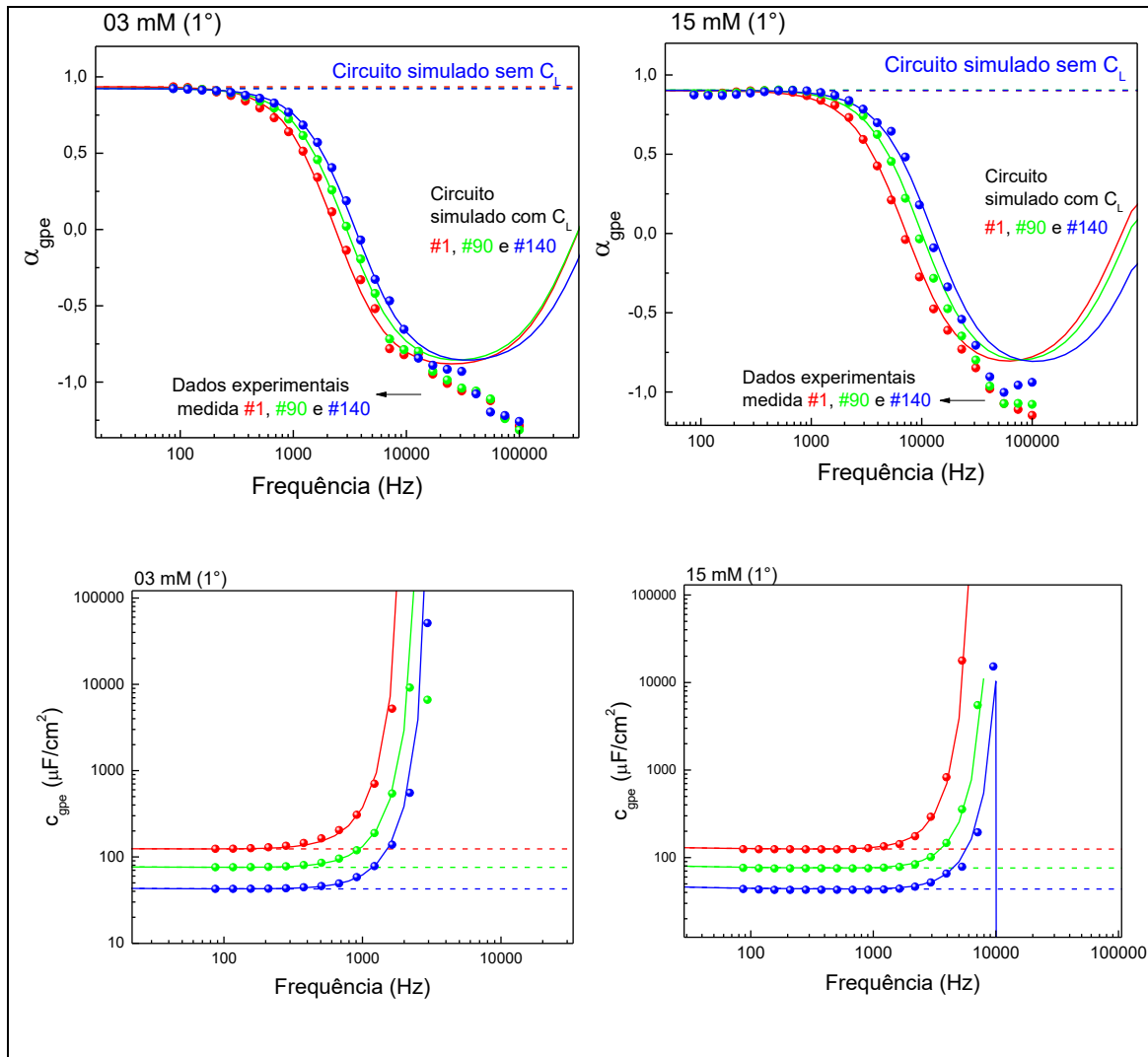
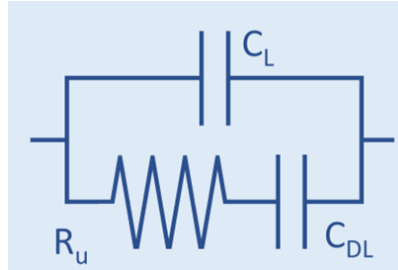


Figura 91: Circuito elétrico equivalente à interface ouro/eletrólito, gerador dos dados exibidos na Figura 90. No circuito, temos dois elementos CPE que representam a capacitância do capilar de Luggin (C_L) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}). Ambos os CPE's foram simulados com o mesmo valor do expoente α_0 .



Para α_0 atribuiu-se o máximo valor medido para a função α_{gpe} (Tabela 7):

$$\alpha_0 = \alpha_{max}$$

O coeficiente Q_{DL} foi calculado a partir dos valores experimentais de C_{gen} e R_e (Tabela 6) de acordo com a expressão:

$$Q_{DL} = \left(\frac{C_{gen}}{\alpha_0 R_e^{\beta_0}} \right)^{\alpha_0} \quad (6.8.6)$$

Dessa forma, o único parâmetro livre é o coeficiente Q_L . O ajuste desse coeficiente foi realizado de forma meramente qualitativa, sem o uso de um programa de ajustes por mínimo quadrado. Os valores de Q_L que melhor descrevem os dados experimentais estão na Tabela 7. A partir de Q_L calcula-se o valor de C_L (Tabela 7) usando a expressão:

$$C_L = \alpha_0 Q_L^{1/\alpha_0} R_e^{\beta_0} \quad (6.8.7)$$

Os valores encontrados para a capacitância C_L têm a ordem de grandeza da capacitância geométrica de eletrodos cilíndricos preenchidos com água⁴. Constatou-se que a maior variação em C_L , que ocorre entre as medidas #90 e #140, para ambas as concentrações, está relacionada à redução da área eletroativa do eletrodo de ouro. Além disso, observa-se que a capacitância efetiva C^* (Tabela 6) corresponde à média geométrica de C_L e C_{DL} (Tabela 7).

Tabela 7: Sumarização dos valores obtidos experimentalmente e calculados para a interface ouro/eletrólito. O valor de α_0 foi obtido através do máximo valor medido para a função α_{gpe} ; O coeficiente Q_{DL} foi calculado a partir dos valores experimentais de C_{gen} e R_e ; Os valores de Q_L foram obtidos de forma qualitativa com base no dados experimentais; C_L foi obtidos através da Equação (6.8.7); C_{gen} é obtida diretamente das medidas de impedância eletroquímica.

Concentração	scan	α_0	Q_{DL}	Q_L	C_L	$\sqrt{C_L C_{gen}}$
nominal			(10^{-6})	(10^{-9})	(nF)	(μF)
3 mM	# 1	0,935	179	16,7	6,06	0,867
3 mM	# 90	0,925	120	19,0	5,90	0,669
3 mM	# 140	0,923	68,9	9,71	2,87	0,350
15 mM	# 1	0,901	257	77,5	15,5	1,39
15 mM	# 90	0,905	159	63,5	13,3	1,01
15 mM	# 140	0,903	93.5	28,3	5,54	0,492

Conclui-se, portanto, que C_L advém da proximidade entre a extremidade metálica do capilar de Luggin e o eletrodo de ouro. Os dados da Tabela 6 e Tabela 7 mostram que C_L é proporcional à área do eletrodo de trabalho e aumenta com a concentração do eletrólito. Verificou-se, também, que para um mesmo eletrólito, C_L é inversamente proporcional à distância d_0 entre a ponta do Luggin e a superfície do eletrodo de trabalho. Assim sendo, em medidas futuras, a fim de minimizar C_L e com isso deslocar f_L para frequências mais altas, deve-se aumentar o valor de d_0 . Pôde-se demonstrar,

⁴ Nota de rodapé: A capacitância de eletrodos cilíndricos de comprimento H e raios A e B, preenchidos com dielétrico de constante dielétrica ϵ é dada por: $C = 2\pi\epsilon H / \ln(\frac{A}{B})$

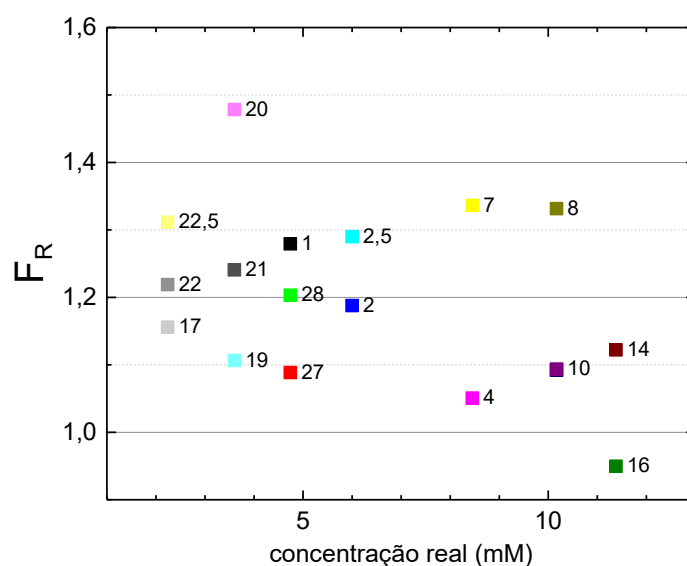
portanto, que a dispersão em alta frequência das curvas de capacitância deve-se à capacitância parasítica causada pela proximidade (inevitável) entre o capilar de Luggin e o eletrodo de ouro. O que ainda falta ser esclarecido é se a distância d_0 também afeta a distribuição de tempos de relaxação, caracterizada pela função α_{gpe} . No entanto, há que se considerar que esta última também pode ser influenciada pela rugosidade superficial do eletrodo e pela desordem na camada de Stern. Como veremos na próxima seção, a qualidade dos dados ainda não é suficiente para que este último ponto seja devidamente esclarecido.

6.9 O PREÂMBULO DE UM DIAGRAMA DE PARSONS-ZOBEL

O diagrama de Parsons-Zobel pode ser usado para verificar a validade do modelo GCS. No caso de eletrodos não adsorventes, como é o caso de *KOH* no entorno do pzc, o gráfico do recíproco da capacitância específica da interface, em função do recíproco da capacitância difusa, deve ter inclinação unitária. Além disso, seu coeficiente linear fornece o valor da capacitância de Stern.

A dispersão dos nossos dados, provocada por falhas de projeto da bancada experimental, que podem e serão melhoradas no futuro, demanda uma pré-análise da qualidade dos dados atuais, a fim de avaliar sua robustez.

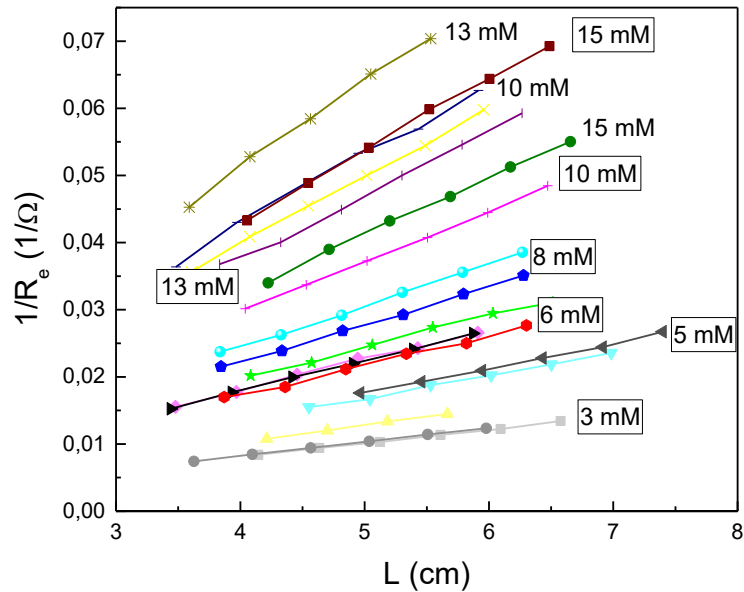
Figura 92: Fator de rugosidade determinado através do método de determinação da área eletroativa. As cifras indicam a quantidade de dias transcorridos desde a primeira limpeza com chama.



A Figura 92 exibe o fator de rugosidade, determinado pelo método das retiradas sucessivas, em função da concentração efetiva do eletrólito. Vale lembrar que, a fim de preservar ao máximo a superfície do eletrodo de ouro, o mesmo jamais sofreu abrasão mecânica ou foi submetido a ciclos de oxidação e redução eletroquímica. Porém, existia a possibilidade do fator de rugosidade diminuir com as sucessivas etapas de tratamento a chama. A cifra ao lado de cada ponto refere-se ao número de dias transcorridos desde a primeira limpeza a chama. Observa-se que o fator de rugosidade permaneceu razoavelmente constante, variando entre 1,1 e 1,3. Logo, a dispersão dos

dados deve ser creditada primordialmente às imprecisões do processo de medida. Assim, vamos considerar um fator de rugosidade médio em torno de $F_R = 1,2 \pm 0,1$. Os dados que fogem dessa faixa serão avaliados com cautela.

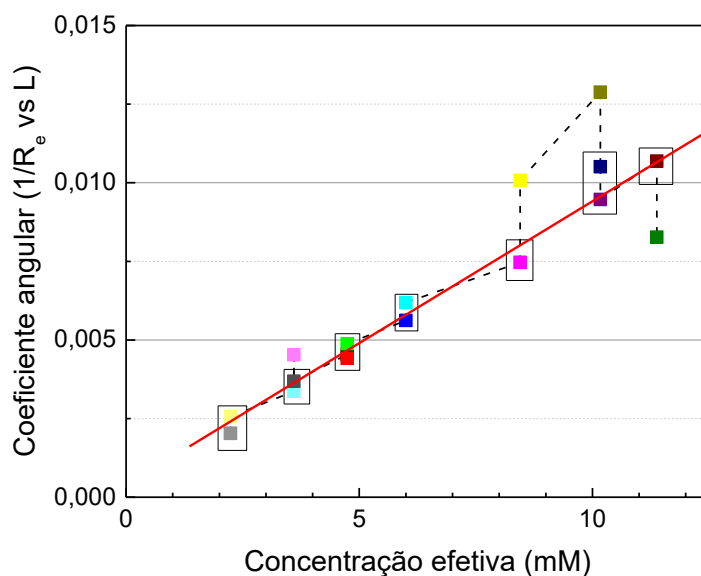
Figura 93: Conjunto de curvas de $1/R_e$ vs. L , obtidos pelo método de retiradas sucessivas. As concentrações nominais do eletrólito de KOH são indicadas pelos números ao lado de cada reta.



A Figura 93 exibe o conjunto de curvas de $1/R_e$ vs. L , obtidos pelo método de retiradas sucessivas. A inclinação das curvas é função do fator de rugosidade F_R e da condutividade do banho. Como o fator de rugosidade do eletrodo permaneceu razoavelmente constante, a inclinação das curvas deve refletir a condutividade do banho. Vale lembrar que os eletrólitos usados nas medidas em triplicata, para uma mesma concentração, são alíquotas provenientes da mesma solução estoque e devem ter, portanto, a mesma condutividade. Os números que acompanham as curvas referem-se à concentração nominal do eletrólito. Observa-se que a inclinação das curvas não segue uma ordem monotônica em relação à concentração, o que ajuda a detectar os dados espúrios. Essa informação é melhor visualizada na Figura 94, que exibe o valor ajustado das inclinações em função da concentração efetiva do eletrólito. Observa-se que os pontos assinalados com um retângulo seguem uma tendência linear, em função da concentração efetiva do eletrólito, o que espelha a relação linear esperada entre

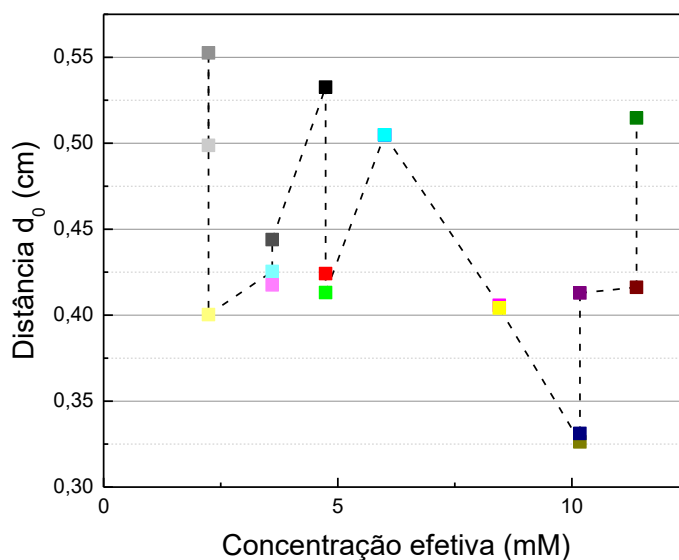
condutividade e concentração (ver Figura 75). Nota-se que os dados que fogem da linha-guia vermelha são os mesmos que ficaram fora da faixa aceitável de rugosidade da Figura 92.

Figura 94: Valor ajustado das inclinações das retas, obtidas através do gráfico representado na Figura 93, em função da concentração efetiva do eletrólito. Os pontos destacados com um retângulo mostram os dados que seguem uma tendência linear com a concentração do eletrólito.



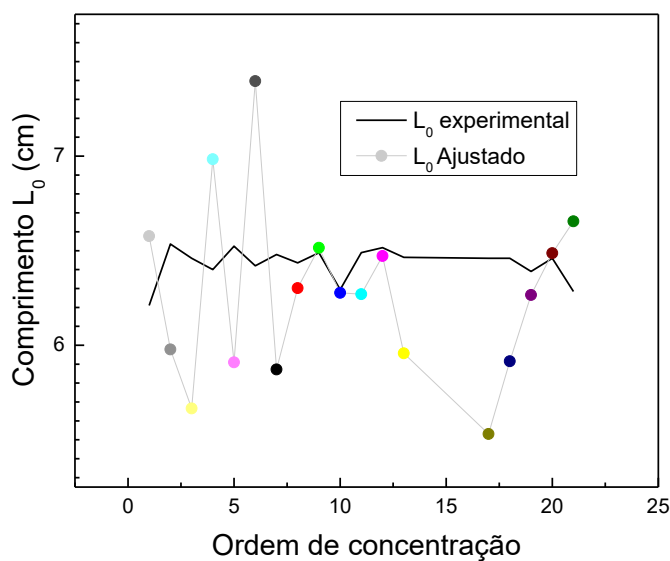
Conforme descrito na Seção (6.5), as paredes isolantes e o diâmetro finito do capilar de Luggin perturbam as linhas de campo em sua extremidade, de forma que a distância efetiva entre a ponta do Luggin e o eletrodo de ouro é menor que a distância real, sendo dada pela Equação (6.5.8), válida para $d_0 \geq 2d_L$ [91]. Para distâncias menores, é possível que essa relação não se sustente. A Figura 95 exhibe o valor de d_0 para todas as medidas realizadas. As medidas onde $d_0 < 0,35 \text{ cm}$ serão analisadas com cautela.

Figura 95: Distância d_0 , obtida através do método de ajuste apresentada na seção de determinação da área eletroativa, em função da concentração do eletrólito.



A Figura 96 compara o valor de L_0 nominal, medido com paquímetro de acordo com o esquema L_0 , Figura 64, (linha cheia) e o valor de L_0 ajustado de acordo com o procedimento descrito na seção (6.5) (pontos coloridos). Os dados discrepantes também terão um peso menor na avaliação do diagrama de Parsons-Zobel.

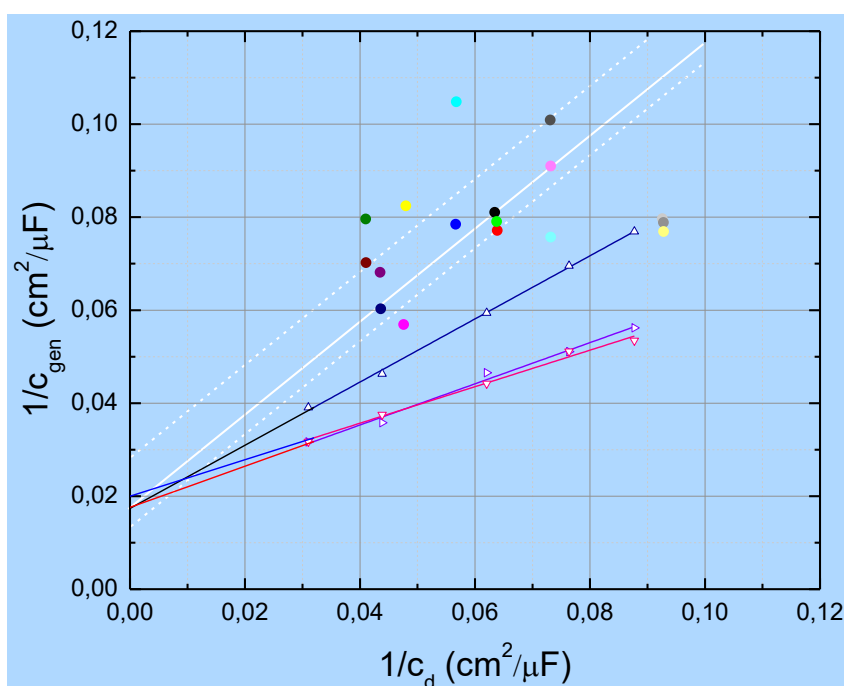
Figura 96: Comparação entre L_0 nominal, medido de acordo com o exemplificado na Figura 64, e L_0 ajustado pelo método de obtenção da área eletroativa.



Finalmente, a Figura 97 exhibe o diagrama de Parsons-Zobel de todas as medidas realizadas. Os pontos cheios multicoloridos referem-se às medidas deste trabalho (a ordem de cores dos pontos é a mesma das Figura 93, Figura 94 e Figura 95). Triângulos e cruces referem-se, respectivamente, às medidas realizadas em monocristais de ouro por Hamelin em 1970. A dispersão dos dados obtidos neste trabalho ainda está muito grande e deve ser minimizada com o novo sistema de medidas a ser construído. Apesar da dispersão, vislumbra-se a possibilidade de se obter uma reta de inclinação unitária, conforme previsto pelo modelo GCS e jamais comprovado em eletrodos sólidos. As retas brancas cheia e pontilhadas, assinalam, respectivamente, a posição mais provável e a faixa de incerteza, com base nos dados deste trabalho.

É interessante observar que o coeficiente linear da linha cheia coincide com o coeficiente linear das retas ajustadas aos dados de Hamelin, o que corresponderia a uma capacitância de Stern de $56 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Pela faixa de incerteza proposta, contudo, qualquer valor entre 35 e $75 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ também é possível.

Figura 97: Gráfico de Parsons-Zobel; Os círculos cheios representam os dados obtidos neste trabalho e seguem a mesma ordem de cores apresentadas na Figura 93, Figura 94 e Figura 95. Triângulos referem-se às medidas realizadas em monocristais de ouro por Hamelin em 1970. As retas brancas cheia e pontilhadas, exibem a dispersão para os valores de máximo e mínimo da capacitância de Helmholtz obtidas neste trabalho.



A inclinação unitária de nossos dados decorre do fato das medidas terem sido realizadas no (ou próximo ao) verdadeiro valor do pzc. Nota-se que a inclinação das curvas obtidas por Hamelin diminui à medida que o suposto pzc se torna mais positivo, o que pode ser explicado se o potencial efetivo da interface for diferente de zero. Nesse caso, a inclinação da curva é dado por $1/\cosh(19,5 \Delta V)$, onde ΔV é a diferença entre o pzc suposto e o seu valor real.

7 CONCLUSÕES

A análise por elemento de fase generalizada de espectros de impedância foi aplicada ao estudo da interface ouro/eletrólito. O desenvolvimento do trabalho proporcionou os seguintes resultados e inovações:

- (i) Obteve-se uma compreensão mais aprofundada do significado das funções generalizadas resultantes da análise gpe, quais sejam:

Função α_{gpe} : descreve a distribuição dos tempos característicos, sendo sensível à desordem espacial e energética do sistema. Indica as faixas de frequência em que o sistema responde de forma capacitiva ou resistiva. Detecta perturbações provocadas pela reorientação molecular de íons ou solvente e com isso auxilia na localização do pzc do eletrodo.

Função $\hat{\Omega}$: fornece o valor de resistência do eletrólito, sem dispersão em frequência.

Função C_{gen} : fornece o valor da capacitância do sistema, sem dispersão em frequência.

- (ii) A função $\hat{\Omega}$ foi utilizada na determinação da condutividade dos banhos eletrolíticos. Demonstrou-se que o método dispensa o uso de células de Jones para extrair dados de condutividade sem dispersão em frequência, abrindo a possibilidade de se utilizar células de condutividade menores e mais compactas, quando comparadas às células de Jones.
- (iii) O uso de eletrodos em configuração cilíndrica permitiu o desenvolvimento de uma nova técnica para a determinação do fator de rugosidade do eletrodo e conseqüentemente, da área eletroativa. Uma determinação mais precisa do fator de rugosidade ainda depende de melhorias na célula eletrolítica, a serem implementadas em trabalho futuro.
- (iv) Através da função α_{gpe} , determinou-se um novo valor para o pzc do Au policristalino, cerca de 0,3 V mais negativo do que o valor determinado

previamente pelo método de mínimo da capacitância [94]. O novo valor aproxima-se do valor experimental obtido por extensometria [50] e do valor obtido por simulações de dinâmica molecular ab-initio [8].

- (v) O acompanhamento da evolução temporal da impedância interfacial do ouro, a campo zero, em eletrólitos diluídos de *KOH*, revelou que a queda monotônica da capacitância está relacionada com a formação da camada de Stern. Consequentemente, os instantes iniciais da medida, logo após a imersão do eletrodo, permitem a mensuração direta da capacitância difusa. No caso de eletrólitos diluídos, os valores elevados de capacitância difusa sugerem a ocorrência de excesso de autoionização da água nas proximidades do eletrodo de trabalho nos instantes iniciais do processo, abrindo a possibilidade de se testar modelos generalizados modificados de Poisson-Boltzmann que preveem a ocorrência desses eventos.
- (vi) A dispersão em frequência da capacitância, observada em altas frequências, deve-se à capacitância parasítica provocada pela grande proximidade entre a extremidade metálica do capilar de Luggin e o eletrodo de Au. Esse problema afeta principalmente as medidas em eletrólitos diluídos, de forma que para esses eletrólitos o distanciamento do capilar de Luggin terá que ser um pouco maior.
- (vii) Obteve-se uma versão preliminar do diagrama de Parsons-Zobel para o Au a campo zero. Apesar dos dados ainda apresentarem um certo espalhamento, devido às limitações da célula eletrolítica utilizada, percebe-se a possibilidade de obtenção de um diagrama de inclinação unitária, como já havia sido comprovado em interfaces de mercúrio/eletrólito.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

A qualidade do diagrama de Parsons-Zobel obtido neste trabalho ficou aquém do esperado, devido à opacidade da célula eletrolítica usada, que impediu a determinação precisa da distância entre o eletrodo de trabalho e o capilar de Luggin, e a medida da altura da coluna de eletrólito.

Pretende-se construir uma nova célula eletrolítica de vidro, graduada e com entrada para o capilar de Luggin que permita um bom controle de sua distância ao eletrodo de trabalho. Para evitar problemas de contaminação, a célula terá uma entrada para o borbulhamento de N_2 de alta pureza e o capilar de Luggin terá uma ponta seca, para impedir eventual contaminação do eletrólito por íons cloreto que possam difundir do eletrodo de referência. As medidas serão realizadas em câmara fria adiabática com controle de temperatura entre 8 e 18 graus Celsius, para que a cinética do processo de formação da camada de Stern seja melhor controlada.

O diagrama de Parsons-Zobel completo consiste de várias retas que relacionam o recíproco da capacitância específica da dupla camada elétrica com o recíproco da capacitância da camada iônica difusa, tendo como parâmetro fixo a densidade superficial de carga do eletrodo. Para isso, é necessário medir a capacitância específica em função do potencial elétrico (curva C-V) no entorno do pzc. Pretende-se localizar o pzc do Au através da obtenção de curvas C-V estáveis e reversíveis, quando se comparam varreduras anódica e catódica no entorno do pzc (por essa razão é essencial que fontes de contaminação sejam eliminadas). Na ausência de processos adsorptivos espera-se que o conjunto de retas de Parsons-Zobel apresente inclinação igual a 1. Uma vez que a determinação do diagrama completo de Parsons-Zobel depende criticamente da qualidade da curva C-V, sua obtenção via análise gpe se constituirá na comprovação indubitável da validade do método de análise desenvolvido no LabSiN.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Mark E and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 1° (USA, 2008).
- [2] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications* (Springer New York, New York, NY, 2014).
- [3] K. S. Cole and R. H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- [4] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. (New York, 2001).
- [5] R. Parsons and F. G. R. Zobel, *The Interphase between Mercury and Aqueous Sodium Dihydrogen Phosphate*, J. Electroanal. Chem. **9**, 333 (1965).
- [6] A. Hamelin and J. Lecoœur, *Comportement d'électrodes d'or Monocristallines En Solutions de Fluorure de Sodium Diluees*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **36**, 714 (1971).
- [7] C. J and V. N, *Study on Structure of Double Film on Gold Eletrodes*, J. Electroanal. Chem. **41**, 193 (1973).
- [8] M. H. Hansen and J. Rossmeisl, *PH in Grand Canonical Statistics of an Electrochemical Interface*, J. Phys. Chem. C **120**, 29135 (2016).
- [9] G. Li and P.-Y. A. Chuang, *Identifying the Forefront of Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction: Electronic Double Layer*, Appl. Catal. B Environ. **239**, 425 (2018).
- [10] C. Thirstrup and L. Deleebeeck, *Review on Electrolytic Conductivity Sensors*, IEEE Trans. Instrum. Meas. **70**, 1 (2021).
- [11] X. Lu, H. Li, J. Xu, S. Chen, and N. Chen, *Rapid Estimation Method for State of Charge of Lithium-Ion Battery Based on Fractional Continual Variable Order Model*, Energies **11**, 714 (2018).
- [12] C. Fleischer, W. Waag, H.-M. Heyn, and D. U. Sauer, *On-Line Adaptive Battery Impedance Parameter and State Estimation Considering Physical Principles in Reduced Order Equivalent Circuit Battery Models*, J. Power Sources **260**, 276 (2014).
- [13] M. L. Sartorelli, A. M. Cutrim Gomes, M. de Pauli, C. P. da Silva Reis, R. B. Serpa, F. Toledo Reis, E. F. Jasinski, L. N. Chavero, R. L. Cavalcante, D. Galvão, Z. Ocubo Raulino, Y. Zhou, Y. Feng, T. von Windheim, M. Vasquez Sanchez, E. Ngaboyamahina, J. J. Amsden, C. B. Parker, and J. T. Glass, *Model-Free Capacitance Analysis of Electrodes with a 2D+1D Dispersion of Time Constants*, Electrochim. Acta **390**, 138796 (2021).
- [14] L. N. Chavero, *Desenvolvimento e Caracterização de Plataformas Nanoestruturadas de Polipirrol Para Biossensores Amperométricos Não Enzimáticos e Enzimáticos*, 2013. 172f.. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal de Santa Catarina.
- [15] C. P. da S. Reis, *Processos Capacitivos Em Polianilina Analisados Pelo Método de Elemento de Fase Generalizado*, 2017. 121f.. Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Federal de Santa Catarina.
- [16] R. L. Calvacante, *Caracterização Impedimétrica Do Crescimento de Camadas Porosas Em ITO*, 2015. 161f.. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal de Santa Catarina.

- [17] P. C. Serrano, G. E. Nunes, L. B. Avila, C. P. S. Reis, A. M. C. Gomes, F. T. Reis, M. L. Sartorelli, S. P. Melegari, W. G. Matias, and I. H. Bechtold, *Electrochemical Impedance Biosensor for Detection of Saxitoxin in Aqueous Solution*, *Anal. Bioanal. Chem.* **413**, 6393 (2021).
- [18] M. de Pauli, A. M. C. Gomes, R. L. Cavalcante, R. B. Serpa, C. P. S. Reis, F. T. Reis, and M. L. Sartorelli, *Capacitance Spectra Extracted from EIS by a Model-Free Generalized Phase Element Analysis*, *Electrochim. Acta* **320**, 134366 (2019).
- [19] R. B. SERPA, *Propiedades Eléctricas e Fotoeletroquímicas de Filmes de Dióxido de Titânio Preparados Por Eletrossíntese*, 2017. 183f.. Tese (Doutorado em Física)-Universidade Federal de Santa Catarina.
- [20] H. Du, X. Lin, Z. Xu, and D. Chu, *Electric Double-Layer Transistors: A Review of Recent Progress*, *J. Mater. Sci.* **50**, 5641 (2015).
- [21] H. Helmholtz, *Ueber Einige Gesetze Der Vertheilung Elektrischer Ströme in Körperlichen Leitern, Mit Anwendung Auf Die Thierisch-Elektrischen Versuche (Schluss.)*, *Ann. Der Phys. Und Chemie* **165**, 353 (1853).
- [22] H. Helmholtz, *Studien Über Electriche Grenzschichten*, *Ann. Der Phys. Und Chemie* **243**, 337 (1879).
- [23] D. C. Grahame, *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity.*, *Chem. Rev.* **41**, 441 (1947).
- [24] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006).
- [25] O. Stern, *The Theory of the Electrolytic Double-Layer*, *Z. Elektrochem* **30.508**, 1014 (1924).
- [26] R. Payne, *The Electrical Double Layer: Problems and Recent Progress*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **41**, 277 (1973).
- [27] G. Gonella, E. H. G. Backus, Y. Nagata, D. J. Bonthuis, P. Loche, A. Schlaich, R. R. Netz, A. Kühnle, I. T. McCrum, M. T. M. Koper, M. Wolf, B. Winter, G. Meijer, R. K. Campen, and M. Bonn, *Water at Charged Interfaces*, *Nat. Rev. Chem.* **5**, 466 (2021).
- [28] H. J., *Electrolysis with the Dropping Mercury Electrode*, *Chem. List.* **16**, 256 (1922).
- [29] D. C. Grahame, *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity.*, *Chem. Rev.* **41**, 441 (1947).
- [30] M. A. V. Devanathan, *A Theory of the Electrical Double Layer and the Interpretation of Differential Capacity Curves*, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 373 (1954).
- [31] G. Valette and A. Hamelin, *Structure et Propriétés de La Couche Double Électrochimique à l'interphase Argent/Solutions Aqueuses de Fluorure de Sodium*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **45**, 301 (1973).
- [32] J. Newman, *Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode*, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 198 (1970).
- [33] T. Pajkossy, *Impedance of Rough Capacitive Electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* **364**, 111 (1994).
- [34] A. Y. Gokhshtein, *Investigation of Surface Tension of Solid Electrodes at Several Frequencies Simultaneously*, *Electrochim. Acta* **15**, 219 (1970).
- [35] T. R. Beck, *"Electrocapillary Curves" of Solid Metals Measured by Extensometer Instrument*, *J. Phys. Chem.* **73**, 466 (1969).
- [36] M. W. Breiter, *Impedance on Platinum from Voltammetry with Superimposed*

- Alternating Voltage*, J. Electroanal. Chem. **7**, 38 (1964).
- [37] C. J, *Étude Simultanée Des Courbes Capacité Différentielle-Potential et Intensité-Potential d'un Système Electrochimique Polarisable Par Une Méthode d'enregistrement*, C.R. Acad. Sci., Paris **263**, 191 (1966).
- [38] C. J and V. N, *Study of Differential Potential Capacity Curves for Gold Electrodes on Contact with Aqueous Solutions of Sodium Fluoride at Different Concentrations*, COMPTES RENDUS Hebd. DES SEANCES L Acad. DES Sci. Ser. C **269**, 736 (1969).
- [39] C. J and V. N, *Study on Interface of Polycrystalline Gold and Aqueous-Solution of Potassium Perchlorate or Perchloric-Acid*, J. Electroanal. Chem. **80**, 101 (1977).
- [40] L. J and H. A, *Behavior of Monocrystalline Gold Electrodes in Diluted Sodium Fluoride Solutions*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **36**, 714 (1971).
- [41] D. I. Leikis, K. V. Rybalka, E. S. Sevastyanov, and A. N. Frumkin, *Determination of the Potentials of Zero Charge of Solid Metals by Means of Differential Capacity Measurements*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **46**, 161 (1973).
- [42] K. Doblhoff-Dier and M. T. M. Koper, *Modeling the Gouy–Chapman Diffuse Capacitance with Attractive Ion–Surface Interaction*, J. Phys. Chem. C **125**, 16664 (2021).
- [43] K. Ojha, N. Arulmozhi, D. Aranzales, and M. T. M. Koper, *Double Layer at the Pt(111)–Aqueous Electrolyte Interface: Potential of Zero Charge and Anomalous Gouy–Chapman Screening*, Angew. Chemie **132**, 721 (2020).
- [44] K. Ojha, K. Doblhoff-Dier, and M. T. M. Koper, *Double-Layer Structure of the Pt(111)–Aqueous Electrolyte Interface*, Proc. Natl. Acad. Sci. **119**, (2022).
- [45] G. Valette, *Double Layer on Silver Single Crystal Electrodes in Contact with Electrolytes Having Anions Which Are Slightly Specifically Adsorbed. Part III. The (100) Face*, J. Electroanal. Chem. **269**, 191 (1989).
- [46] T. N. Anderson, J. L. Anderson, and H. Eyring, *Nature of Fresh Metal Surfaces in Aqueous Solutions*, J. Phys. Chem. **73**, 3562 (1969).
- [47] G. J. Clark, T. N. Andersen, R. S. Valentine, and H. Eyring, *A Comparison of the Immersion and Open-Circuit Scrape Methods for Determining the Potential of Zero Charge of Metal Electrodes*, J. Electrochem. Soc. **121**, 618 (1974).
- [48] F. P. Ford, G. T. Burstein, and T. P. Hoar, *Bare Surface Reaction Rates and Their Relation to Environment Controlled Cracking of Aluminum Alloys: I. Bare Surface Reaction Rates on Aluminum-7 Weight Percent Magnesium in Aqueous Solutions*, J. Electrochem. Soc. **127**, 1325 (1980).
- [49] R. C. Newman and G. T. Burstein, *Reactions of Scratched Gold Electrodes in Alkaline Solution*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **129**, 343 (1981).
- [50] K. F. Lin and T. R. Beck, *Surface Stress Curves for Gold*, J. Electrochem. Soc. **123**, 1145 (1976).
- [51] D. Kramer, *Dependence of Surface Stress, Surface Energy and Surface Tension on Potential and Charge*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 168 (2008).
- [52] D. Kramer and J. Weissmüller, *A Note on Surface Stress and Surface Tension and Their Interrelation via Shuttleworth's Equation and the Lippmann Equation*,

- Surf. Sci. **601**, 3042 (2007).
- [53] G. Valincius, *Elastic Electrocapillary Properties of Polycrystalline Gold*, *Langmuir* **14**, 6307 (1998).
- [54] G. G. Láng, N. Kovács, S. Vesztergom, M. Ujvári, D. Zalka, and K. Szekeres, *Experimental Methods for the Determination of Stress Changes at Electrified Solid-Liquid Interfaces*, *Tm - Tech. Mess.* **84**, 644 (2017).
- [55] W. Schmickler, *Electronic Effects in the Electric Double Layer*, *Chem. Rev.* **96**, 3177 (1996).
- [56] J. Proost, *Thermodynamic Issues Associated with Combined Cyclic Voltammetry and Wafer Curvature Measurements in Electrolytes*, *J. Solid State Electrochem.* **9**, 660 (2005).
- [57] P. DOLIN and B. ERSHLER, *Kinetics of Processes on the Platinum Electrode*, *Acta Physicochim* **13**, 747 (1940).
- [58] J. E. B. Randles, *Kinetics of Rapid Electrode Reactions*, *Discuss. Faraday Soc.* **1**, 11 (1947).
- [59] M. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Analysis* **523** (2008).
- [60] A. Lasia, *The Origin of the Constant Phase Element*, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 580 (2022).
- [61] W. Scheider, *Theory of the Frequency Dispersion of Electrode Polarization. Topology of Networks with Fractional Power Frequency Dependence*, *J. Phys. Chem.* **79**, 127 (1975).
- [62] P. H. Bottelberghs and G. H. J. Broers, *Interfacial Impedance Behaviour of Polished and Paint Platinum Electrodes at Na₂WO₄-Na₂MoO₄ Solid Electrolytes*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **67**, 155 (1976).
- [63] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element*, *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275 (1984).
- [64] J. H. S. G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, *The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element*, *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275. (1984).
- [65] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, *Determination of Effective Capacitance and Film Thickness from Constant-Phase-Element Parameters*, *Electrochim. Acta* **55**, 6218 (2010).
- [66] C. H. Hsu and F. Mansfeld, *Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance*, *Corrosion* **57**, 747 (2001).
- [67] J. R. Macdonald and J. A. Garber, *Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids*, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1022 (1977).
- [68] B. BOUKAMP, *A Nonlinear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems*, *Solid State Ionics* **20**, 31 (1986).
- [69] D. A. Harrington and B. E. Conway, *Ac Impedance of Faradaic Reactions Involving Electrosorbed Intermediates—I. Kinetic Theory*, *Electrochim. Acta* **32**, 1703 (1987).
- [70] P. Córdoba-Torres, N. T. C. Oliveira, C. Bolfarini, V. Roche, and R. P. Nogueira, *Electrochemical Impedance Analysis of TiO₂ Nanotube Porous Layers Based on an Alternative Representation of Impedance Data*, *J. Electroanal. Chem.* **737**, 54 (2015).
- [71] X. Dominguez-Benetton, S. Sevda, K. Vanbroekhoven, and D. Pant, *The Accurate Use of Impedance Analysis for the Study of Microbial Electrochemical*

- Systems*, Chem. Soc. Rev. **41**, 7228 (2012).
- [72] D. K. Kampouris, X. Ji, E. P. Randviir, and C. E. Banks, *A New Approach for the Improved Interpretation of Capacitance Measurements for Materials Utilised in Energy Storage*, RSC Adv. **5**, 12782 (2015).
- [73] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, *Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices*, J. Phys. Chem. C **122**, 194 (2018).
- [74] J. Huang, Z. Li, B. Y. Liaw, and J. Zhang, *Graphical Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data in Bode and Nyquist Representations*, J. Power Sources **309**, 82 (2016).
- [75] Z. B. Stoyanov and B. S. Savova-Stoyanov, *Impedance Study of Non-Stationary Systems: Four-Dimensional Analysis*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **183**, 133 (1985).
- [76] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, *Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data*, J. Electrochem. Soc. **153**, B129 (2006).
- [77] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, *Influence of Geometry-Induced Current and Potential Distributions on the Characterization of Constant-Phase Element Behavior*, Electrochim. Acta **87**, 676 (2013).
- [78] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, *Toward a Better Characterization of Constant-Phase Element Behavior on Disk Electrodes from Direct Impedance Analysis: Methodological Considerations and Mass Transport Effects*, Electrochim. Acta **92**, 323 (2013).
- [79] A. M. C. Gomes, *Conceito de Elemento de Fase Feneralizado Aplicado à Espectroscopia de Impedância Da Interface Si-n (100)/Eletrólito*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.
- [80] J. Richer and J. Lipkowski, *Quantitative Investigations of the Adsorption of Tert-Amyl Alcohol at the Au (100) / Aqueous Solution Interface*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **251**, 217 (1988).
- [81] A. J. Motheo, A. Sadkowski, and R. S. Neves, *Electrochemical Immittance Spectroscopy Applied to the Study of the Single Crystal Gold/Aqueous Perchloric Acid Interface*, J. Electroanal. Chem. **430**, 253 (1997).
- [82] R. H. Shreiner and K. W. Pratt, *Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **109**, iii (2004).
- [83] D. W. Kirk, F. R. Foulkes, and W. F. Graydon, *The Electrochemical Formation of Au(I) Hydroxide on Gold in Aqueous Potassium Hydroxide*, J. Electrochem. Soc. **127**, 1069 (1980).
- [84] J. A. Santana, C. R. Cabrera, and Y. Ishikawa, *A Density-Functional Theory Study of Electrochemical Adsorption of Sulfuric Acid Anions on Pt(111)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 9526 (2010).
- [85] R. Jinnouchi, T. Hatanaka, Y. Morimoto, and M. Osawa, *First Principles Study of Sulfuric Acid Anion Adsorption on a Pt(111) Electrode*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 3208 (2012).
- [86] Z. D. Schultz, S. K. Shaw, and A. A. Gewirth, *Potential Dependent Organization of Water at the Electrified Metal–Liquid Interface*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 15916 (2005).

- [87] T. Pajkossy and R. Jurczakowski, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in Interfacial Studies*, *Curr. Opin. Electrochem.* **1**, 53 (2017).
- [88] T. Shedlovsky, *THE ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY OF SOME UNI-UNIVALENT ELECTROLYTES IN WATER AT 25°*, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1411 (1932).
- [89] S. Barnartt, *Magnitude of IR-Drop Corrections in Electrode Polarization Measurements Made with a Luggin-Haber Capillary*, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 102 (1961).
- [90] W. Oelßner, F. Berthold, and U. Guth, *The IR Drop - Well-Known but Often Underestimated in Electrochemical Polarization Measurements and Corrosion Testing*, *Mater. Corros.* **57**, 455 (2006).
- [91] S. Barnartt, *Primary Current Distribution Around Capillary Tips Used in the Measurement of Electrolytic Polarization*, *J. Electrochem. Soc.* **99**, 549 (1952).
- [92] R. GILLIAM, J. GRAYDON, D. KIRK, and S. THORPE, *A Review of Specific Conductivities of Potassium Hydroxide Solutions for Various Concentrations and Temperatures*, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 359 (2007).
- [93] P. Brüesch and T. Christen, *The Electric Double Layer at a Metal Electrode in Pure Water*, *J. Appl. Phys.* **95**, 2846 (2004).
- [94] J. Chen, L. Nie, and S. Yao, *A New Method for Rapid Determination of the Potential of Zero Charge for Gold*, *J. Electroanal. Chem.* **414**, 53 (1996).