

Graziâni Candiotto

**MÉTODO POTENCIODINÂMICO APLICADO AO ESTUDO DA  
DIFUSÃO IÔNICA LIMITADA POR CAMADA POROSA EM  
SUBSTRATOS DE ITO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Luísa Sartorelli.

Florianópolis – SC  
2013

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

Candiotto, Graziâni

Método potenciodinâmico aplicado ao estudo da difusão iônica limitada por camada porosa em substratos de ITO / Graziâni Candiotto ; orientadora, Maria Luisa Sartorelli - Florianópolis, SC, 2013.

131 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

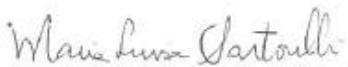
Inclui referências

1. Física. 2. Difusão Iônica. 3. Passeio Aleatório. 4. Tratamento Catódico. 5. LPRM modificado. I. Sartorelli, Maria Luisa. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

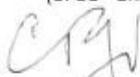
**Método potenciodinâmico aplicado ao estudo da difusão  
iônica limitada por camada porosa em substratos de ITO**

**Graziâni Candiotto**

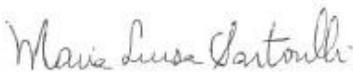
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de Física da Matéria Condensada e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luisa Sartorelli  
(UFSC - Orientador)



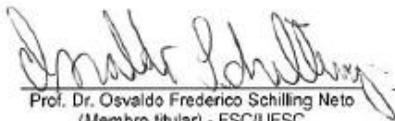
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luisa Sartorelli  
(UFSC - Presidente)



Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos  
(Membro externo) - Unesp - São José  
do Rio Preto



Prof. Dr. Osvaldo Frederico Schilling Neto  
(Membro titular) - FSC/UFSC



Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>a</sup> Marta Elisa Rosso Dotto  
(Membro titular) - FSC/UFSC



“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer



## AGRADECIMENTOS

Através de poucas palavras venho agradecer aos meus pais Honório Silvestro Candiotto e Maria Salete Saccon Candiotto pelos ensinamentos, conselhos, apoio, base familiar, e por mostrarem que sempre estarão ao meu lado, seja que rumo eu escolher.

À minha namorada, Camila Guindani, agradeço por, durante todo esse tempo, ter se mostrado uma pessoa atenciosa, carinhosa, gentil e incentivadora. Não posso esquecer-me de agradecer a todos os momentos de descontração que passamos juntos tomando algumas cervejas, whiskys e vodkas, das receitas que desenvolvemos na cozinha e das comidas que começamos a adorar (sushis), além das festas nas quais participamos e nos conhecemos. Agradeço também por sua participação direta e indireta na realização desse trabalho, através de suas preciosas sugestões e correções, além de me servir como inspiração, fazendo com que eu sonhe todas as noites com um futuro maravilhoso. Agradeço a seus pais Kátia Vendrame Guindani e Ivo Guindani e a seu irmão Igor Guindani pelo carinho receptividade, conselhos, carinho e amizade.

Aos meu amigos de infância que considero como irmãos San Zatta, Hiury Zatta, Samuel Teza, Jota Pê e Renan Zatta pelos momentos engraçados, bizarros, de jogatinas, de diversão, festas e pelo surf de verão. A San Zatta e família, dedico mais algumas linhas para agradecer aos “papos cabeça”, troca de ideias e por me recebem sempre em sua casa com os braços abertos.

Um agradecimento especial à professora Maria Luisa Sartorelli que aceitou me orientar nessa empreitada, pela sugestão do projeto de mestrado e pelos ensinamentos experimentais.

A todos os colegas de laboratório El loco Natálio (Lucas Chavero), Everton Jasinski, Luana Mattos, Robson Cavalcante, Ailton Ferreira, Vanessa Guarienti, Rafael Serpa e Edna Spada (e a todos os outros que já passaram ou que acabei não citando) pelos conselhos, ensinamentos, troca de experiências, pelo ambiente agradável de trabalho, cafés da tarde e pelas conversas jogadas fora que aliviam as tarde de trabalho.

Ao colegas de graduação Igor Bernardi, Bruno Pasti, Carlos Gentil, Leandro Figueiredo, Bruno Clasen e Dumpa (Renan Oliveira) pela ajuda incentivo e momentos descontração durante a graduação e a pós-graduação. Ao Igor Bernardi e família dedico mais algumas linhas por serem pessoas muito boas e receptivas.

A todos os colegas que participam do churrasco da Servidão Protenor Vidal em especial Paulo Liebgott, Eduardo Zapp e Djon.

Ao Laboratório LSA em especial a Prof<sup>a</sup> Marta E. R. Dotto e sua aluna Michele Tonet pelas imagens de AFM que não foram poucas.

A Universidade Federal de Santa Catarina pela formação acadêmica e também ao programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade da realização deste trabalho de mestrado.

Ao CNPq pela bolsa de estudos que me foi concedida e ao INEO pelo financiamento do trabalho.

A todos que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui.

Por último, mas não menos importante, pois com esta pessoa aprendi que “os últimos serão os primeiros”, agradeço ao Pe. Orlando Cechinel por ser o melhor padrinho, pela companhia, conselhos, aprendizado, bênçãos e “rezas fortes”.

## RESUMO

Esta dissertação tem como objetivo estudar o comportamento do substrato transparente condutor composto por óxido de índio dopado com estanho (ITO) durante tratamento catódico em eletrólitos inertes de NaCl, KCl, KI e  $\text{AlCl}_3$ , em diferentes concentrações possuindo a mesma força iônica e em seu pH natural. Após o tratamento é observada a formação de partículas esféricas metálicas de In-Sn, decorrentes da redução do ITO. A morfologia dos depósitos varia com o eletrólito usado e com a velocidade do processo de redução. Os resultados obtidos através dos estudos potenciodinâmicos dos eletrodos indicam um processo controlado por resistência ôhmica. O comportamento resistivo observado durante a formação da camada porosa metálica sugere a aplicação do modelo de resistência de camada porosa LPRM (do inglês *Layer-Pore Resistance Model*) para análise do processo. No entanto, o modelo LPRM, na forma como foi originalmente desenvolvido, não descreve bem o processo. Uma modificação ao modelo é proposta, a partir da qual, logra-se obter bons ajustes do modelo às curvas potenciodinâmicas. O conjunto de parâmetros extraído do ajuste de curvas obtidas com diferentes taxas de varredura mostra boa correlação com o crescimento da camada porosa e pode ser interpretado como uma medida do caminho difusivo que os íons do eletrólito necessitam percorrer para atingir a camada de ITO subjacente. A modificação da morfologia do substrato durante o processo de redução catódica foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Da análise da rugosidade superficial, obtida das micrografias de AFM, extraiu-se o comprimento de correlação, que mede a granularidade da camada porosa. Usando conceitos simples de passeio aleatório, foi possível estabelecer uma relação entre o caminho difusivo iônico determinado eletroquimicamente, e a morfologia da camada porosa, para os diferentes eletrólitos utilizados.

**Palavra-chave:** *ITO*, passeio aleatório, *LPRM* modificado, tratamento catódico, redução, passivação.



## ABSTRACT

This work investigates the behavior of transparent conducting substrates composed of indium tin oxide (ITO) during cathodic treatment in inert aqueous electrolytes (NaCl, KCl, KI e  $\text{AlCl}_3$ ), using different concentrations with same ionic force. The treatment causes the formation of spherical metallic particles of In-Sn, resulting from ITO reduction. It is possible to observe that the morphology of deposits is affected by the electrolyte composition and sweep rate. Potentiodynamic studies indicate a process controlled by Ohmic resistance. The resistive behavior observed during growth of the porous metallic layer suggests the application of the Layer-Pore Resistance Model (LPRM) to analyze the results. However, the LPRM model, in its original form, does not give a good description of the process. A modified version of the LPRM is proposed, which yields very good fits to the potentiodynamic curves. The set of fit parameters extracted from the curves, obtained at different scan rates, shows a good correlation with the growth of the porous layer, and could be interpreted as a measure of diffusion paths that ions must travel to reach the underlying ITO layer. The changes on morphology of the substrates during the cathodic reduction was characterized by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). From the roughness analysis obtained from the AFM micrographs, a correlation length was determined that describes the granularity of the porous layer. Using simple concepts of random walk, it was possible to establish a relationship between the ionic diffusion path determined electrochemically, and the morphology of porous layer, for the different electrolytes used.

**Keywords:** *ITO*, random walk, *LPRM* modified, cathodic treatment, reduction, passivation.



## SIGLAS E SÍMBOLOS

$A$	Área
$A^*$	Área de seção reta
$A_{red}$	Espécie química reduzida
$A_{ox}$	Espécie química oxidada
$[A_{ox}]$	Concentração de espécies oxidadas
$[A_{red}]$	Concentração de espécies reduzidas
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
$C_{O(0,t)}$	Concentração inicial de espécies oxidantes
$C_{R(0,t)}$	Concentração inicial de espécies redutoras
$c$	Velocidade da luz
DCE	Dupla camada elétrica
DDD	Água bidestilada e deionizada
$e^-$	Elétrons
$E$	Potencial de redução/oxidação
$E_0$	Potencial padrão de redução/oxidação
$E_F$	Energia de Fermi
$E_g$	Energia de gap
$E_{redox}$	Potencial redox
$D$	Coefficiente de difusão
F	Constante de Faraday
$G$	Energia livre de Gibbs
$\tilde{G}$	Energia livre eletroquímica total
$H^+$	Íon de hidrogênio
$H_2$	Hidrogênio molecular
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
HOMO	Do inglês, highest occupied molecular orbital
$In^{3+}$	Íon de Índio
$In_2O_3$	Óxido de Índio
ITO	Do inglês, indium tin oxide
$i$	Corrente
$i_p$	Corrente de pico
$J_F$	Fluxo de difusão
$j_a$	Densidade de corrente anódica
$j_c$	Densidade de corrente catódica
LabSiN	Laboratório de Sistemas Nanoestruturados
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LUMO	Do inglês, lowest unoccupied molecular orbital

$k_0$	Velocidade de reação inicial
$k_a$	Velocidade de reação anódica
$k_c$	Velocidade de reação catódica
$M$	Massa molar
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
$N$	Número de passos
$N_2$	Nitrogênio molecular
$n$	Número de elétrons envolvidos na reação
$n_i$	Número de partículas da espécie química
$O_2$	Oxigênio molecular
$OH^-$	Íon hidroxila
PHE	Plano de Helmholtz externo
PHI	Plano de Helmholtz interno
$P$	Pressão
$Q$	Concentração
$Q_0$	Carca de recobrimento do eletrodo
$q$	Carga elétrica
$S$	Entropia
$S_i$	Deslocamento entre os passos
SCE	Do inglês, saturated calomel electrode
SHE	Do inglês, standard hydrogen electrode
$Sn^{4+}$	Íon de estanho
$SnO_2$	Óxido de estanho
$R$	Resistência
$R(\theta)$	Resistência do eletrólito nos poros
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
$V$	Volume
$V_p$	Potencial de pico
$x$	Espaço percorrido
$\Psi_{(V)}$	Corrente quase reversível
$v_a$	Velocidade de reação anódica
$v_c$	Velocidade de reação catódica
$\delta$	Caminho de difusão do eletrólito
$\varepsilon$	Tamanho do passo
$\eta$	Sobrepotencial
$\kappa$	Condutividade do eletrólito

$\theta$	Fração de recobrimento
$\mu$	Potencial químico
$\mu_0$	Potencial químico da espécie química
$\tilde{\mu}$	Potencial químico total do sistema
$\sigma$	Condutância diferencial
$\nu$	Taxa de varredura
$\rho$	Densidade
$\phi$	Potencial
$\phi_S$	Carga espacial



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação da variação da energia livre de Gibbs.....	43
Tabela 2: Valores experimentais pH natural e condutividade elétrica dos eletrólitos aquosos utilizados neste trabalho. ....	66
Tabela 3: Eletrólitos investigados em trabalho anterior [34] .....	79
Tabela 4: Tabela dos resultados obtidos através do modelo LPRM modificado para todas as soluções. ....	94
Tabela 5: Tabela referente ao coeficiente de proporcionalidade para todos os eletrólitos.....	96
Tabela 6: Parâmetros $\delta$ e $G$ .....	99
Tabela 7: Tabela dos resultados de rugosidade e comprimento de correlação referentes a região III do perfil de condutância diferencial. ....	113



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Transiente de potencial registrado durante tratamento galvanostático do ITO, com diferentes níveis de corrente, em eletrólito de $0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ GdCl}_3$ (pH = 4,6). (b) Voltamogramas referentes ao processo de redução do ITO para diferentes eletrólitos de $0,3 \text{ mol/dm}^3$ [35].	31
Figura 2: Micrografias de MEV do processo de redução do ITO para diferentes soluções [35].	31
Figura 3: Representação esquemática do processo de oxidação e redução.	34
Figura 4: Esquematização da banda de condução (BC) e valência (BV) de um semiconductor.	36
Figura 5: Esquema simplificando dos níveis de energéticos do: (a) eletrodo; (b) eletrólito. Na figura são ilustrados a energia de Fermi ( <b>EF</b> ), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e HOMO (highest occupied molecular orbital).	37
Figura 6: O esquema mostra o alinhamento dos níveis energéticos na interface eletrodo/eletrólito.	37
Figura 7: Representação do processo de (a) redução e (b) oxidação de espécies.	38
Figura 8: Representação da forma da interface semiconductor/eletrólito. (a) antes do contato, (b) depois do contato e equilíbrio eletrostático quando o nível de Fermi do condutor e o potencial redox da solução se tornam iguais.	39
Figura 9: O esquema ilustra a dupla camada na interface semiconductor/eletrólito na condição de equilíbrio.	40
Figura 10: Esquema Ilustrativo do ITO.	41
Figura 11: Estrutura de bandas calculada para <b>In2O3</b> (a) e <b>In2O3:Sn</b> (b) (ITO) [44]. A Linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.	42
Figura 12: Representação esquemática da energia livre de uma reação eletroquímica.	45
Figura 13: Polarização anódica e catódica	47
Figura 14: Dependência da corrente no eletrodo com o sobrepotencial, equação de Butler-Volmer.	51
Figura 15: Ilustração do processo de voltametria cíclica em função do tempo (a) e da corrente em função do potencial (b). A Figura 15b ilustra um processo reversível <b>Aox + ne- ⇌ Ared</b>	52
Figura 16: Variação das espécies eletroativas de acordo com a distância ao eletrodo.	54

Figura 17: O esquema ilustra os tipos de voltamogramas de acordo com a reversibilidade. Sistema (a) reversível (b) irreversível (c) quase-reversível. ....	57
Figura 18: Ilustração do processo de voltametria cíclica em função do tempo (a) e da corrente em função do potencial (b).....	58
Figura 19: Curvas potenciodinâmicas com diferentes taxas de varredura para um processo controlado pela resistência de camada [62].....	61
Figura 20: Esquematização do processo de passeio aleatório.....	62
Figura 21: Esquema de um arranjo eletroquímico de três eletrodos. ....	65
Figura 22: Esquema ilustrativo da montagem do eletrodo de trabalho. ....	68
Figura 23: Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica .....	69
Figura 24: ilustração do modo de varredura do AFM utilizado. ....	70
Figura 25: Evolução da rugosidade na superfície de uma amostra .....	71
Figura 26: Representação esquemática da incidência do feixe de elétrons na amostra junto com as radiações emitidas [73].....	72
Figura 27: Comparação entre voltamogramas obtidos antes e depois do processo de desaeração com N <sub>2</sub> , taxa de varredura utilizada: 20 mV/s, solução de 300 mM KCl. ....	75
Figura 28: Voltamogramas cíclicos em um eletrodo de índio, nesta imagem é possível observar a existência de dois picos distintos referente a redução e oxidação. A imagem foi extraída da referência [81].....	75
Figura 29: Voltamogramas cíclicos sucessivos (taxa de varredura 20 mV/s) onde nota-se, no primeiro ciclo, o aparecimento de pico de redução, que não é observado no segundo ciclo. ....	76
Figura 30: Ampliação dos voltamogramas da Figura 29. ....	77
Figura 31: voltamogramas obtidos para os eletrólitos de 100 mM KCl (pH: 5,80), 300 mM KCl (pH: 5,80), 300 mM KI (pH: 8,80), 300 mM NaCl (5,80) e 150 mM AlCl <sub>3</sub> (2,50). Taxa de varredura utilizada nos voltamogramas: 20 mV/s.....	78
Figura 32: Potencial do início do processo de redução do In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , em função do pH, de todos os eletrólitos investigados até o momento. ....	80
Figura 33: Perfis potenciodinâmicos com diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM AlCl <sub>3</sub> (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000 mV/s... ..	81
Figura 34: Exemplo de processo difusivo simples, extraído da literatura [84], regido pelo modelo de Randles-Sevcik. ....	82

Figura 35: Dependência de $i_p$ e $V_p$ com $v^{1/2}$ para os voltamogramas de 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM $AlCl_3$ (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000 $mV/s$ . .....	83
Figura 36: Dependência de $i_p$ e $V_p$ para os voltamogramas de 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM $AlCl_3$ (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000 $mV/s$ . .....	84
Figura 37: Perfis potenciodinâmicos para a solução de 300 mM KCl utilizando nos ajustes do modelo LPRM para as taxas de varredura de 5 $mV/s$ (a) e 10 $mV/s$ (b). Dados experimentais (—) calculados com o modelo (---). .....	85
Figura 38: Perfis de condutância diferencial para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM $AlCl_3$ (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000 $mV/s$ . .....	86
Figura 39: Logaritmo da condutância diferencial para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM $AlCl_3$ (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000 $mV/s$ . .....	87
Figura 40: Comportamento da curva de condutância diferencial. Comportamento Nernstiano(i), condutividade máxima (ii), recobrimento total do eletrodo e (iii) Estrutura de níveis do ITO em relação ao potencial eletroquímico para (a) $V=0$ e (b) $V= -1,5$ V/SCE.....	88
Figura 41: Apresentação dos três comportamentos no perfil de condutância diferencial. ....	90
Figura 42: Logaritmo do perfil e condutância diferencial mostra o comportamento quase linear alcançado na condutância máxima. ....	91
Figura 43: Curva de Resistência vs Carga após aplicação da modificação no modelo LPRM. No perfil são apresentados os comportamentos das resistência responsável pela transferência de carga e resistência responsável pelo recobrimento do eletrodo.....	91
Figura 44: Curvas de Resistência vs Carga para diferentes taxas de varredura para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d). Dados experimentais (▪), calculados com LPRM modificado (—). .....	93
Figura 45: Dependência da resistência causada pelo tamanho dos poros com a carga. (—) indica o ajuste linear.....	96
Figura 46: Esquema do processo de redução do ITO (a) escolhimento da estrutura, (b) formação de diferentes caminhos de difusão e (c) associação dos caminhos de difusão como resistores em paralelo.....	97

Figura 47: Caminho difusivo $\delta$ em função da taxa de varredura para diferentes eletrólitos. (—) indica o ajuste linear. ....	98
Figura 48: Diagrama dos parâmetros que definem a capacidade de um eletrólito de formar depósitos porosos. ....	99
Figura 49: Imagem de MEV (a) e AFM (b) de um substrato de ITO sem tratamento. A imagem de MEV foi retirada da referência [34]. ....	100
Figura 50: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 100 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	102
Figura 51: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 100 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	103
Figura 52: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	104
Figura 53: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 100 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	105
Figura 54: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de KI, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	106
Figura 55: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de KI, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	107
Figura 56: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de NaCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	108
Figura 57: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de NaCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	109
Figura 58: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 150 mM de AlCl <sub>3</sub> , para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	110
Figura 59: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 150 mM de AlCl <sub>3</sub> , para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s. ....	111
Figura 60: Perfis de evolução da rugosidade para diferentes taxas de varredura para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c) e 300 mM NaCl (d). Dados experimentais (▪). ....	112

Figura 61: (a) Fração de recobrimento estimada e (b) comprimento de correlação medido das amostras analisadas por AFM.....	114
Figura 62: Dependência do caminho de difusão do eletrólito com $L_c$ .	116



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ELETROQUÍMICA</b> .....	<b>33</b>
2.1	OXIRREDUÇÃO.....	33
2.2	TEORIA BÁSICA DOS SEMICONDUTORES .....	34
2.3	NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS ÍONS DO ELETRÓLITO	36
2.4	INTERFACE ELETRODO/ELETRÓLITO .....	36
2.5	INTERFACE SEMICONDUTOR/ELETRÓLITO .....	ENERGÉTICA 38
2.6	ITO .....	40
2.6.1	<b>Estrutura Física e Propriedades do ITO</b> .....	<b>41</b>
2.7	TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS .....	42
2.7.1	<b>ENERGIA LIVRE</b> .....	<b>42</b>
2.7.2	<b>ENERGIA ELETROQUÍMICA</b> .....	<b>43</b>
2.8	POTENCIAL DE EQUILÍBRIO .....	45
2.9	CINÉTICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS .....	46
2.9.1	<b>POLARIZAÇÃO E SOBREPOTENCIAL</b> .....	<b>46</b>
2.9.1.1	Sobrepotencial de concentração .....	47
2.9.1.2	Sobrepotencial de ativação.....	47
2.9.1.3	Polarização Ôhmica .....	48
2.10	DINÂMICA DA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA (CINÉTICA E TERMODINÂMICA) .....	48
2.10.1	<b>Cinética de reação</b> .....	<b>48</b>
2.10.1	<b>Análise “in situ”</b> .....	<b>51</b>
2.10.1.1	Voltametria Cíclica .....	51
2.10.1.1.1	<i>Sistemas reversíveis</i> .....	53
2.10.1.1.2	<i>Sistemas irreversíveis</i> .....	55
2.10.1.1.3	<i>Sistema quase-reversível</i> .....	56

2.10.1.1	Voltametria de varredura linear .....	57
<b>3</b>	<b>MODELO DE RESISTÊNCIA DE CAMADA POROSA (LAYER-PORE RESISTANCE MODEL - LPRM) .....</b>	<b>58</b>
3.1	LPRM PARA UM SISTEMA POTENCIODINÂMICO ...	59
<b>4</b>	<b>PASSEIO ALEATÓRIO .....</b>	<b>61</b>
4.1	PASSEIO ALEATÓRIO SIMPLES E EQUAÇÃO DE DIFUSÃO.....	61
4.1.1	Limite do Contínuo: Equação da Difusão.....	63
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>65</b>
5.1	CELULA ELETROQUÍMICA .....	65
5.2	ELETRÓLITO .....	66
5.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS.....	67
5.3.1	LAVAGEM E MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO .....	67
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	68
5.4.1	Análise “ex situ” .....	68
5.4.1.1	Microscopia de Força Atômica.....	68
5.4.1.1.1	<i>Rugosidade e Comprimento de correlação.....</i>	<i>70</i>
5.4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	71
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>73</b>
6.1	REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO ITO .....	73
6.2	IRREVERSIBILIDADE DOS ELETRODOS DE ITO.....	76
6.3	MECANISMO DA ELETROREDUÇÃO.....	77
6.4	DEPENDÊNCIA DA REAÇÃO COM O PH DA SOLUÇÃO .....	79
6.4.1	Aplicação do modelo LPRM original .....	80
6.4.2	Modificação do modelo LPRM .....	89
6.4.3	Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura .....	99

6.4.4	Analogia do passeio aleatório ao problema LPRM.	115
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	117
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	119



## 1 INTRODUÇÃO

Óxido de índio dopado com estanho (ITO) é um semicondutor tipo-n, composto por uma solução sólida de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ , numa proporção típica de 90% de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Na forma de filmes finos depositados em substratos de vidro ou plástico, o ITO apresenta alta transmitância óptica (mais de 80-90% para o comprimento da luz visível) e baixa resistividade elétrica (resistividade de folha menor do que  $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ). Essa combinação incomum de propriedades o transformou em matéria prima essencial na indústria de materiais optoeletrônicos. Filmes de ITO são utilizados rotineiramente em todo tipo de dispositivos fotoeletrônicos, como elemento condutor em display de cristais líquidos (LCD), diodos emissores de luz (LED), displays eletroluminescentes orgânicos (OLED) [1] [2] [3] [4] e células solares [5] [6].

A popularização de seu uso em todo tipo de aplicação que requeira o uso de substratos transparentes e/ou condutivos alcançou também a área de eletroquímica, onde o ITO passou a ser utilizado como mero substrato na eletrodeposição, a partir de eletrólitos aquosos, de vários materiais, como metais, ligas, cerâmicas e polímeros [6-8], e no desenvolvimento de sensores e biossensores optoeletrônicos e eletroquímicos [7]. Atualmente, substratos de ITO também estão sendo utilizados na área de biologia celular em diversas aplicações, como eletroporação (transfecção de genes e proteínas por campo elétrico [8]), estimulação elétrica de células, lise celular elétrica e visualização de cultura celular por microscopia eletrônica de varredura (ver referências citadas em [9]). Percebe-se, nas aplicações citadas acima, a ausência de qualquer preocupação quanto à estabilidade eletroquímica do substrato e possíveis efeitos de contaminação. Isso se deve, em grande parte, ao grande intervalo de tempo decorrido entre os primeiros estudos referentes à estabilidade eletroquímica dos óxidos transparentes, e a atual disseminação de seu uso.

Os estudos sobre a estabilidade eletroquímica de óxidos condutores datam do final da década 60, quando eletrodos transparentes compostos por uma fina película de óxido semicondutor sobre vidro ou quartzo começaram a ser investigados [10]. Dentre os óxidos metálicos estudados estão os óxidos de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e estanho ( $\text{Sn}_2\text{O}_4$ ). Esses óxidos se destacaram dentre outros por suas propriedades ópticas [11] e elétricas [12] [13]. Durante esse período as propriedades ópticas [14] [15] e eletroquímicas foram investigadas através de análises potenciométricas, amperométricas e coulometria [16]. Já entre o final do

anos 70 e início dos anos 80, com o objetivo de melhorar a eficiência dos óxidos metálicos (resistividade e transmitância) [17], vários óxidos começaram a ser misturados [18], dando origem a novas ligas de óxidos. A liga de óxido semicondutora composta por índio dopado com estanho (ITO), mostrou possuir uma grande eficiência nas suas propriedades elétricas e ópticas [19].

Já no início da década de 90, os estudos sobre o ITO se voltaram para a sua estabilidade eletroquímica como eletrodo [20] [21] [22] [23] [24]. Os primeiros estudos determinaram a janela eletroquímica disponível sob condições específicas e mencionou-se danos irreversíveis ao eletrodo quando expostos a potenciais para além desses limites. A estabilidade dos eletrodos de ITO em eletrólitos aquosos foi revista inúmeras vezes ao longo dos anos 90 em estudos que abordaram alguns temas muito específicos de interesse tecnológico, tais como, o comportamento de decapagem do ITO em ácidos concentrados e bases para microestruturação, as instabilidades causadas nos dispositivos provocadas pela corrosão dos contatos de ITO em solução alcalina [25], os mecanismos de degradação em OLEDs [26] e em células eletrocromáticas poliméricas [27]. Na década seguinte, surgiram alguns estudos especificamente dedicados ao comportamento eletroquímico de ITO [28] [29] [30] [31]. Huang et al. [28] investigaram as mudanças morfológicas sofridas pelos substratos de ITO após o tratamento catódico em HCl, demonstrando o aparecimento de partículas esféricas metálicas de In-Sn após o processo de polarização a  $-0,8$  V (Ag / AgCl, 0,3 M HCl). Senthilkumar [31] mostrou que as propriedades elétricas e ópticas do ITO se alteram, com o aumento da resistência elétrica e diminuição da transparência óptica, quando o mesmo é exposto a ciclos de voltametria cíclica na região catódica abaixo de  $-0,8$  V (Ag / AgCl) em eletrólitos de  $\text{pH} < 6$ . A perda de transparência ótica após tratamentos eletroquímicos passou a ser interpretada por alguns, como um efeito eletrocromático reversível [32] [33].

Em trabalho anterior realizado no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) [34] [35] verificou-se que mesmo a imposição de baixos níveis de corrente catódica a substratos de ITO mergulhados em eletrólitos aquosos considerados “inertes”, induz o processo de redução catódica (Figura 1a). Verificou-se também que o processo de redução é eletroquimicamente irreversível (Figura 1b) e ocorre em todos os eletrólitos investigados, independentemente de seu pH. Observa-se também que a forma e intensidade dos picos de redução são diferentes para cada banho.

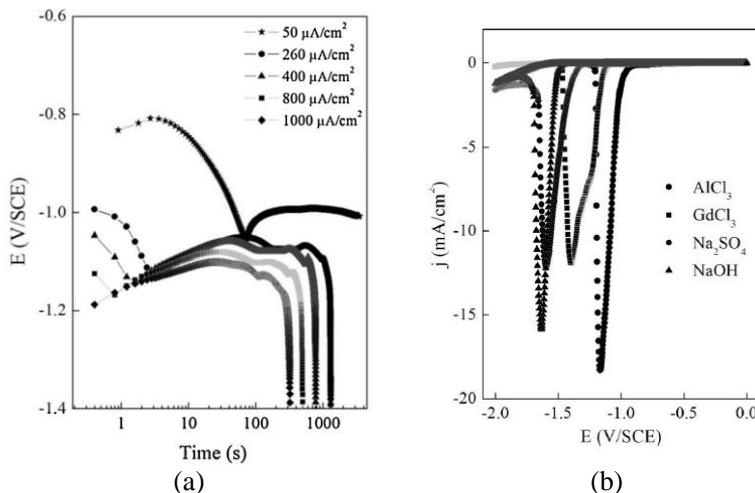


Figura 1: (a) Transiente de potencial registrado durante tratamento galvanostático do ITO, com diferentes níveis de corrente, em eletrólito de  $0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ GdCl}_3$  (pH = 4,6). (b) Voltamogramas referentes ao processo de redução do ITO para diferentes eletrólitos de  $0,3 \text{ mol/dm}^3$  [35].

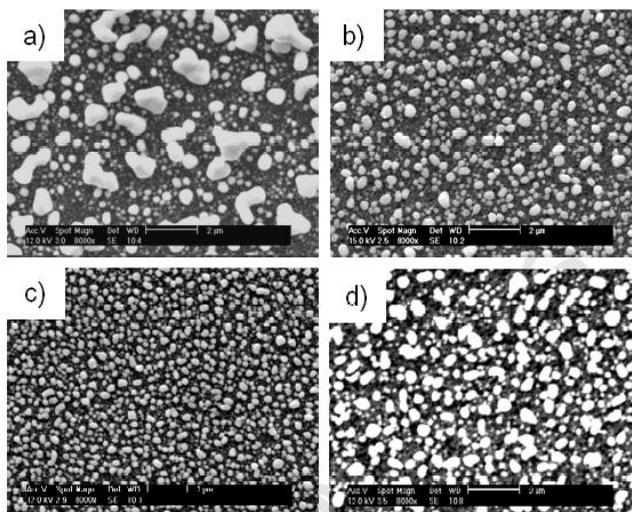


Figura 2: Micrografias de MEV do processo de redução do ITO para diferentes soluções [35]

Ademais, conforme se observa na Figura 2, a morfologia resultante do substrato também varia em função da composição do eletrólito.

Este conjunto de dados motivou o tema deste trabalho: investigar o processo de redução catódica do ITO em diferentes eletrólitos, correlacionando o processo eletroquímico com a morfologia final do depósito resultante.

Para além do resultado específico que se pretende alcançar, a investigação deste processo de decomposição eletroquímica pode ser interessante do ponto de vista tecnológico, pois o processo de decapagem de ITO é uma etapa importante na fabricação de eletrodos microestruturados. Além disso, como se verá adiante, o processo de redução catódica está relacionado com a difusão de eletrólitos em meios porosos, fenômeno também presente tanto em baterias [36] como em processos geológicos ligados à extração de óleo.

Este trabalho organiza-se basicamente em sete capítulos. Os primeiros capítulos introduzem os conceitos que posteriormente serão abordados ou utilizados no desenvolvimento do trabalho. Na sequência apresenta-se uma descrição dos arranjos experimentais utilizados, como preparação dos eletrodos, técnicas experimentais e métodos de caracterização utilizados. A sexta etapa é onde se apresentam os resultados obtidos com os experimentos e caracterizações. Por fim serão apresentadas as conclusões e considerações finais.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ELETROQUÍMICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação.

### 2.1 OXIRREDUÇÃO

A oxirredução é uma reação onde ocorre transferência de elétrons entre espécies químicas (átomos, moléculas, etc.). Pelo fato dos elétrons possuírem carga, é possível converter a energia química em energia elétrica [37]. Num processo eletroquímico, a transferência de carga entre espécies é um processo heterogêneo, ou seja, ocorre de modo localizado, através de uma interface entre duas fases químicas, por exemplo, entre um condutor de elétrons (eletrodo) e um condutor de íons (eletrólito). As reações de oxidação e redução ocorrem em interfaces distintas e são, portanto, tratadas como semi-reações de oxidação e redução.

Reação de oxidação: é a reação onde uma espécie química perde elétrons, isto é, será o agente redutor do sistema



Reação de redução: é a reação onde uma espécie química ganha elétrons, isto é, será o agente oxidante do sistema.



O conjunto das semi-reações 1 e 2, conhecido como par de espécies redox (ou simplesmente par redox) resulta na seguinte reação:



onde  $A$  é uma espécie química a sofrer a reação e  $n$  é o número de elétrons  $e$  envolvidos na reação (Figura 3).

Essas reações que envolvem a transferência de elétrons são conhecidas como processos faradaicos, em contraposição a processos meramente capacitivos, onde não há transferência de carga (processos adsorptivos).

O objeto de estudo da eletroquímica é a interface eletrodo/eletrólito e os processos que ocorrem quando um potencial

elétrico é aplicado na interface gerando uma corrente elétrica. Geralmente as semi-reações de oxirredução acontecem em uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica é composta, na configuração mais utilizada, de três eletrodos separados por um eletrólito. No eletrodo (condutor eletrônico) geralmente composto por metais sólidos (e.g., Pt,Au), metais líquidos (Hg, amálgama), semicondutores (ITO, Si) dentre outros, a carga é transportada pelo movimento dos elétrons ( $e^-$  e buracos). No eletrólito a carga é transportada pelo movimento dos íons. Os eletrólitos mais comuns são soluções aquosas de sais, que se dissociam em íons ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ). É na interface entre eletrodo/eletrólito que ocorrem os processos de transferência de carga dentre outros processos interfaciais, como, adsorção e formação da dupla camada elétrica.

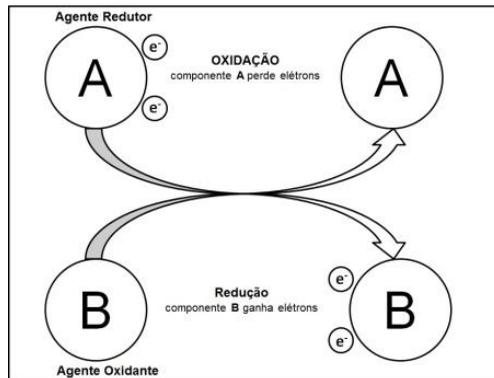


Figura 3: Representação esquemática do processo de oxidação e redução.

## 2.2 TEORIA BÁSICA DOS SEMICONDUTORES

Os semicondutores são sólidos cristalinos que possuem condutividade elétrica intermediária entre isolantes e condutores. De uma breve forma a maior diferença existente entre um metal e um semicondutor é a magnitude de sua condutividade. Os metais possuem condutividade da ordem  $10^6 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ , enquanto os semicondutores apresentam valores de condutividade na faixa de  $10^2 - 10^{-9} (\Omega \cdot cm)^{-1}$  [38]. Esta grande diferença na condutividade está associada com a concentração de portadores de carga livre. Diferentemente dos condutores metálicos, que apresentam uma concentração elevada de

portadores de carga, os semicondutores apresentam uma concentração reduzida de portadores com capacidade de locomoção e a acumulação desses portadores no interior do semicondutor corresponde a uma distribuição espacial de carga, enquanto os metais apresentam uma distribuição superficial de carga [38].

Nos sólidos, o processo de condução requer o movimento dos elétrons, porém a movimentação dos elétrons irá depender da estrutura eletrônica do material. Como em um sólido o sistema apresenta da ordem de  $10^{28}$  átomos/m<sup>3</sup>, isso faz com que seus níveis energéticos se superponham, o que resulta numa distribuição contínua de estados (bandas de energia). Para os semicondutores, os portadores são elétrons presentes na banda de condução (BC) e os buracos da banda de valência (BV) [38].

A condutividade eletrônica dos semicondutores pode ser gerada por elétrons de átomos da substância base no cristal (condutividade intrínseca), bem como por elétrons de impureza ou pela presença de defeitos (condutividade extrínseca) [39]. Em um semicondutor intrínseco à  $T \gg 0 K$ , a geração da corrente de portadores ocorre como um resultado da excitação térmica de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, com a correspondente ruptura térmica de algumas ligações químicas. Simultaneamente, um número igual de buracos carregados positivamente é criado na banda de valência [40]. Na presença de um campo elétrico, esses buracos se comportam como partículas que possuem uma carga positiva igual em valor absoluto à carga do elétron. Para semicondutores extrínsecos, as impurezas se classificam como doadoras ou aceitadoras, como mostra a Figura 4.

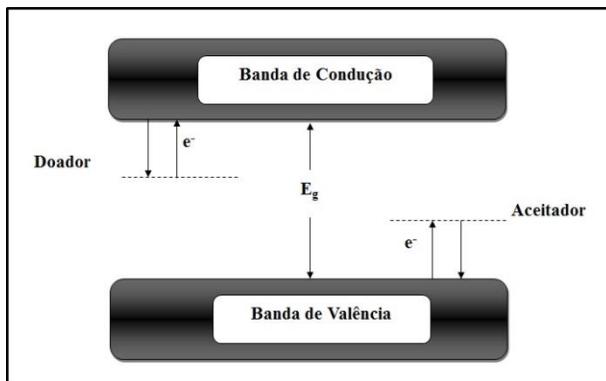


Figura 4: Esquemática da banda de condução (BC) e valência (BV) de um semicondutor.

Os doadores, geralmente localizados em níveis de energia ligeiramente abaixo da banda de condução, doam o excesso de elétrons para a banda de condução, criando assim uma condutividade eletrônica (semicondutor tipo-n). Aceitadores, situados em níveis de energia ligeiramente acima da banda de valência, capturam elétrons valentes dos átomos da substância básica, produzindo assim buracos condutores (semicondutor tipo-p) [41]

### 2.3 NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS ÍONS DO ELETRÓLITO

Os níveis de energia dos elétrons em eletrólito com íons associados são caracterizados por um potencial redox  $E_{redox}$ . O potencial redox descreve a tendência das espécies químicas de doar e aceitar elétrons, e pode ser considerado como o nível de Fermi efetivo da solução.

### 2.4 INTERFACE ELETRODO/ELETRÓLITO

Pela sua própria natureza, eletrodo e eletrólito apresentam arranjos eletrônicos diferentes: no eletrodo os níveis de energia permitidos estão agrupados em intervalos contínuos, separados por lacunas de energia; o eletrólito apresenta orbitais moleculares de acordo com a Figura 5. As energias de Fermi dos dois sistemas estão, em geral, desalinhadas. Ao ocorrer o contato eletrodo/eletrólito acontece uma transferência eletrônica espontânea na interface visando o alinhamento

dos níveis de Fermi, como pode ser visto na Figura 6. Devido à reorganização dos níveis eletrônicos, surge uma diferença de potencial na interface. Esse é o chamado potencial de circuito aberto (OCP).

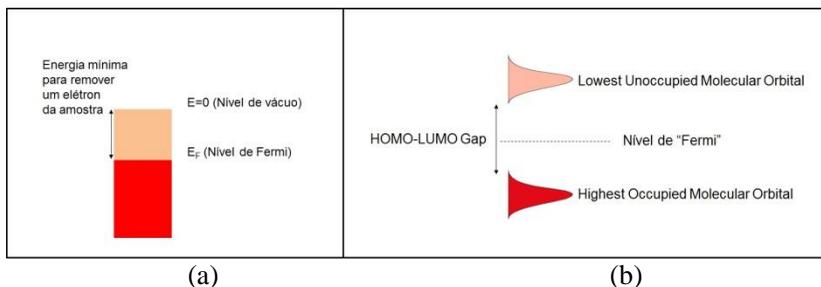


Figura 5: Esquema simplificado dos níveis de energéticos do: (a) eletrodo; (b) eletrólito. Na figura são ilustrados a energia de Fermi ( $E_F$ ), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e HOMO (highest occupied molecular orbital).

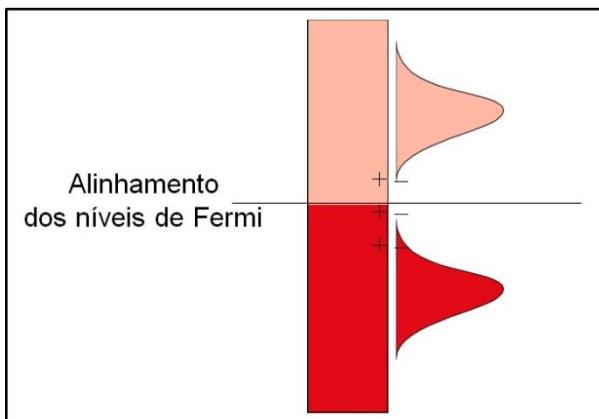


Figura 6: O esquema mostra o alinhamento dos níveis energéticos na interface eletrodo/eletrólito.

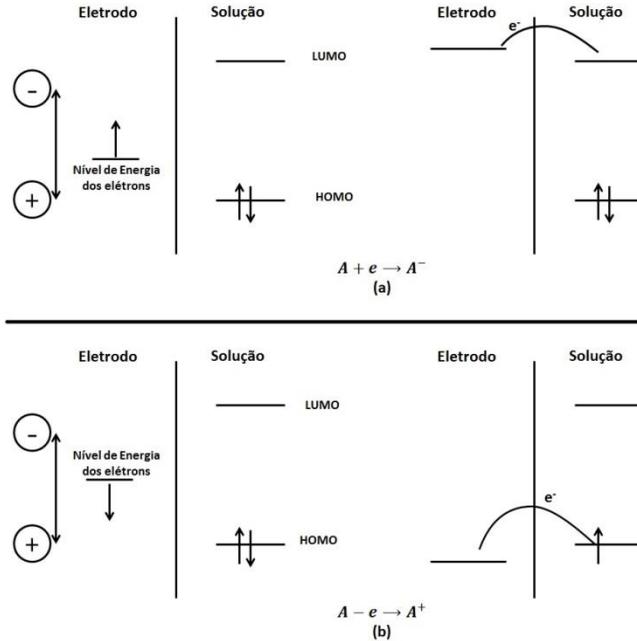


Figura 7: Representação do processo de (a) redução e (b) oxidação de espécies.

Para que ocorra a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito é necessário elevar/baixar o nível de Fermi do eletrodo de forma a aproximá-lo do LUMO/HOMO permitindo a doação/recebimento de elétrons. O esquema é representado na Figura 7.

## 2.5 INTERFACE ENERGÉTICA SEMICONDUTOR/ ELETRÓLITO

Quando um semicondutor é posto em contato com uma solução, o equilíbrio é atingido quando os níveis de Fermi entre as duas interfaces se tornam iguais  $E_F = E_{redox}$ . No caso mostrado na Figura 8 para um semicondutor tipo-n, onde  $E_F$  é mais elevado do que na solução, os elétrons vão fluir a partir do semicondutor (fase sólida) para a solução (fase aquosa). A carga em excesso resultante do semicondutor sólido não reside na superfície como seria num metal, mas é distribuída numa região perto da superfície denominada região de carga espacial. O

campo elétrico que resulta no espaço de carga espacial é mostrado por uma dobragem das bandas. No caso da Figura 8, onde o semiconductor é carregado positivamente em relação à solução, as bandas estão dobradas para cima (em relação ao nível do bulk semiconductor).

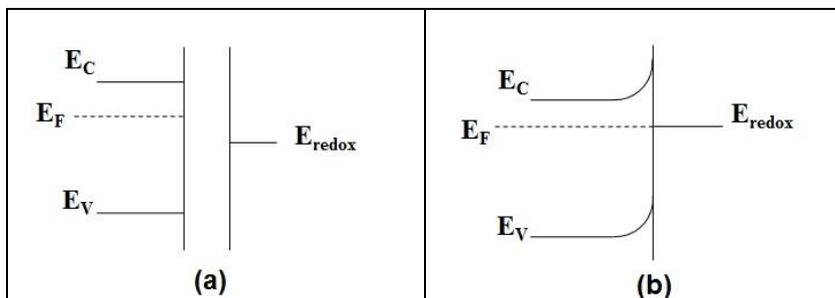


Figura 8: Representação da forma da interface semiconductor/eletrólito. (a) antes do contato, (b) depois do contato e equilíbrio eletrostático quando o nível de Fermi do condutor e o potencial redox da solução se tornam iguais.

Por outro lado, no eletrólito existem íons solvatados (íons ligados com moléculas de água) que são atraídos ao metal devido ao campo eletrostático, estabelecendo-se assim várias camadas carregadas na interface do semiconductor/eletrólito. A Figura 9 ilustra as diferentes camadas carregadas na região semiconductor/eletrólito.

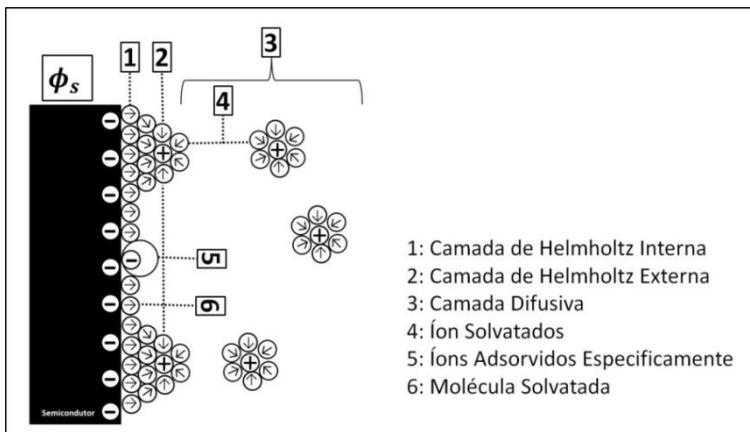


Figura 9: O esquema ilustra a dupla camada na interface semicondutor/eletrólito na condição de equilíbrio.

No lado do semicondutor existe a camada de carga espacial  $\phi_s$ . Já ao lado do eletrólito, o plano que passa pelo centro dos íons solvatados é chamado de plano de Helmholtz externo (PHE), e o sistema assim formado é chamado de Dupla Camada Elétrica de Helmholtz (DCE). A partir do plano de Helmholtz externo, a concentração dos íons solvatados vai diminuindo devido à distância cada vez maior do semicondutor. Deste plano até o seio da solução, onde a distribuição dos íons solvatados é aleatória (a distribuição obedece à lei de Boltzmann), existe a camada difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman. Dentro da DCE íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ainda adsorver na superfície metálica. Esta adsorção depende geralmente da natureza dos íons em solução, e por esta razão é denominada de adsorção específica. O plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos é denominado de plano de Helmholtz interno (PHI).

## 2.6 ITO

O ITO (óxido de índio dopado com estanho) é um semicondutor tipo-n muito utilizado como substrato em diversas aplicações como: diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, displays de cristal líquido, painéis touch, dispositivos optoeletrônicos, dentre outros. A

aplicação desse substrato nessas áreas deve-se às suas propriedades ópticas e elétricas.

O ITO é, em geral, depositado sobre uma base transparente de vidro ou plástico, na forma de uma fina camada evaporada de óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), dopado com óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), que dá o caráter condutivo ao substrato. O ITO é esquematizado na Figura 10.



Figura 10: Esquema Ilustrativo do ITO

O ITO é normalmente utilizado na proporção típica de 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  para 10%  $\text{SnO}_2$  e com resistividades de folha de  $10 \Omega/\square$ , sendo que a transmitância varia de 82% e 88%, respectivamente [42] [43].

### 2.6.1 Estrutura Física e Propriedades do ITO

O ITO é composto por uma estrutura sólida de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (óxido de índio) e Sn (estanho), onde é a estequiometria do ITO que influencia suas propriedades elétricas, pois o óxido de índio dopado com estanho (ITO) é essencialmente formado pela dopagem através da substituição de  $\text{In}_2\text{O}_3$  por Sn, que substitui os átomos  $\text{In}^{3+}$  da estrutura. Assim o Sn forma uma ligação intersticial com oxigênio que existe nas seguintes formas  $\text{SnO}$  e  $\text{SnO}_2$  (tendo o estanho as respectivas valências +2 e +4). Estes estados de valência têm uma relação direta com a condutividade final do ITO. Os menores estados de valência  $\text{SnO}$  (+2) resultam numa redução da concentração dos portadores líquidos, pois os buracos criados atuam como armadilhas que diminuem a condutividade. Por outro lado, a predominância do estado de maior valência  $\text{SnO}_2$  (+4) faz com que o sistema se comporte como um semiconductor tipo n, doando elétrons para a banda de condução. No entanto ambos os estados possuem sua contribuição para a alta condutividade do ITO. A janela de transmitância do ITO situa-se na faixa entre 400 e 1500 nm, sendo opaco para o ultravioleta e infravermelho.

A coexistência de alta condutividade elétrica e transparência ótica do ITO é devido a uma série de propriedades da sua estrutura de bandas, que serão elencadas a seguir. A Figura 11 mostra a estrutura de bandas calculada para  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) [44] (i) O gap ótico, que corresponde à diferença entre o topo da banda de valência e o nível de Fermi, é bastante largo, impedindo transições entre as bandas na faixa do visível. (ii) A dopagem, que pode ser por deficiência de oxigênio (intrínseca) ou adição de impurezas (Sn) introduz elétrons dentro da banda de condução. (iii) Esta, por sua vez, ao contrário da banda de valência, apresenta alta dispersão (grande curvatura), o que diminui a massa efetiva dos elétrons, contribuindo para sua alta mobilidade. Finalmente, (iv) existe uma grande lacuna de energia dentro da banda de condução que impossibilita a absorção de fótons da faixa do visível, para transições intrabanda.

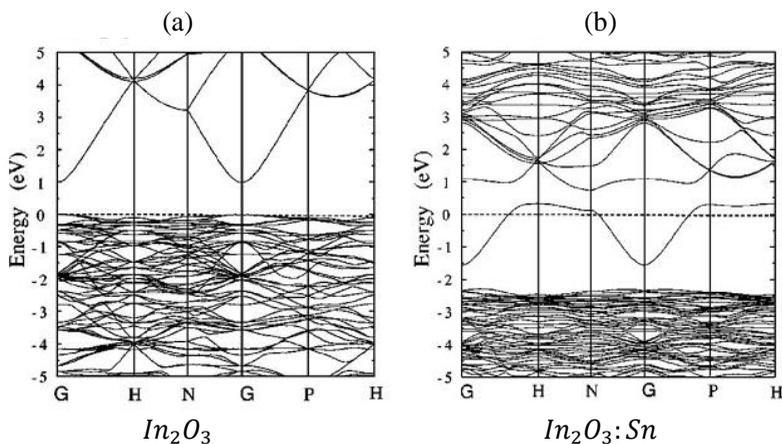


Figura 11: Estrutura de bandas calculada para  $\text{In}_2\text{O}_3$  (a) e  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (b) (ITO) [44]. A Linha tracejada corresponde ao nível de Fermi.

## 2.7 TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

### 2.7.1 ENERGIA LIVRE

A termodinâmica é a ciência que estuda as transformações de energia. Ao se estudar a termodinâmica de uma reação, é possível avaliar se esta será ou não espontânea [45]. Isso pode ser verificado através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do sistema. Se a

variação da energia livre de Gibbs durante a transição de um estado de energia para outro for negativa ( $\Delta G < 0$ ), isso significa que ocorreu uma perda de energia e assim a transição é espontânea, isto é, na ausência de fatores externos o sistema tende sempre ao estado de menor energia. Por outro lado, se durante a transição entre estado a variação da energia livres de Gibbs do sistema for positiva ( $\Delta G > 0$ ), isto significa que o sistema precisa de um aumento de energia para que a transição entre estados aconteça, sendo assim uma transição não espontânea. Deste modo, se durante a transição a variação da energia livre for zero ( $\Delta G = 0$ ), o sistema encontra-se em equilíbrio.

Tabela 1: Relação da variação da energia livre de Gibbs

Relação da variação da energia livre	
$\Delta G < 0$	Transição espontânea
$\Delta G > 0$	Transição não espontânea
$\Delta G = 0$	Sistema em equilíbrio

## 2.7.2 ENERGIA ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é a ciência que estuda a transformação da energia química em energia elétrica. Isto é possível devido ao fato de que durante a reação química ocorre a transferência de elétrons entre as espécies químicas que compõem o sistema eletroquímico.

O potencial químico  $\mu$ , que é uma propriedade de cada espécie química, é a grandeza que relaciona a energia livre de Gibbs à variação da quantidade de matéria em um sistema onde não há variação da temperatura e pressão [46]. Isso significa que:

$$\mu = \mu_0 + \ln(Q) \quad 4$$

onde  $\mu_0$  é o potencial químico específico da espécie química e  $Q$  é a expressão da lei das massas da reação que relaciona a concentração dos produtos pelos reagentes. Assim podemos escrever a energia livre de Gibbs como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad 5$$

onde  $S$  é a entropia,  $T$  a temperatura,  $V$  volume,  $P$  pressão,  $n_i$  número de partículas da espécie química. Assim, em condições de temperatura e pressão constantes a Equação 5 se resume a:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad 6$$

$$G = \mu$$

assim é possível estabelecer uma relação entre o potencial químico e a energia livre

Ao tratar o potencial químico de um sistema eletroquímico, deve-se incluir um termo referente à transferência de partículas carregadas (íons, elétrons, etc), que é a resposta da partícula carregada ao campo elétrico. Assim é possível expressar o potencial químico como sendo:

$$\tilde{\mu} = \mu + q\phi \quad 7$$

onde  $\phi$ ,  $q$  e  $\tilde{\mu}$  são, respectivamente, o potencial elétrico, carga da partícula e o potencial químico total do sistema. Assim a Equação 7 pode ser reescrita em função da energia livre:

$$\tilde{G} = G + q\phi \quad 8$$

onde  $\tilde{G}$  e  $G$  são respectivamente a energia livre eletroquímica total para o sistema e a energia livre química.

Através dessas relações é possível estabelecer uma relação entre a energia livre e uma reação química. Considerando agora a seguinte reação química reversível:



A variação da energia livre desse sistema será dada por:

$$\Delta\tilde{G} = (\tilde{G}_{mM} + \tilde{G}_{nN}) - (\tilde{G}_{aA} + \tilde{G}_{bB}) \quad 10$$

onde as relações da energia livre de Gibbs (Tabela 1) continuam válidas. Para uma melhor visualização, a Figura 12 mostra a situação  $(1_i)$ , que corresponde aos reagentes, e a situação  $(1_f)$ , que corresponde aos produtos. Pode-se notar que o estado mais baixo de energia corresponde

à situação  $(1_f)$ , sendo, portanto, a transição de estado  $(1_i)$  para  $(1_f)$  espontânea, com liberação de energia  $\Delta\tilde{G}$ . No entanto convém notar que se faz necessário fornecer uma quantidade mínima de energia para permitir a transição do estado  $(1_i)$  para  $(1_f)$ . A esta energia dá-se o nome de energia de ativação  $\Delta\tilde{G}^*$ , sendo este um parâmetro cinético.

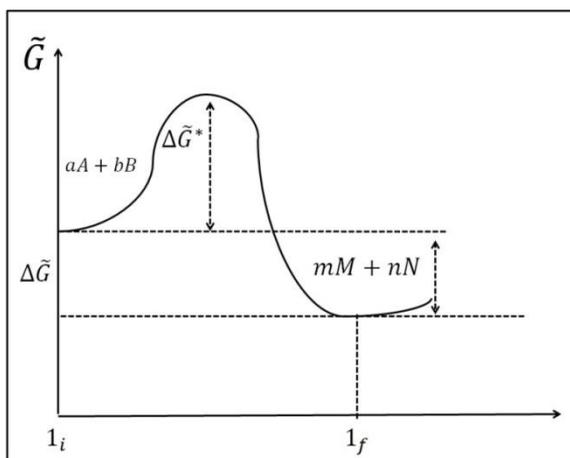


Figura 12: Representação esquemática da energia livre de uma reação eletroquímica.

## 2.8 POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Medidas eletroquímicas são baseadas nas relações termodinâmicas e mais particularmente na Equação de Nernst, que se refere ao potencial de concentração das espécies de eletroativas [47]. Considerando a reação química em equilíbrio a seguir:



Para uma semi-reação, a energia livre do sistema é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \quad 12$$

onde  $\Delta G$  indica a tendência da reação acontecer no sentido da redução, e  $A_{ox}$  e  $A_{red}$  são respectivamente as concentrações das espécies oxidadas

e reduzidas. No entanto, podemos escrever a Equação 12 em termos da diferença de potencial entre a interface eletrodo/eletrólito.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \quad 13$$

onde  $E_0$  é o potencial mínimo para que uma reação ocorra e é chamado de potencial padrão [48],  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura do sistema,  $F$  é a constante de Faraday,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na semi-reação de oxirredução.

Equação 13 é conhecida como Equação de Nernst. Se uma reação possui o comportamento da Equação de Nernst, então essa reação é considerada termodinamicamente e eletroquimicamente reversível [49].

## 2.9 CINÉTICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

### 2.9.1 POLARIZAÇÃO E SOBREPOTENCIAL

Anteriormente na Seção 2.4, foi visto que, quando um semicondutor é posto em contato com um eletrólito, forma-se uma interface semicondutor/eletrólito. Nessa interface, forma-se uma dupla camada elétrica na qual a reação da Equação 14 ocorre no sentido da redução e oxidação com mesma velocidade.



Ao ocorrer o equilíbrio na interface semicondutor/eletrólito, se estabelece um potencial de equilíbrio reversível  $E_0$ , que caracteriza a reação. Se por qualquer processo este potencial for alterado diz-se que o eletrodo está polarizado. A medida da extensão da polarização em relação ao potencial de equilíbrio é conhecida como sobretensão ou sobrepotencial que é representado por:

$$\eta = E - E_0 \quad 15$$

se  $\eta > 0$  o sistema sofre uma polarização anódica, se  $\eta < 0$  o sistema sofre uma polarização catódica. Ambas as polarizações são representadas na Figura 13.

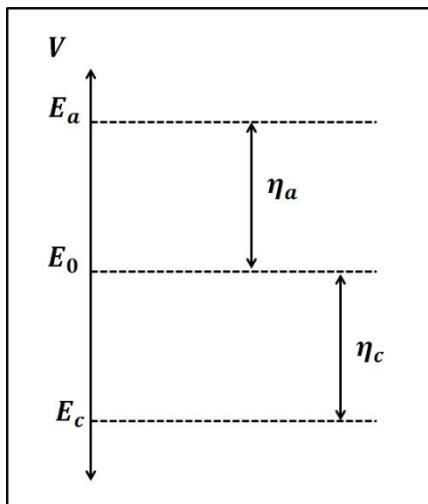


Figura 13: Polarização anódica e catódica

O sobrepotencial total observado no eletrodo é composto por vários componentes, tais como: sobrepotencial de concentração, sobrepotencial de ativação ou pela polarização ôhmica ou por resistência.

#### 2.9.1.1 Sobrepotencial de concentração

Uma variedade de fenômenos está relacionada a esse fenômeno, porém todos envolvem o esgotamento de portadores de cargas na superfície da interface eletrodo/eletrólito. Esse sobrepotencial é causado pela diferença de concentração dos portadores de carga da superfície do eletrodo e do eletrólito, ocorrendo quando a reação eletroquímica é suficientemente rápida para reduzir a concentração dos portadores de carga da solução. Assim a taxa de reação é então dependente da capacidade dos portadores de carga chegar à superfície do eletrodo.

#### 2.9.1.2 Sobrepotencial de ativação

O potencial de ativação é a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio necessário para produzir uma corrente que depende da energia de ativação do par redox [50].

### 2.9.1.3 Polarização Ôhmica

São todos os sobrepotenciais vinculados ao design da célula eletroquímica. Isto inclui “sobrepotenciais de junção”, que descrevem sobrepotenciais que ocorrem na superfície dos eletrodos [51]. Isto pode incluir aspectos de difusão do eletrólito, recobrimento do eletrodo por um filme pouco condutor, polarização da superfície, e outras fontes contrárias à força eletromotriz. A presença de polarização ôhmica torna necessária a aplicação de um aumento no potencial para que o processo ocorra.

## 2.10 DINÂMICA DA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA (CINÉTICA E TERMODINÂMICA)

A taxa de elétrons transferidos na interface eletrodo/eletrólito em uma reação eletroquímica, onde uma espécie oxidada ( $A_{ox}$ ) é levada ao estado reduzido ( $A_{red}$ ) de acordo com a equação a seguir:



onde a equação é função da concentração das espécies envolvidas e da constante de transferência eletrônica ( $k$ ) das semi-reações heterogêneas [50], [52]. Porém a transferência eletrônica é uma função que depende da diferença de potencial através da interface eletrodo/eletrólito ( $\Delta V$ ), que é diretamente proporcional à energia de ativação ( $\Delta G^*$ ) da reação.

$$\Delta G^*_{total} = \Delta G^*_{\Delta E=0} + \Delta G^*_{\Delta E} = \Delta G^* + \alpha nF\Delta V \quad 17$$

No entanto somente uma fração da diferença de potencial é efetivamente utilizada na reação. Essa fração é denominada como coeficiente de transferência de carga  $\alpha$  [onde o coeficiente de transferência de carga é  $0 < \alpha < 1$ ].

### 2.10.1 Cinética de reação

Em um processo anódico a velocidade da reação ( $v_a$ ) no eletrodo é dada pela seguinte equação:

$$v_a = \frac{1}{A} \frac{d[A_{ox}]}{dt} = k_a[A_{ox}] = \frac{j_a}{nF} \quad 18$$

onde  $[A_{ox}]$  é a concentração das espécies oxidadas,  $A$  é a área do eletrodo e  $j_a$  é densidade de corrente anódica envolvida na troca.

No equilíbrio ( $\Delta V = 0$ ) o fluxo anódico é

$$v_a = [A_{ox}]k_0 \exp\left[\frac{\Delta G^*}{RT}\right] \quad 19$$

onde podemos identificar a expressão para a transferência de carga anódica como sendo.

$$k_a = k_0 \exp\left[\frac{\Delta G^*}{RT}\right] \quad 20$$

Combinando as Equações 17 e 19 obtemos o fluxo de espécies oxidadas e a corrente anódica gerada pela oxidação.

$$v_a = [A_{ox}]k_0 \exp\left[\frac{\Delta G^*}{RT}\right] \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \Delta E\right] = \frac{j_a}{nF} \quad 21$$

$$j_a = nF[A_{ox}]k_a \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \Delta E\right] \quad 22$$

O processo catódico é a reação inversa à reação de oxidação. Assim, de maneira similar, obtém-se as equações para a reação catódica:

$$v_c = [A_{red}]k_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{RT}\right] \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \Delta E\right] = \frac{j_c}{nF} \quad 23$$

$$j_c = nF[A_{red}]k_c \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \Delta E\right] \quad 24$$

onde  $(1-\alpha)$  é o coeficiente de transferência de carga catódica,  $v_c$  é a velocidade de reação catódica,  $j_c$  é o fluxo de corrente produzida pela reação catódica e  $k_c$  é a expressão para a transferência de carga catódica.

Quando a densidade de corrente catódica ( $j_c$ ) é igual à densidade de corrente anódica ( $j_a$ ), o fluxo líquido de corrente através da interface eletrodo/eletrólito é zero. Portanto, o fluxo líquido de espécies oxidadas e reduzidas também é zero. Nessa condição (fluxo líquido zero) a densidade de corrente representa o equilíbrio da densidade de corrente de troca  $j_0$ :

$$j_c = j_a = j_0 \quad 25$$

que é associado com a diferença de potencial de equilíbrio ( $\Delta V_e$ ), assim:

$$j_0 = j_c = nF[A_{red}]k_c \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \Delta E_e \right] = \quad 26$$

$$= j_a = nF[A_{ox}]k_a \exp \left[ \frac{\alpha nF}{RT} \Delta E_e \right] \quad 27$$

A diferença entre  $\Delta V$  e  $\Delta V_e$  é o sobrepotencial de ativação ( $\eta$ ):

$$\eta = \Delta V - \Delta E_e \quad 28$$

Através das equações 26, 27 e 28 podemos obter uma expressão para a densidade de corrente ( $j$ ), que pela definição é igual a  $j_a - j_c$  em termos do sobrepotencial de ativação ( $\eta + \Delta E = \Delta E$ ).

$$j = j_a - j_c = j_0 \left[ \exp \frac{\alpha nF}{RT} \eta - \exp -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \quad 29$$

A equação acima é a Equação de Butler-Volmer. Esta equação descreve como a densidade de corrente elétrica no eletrodo depende do sobrepotencial de ativação, considerando que ambas as reações anódica e catódica acontecem no eletrodo.

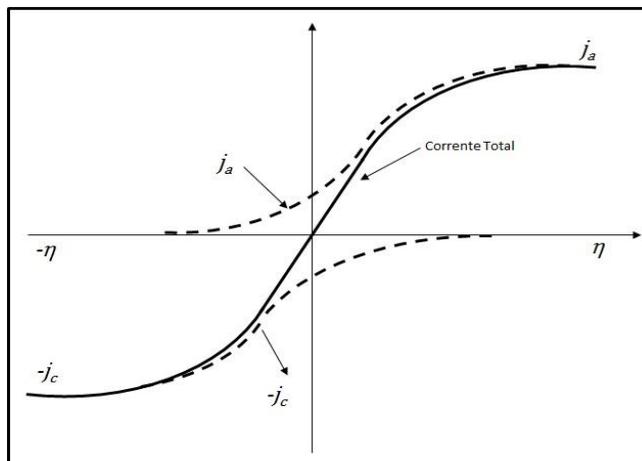


Figura 14: Dependência da corrente no eletrodo com o sobrepotencial, equação de Butler-Volmer.

## 2.10.1 Análise “in situ”

### 2.10.1.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada na investigação de sistemas eletroquímicos devido à sua eficácia em fornecer informações sobre os processos eletroquímicos [53]. Esta técnica é capaz de fornecer informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética de transferência de carga, reações químicas acopladas a processos adsorptivos, dentre outros [39].

A técnica de voltametria cíclica, na prática, consiste em varrer o potencial do eletrodo de trabalho (WE) de um potencial  $V_1$  no qual uma espécie química presente no eletrólito não sofre oxidação ou redução, até um potencial  $V_2$ . A progressão do potencial é feita a uma velocidade (taxa) constante, e ao atingir o potencial  $V_2$  desejado, o sentido da varredura é invertido, voltando ao potencial inicial  $V_1$ .

O potencial é varrido de acordo com a equação a seguir:

$$V(t) = V_1 \pm v_s t \quad 30$$

onde  $v_s$  é a velocidade de varredura (comumente chamada de taxa de varredura) com a qual o sistema é varrido, e  $t$  é o tempo de

varredura. A Figura 15 mostra um voltamograma típico de uma voltametria cíclica.

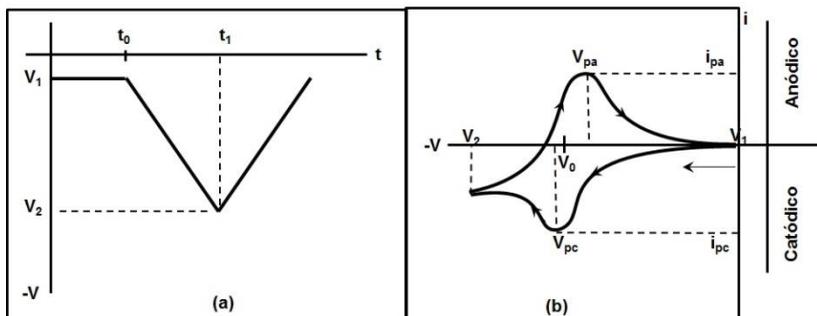


Figura 15: Ilustração do processo de voltametria cíclica em função do tempo (a) e da corrente em função do potencial (b). A Figura 15b ilustra um processo reversível  $A_{ox} + ne^- \rightleftharpoons A_{red}$

Nesta técnica mede-se a resposta da corrente à medida que ocorre uma variação do potencial no eletrodo de trabalho. Analisando a resposta da corrente, podemos obter informações sobre a cinética de transferência de elétrons e mecanismos das reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

Na Figura 15a é possível observar a variação linear do potencial em função do tempo; a Figura 15b representa a resposta da corrente em função da variação do potencial para um sistema redox reversível. É possível observar nesse voltamograma as reações de oxidação e redução ocorrendo em regiões distintas. A nomenclatura  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  corresponde às correntes de pico anódico e catódico, respectivamente [54]. Através das informações dos potenciais de pico podemos determinar o potencial de redução do par redox [39] que é:

$$V_0 = \frac{V_{pc} + V_{pa}}{2} \quad 31$$

A forma do voltamograma obtido na voltametria cíclica dependerá do tipo de mecanismo redox que as espécies químicas sofrerão na superfície do eletrodo. Através dos parâmetros que podem ser extraídos dos voltamogramas é possível obter-se informações

relacionadas ao sistema eletroquímico, tais como, reversibilidade e irreversibilidade do sistema, existência de reações acopladas a processos eletroquímicos, identificação de espécies presentes em solução e análise das velocidades de reação [50].

Em um sistema eletroquímico existem duas componentes que determinam as reações que podem acontecer no eletrodo: transferência de massa na interface eletrodo/eletrólito e transferência de carga entre o eletrodo/eletrólito; em alguns casos ocorrem ainda reações químicas acopladas a esses processos [5].

### 2.10.1.1.1 *Sistemas reversíveis*

Em um sistema reversível (Figura 17a), a velocidade de reação da transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito é rápida. Assim, esta etapa é controlada somente pela transferência de massa, ou seja, essa reação ocorre com a velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo [55]. Assim a concentração das espécies oxidadas ( $C_{O(0,t)}$ ) e reduzidas ( $C_{R(0,t)}$ ) pode ser descrita pela Equação de Nernst:

$$\frac{C_{O(0,t)}}{C_{R(0,t)}} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (V_1 \pm v_s t - V_0) \right] \quad 32$$

No entanto, um sistema eletroquímico sujeito à variação da concentração, devido à transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito, está sob influência da difusão. Inicialmente, uma espécie química está distribuída uniformemente no eletrólito. À medida em que ocorre variação no potencial, a espécie química começa a ser “consumida” na interface eletrodo/eletrólito devido às semi-reações de oxidação e redução. À medida que a espécie química é “consumida” ocorre uma diminuição da concentração local. A diminuição da concentração na interface eletrodo/eletrólito gera um gradiente de concentração ao longo do eletrodo. Essa região de gradiente se restringe inicialmente às proximidades do eletrodo, mas acaba aumentando com o tempo, já que mais espécies são “consumidas” enquanto a frente difusiva se propaga [50].

Assim a diferença de concentração gera uma difusão das espécies da região mais concentrada para a menos concentrada. O fluxo de difusão é descrita pela Lei de Fick [50].

$$J_F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad 33$$

onde  $J_F$  é o fluxo de difusão,  $D$  o coeficiente de difusão da espécie química e  $\frac{\partial C}{\partial x}$  é o gradiente de concentração ao longo do eletrodo.

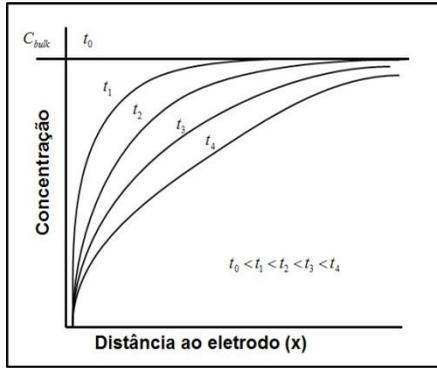


Figura 16: Variação das espécies eletroativas de acordo com a distância ao eletrodo

Relacionando as Equações 32 e 33 obtemos a Equação de Randles-Sevcik (abaixo) que nos fornece a equação de corrente de pico para sistemas reversíveis:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad 34$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na transferência,  $C_0$  e  $D$  são respectivamente a concentração inicial e constante de difusão da espécie química, e  $\nu$  é a velocidade de varredura com que o potencial do sistema é varrido (esta equação é para um sistema a 25°C).

- Em um sistema reversível a razão entre a corrente de pico anódica e catódica,  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ , independentemente da taxa de varredura.
- A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico  $\Delta V_p = V_{pa} - V_{pc}$ , deve se manter constante independentemente da velocidade de varredura.

- Em um sistema eletroquímico reversível a diferença entre os potenciais de pico é  $\Delta V_p = \frac{59}{n} mV$  [55].

### 2.10.1.1.2 Sistemas irreversíveis

Os sistemas irreversíveis (Figura 17b) são caracterizados por serem controlados apenas pela transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito. Nesse sistema a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito ocorre de maneira lenta quando comparado com a velocidade de varredura ( $v$ ). Assim, a concentração das espécies químicas não é mais função do potencial e se torna uma função da velocidade de reação ( $k$ ). Dessa forma, o sistema não irá apresentar um comportamento igual ao descrito pela Equação de Nernst.

A velocidade de reação de um sistema irreversível é descrito pela equação abaixo

$$k_{(t)} = k_0 \exp \left[ -\alpha n \frac{F}{RT} (V_1 \pm v_s t - V_0) \right] \quad 35$$

onde  $k_0$  é a velocidade de reação inicial,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura do sistema e  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga.

Assim podemos relacionar a variação da concentração das espécies presentes na interface eletrodo/eletrólito através da difusão que é ocasionada pela velocidade de reação, a partir da equação:

$$\frac{i}{nFA} = D \left[ \frac{\partial C_{o(x,t)}}{\partial x} \right] = k_{(t)} C_{0(0,t)} \quad 36$$

onde  $C_{0(0,t)}$  é a concentração inicial da espécie química. Resolvendo a Equação 36 se obtém a equação para a corrente de pico de um sistema irreversível a 25°C.

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad 37$$

- Em um sistema irreversível o voltamograma cíclico irá apresentar somente um potencial de pico referente à redução ou oxidação.
- A relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura está associada ao processo de adsorção de reagentes na superfície do eletrodo [50].

- O potencial de pico  $V_p$  varia com a raiz quadrada da velocidade de varredura [50] [56].

### 2.10.1.1.3 Sistema quase-reversível

As reações eletroquímicas quase-reversíveis (Figura 17c) são caracterizadas por serem controladas por transferência de massa e por transferência eletrônica. Normalmente em um sistema quase-reversível, a reação é reversível em baixas velocidades de varreduras e irreversível em altas velocidade de varredura [53] [57], assim nesse caso a Equação de Nernst é parcialmente satisfeita [50]. Os sistemas quase-reversíveis apresentam limitações na transferência eletrônica durante a etapa reversa da voltametria. Considerando a difusão dos íons no eletrólito e a velocidade de reação, que é responsável pela transferência eletrônica, podemos escrever as seguintes relações para as velocidades de reação anódica (38) e catódica (39)

$$k_{a(t)} = k_0 \exp \left[ -\alpha n \frac{F}{RT} (V_1 \pm v_s - V_0) \right] \quad 38$$

$$k_{c(t)} = k_0 \exp \left[ -(1 - \alpha n) \frac{F}{RT} (V_1 \pm v_s - V_0) \right] \quad 39$$

Assim a variação da concentração dos íons presentes na interface eletrodo/eletrólito pode ser relacionada com a velocidade com que as reações anódica e catódicas acontecem, através da seguinte equação:

$$\frac{i}{nFA} = D_0 \left( \frac{\partial C_{O(0,t)}}{\partial x} \right) = k_{a(t)} C_{O(0,t)} - k_{c(t)} C_{R(0,t)} \quad 40$$

onde  $C_{O(0,t)}$  e  $C_{R(0,t)}$  são respectivamente a concentração inicial das espécies oxidadas e espécies reduzidas. Resolvendo a Equação 40 se obtém a corrente de pico para o sistema quase-reversível:

$$i_p = nFAC_0 D^{1/2} v^{1/2} \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \Psi(V) \quad 41$$

onde  $\Psi(V)$  é a corrente quase reversível.

Um sistema eletroquímico considerado quase-reversível tem as seguintes características:

- Em sistemas quase-reversíveis existe uma separação crescente entre os potenciais de pico anódico  $V_{pa}$  e catódico  $V_{pc}$  à medida que a velocidade de varredura aumenta [58]
- A  $\Delta V_p$  varia com o aumento da velocidade de varredura.
- Em um sistema quase-reversível a razão entre a corrente de pico e anódica e catódica,  $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$ , independe da taxa de varredura.

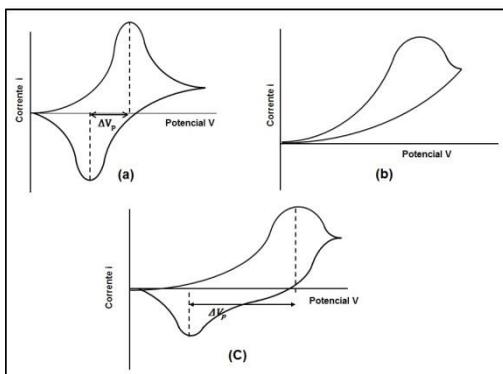


Figura 17: O esquema ilustra os tipos de voltamogramas de acordo com a reversibilidade. Sistema (a) reversível (b) irreversível (c) quase-reversível.

### 2.10.1.1 Voltametria de varredura linear

A voltametria de varredura linear é uma técnica que consiste em varrer o eletrodo de trabalho de um potencial inicial  $V_1$  até um potencial  $V_2$ . O potencial varia de maneira linear com o tempo de acordo com a Equação 30 e Figura 18.

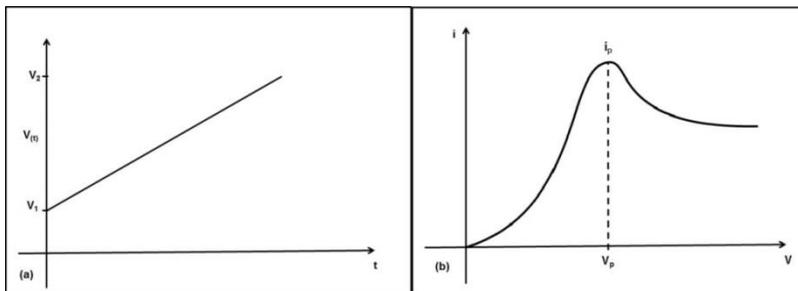


Figura 18: Ilustração do processo de voltametria cíclica em função do tempo (a) e da corrente em função do potencial (b).

Nesta técnica os limites de varredura impostos, são estipulados para uma região onde ocorre a reação a ser estudada (neste trabalho a voltametria de varredura linear será empregada na produção das amostras que serão caracterização pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)).

### 3 MODELO DE RESISTÊNCIA DE CAMADA POROSA (LAYER-PORE RESISTANCE MODEL - LPRM)

O modelo de processo limitado por resistência de camada porosa (LPRM, do inglês Layer-Pore Resistance Model), pode ser utilizado para explicar o comportamento do efeito da polarização Ôhmica em células eletroquímicas em que o regime transitório é controlado por um processo de superfície.

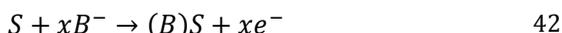
Nesse processo ocorre a formação de uma película isolante ou pouco condutiva na superfície do eletrodo [59] [60], causando assim a resistência Ôhmica do eletrodo durante a eletroformação da película. Com isso, a resistência do sistema poro-camada se torna um fator determinante na taxa de reação [61].

A nucleação da película na superfície ocorre de maneira aleatória, assim a película começa a se cristalizar em determinados pontos e se espalha por toda a área do eletrodo até que restem somente pequenos poros por onde o eletrólito se difunde para encontrar a camada de óxido subjacente [61]. Desta maneira, esta película isolante atua como um mecanismo de barreira para o fluxo de corrente que é controlado pela resistência da camada porosa do sistema [62].

O efeito limitante da corrente da camada porosa é relativamente pequeno até cerca de 80% do recobrimento da superfície do eletrodo. Quando este estado é alcançado, a resistência aumenta bruscamente.

### 3.1 LPRM PARA UM SISTEMA POTENCIODINÂMICO

Em uma célula eletroquímica onde um eletrodo está sujeito a um processo aonde à formação de uma película isolante de acordo com a reação a seguir:



onde  $S$  e  $B$  são espécies químicas e  $(B)S$  é o elemento pouco condutivo produzido pela reação eletroquímica

Durante o recobrimento da área total  $A^*$  do eletrodo, a resistência do eletrólito no poro  $R'_{(\theta)}$  pode ser expressa em termos da espessura da película  $\delta$  formada, da fração de recobrimento  $\theta$  da superfície e da condutividade específica  $\kappa$  do eletrólito [63].

$$R'_{(\theta)} = \frac{\delta}{\kappa A^* (1 - \theta)} \quad 43$$

A resistência de uma camada de eletrólito de espessura  $\delta$  pode ser escrita como:

$$b = \frac{\delta}{\kappa A^*} \quad 44$$

Quando um potencial externo  $V$  é aplicado ao sistema, a resposta da corrente  $i$  é:

$$i(R_0 + R'_{(\theta)}) = V \quad 45$$

onde  $R_0$  é o salto ôhmico no circuito referente à resistência de transferência de carga entre o eletrodo/eletrólito [64].

A carga  $Q$  envolvida no processo depende da espessura e de  $\theta$ , que são variáveis dependentes do tempo.

$$Q = \frac{nF\rho\delta A}{M}\theta = Q_0\theta \quad 46$$

$$i = \frac{dQ}{dt} = Q_0 \frac{d\theta}{dt} \quad 47$$

onde  $\rho$  é a densidade da película,  $M$  é o peso molecular do elemento pouco condutivo e  $Q_0$  é a carga total requerida para recobrir a superfície inteira com uma película de espessura  $\delta$ .

Em um sistema potenciodinâmico (como é caso dos voltamogramas) onde o potencial aumenta linearmente ao longo do tempo de acordo com a Equação 30, a dependência da corrente de pico e do potencial de pico presentes em um voltamograma de um sistema controlado pela resistência de camada porosa é estabelecida através das equações 32, 45 e 47 respectivamente.

$$i_p = \left(\frac{Q_0}{b}\right)^{1/2} (1 - \theta)v^{1/2} \quad 48$$

$$V_p = \left(\frac{Q_0}{b}\right)^{1/2} (b + R_0(1 - \theta))v^{1/2} \quad 49$$

Assim, de acordo com as Equações 48 e 49 é possível observar que a corrente e o potencial de pico são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura e inclinação depende da espessura da película formada.

O comportamento de um processo limitado pela resistência de camada porosa pode ser observado nas voltametrias da

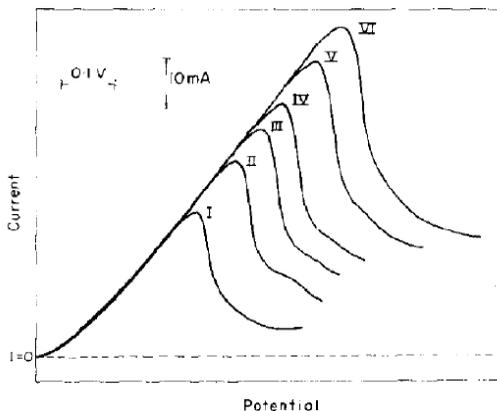


Figura 19: Curvas potenciodinâmicas com diferentes taxas de varredura para um processo controlado pela resistência de camada [63].

## 4 PASSEIO ALEATÓRIO

O passeio aleatório (do inglês *Random Walk*) é uma formulação matemática de um caminho que consiste de uma sucessão de passos aleatórios. Essa formulação é muito utilizada na Física para explicar diversos fenômenos, dentre os quais o processo de difusão. Neste trabalho, utilizaremos o conceito básico de passeio aleatório para correlacionar os parâmetros obtidos do modelo LPRM com o tamanho de grão determinado por microscopia de força atômica.

### 4.1 PASSEIO ALEATÓRIO SIMPLES E EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

Primeiramente vamos considerar um passeio aleatório si, onde o deslocamento de um indivíduo ocorre sobre uma reta. Supõe-se que o indivíduo comece o passeio em um ponto em  $x = 0$ , e que todos os passos tenham um comprimento igual a  $\varepsilon$ . Após cada intervalo de tempo  $\tau$  o indivíduo terá uma probabilidade igual de se mover para esquerda e direita, sendo que a direção de cada passo é independente do passo anterior.

Sendo  $s_i$  o deslocamento entre cada passo para o qual

$$s_i = \begin{cases} +\varepsilon & \text{com } 50\% \text{ de probabilidade} \\ -\varepsilon & \text{com } 50\% \text{ de probabilidade} \end{cases}$$

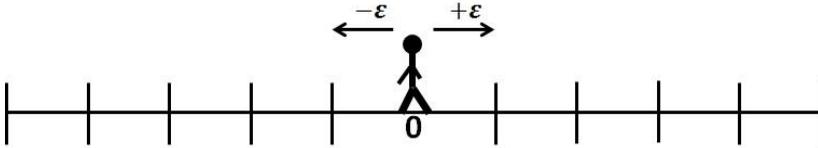


Figura 20: Esquemática do processo de passeio aleatório.

Após  $N$  passos (tempo  $N\tau$ ) em um passeio aleatório, a posição (deslocamento)  $x$  do indivíduo será:

$$x_{(N)} = \sum_{i=1}^N s_i \quad 50$$

E o deslocamento quadrático será dado por:

$$x^2_{(N)} = \left( \sum_{i=1}^N s_i \right)^2 \quad 51$$

Pensando na distância média que o indivíduo se moveu, a probabilidade de ir para esquerda e direita é:

$$\langle x_{(N)} \rangle = 0 \quad 52$$

Isto é, a posição média sempre estará na origem, mas não significa que o indivíduo sempre estará em zero. Isso significa que a probabilidade de encontrar a partícula é centrada em  $x = 0$ , mas naturalmente a distribuição de probabilidade fica maior com o aumento do número de passos  $N$  [65].

A Equação 51 pode ser reescrita como:

$$x^2_{(N)} = \left( \sum_{i=1}^N s_i \right)^2 = \sum_{i=1}^N s_i \sum_{j=1}^N s_j = \sum_{i=1}^N s_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N s_i s_j \quad 53$$

Assim, considerando o par  $s_i s_j$  para um dado par  $i, j, j \neq i$ , a soma dessa quantidade será zero já que:

$$s_i s_j = \begin{cases} +\varepsilon^2 & \text{com 50\% de probabilidade} \\ -\varepsilon^2 & \text{com 50\% de probabilidade} \end{cases}$$

Por outro lado,

$$s_i^2 = \varepsilon^2 \quad 54$$

qualquer que seja o valor de  $s_i$  ( $+\varepsilon$  ou  $-\varepsilon$ ). Assim, a média quadrática após  $N$  passos será:

$$\langle x_{(N)}^2 \rangle = \varepsilon^2 N \quad 55$$

#### 4.1.1 Limite do Contínuo: Equação da Difusão

O passeio aleatório pode ser reescrito como uma equação de difusão contínua, e quando o limite do contínuo for tomado, o espaçamento  $\varepsilon$  da rede e o intervalo de tempo  $\tau$  do passo vão a zero.

Reescrevendo a equação do passeio aleatório em função da equação mestra (Equação 56), onde  $P_{(i,N)}$  significa a probabilidade de um indivíduo estar no sítio  $i$  depois de  $N$  passos, assumindo que o indivíduo tenha uma probabilidade igual de caminhar para a esquerda e direita. Assim:

$$P_{(i,N)} = \frac{1}{2} P_{(i+1,N-1)} + \frac{1}{2} P_{(i-1,N-1)} \quad 56$$

Tomando o limite do contínuo temos:

$$t = N\tau \quad \text{e} \quad x = i\varepsilon \quad 57$$

Assim:

$$P_{(x,t)} = \frac{1}{2} P_{(x+\varepsilon,t-\tau)} + \frac{1}{2} P_{(x-\varepsilon,t-\tau)} \quad 58$$

Subtraindo por  $P_{(x,t-\tau)}$  e dividindo por  $\tau$  ambos os lados, temos:

$$\frac{1}{\tau} (P_{(x,t)} - P_{(x,t-\tau)}) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{2} P_{(x+\varepsilon,t-\tau)} + \frac{1}{2} P_{(x-\varepsilon,t-\tau)} - P_{(x,t-\tau)} \right) \quad 59$$

A partir desta equação é fácil obter:

$$\frac{\partial P_{(x,t)}}{\partial t} \approx \frac{\varepsilon^2}{2\tau} \frac{\partial^2 P_{(x,t)}}{\partial x^2} \quad 60$$

No entanto, quando o limite de  $\tau \rightarrow 0$  e  $\varepsilon \rightarrow 0$  em  $\varepsilon^2/2\tau$  tem uma razão finita, a Equação 60 se torna uma relação exata. Se, além disso, definirmos  $D \equiv \varepsilon^2/2\tau$ , obtemos a equação da difusão.

$$\frac{\partial P_{(x,t)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P_{(x,t)}}{\partial x^2} \quad 61$$

Vale ressaltar que essa é apenas a equação de difusão microscópica em uma dimensão, sendo  $D$  a constante de difusão. Através da relação obtida para a constante de difusão, podemos reescrever a Equação 55 como:

$$\langle x_{(t)}^2 \rangle = 2Dt \quad 62$$

Essa relação é conhecida como relação de Einstein [66]. Assim a generalização 3-dimensional pode ser feita de maneira similar:

$$\frac{\partial P_{(x,y,z,t)}}{\partial t} = D\nabla^2 P_{(x,y,z,t)} \quad 63$$

Nesse caso, a relação de Einstein pode ser reescrita como:

$$\langle R_{(t)}^2 \rangle = 6Dt \quad 64$$

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1 CELULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica é representada na

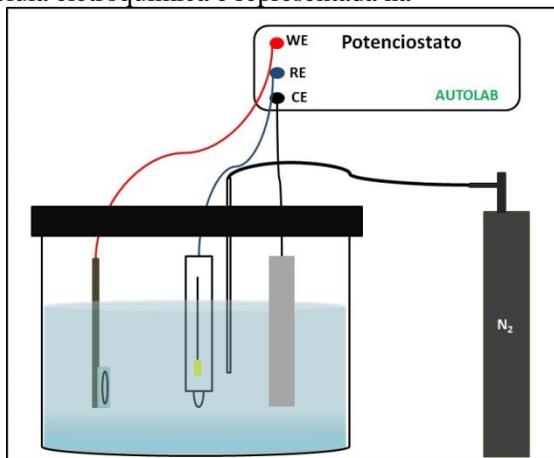


Figura 21: Esquema de um arranjo eletroquímico de três eletrodos.

É na célula eletroquímica que acontecerão as semi-reações de oxidação e redução. Estas reações ocorrem de forma heterogênea e, portanto, a semi-reação acontecerá na interface eletrodo/eletrólito de eletrodos distintos.

A célula eletroquímica é composta por: um eletrodo de trabalho, um contraeletrodo e um eletrodo de referência, submersos em um eletrólito.

O eletrodo de trabalho (Working Electrode - WE) é o eletrodo no qual irá acontecer a semirreação que se deseja estudar: oxidação ou redução.

O eletrodo de referência (Reference Electrode - RE) é o eletrodo responsável por medir a diferença de potencial entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho. Neste trabalho foi utilizado o eletrodo de referência de calomelano saturado (Saturated Calomel Electrode - SCE). O potencial medido com este eletrodo é 0,242 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (Standard Hydrogen Electrode – SHE).

O contraeletrodo ou eletrodo auxiliar (Counter Electrode - CE) é o eletrodo que consiste de um material inerte (em nosso caso platina) na

faixa de potencial a ser estudado e deve possuir uma área grande para não se tornar um fator limitante e influenciar nas semirreações.

Em alguns experimentos, com o intuito de desaerar o eletrólito, introduziu-se na cuba eletrolítica um capilar de vidro, ligado a um cilindro de Nitrogênio ( $N_2$ ) que borbulha o gás inerte na solução antes do início de cada experimento, a fim de eliminar moléculas de  $O_2$ . Assim, evita-se que o processo de redução do oxigênio, que ocorre em torno de  $-0,7$  a  $-1,1$  V/SCE, se superponha ao processo de redução do ITO que se pretende investigar.

## 5.2 ELETRÓLITO

Eletrólito é uma substância que, dissociada origina íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions), pela adição de um solvente.

Neste trabalho foram utilizados eletrólitos inertes, ou seja, eletrólitos no quais os íons presentes na solução não irão se reduzir na superfície do eletrodo. As soluções eletrolíticas foram feitas com água bidestilada deionizada e levadas ao ultrassom para uma melhor dissociação do sal.

Os sais, ao se dissociarem, afetam a constante de dissociação da água, alterando o valor do pH. O valor característico de pH de cada eletrólito utilizado, chamado de pH natural, foi determinado experimentalmente com um pHmetro de bancada. As medidas de condutividade foram efetuadas com um condutivímetro de bancada marca PHTEK modelo CD-8B, pertencente ao Laboratório de Biossensores (LaBios) do Departamento de Química da UFSC, pelo aluno de doutorado Eduardo Zapp. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ( $\approx 23^\circ\text{C}$ ). Os valores de pH natural e condutividade dos eletrólitos investigados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores experimentais pH natural e condutividade elétrica dos eletrólitos aquosos utilizados neste trabalho.

Eletrólitos			
	Solução	pH	$\kappa$ (mS/cm)
	100 mM KCl	$5,80 \pm 0,01$	$11,41 \pm 0,01$
1	300 mM KCl	$5,80 \pm 0,01$	$28,80 \pm 0,01$

2	300 mM NaCl	$5,70 \pm 0,01$	$29,90 \pm 0,01$
3	300 mM KI	$8,80 \pm 0,01$	$40,40 \pm 0,01$
4	150 mM AlCl <sub>3</sub>	$2,50 \pm 0,01$	$22,40 \pm 0,01$
5	100 mM KCl	$5,80 \pm 0,01$	$11,41 \pm 0,01$

A concentração da solução de AlCl<sub>3</sub> foi fixada em 150 mM a fim de manter a mesma força iônica das demais soluções binárias de 300 mM.

### 5.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Neste trabalho foram utilizados, como eletrodo de trabalho, lâminas de vidro recobertas com uma pequena camada de ITO, com resistência de folha  $10 \Omega/\square$  (informada pelo fabricante [43]). As lâminas de ITO são adquiridas na forma retangular de 2,5 cm por 7,5 cm. Com o objetivo de não desperdiçar material as lâminas são cortadas em quadrados de aresta de 1,25 cm.

#### 5.3.1 LAVAGEM E MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO

Após o corte das lâminas, o substrato passa por um processo de limpeza, para eliminar resquícios de impurezas que sejam criados durante o corte. Primeiramente o substrato é submerso em água (água bidestilada e deionizada) e levado ao ultrassom por vinte minutos. Após essa etapa o substrato é submerso em acetona e levado novamente ao ultrassom por mais vinte minutos. Ao término da etapa de lavagem com acetona o substrato é submerso em álcool e levado ao ultrassom por mais vinte minutos. Finalmente o substrato é submerso em água (água bidestilada e deionizada) e levado ao ultrassom por mais vinte minutos. Ao término da lavagem os substratos são secos com um jato de gás nitrogênio.

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, fixamos uma fita dupla-face na face de vidro não recoberta com ITO, sendo o conjunto colado na parte inferior de uma haste de inox (de dimensão 2 x 4 cm). Foi utilizada uma gota de tinta prata para fazer o contato entre a haste e o substrato. Delimitamos a área eletroativa (região aonde irão ocorrer as

reações de interesse) cobrindo a haste e o substrato com uma fita dupla-face (isolante) e deixando exposta apenas uma área circular pré-determinada de substrato Figura 22.

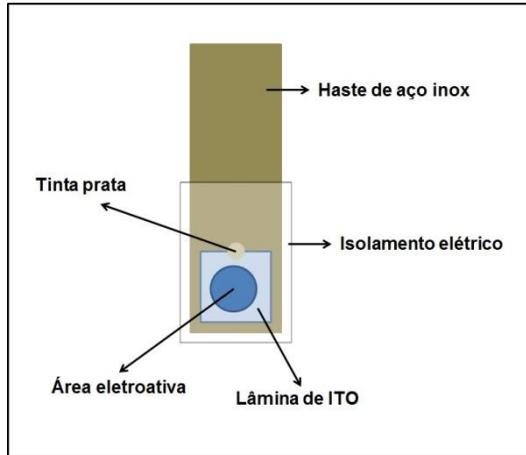


Figura 22: Esquema ilustrativo da montagem do eletrodo de trabalho

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 5.4.1 Análise “ex situ”

#### 5.4.1.1 Microscopia de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscopy - AFM) é uma importante ferramenta na análise de superfícies de materiais sólidos, pois é capaz de fazer medições diretas de parâmetros microestruturais e desvendar as forças intermoleculares em escala nanométrica [67].

O AFM varre uma superfície através de uma ponta de prova. À medida que a superfície é varrida registra-se a interação atômica entre a ponta e a superfície. A ponta de prova tem dimensões de alguns micrometros de comprimento e raio de curvatura da ordem de nanômetros e é tipicamente de silício ou nitreto de silício. A ponta de prova é fixa em uma haste, denominada cantilever.

Durante a varredura, um laser incide no cantilever, na face oposta a ponta, e é refletido, sendo detectado por um fotodiodo. A posição da

ponta varia de acordo com o relevo e as forças interatômicas envolvidas, fazendo com que o cantilever sofra deflexão. A variação do cantilever ocasiona uma variação da posição do laser sobre o fotodiodo, e permite a geração da imagem topográfica da superfície, fornecendo assim a rugosidade da mesma. A Figura 23 mostra um esquema do funcionamento do AFM.

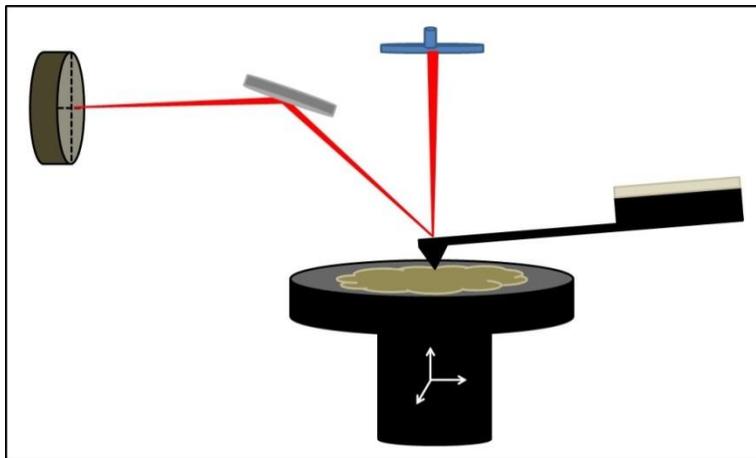


Figura 23: Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica

O AFM possui três modos de funcionamento: modo contato, não-contato e modo tapping.

**Modo Contato:** neste modo a separação entre a superfície e a ponta de prova é da ordem de  $\text{\AA}$ , assim a ponta varre a amostra, mantendo a força ou altura em relação à superfície de contato constante, assim a força de repulsão de curto alcance, de natureza eletrostática, permite que a superfície seja mapeada [68] [69].

**Modo Não-Contato:** neste modo existe uma separação da ordem de 10-100 nm entre a superfície da amostra e a ponta de prova, assim as forças de Van der Waals, magnéticas, eletrostáticas, capilares e outras, podem ser medidas e fornecerem informação sobre a superfície [70] [71].

**Modo Tapping:** esse modo é um avanço do AFM (é um modo intermediário entre o modo de contato e o não contato), pois permite alta resolução de imagem de amostras maleáveis, que são amostras difíceis de analisar utilizando a técnica de contato. Esta técnica contorna os

problemas, tais como, a fricção e a adesão. Nesse modo o cantilever oscila em uma frequência próxima à sua frequência natural [72].

Neste trabalho as imagens topográficas foram obtidas pelo equipamento de AFM, modelo Nanosurf Easyscan, pertencente ao Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA) do Departamento de Física da UFSC<sup>1</sup>. O equipamento foi operado pela professora Marta E. R. Dotto e a aluna Michele Tonet.

#### 5.4.1.1.1 *Rugosidade e Comprimento de correlação*

Dois comprimentos típicos são empregados para estudar a dinâmica de crescimento de filmes [72] [70]: a rugosidade média quadrática da superfície  $W$  (a altura média quadrática da flutuação em torno do valor médio da altura) [68], e o comprimento de correlação  $L_c$  (diâmetro médio entre os grãos na superfície) [73].

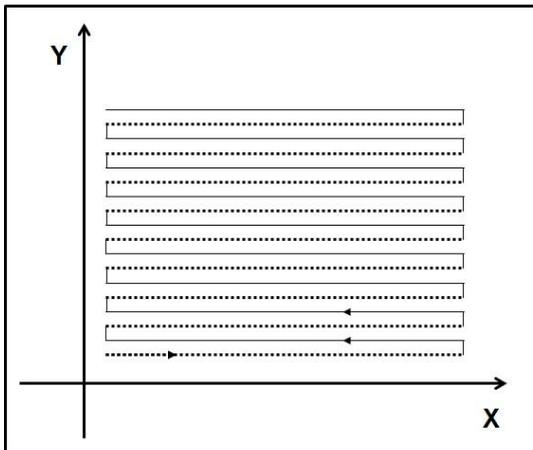


Figura 24: ilustração do modo de varredura do AFM utilizado.

<sup>1</sup> <http://www.fsc.ufsc.br/~bechtold/LSA/inicial.html>

$$w_{(L,t)} = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} [h_{(i,j,t)} - \bar{h}_{L(t)}]^2} \quad 65$$

onde:

$$\bar{h}_{L(t)} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} h_{(i,j,t)} \quad 66$$

sendo  $h$  a altura,  $L_x$  e  $L_y$  são os comprimentos das coordenadas  $(x, y)$ , e  $t$  é o tempo de crescimento do filme. O comprimento de correlação é obtido através do gráfico do logaritmo da rugosidade em função do logaritmo do comprimento lateral de acordo com a Figura 25. Os comprimentos de correlação foram calculados pelas imagens de AFM dos perfis das amostras de acordo com a Figura 25

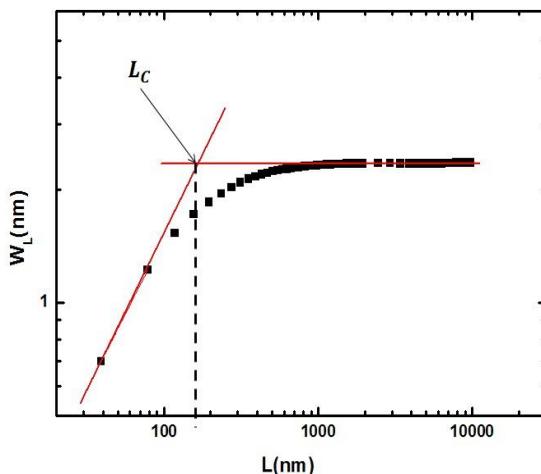


Figura 25: Evolução da rugosidade na superfície de uma amostra

#### 5.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta versátil e muito utilizada na análise de microestruturas. O MEV é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagens através da varredura

de uma amostra por um feixe de elétrons (elétrons primários). Os elétrons interagem com os átomos da amostra, assim produzindo diferentes sinais (elétrons secundários, elétrons Auger, fótons etc) que podem ser detectados e que contêm informações sobre topografia da superfície da amostra e composição.

Geralmente o feixe de elétrons é digitalizado em um padrão de varredura, e a posição do feixe é combinada com o sinal detectado para produzir uma imagem. O modo mais comum de detecção é emitido pelos elétrons secundários e retroespalhados por átomos excitados pelo feixe de elétrons. Esses sinais são responsáveis pelas imagens topográficas de alta resolução e pela determinação da composição da amostra, respectivamente.

As caracterizações feitas nesse trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM—6390LV, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC<sup>2</sup>.

As imagens analisadas no MEV foram recobertas com uma fina camada de ouro (para obtenção de melhores imagens). O equipamento foi operado pelos técnicos do LCME. Na Figura 26 é possível observar um esquema do MEV.

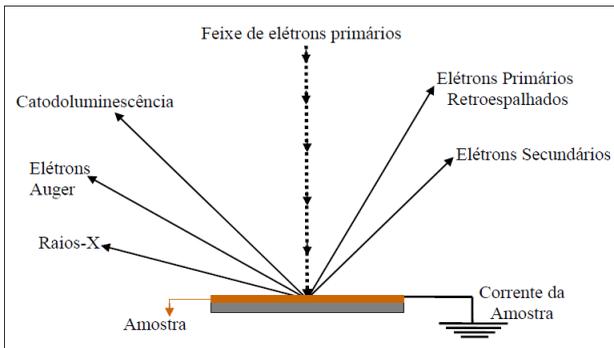


Figura 26: Representação esquemática da incidência do feixe de elétrons na amostra junto com as radiações emitidas [74].

<sup>2</sup> [www.lcme.ufsc.br](http://www.lcme.ufsc.br)

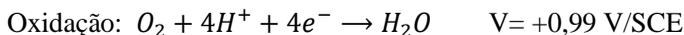
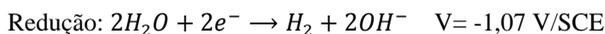
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO ITO

Neste trabalho o processo de redução eletroquímica do eletrodo de ITO é estudado via voltametria cíclica em eletrólitos inertes [75] de diferentes soluções (Tabela 2), concentrações e força iônica.

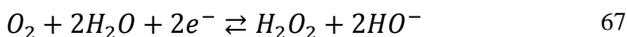
Um eletrodo é considerado eletroquimicamente estável se, em um eletrólito inerte e na região de potencial de interesse (janela eletroquímica), o mesmo não apresentar níveis de corrente que indiquem processos faradaicos (embora possam ocorrer processos adsorptivos).

Em geral a janela eletroquímica de um eletrodo é limitada pelos processos de oxidação e redução do próprio eletrólito. No caso da água, o potencial de equilíbrio para seus processos de redução e oxidação são:



No processo de redução da água ocorre a evolução de gás hidrogênio, que pode ser observada pela formação de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho. Essa reação se caracteriza por um aumento exponencial e monotônico da corrente catódica para potenciais mais negativos que -1,07 V/SCE [76] [77].

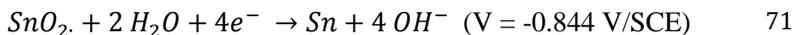
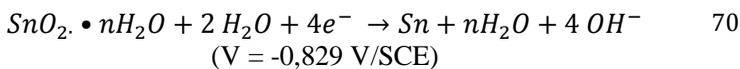
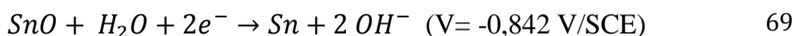
Na janela de potencial onde o processo de redução do ITO será investigado também pode ocorrer a redução do oxigênio molecular que se encontra dissolvido no eletrólito [78] Esse processo ocorre em dois passos, em torno de -0,5 V/SCE e -0,9 V/SCE [79], conforme as reações abaixo:



Como a solubilidade do  $O_2$  em água (cerca de 0,2 mM) [76] é suficiente para a obtenção de uma resposta polarográfica, foi necessário eliminar a interferência do oxigênio na análise. Com esse fim, procedeu-se à remoção prévia do oxigênio dissolvido na solução, borbulhando nitrogênio nessa solução, durante 5 – 10 minutos [76].

A Figura 27 compara dois voltamogramas obtidos, antes e depois de borbulhar a solução com nitrogênio. O detalhe da figura indica a posição de ocorrência dos dois processos relacionados com a presença de oxigênio. Observa-se que em condições anaeróbicas houve uma pequena redução de intensidade da segunda onda de redução. No entanto, ela não foi completamente removida. Duas explicações são possíveis: ou o processo de desareação não foi suficiente; ou o ombro observado em torno de -1,0 V/SCE refere-se à redução de óxido de Sn, já que este elemento faz parte da composição do ITO, numa proporção de cerca de 10% (dados do fornecedor [42]).

O óxido de estanho pode estar presente em três formas [80] [81]:  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que se reduzem em torno de -0,84 V/SCE, de acordo com o esquema:



Independentemente de sua origem, nota-se que a intensidade desse ombro de redução é pequena, em comparação com o pico principal e não mascara o início deste último, como se verá adiante. Portanto, ele não será considerado nas análises que se seguem.

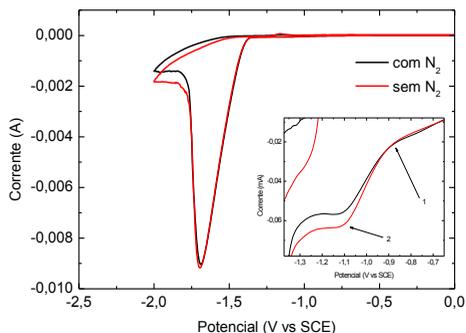
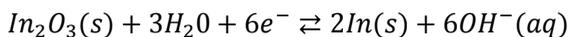


Figura 27: Comparação entre voltamogramas obtidos antes e depois do processo de desaeração com  $N_2$ , taxa de varredura utilizada:  $20 \text{ mV/s}$ , solução de  $300 \text{ mM KCl}$ .

O pico maior que se observa na Figura 27 refere-se à eletroredução do  $In_2O_3$ , que é o componente principal do filme de ITO [82].



72

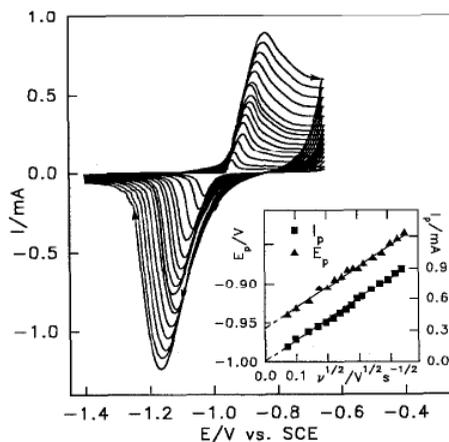


Figura 28: Voltamogramas cíclicos em um eletrodo de índio, nesta imagem é possível observar a existência de dois picos distintos referente a redução e oxidação. A imagem foi extraída da referência [82].

## 6.2 IRREVERSIBILIDADE DOS ELETRODOS DE ITO

De acordo com os trabalhos de Omanovic e Metikos-Hukovic [83] [84] [82] que estudaram a cinética de formação e redução do óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) a partir de folhas espessas de índio metálico, o processo de redução é reversível. A Figura 28, extraída de [82], mostra, para diferentes taxas de varredura de potencial, picos de redução e de oxidação, com um leve grau de irreversibilidade. Na voltametria realizada em um substrato de ITO (Figura 27), ao contrário, não se observa o pico de oxidação.

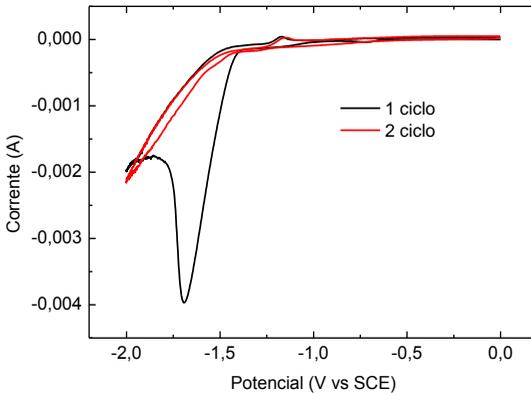


Figura 29: Voltamogramas cíclicos sucessivos (taxa de varredura  $20 \text{ mV/s}$ ) onde nota-se, no primeiro ciclo, o aparecimento de pico de redução, que não é observado no segundo ciclo.

Além disso, a Figura 29 mostra que no segundo ciclo após uma primeira varredura completa, o pico de redução desaparece completamente. A irreversibilidade do processo resulta, provavelmente, da baixa espessura da película de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ : a porosidade do filme resultante do processo de redução (ver Seção 3) prejudica a conectividade elétrica do filme reduzindo a área eletricamente ativa. Conseqüentemente, o volume de material reoxidado ficou bem menor, conforme se verifica na escala ampliada da Figura 30.

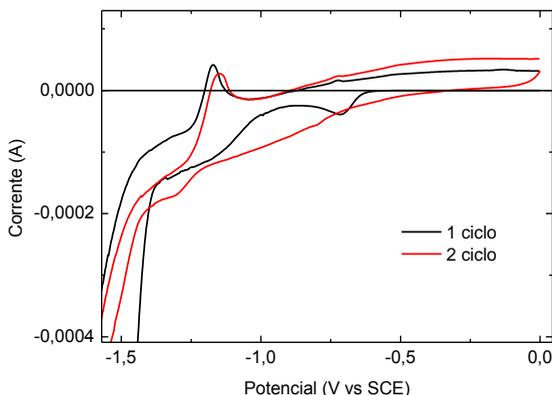
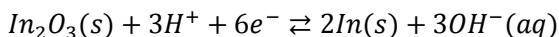


Figura 30: Ampliação dos voltamogramas da Figura 29.

Por outro lado, o óxido reconstruído pode ter estrutura e estequiometria distintas do óxido original, que resulta em picos alargados de redução.

### 6.3 MECANISMO DA ELETROREDUÇÃO

Os voltamogramas, obtidos com uma varredura de 20 mV/s, para os diferentes eletrólitos investigados são mostrados na Figura 31. Ao invés do aumento exponencial e monotônico de corrente, observa-se a presença de um pico de corrente catódico com seu máximo localizado em diferentes valores de potencial que variam para cada eletrólito. Além disso, observa-se que durante esse processo de redução não ocorre a formação das bolhas de hidrogênio que costumam acompanhar o processo de hidrólise da água. Conforme observado em trabalho anterior [34], esse pico de corrente está relacionado com a redução catódica do ITO. De acordo com a literatura [82], o processo de redução do óxido de índio, na presença de água, é dado pela Equação 73, que pode ser reescrita [83] de modo a ressaltar o papel do íon hidroxônio ( $H_3O^+$  ou, simplifadamente  $H^+$ ):



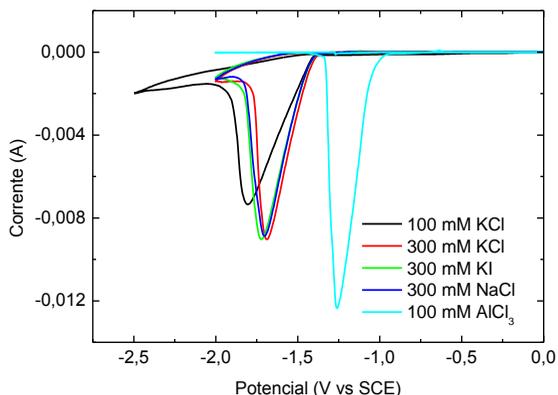


Figura 31: voltamogramas obtidos para os eletrólitos de 100 mM KCl (pH: 5,80), 300 mM KCl (pH: 5,80), 300 mM KI (pH: 8,80), 300 mM NaCl (5,80) e 150 mM  $\text{AlCl}_3$  (2,50). Taxa de varredura utilizada nos voltamogramas: 20  $\text{mV/s}$ .

Assim, para que ocorra a redução do óxido metálico é necessário que ocorra primeiramente a hidrólise da água, fornecendo íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Em seguida, os íons  $\text{H}^+$  capturam os átomos de oxigênio da rede, enquanto os íons de índio (e estanho) são reduzidos a seu estado metálico. Esse processo impede a formação de hidrogênio molecular, conforme observado experimentalmente. Os átomos de In e Sn, por sua vez, permanecem no substrato e por difusão lateral se agregam, formando pequenos aglomerados metálicos, que crescem e coalescem, formando uma camada porosa que bloqueia o acesso dos íons  $\text{H}^+$  à camada subjacente de ITO. Ao mesmo tempo, a camada metálica formada não favorece o processo de hidrólise [80] da água. Esses dois processos levam a uma diminuição da corrente. Com a aplicação de potenciais mais negativos, o processo de hidrólise volta a ocorrer.

Com o intuito de descrever processos voltamétricos em que o produto da reação investigada forme uma camada isolante sobre o substrato, Calandra e colaboradores [63] desenvolveram o modelo de difusão limitada por resistência ôhmica, ou LPRM (ver Seção 3). De acordo com o LPRM a resistência ôhmica é provocada pela formação de poros que limitam a difusividade do eletrólito.

#### 6.4 DEPENDÊNCIA DA REAÇÃO COM O PH DA SOLUÇÃO

Em [34] o processo de redução do ITO foi investigado em diversos eletrólitos, em seu pH natural, mantendo-se, no entanto, a mesma concentração molar de 0,3 mol/L (M). Observou-se que o valor de potencial  $E_0$ , no qual o processo de redução tem início, varia com o pH. A Tabela 3 lista os eletrólitos utilizados naquele trabalho e o seu valor de pH.

Tabela 3: Eletrólitos investigados em trabalho anterior [34]

Solução	Concentração (mM)	pH
AlCl <sub>3</sub>	300	2,5
GdCl <sub>3</sub>	300	4,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300	7,0
NaOH	300	13,0

De acordo com a literatura [82] o valor termodinâmico para o potencial de redução do óxido de índio é dado por:

$$E_{rev} = -0,431 - 0,0591 pH \quad 74$$

onde a equação acima é a Equação de Nernst (em V/SCE) modificada em função do pH.

Na Figura 32 são mostrados os potenciais de redução para todos os eletrólitos investigados. Vale notar que em [34] a taxa de varredura do potencial foi de 10 mV/s, enquanto que os pontos em azul foram determinados com uma taxa de varredura de 20 mV/s. O valor termodinâmico, dado pela Equação 74 é indicado pela linha sólida. Embora os valores não sejam diretamente comparáveis, nota-se que o potencial de redução determinado experimentalmente é bem mais negativo que o valor termodinâmico, indicando que a cinética do processo é lenta, acarretando o sobrepotencial observado. Ademais, a concentração do eletrólito também afeta o valor medido.

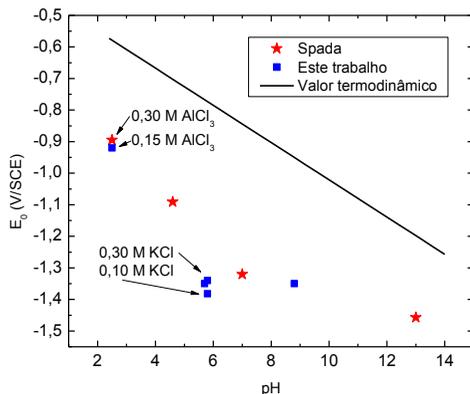


Figura 32: Potencial do início do processo de redução do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , em função do pH, de todos os eletrólitos investigados até o momento.

#### 6.4.1 Aplicação do modelo LPRM original

A Figura 33a-e mostra a resposta potenciodinâmica  $V/i$  do ITO para diferentes eletrólitos, obtidas com diferentes taxas de varredura. Nota-se, à exceção da Figura 33e, que existe uma superposição de todas as curvas, na região que precede o pico. Além disso, as curvas apresentam uma dependência linear com a voltagem, nessa região, isto é:

$$i \propto \sigma V \quad 75$$

onde  $\sigma$  é uma constante que representa a condutividade do processo faradaico em questão. Estes são os aspectos que caracterizam um processo limitado por resistência Ôhmica, conforme observado na Figura 19. A título de contra-exemplo, mostra-se na Figura 34, as curvas voltamétricas de um processo difusivo simples, regido pelo modelo de Randles-Sevcik [85]

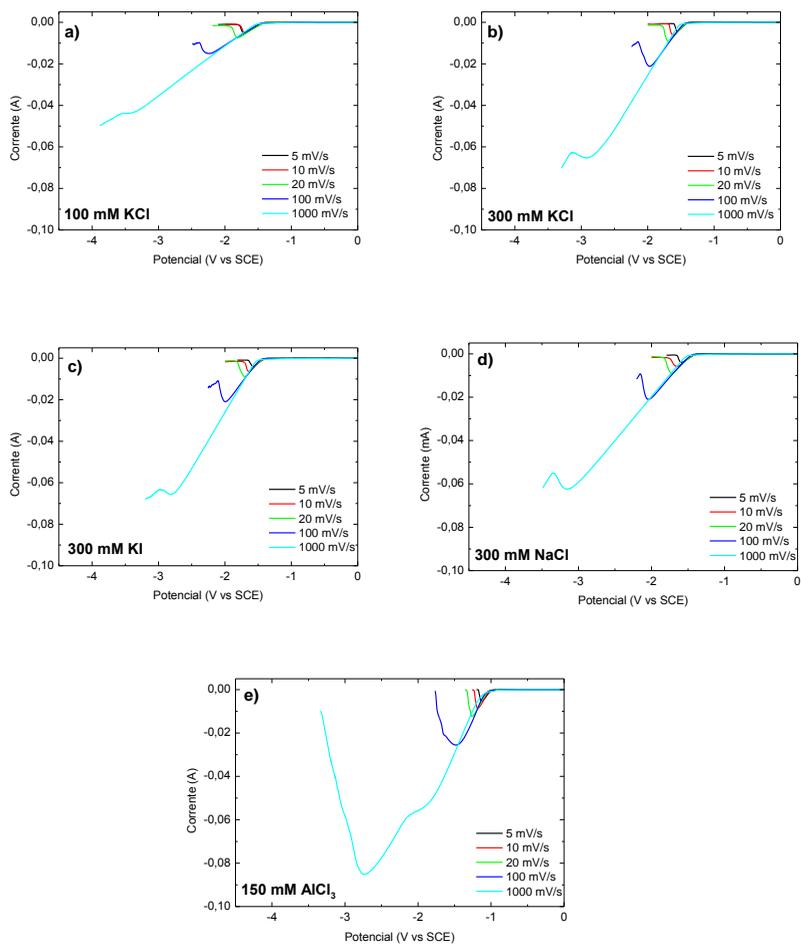


Figura 33: Perfis potenciodinâmicos com diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM AlCl<sub>3</sub> (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000 mV/s.

As voltametrias da Figura 33e, obtidas a partir de um eletrólito de  $\text{AlCl}_3$ , é o único sistema que aparenta não se adequar ao modelo LPRM.

A Figura 35a-e exhibe os valores de pico de corrente e potencial de pico em função da raiz quadrada da taxa de varredura, para todos os eletrólitos investigados. De acordo com o LPRM os perfis potenciostáticos  $V/i$  exibem um perfil em que ambos  $i_p$  e  $V_p$  dependem linearmente com  $v^{1/2}$  como pode ser observado nas Equações 48 e 49 e na Figura 35a-e.

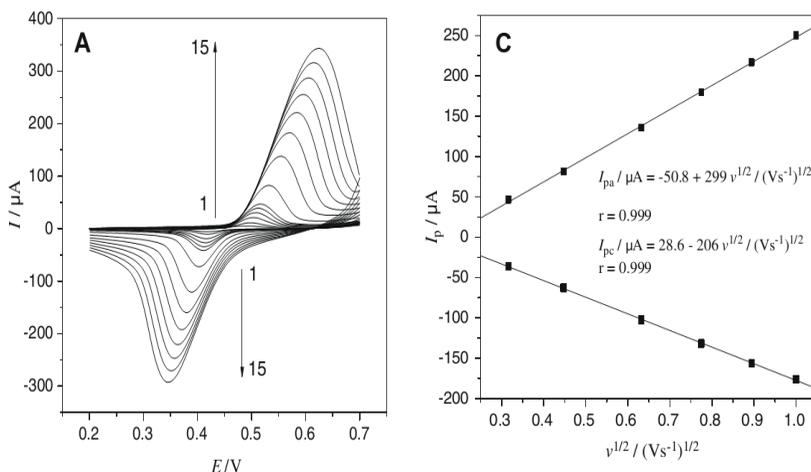


Figura 34: Exemplo de processo difusivo simples, extraído da literatura [85], regido pelo modelo de Randles-Sevcik.

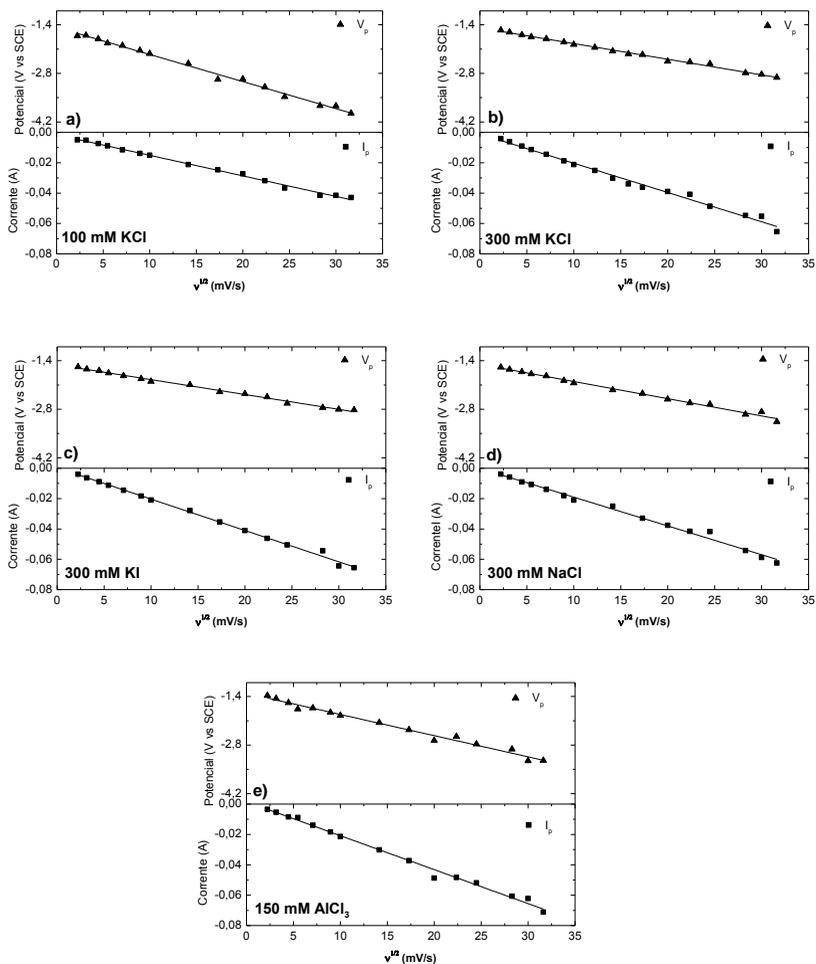


Figura 35: Dependência de  $i_p$  e  $V_p$  com  $v^{1/2}$  para os voltamogramas de 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM  $AlCl_3$  (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000  $mV/s$ .

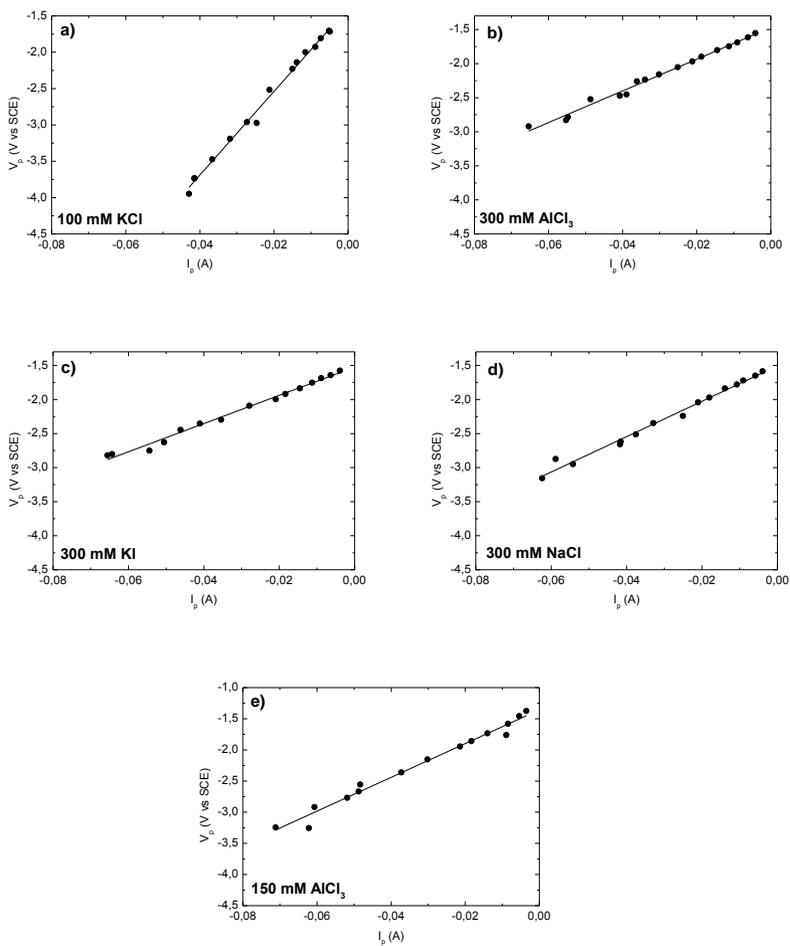


Figura 36: Dependência de  $i_p$  e  $V_p$  para os voltamogramas de 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM AlCl<sub>3</sub> (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000  $mV/s$ .

A dependência linear de  $V_p$  e  $i_p$  para cada caso apresentado na Figura 36a-e mostra uma suave diferença na inclinação que está relacionada com as propriedades de cada eletrólito utilizado e a estrutura de poros formada pelo processo redutivo.

O modelo LPRM, como proposto, foi utilizado para descrever os voltamogramas obtidos para os eletrólitos de 100 mM KCl e 300 mM KCl. Os resultados alcançados não foram satisfatórios, como se observa na Figura 37. O ajuste do modelo às curvas experimentais não é capaz de descrever todo o processo. A principal limitação do modelo reside no fato de que a resistência Ôhmica é descrita pela razão:

$$R_0 + R'_{(\theta)} = \frac{V - V_0}{i} \quad 76$$

o que claramente não descreve a curva real.

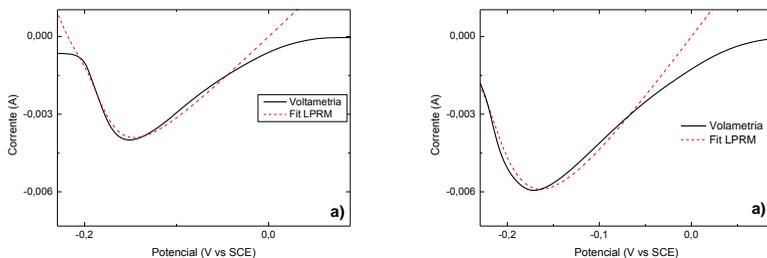


Figura 37: Perfis potenciodinâmicos para a solução de 300 mM KCl utilizando nos ajustes do modelo LPRM para as taxas de varredura de 5  $mV/s$  (a) e 10  $mV/s$  (b). Dados experimentais (—) calculados com o modelo (---).

Analisando as curvas potenciodinâmicas de uma outra forma, é possível observar que tomando:

$$\frac{di}{dV} = \frac{1}{R} = \sigma \quad 77$$

obtemos as curvas de condutância diferencial  $\sigma$ .

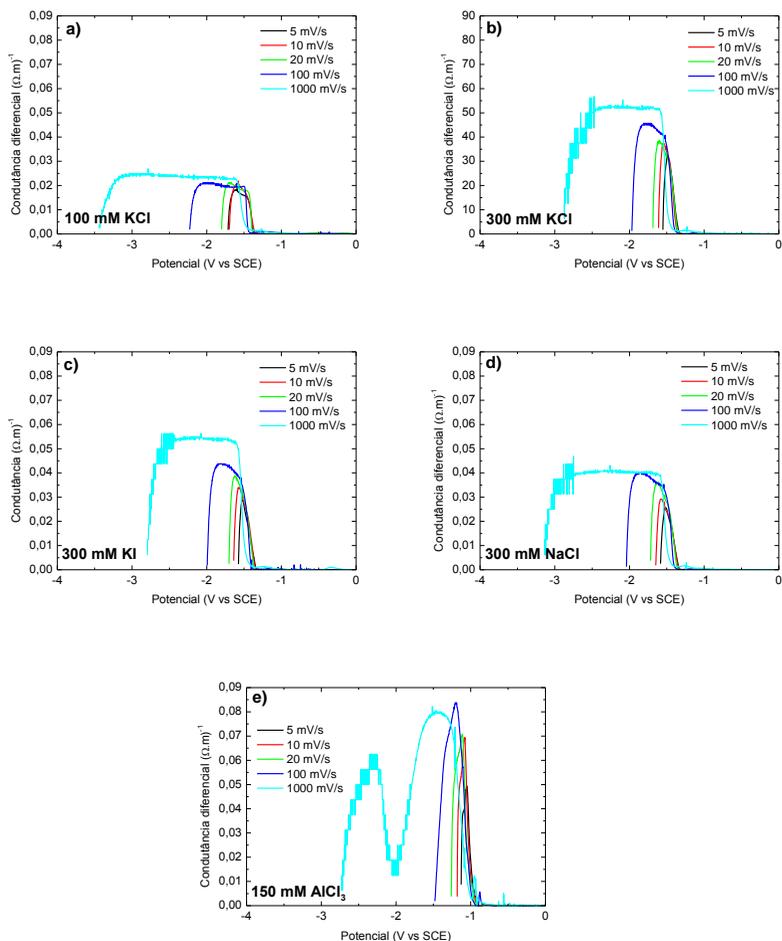


Figura 38: Perfis de condutância diferencial para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM  $\text{AlCl}_3$  (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000  $\text{mV/s}$ .

Usando a escala logarítmica nos perfis de condutância diferencial (Figura 39) em função do potencial aplicado, observamos que o comportamento da condutância apresenta três fases muito distintas (com exceção do eletrólito de cloreto de alumínio).

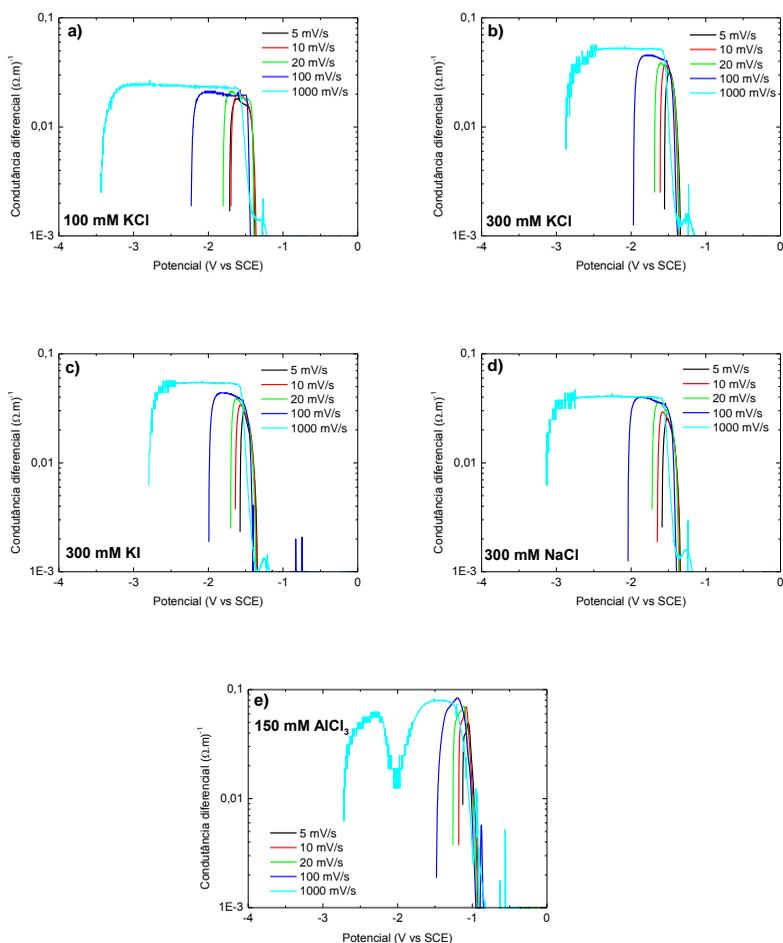


Figura 39: Logaritmo da condutância diferencial para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d) e 150 mM  $\text{AlCl}_3$  (e) para 5, 10, 20, 100 e 1000  $\text{mV/s}$ .

Na Figura 39, vamos considerar primeiramente as curvas obtidas com uma taxa de varredura de 1000  $\text{mV/s}$ : é possível observar que as curvas de condutância diferencial podem ser divididas em três regiões distintas como pode ser observado na Figura 40. (i) entre 0 e -1,5 V/SCE, a condutividade aumenta exponencialmente com o módulo do

potencial; (ii) em  $-1,5$  V/SCE a condutividade diferencial atinge um valor quase constante, e seu logaritmo sofre um discreto aumento linear com o potencial; (iii) para potenciais mais negativos que  $-2,5$  V/SCE (a depender do eletrólito) a condutividade diferencial volta a diminuir, embora não siga um comportamento exponencial.

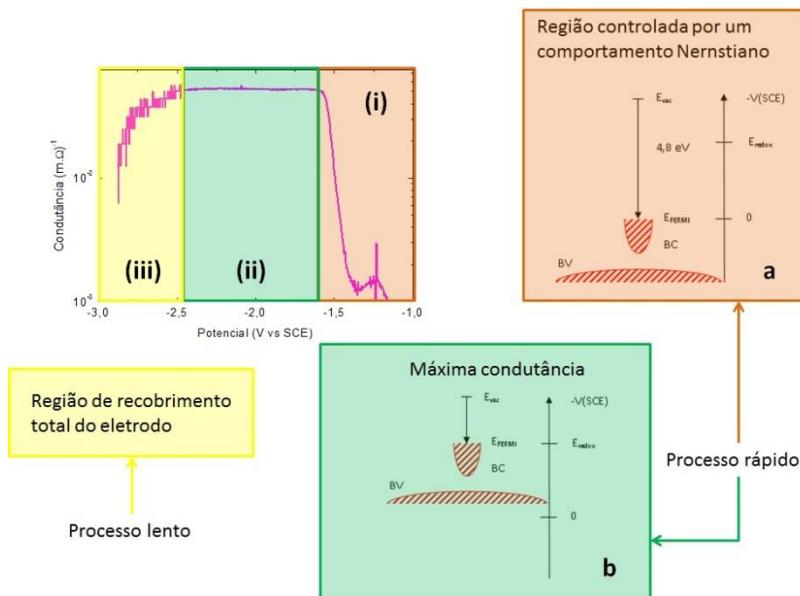


Figura 40: Comportamento da curva de condutância diferencial. Comportamento Nernstiano(i), condutividade máxima (ii), recobrimento total do eletrodo e (iii) Estrutura de níveis do ITO em relação ao potencial eletroquímico para (a)  $V=0$  e (b)  $V=-1,5$  V/SCE

Para compreender esse comportamento, é necessário considerar os níveis de energia do ITO em relação ao potencial eletroquímico aplicado (Figura 40). Entre 0 e  $-1,5$  V/SCE, o nível de Fermi do ITO encontra-se abaixo do potencial de redução (Figura 40a). Com a aplicação de potenciais catódicos crescentes, a configuração energética do ITO se aproxima de  $E_{redox}$ . Nessa fase, a transferência de elétrons entre o ITO e os íons da solução ocorre por um processo Nernstiano. A partir de  $-1,5$  V/SCE, os elétrons da banda de condução do ITO se emparelham com o nível redox iônico (Figura 40b). Nessa condição de ressonância, a taxa de transferência eletrônica atinge um valor máximo

(máxima condutância diferencial). A condição de máxima condutância diferencial se mantém enquanto a banda de condução estiver emparelhada com o nível redox.

Em processo concomitante, ocorre o crescimento da camada porosa metálica, que bloqueia paulatinamente a área eletroativa (processo LPRM), reduzindo a condutância diferencial. Neste segundo processo, a condutância diferencial varia em função da fração de área eletroativa  $\theta$ , de acordo com o inverso da Equação 43.

$$\sigma(\theta) = (R'_\theta)^{-1} = \left[ \frac{\delta}{\kappa A^* (1 - \theta)} \right]^{-1} \quad 78$$

Quando a taxa de varredura do potencial é alta, torna-se possível desacoplar os dois processos acima descritos, porque o crescimento da camada porosa se torna um processo muito lento. Para taxas de varredura mais lentas, o processo LPRM se superpõe ao primeiro. Nesses casos, a condutância diferencial aparente cresce de maneira mais lenta, sem nunca atingir seu valor máximo, conforme se verifica na Figura 33a-d.

No caso do eletrólito de cloreto de alumínio (Figura 39e), o processo LPRM ocorre de maneira muito violenta, graças à alta concentração de íons  $H^+$  disponíveis (pH= 2,5). A fim de desacoplar os dois processos e determinar o valor máximo de condutância, teríamos que ter utilizado taxas mais altas de varredura nas voltametrias.

#### 6.4.2 Modificação do modelo LPRM

A partir do entendimento explicitado acima, é possível repartir os perfis de condutância diferencial em três regiões de acordo com a Figura 41.

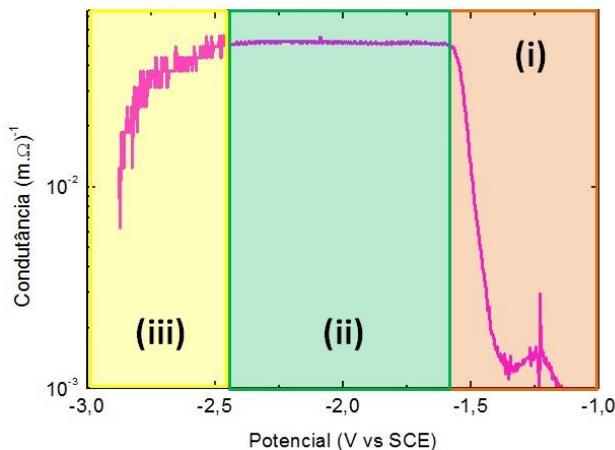


Figura 41: Apresentação dos três comportamentos no perfil de condutância diferencial.

O ponto (i) assinalado na Figura 41 mostra a transição do comportamento Nernstiano para um comportamento de condutância diferencial constante. O ponto (iii) delimita o momento em que a condutância começa a ficar visivelmente comprometida pelo crescimento da camada porosa. O ponto (ii) indica a região onde há convolução entre o comportamento Nernstiano e o resistivo gera um aumento linear aparente do logaritmo da condutância com o módulo do potencial, de acordo com a equação a seguir:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(B |V|) \quad 79$$

onde  $\sigma_0$  é o valor de condutância diferencial máxima, que corresponde ao inverso da resistência de transferência eletrônica  $R_0$ , da Equação 45;  $B$  é o fator de crescimento aparente, que deve ser determinado experimentalmente a partir de um ajuste linear do logaritmo da condutância diferencial em função do potencial, conforme indicado na Figura 42. À falta de melhor alternativa, optou-se por se determinar o coeficiente  $B$  a partir da curva de condutância diferencial obtida com a taxa de varredura de 1000 mV/s. Em seguida, os valores de condutância diferencial, a partir do ponto (i), foram corrigidos, multiplicando-se pelo fator  $\exp(B |V|)$ .

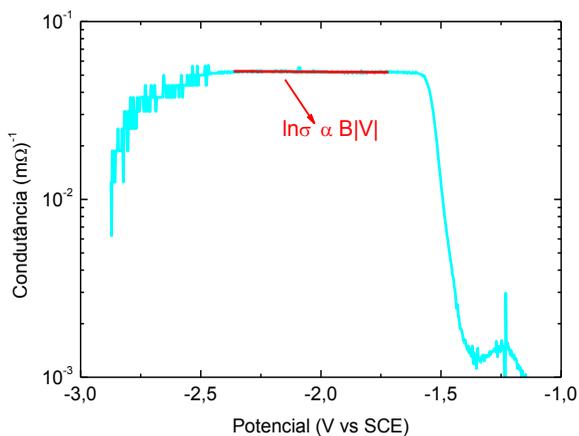


Figura 42: Logaritmo do perfil e condutância diferencial mostra o comportamento quase linear alcançado na condutância máxima.

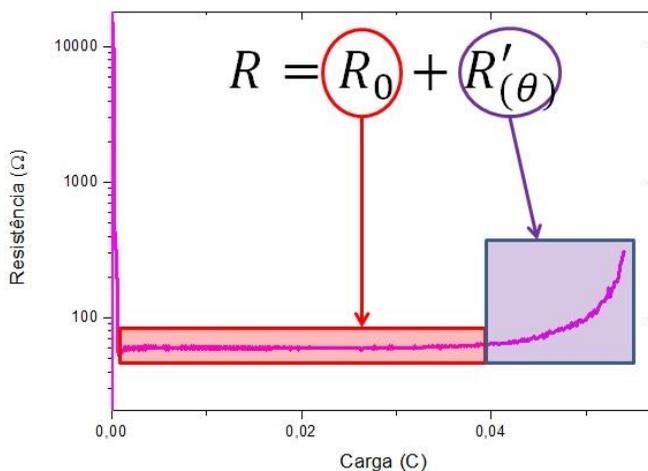


Figura 43: Cua de Resistência vs Carga após aplicação da modificação no modelo LPRM. No perfil são apresentados os comportamentos das resistências responsáveis pela transferência de carga e resistência responsável pelo recobrimento do eletrodo.

Em seguida, procede-se ao ajuste do modelo propriamente dito ao inverso da curva de condutância diferencial,  $R(\theta)$ , usando as Equações 45-47. O valor de  $\theta$  é calculado a partir da carga depositada  $Q$ , obtida a partir da voltametria:

$$\theta(V) = \left( \frac{Q(V)}{Q_0} \right)^{2/3} \quad 80$$

$$Q(V) = \frac{1}{\nu} \int_0^V i(V) d(V) \quad 81$$

Os valores de  $R_0$ ,  $Q_0$  e  $b$  são os parâmetros ajustáveis. Após a modificação do modelo LPRM foi possível obter bons resultados nos ajustes, conforme mostrado na Figura 44.

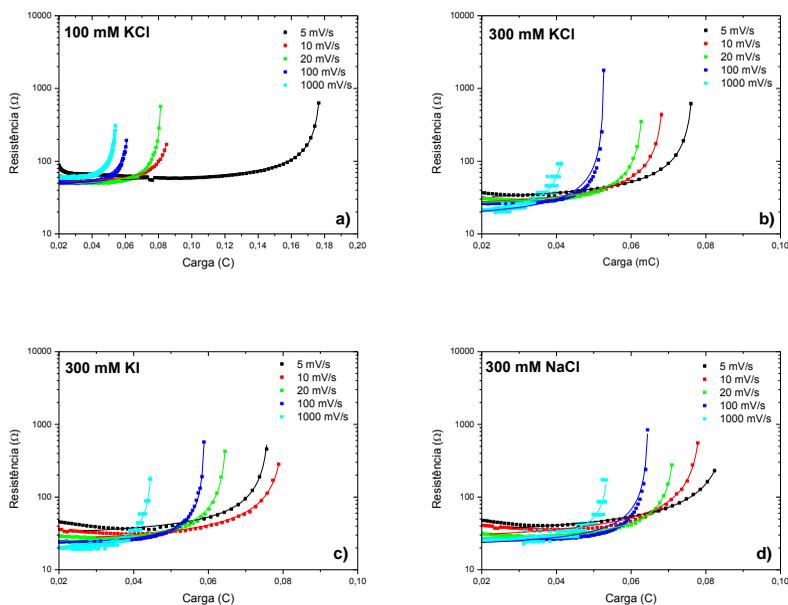


Figura 44: Curvas de Resistência vs Carga para diferentes taxas de varredura para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c), 300 mM NaCl (d). Dados experimentais (\*), calculados com LPRM modificado (—).

Para o caso do  $\text{AlCl}_3$  não foi possível obter bons ajustes porque o valor de condutância diferencial medido ainda estava muito abaixo de seu valor máximo.

Através dos ajustes realizados com o modelo LPRM modificado, foi possível obter o parâmetro  $b$  (resistência ocasionada pela barreira de poros aos íons no eletrólito) (Equação 44) e  $Q_0$ .

O parâmetro  $b$  dá uma medida da impedância do caminho de difusão que os íons percorrem através dos poros criados até atingir a camada de óxido subjacente. Espera-se que poros estreitos e tortuosos correspondam a altos valores de  $b$ .

O parâmetro  $Q_0$  corresponde à carga de material reduzido que é necessário para bloquear completamente a área do eletrodo. Assim, se a camada bloqueadora tem um crescimento planar, bidimensional, o valor

de  $Q_0$  deve ser pequeno. Se, ao contrário, a camada bloqueadora tem alto grau de rugosidade, ou alta granularidade, o valor de  $Q_0$  deve ser grande.

Os parâmetros  $b$  e  $Q_0$  obtidos através do ajuste pelo modelo LPRM modificado são mostrados na a seguir.

Tabela 4: Tabela dos resultados obtidos através do modelo LPRM modificado para todas as soluções.

Solução	$v$ (mV/s)	$b$ ( $\Omega$ )	$Q_0$ (C)
100 mM KCl	5	$6,3 \pm 0,1$	$0,1262 \pm 0,0001$
	10	$5,5 \pm 0,5$	$0,085 \pm 0,002$
	20	$4,9 \pm 0,2$	$0,0812 \pm 0,0001$
	100	$4,3 \pm 0,3$	$0,0630 \pm 0,0005$
	300	$4,0 \pm 0,1$	$0,0612 \pm 0,0001$
	1000	$3,9 \pm 0,1$	$0,0530 \pm 0,0001$
300 mM KCl	5	$6,1 \pm 0,1$	$0,0760 \pm 0,0001$
	10	$5,5 \pm 0,6$	$0,0682 \pm 0,0001$
	20	$4,8 \pm 0,2$	$0,0637 \pm 0,0002$
	100	$3,8 \pm 0,3$	$0,0526 \pm 0,0001$
	300	$3,7 \pm 0,1$	$0,0497 \pm 0,0001$
	1000	$2,8 \pm 0,2$	$0,041 \pm 0,001$
300 mM KI	5	$6,8 \pm 0,4$	$0,0756 \pm 0,0001$
	10	$6,3 \pm 0,5$	$0,074 \pm 0,001$
	20	$4,9 \pm 0,3$	$0,0645 \pm 0,0001$
	100	$3,6 \pm 0,1$	$0,0562 \pm 0,0002$
	300	$2,3 \pm 0,1$	$0,0501 \pm 0,0001$

	1000	$2,2 \pm 0,1$	$0,0444 \pm 0,0001$
300 mM NaCl	5	$9,7 \pm 0,4$	$0,083 \pm 0,001$
	10	$8,5 \pm 0,3$	$0,0778 \pm 0,0004$
	20	$7,0 \pm 0,1$	$0,0720 \pm 0,0003$
	100	$3,6 \pm 0,2$	$0,0609 \pm 0,0005$
	300	$2,6 \pm 0,1$	$0,0570 \pm 0,0001$
	1000	$2,4 \pm 0,2$	$0,0550 \pm 0,0007$

Finalmente, espera-se também que o parâmetro  $b$  aumente com  $Q_0$ , pois esta, de certa forma, esta última grandeza está relacionada à espessura da camada porosa. Assim:

$$b = \alpha Q_0$$

82

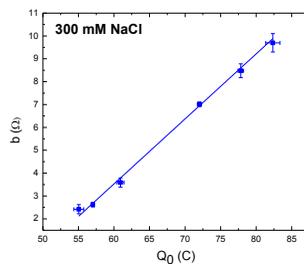
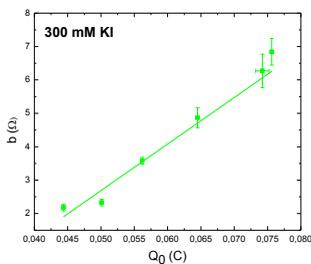
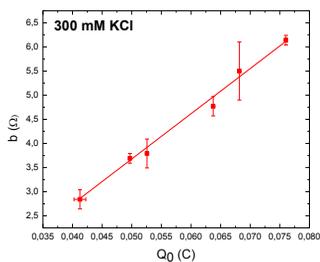
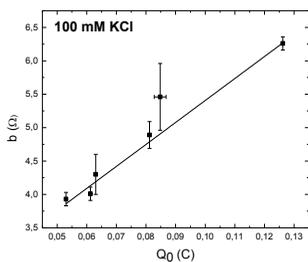


Figura 45: Depêndencia da resistênciã causada pelo tamanho dos poros com a carga. (—) indica o ajuste linear

A Figura 45 mostra que, de fato, existe uma relação linear entre  $b$  e  $Q_0$ . Os valores referentes ao coeficiente de proporcionalidade  $\alpha$  podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5: Tabela referente ao coeficiente de proporcionalidade para todos os eletrólitos.

Solução	$\alpha$ ( $\Omega/C$ )
100 mM KCl	$33 \pm 2$
300 mM KCl	$94 \pm 3$
300 mM KI	$139 \pm 20$
300 mM NaCl	$284 \pm 8$

A constante de proporcionalidade  $\alpha$  está relacionada com a microestrutura da camada porosa: quanto maior  $\alpha$ , maior a tortuosidade dos poros. Relacionando as Equações 44 e 82:

$$b = \frac{\delta}{\kappa A^*} = \alpha Q_0 \quad 83$$

podemos encontrar uma expressão para o caminho de difusão:

$$\delta = \alpha Q_0 \kappa A^* \quad 84$$

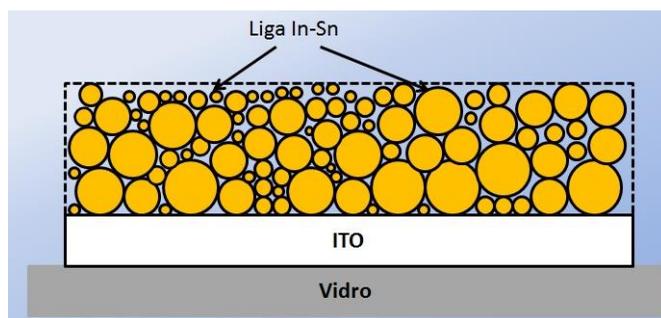
o caminho difusivo  $\delta$  leva em consideração a condutividade do banho  $\kappa$  e a área de seção reta dos poros  $A^*$ . Durante o processo de redução dos íons de ITO ocorre uma mudança em sua densidade, já que o índio metálico formado possui densidade maior que o índio presente na estrutura do ITO. Essa mudança nas densidades faz com que ocorra uma variação na área de seção reta como pode ser visto na Figura 46a e na equação a seguir:

$$A^* = 0,19 A \quad 85$$

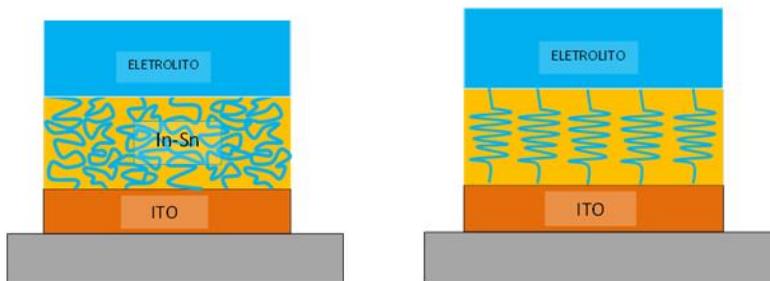
Como pode ser observado na equação acima, após o processo de redução ocorre um encolhimento do sistema e uma redução da área de seção reta. Assim a Figura 46a-b mostra que o processo de redução do ITO gera inúmeros caminhos de difusão diferentes, onde cada caminho de difusão pode ser interpretado como uma resistência no sistema (Figura 46c), assim podemos associar a um sistema de resistores em paralelo como é mostrado a seguir:

$$\frac{1}{R_{eq}} = \sum \frac{1}{R} = \sum \sigma \frac{A_n}{\delta_n} = \sigma \frac{A^*}{\delta} \quad 86$$

onde podemos observar que a resistência gerada no sistema após o processo de redução é escrita em função da área de seção reta e do caminho de difusão do sistema.



(a)



(b)

(c)

Figura 46: Esquema do processo de redução do ITO (a) escolhimento da estrutura, (b) formação de diferentes caminhos de difusão e (c) associação dos caminhos de difusão como resistores em paralelo.

Assim, caminhos difusivos de banhos com diferentes condutividades podem ser comparados. A Figura 47 mostra os caminhos difusivos em função da taxa de varredura para os eletrólitos investigados.

Observa-se, em primeiro lugar, uma clara dependência linear do logaritmo de  $\delta$  com o logaritmo da taxa de varredura, com parâmetros distintos para cada banho. Por outro lado, verifica-se que os valores de  $\delta$  variam fortemente de um banho para outro. Entre os três banhos de mesma força iônica (300 mM), o eletrólito de NaCl é o que contribui para a maior formação de caminhos difusivos, enquanto que o KCl gera a estrutura mais “compacta”. Comparando concentrações diferentes do mesmo banho (KCl), quanto maior a concentração, mais “porosa” é a estrutura.

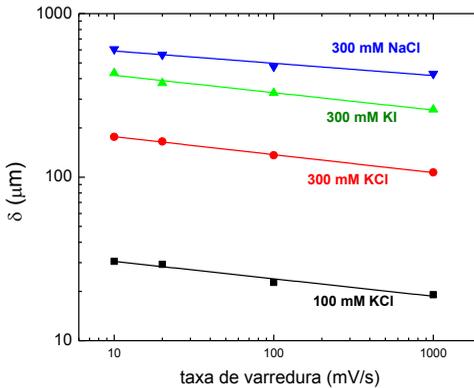


Figura 47: Caminho difusivo  $\delta$  em função da taxa de varredura para diferentes eletrólitos. (—) indica o ajuste linear.

A dependência linear entre os logaritmos das duas grandezas indica uma relação de potência entre as duas grandezas:

$$\log \delta = \log G - \gamma \log v \quad 87$$

$$\delta = G v^{-\gamma} \quad 88$$

A Tabela 6 mostra os valores obtidos para  $\gamma$  e  $G$ . Os mesmos parâmetros também são colocados em um diagrama, na Figura 48.

Tabela 6: Parâmetros  $\delta$  e  $G$ 

Eletrólito	$\gamma$	$\log G$	$G$
100 mM KCl	$0,14 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,05$	$50,0 \pm 0,1$
300 mM KCl	$0,108 \pm 0,006$	$2,38 \pm 0,01$	$239,88 \pm 0,02$
300 mM KI	$0,104 \pm 0,006$	$2,71 \pm 0,01$	$512,86 \pm 0,02$
300 mM NaCl	$0,081 \pm 0,007$	$2,90 \pm 0,01$	$794,33 \pm 0,02$

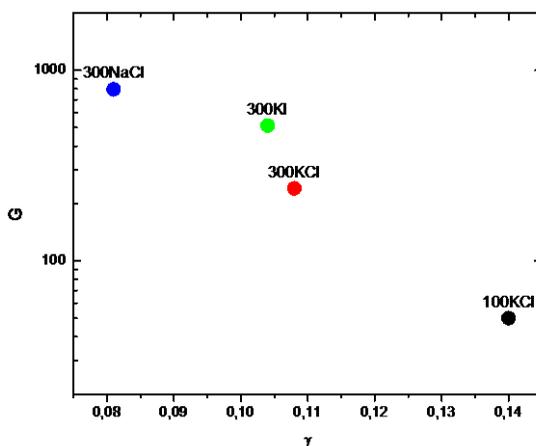


Figura 48: Diagrama dos parâmetros que definem a capacidade de um eletrólito de formar depósitos porosos.

### 6.4.3 Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de ITO tratadas catódicamente foram analisadas através da microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O AFM foi utilizado no modo tapping de forma a verificar a rugosidade, e o MEV foi utilizado no modo de

detecção de elétrons secundários (SE) a fim de se ter algum parâmetro de controle da qualidade das imagens de AFM.

O primeiro objetivo do estudo foi examinar como a morfologia dos substratos evoluía ao longo do processo de redução, em função do comportamento da condutância determinada por voltametria. Para isso, os três pontos críticos assinalados na Figura 41 foram examinados, para as seguintes taxas de varredura (10, 20, 100, 1000)  $mV/s$ , para todos os eletrólitos presentes na Tabela 2.

O segundo objetivo consistia em correlacionar os parâmetros extraídos do modelo LPRM com a morfologia, lançando mão da análise das micrografias por invariância de escala.

Como ponto de referência, imagens de um substrato de ITO, sem nenhum tratamento, também foram obtidas (Figura 49).

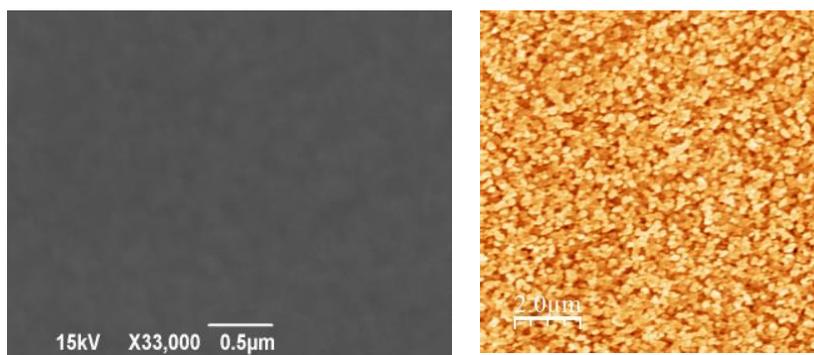


Figura 49: Imagem de MEV (a) e AFM (b) de um substrato de ITO sem tratamento. A imagem de MEV foi retirada da referência [34].

A idéia de se contrapor as imagens de MEV e AFM não funcionou: as micrografias de MEV apresentaram muito baixo contraste e pouca profundidade de foco. (Obs.: apesar de várias tentativas, não conseguimos agendar o uso do equipamento de FE-SEM, que por ter melhor profundidade de foco, poderia dar melhores resultados). Pôde-se, no entanto, constatar, que o ponto 01 é referente ao início do processo de redução do ITO e as micrografias desse ponto apresentam pouca ou nenhuma formação de partículas reduzidas. Observa-se também que o processo de redução parece estar em estágio mais adiantado nas varreduras mais lentas.

A solução de 150 mM  $\text{AlCl}_3$ , que apresenta comportamento anômalo nas curvas de condutância, possui também um comportamento um pouco diferente nas micrografias.

No ponto 02 surgem pequenas partículas “esféricas” na superfície de ITO, como mencionado por Huang et al [28], referente ao processo de redução. Em todas as amostras, é possível observar ainda que existe uma variação na quantidade e tamanho das partículas “esféricas” reduzidas associada com a variação da velocidade com que a reação de redução acontece e ao eletrólito utilizado.

No ponto 03 nota-se o recobrimento total da superfície de todos os eletrodos independente do eletrólito e da taxa de varredura utilizados, porém nota-se a diferença no tamanho e granularidades das partículas reduzidas.

**100 mM KCl**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

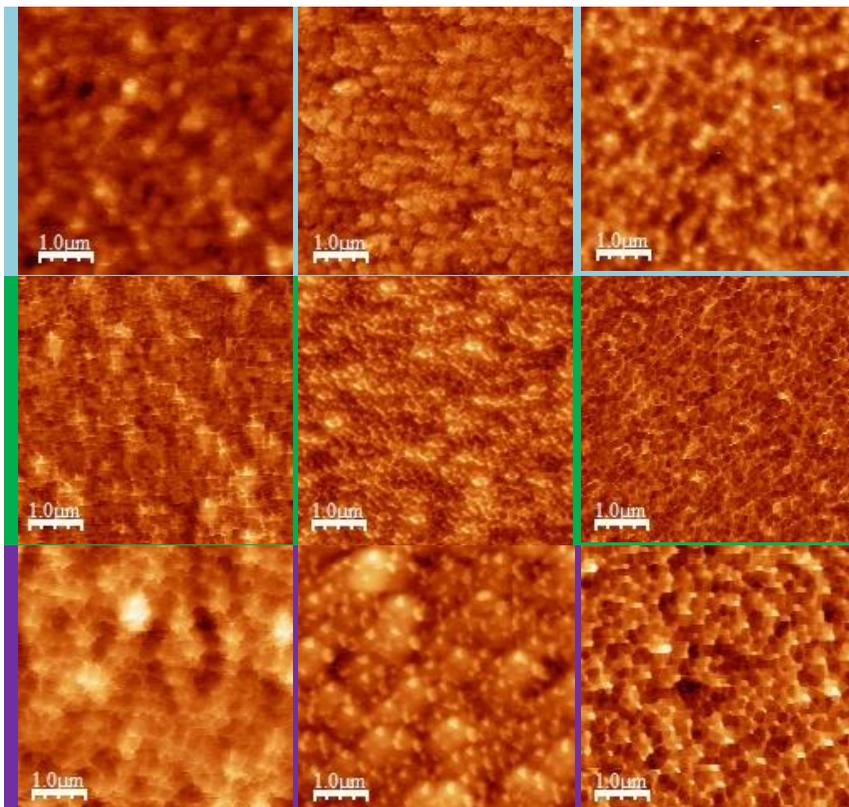


Figura 50: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 100 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**100 mM KCl**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

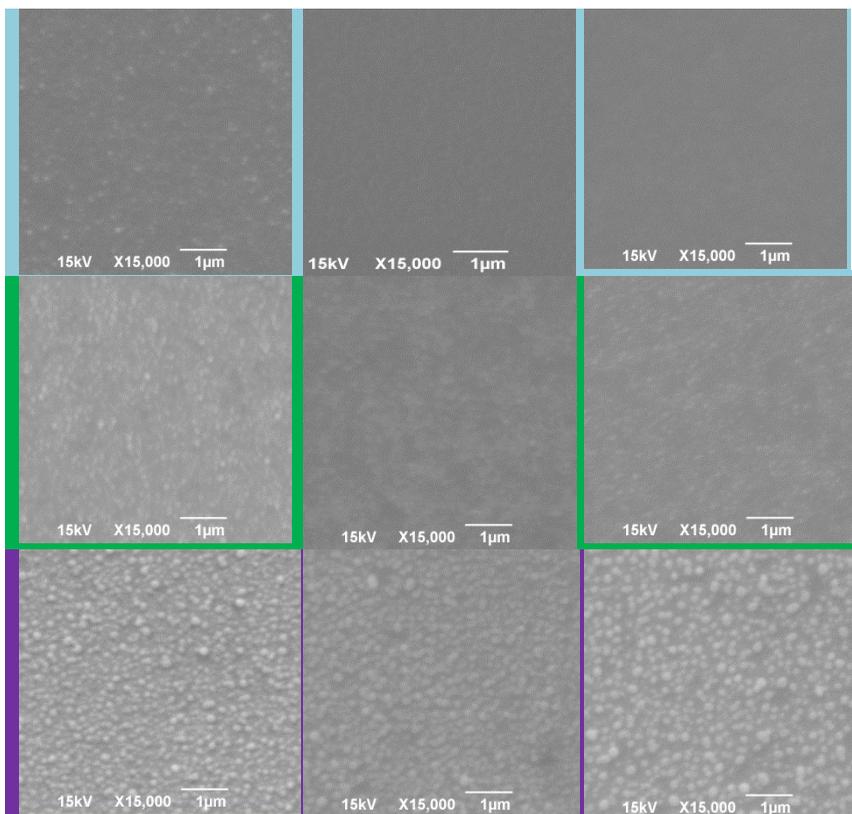


Figura 51: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 100 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**300 mM KCl**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

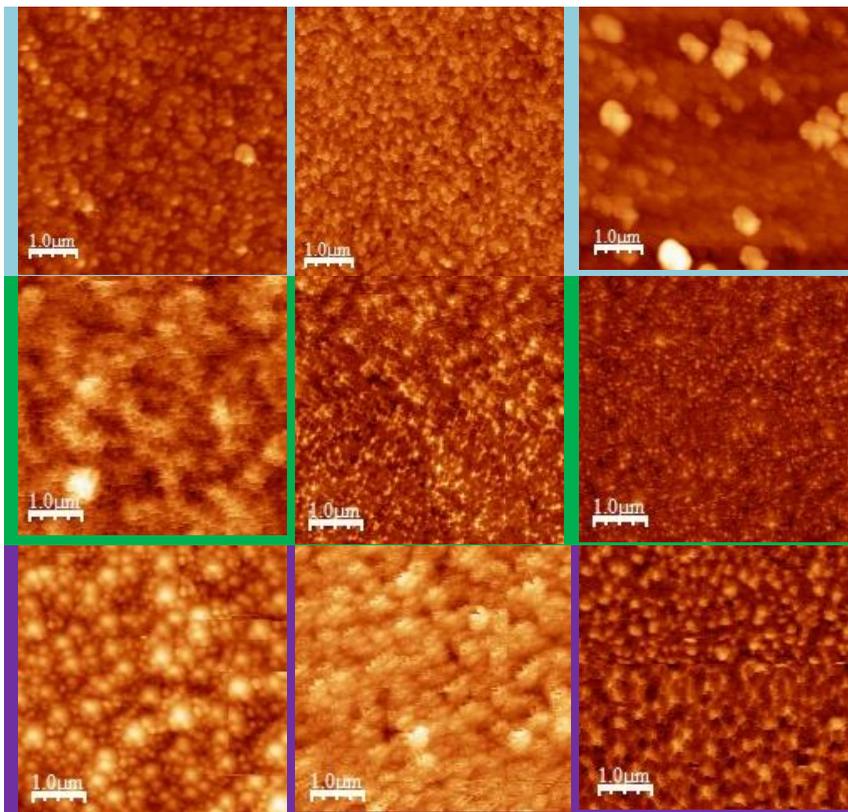


Figura 52: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**300 mM KCl**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

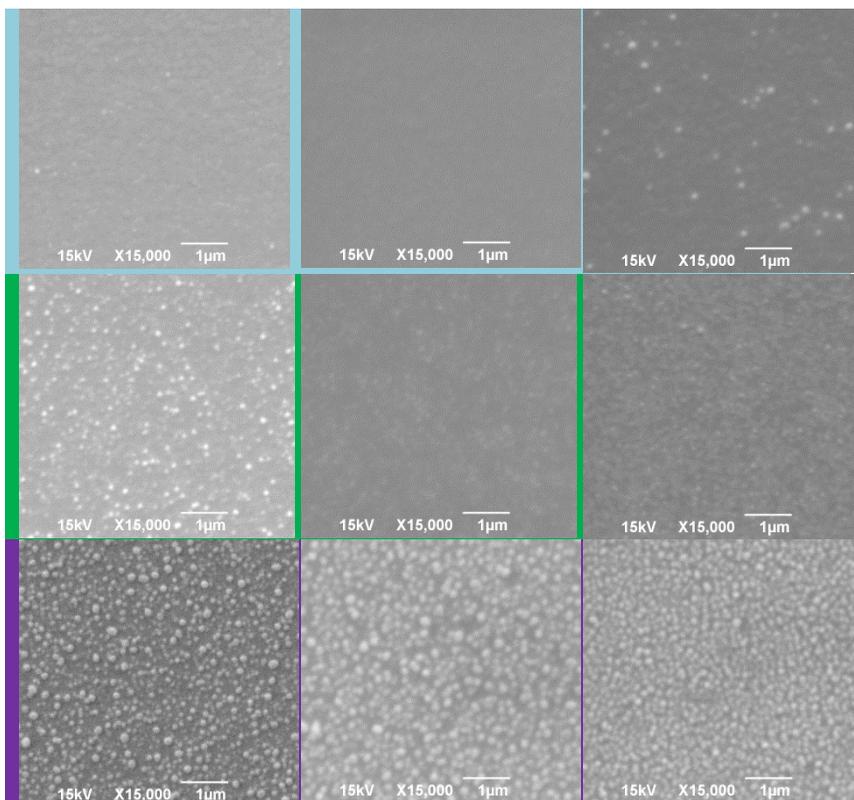


Figura 53: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 100 mM de KCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**300 mM KI**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

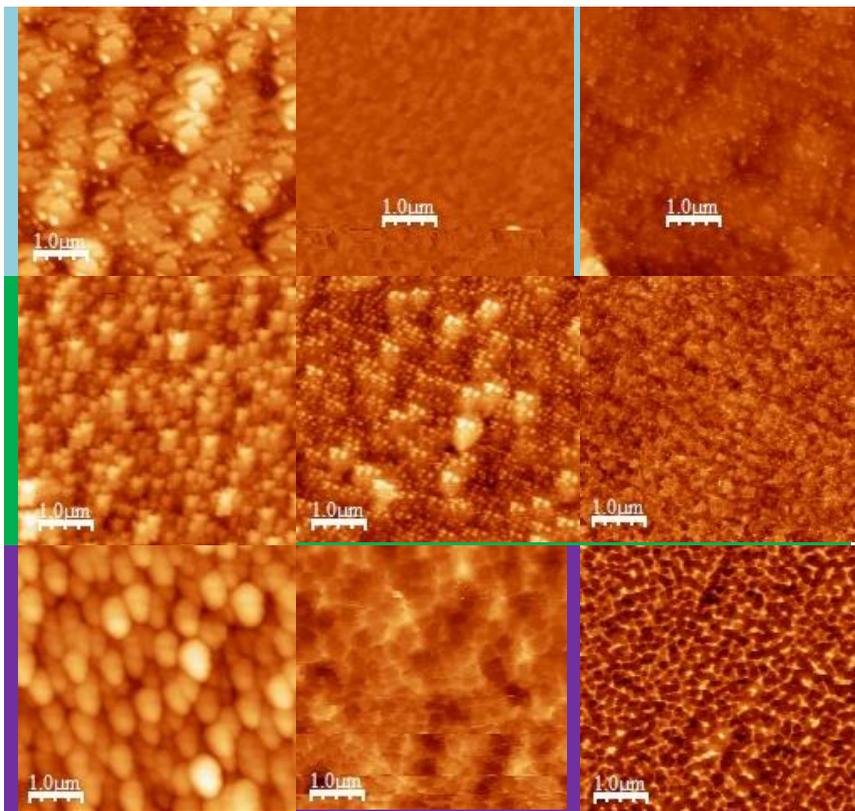


Figura 54: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de KI, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

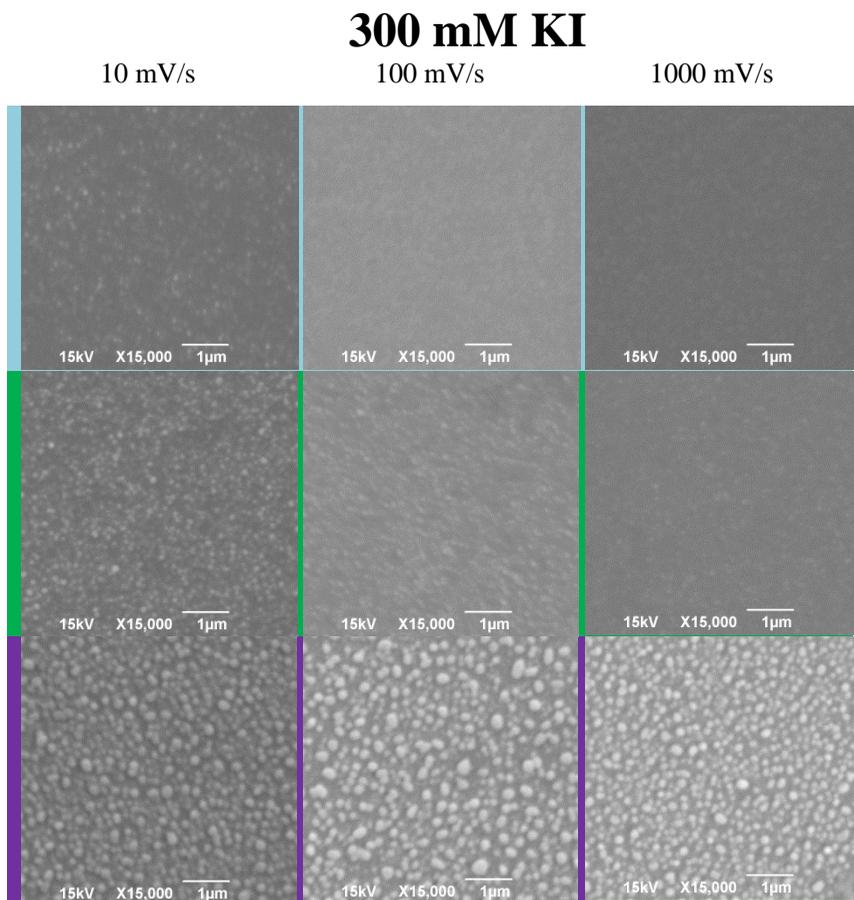


Figura 55: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de KI, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**300 mM NaCl**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

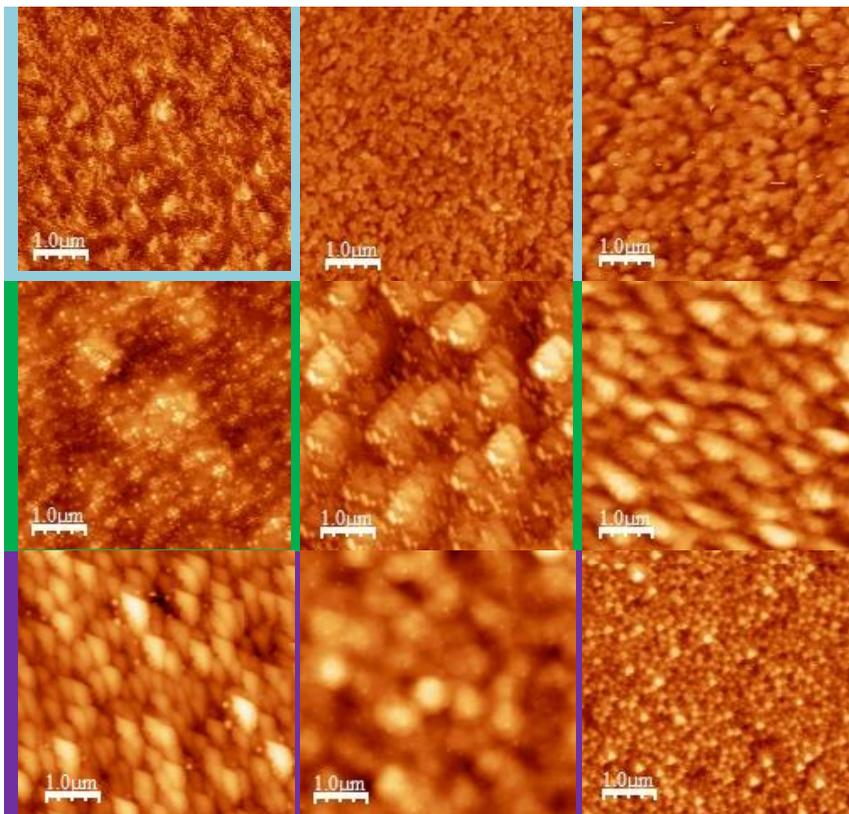


Figura 56: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de NaCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**300 mM NaCl**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

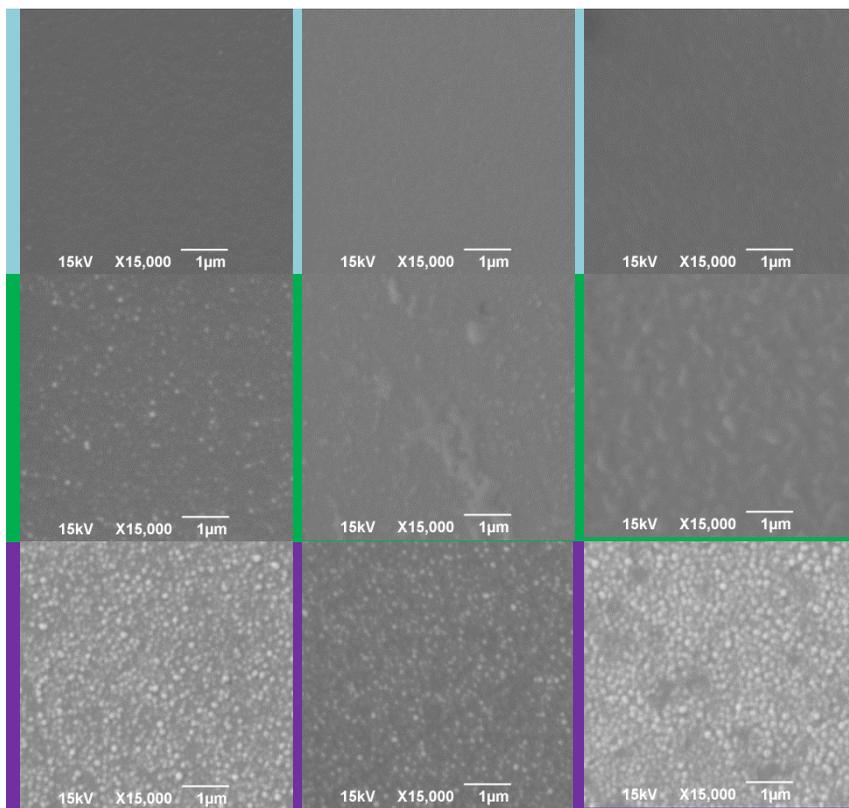


Figura 57: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 300 mM de NaCl, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**150 mM AlCl<sub>3</sub>**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

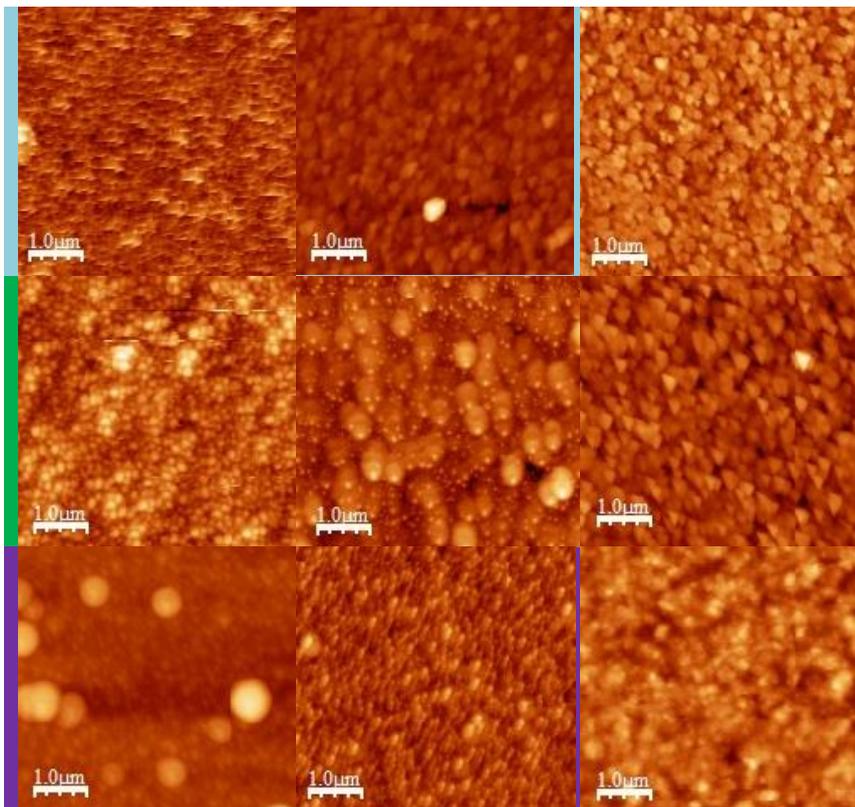


Figura 58: Imagens de AFM referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 150 mM de AlCl<sub>3</sub>, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

**150 mM AlCl<sub>3</sub>**

10 mV/s

100 mV/s

1000 mV/s

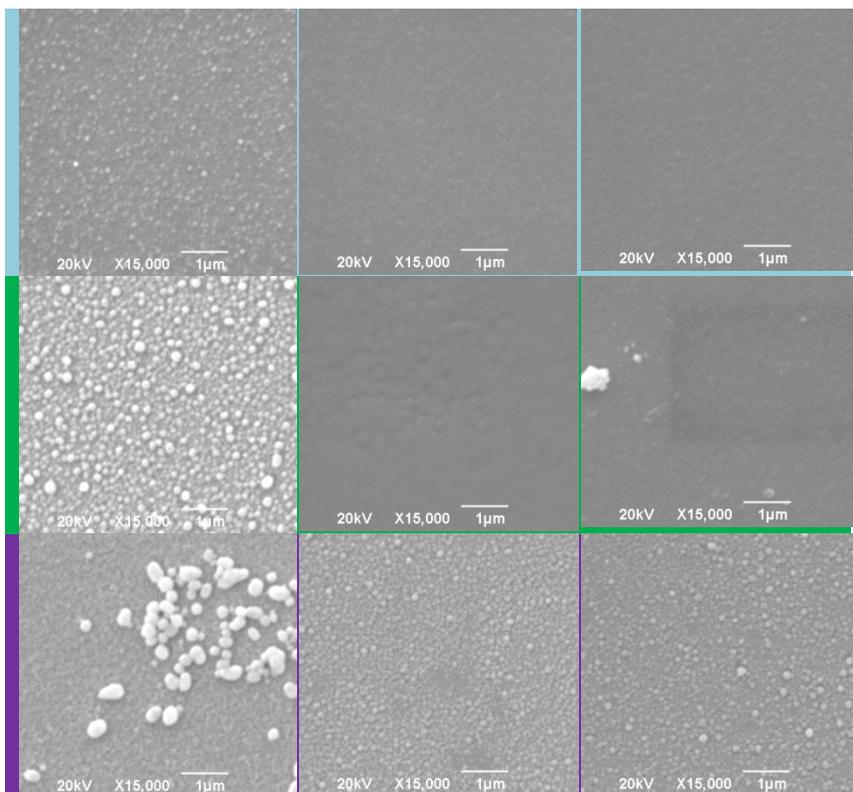


Figura 59: Imagens de MEV referentes ao processo de redução do ITO (feitas na região (I), (II) e (III) da Figura 41) da solução de 150 mM de AlCl<sub>3</sub>, para as taxas de 10, 100 e 1000 mV/s.

A partir das micrografias de AFM foi realizada a análise da rugosidade superficial usando o método de invariância por escala, que fornece a rugosidade média quadrática da superfície  $W$  e o comprimento de correlação  $L_C$ . A Figura 60 mostra a evolução da rugosidade no ponto 03 da curva de condutância para os eletrólitos de 100 mM KCl(a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c) e 300 mM NaCl (d), para as taxas de varredura de 10, 20, 100 e 1000 mV/s.

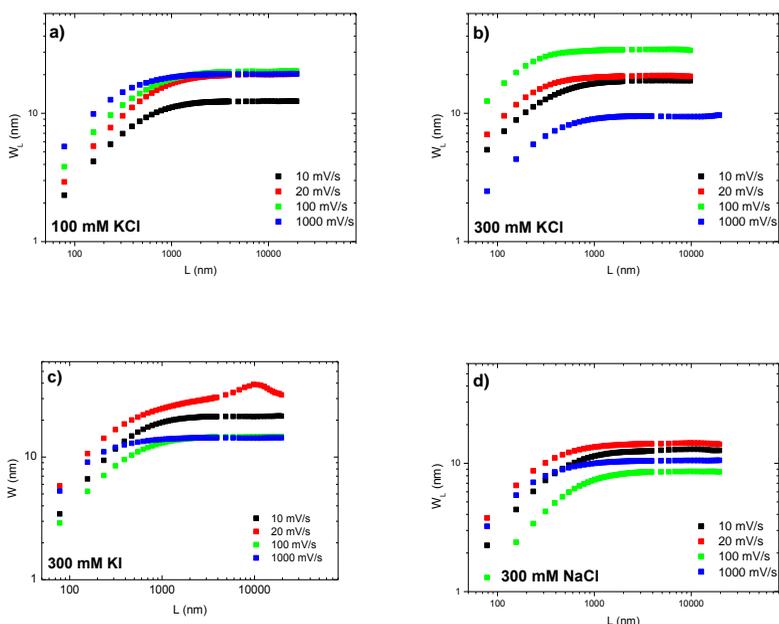


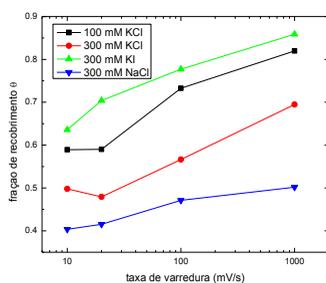
Figura 60: Perfis de evolução da rugosidade para diferentes taxas de varredura para 100 mM KCl (a), 300 mM KCl (b), 300 mM KI (c) e 300 mM NaCl (d). Dados experimentais ( $\blacksquare$ ).

Através dessas imagens é possível obter o comprimento de correlação  $L_C$  e a rugosidade de saturação  $W_S$ , os resultados são apresentados na Tabela 7 a seguir.

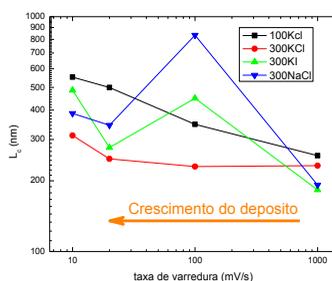
Tabela 7: Tabela dos resultados de rugosidade e comprimento de correlação referentes a região III do perfil de condutância diferencial.

Solução	$v(\text{mV/s})$	$L_C$	$W_S$
100 mM KCl	10	553	12,74
	20	499	17,18
	100	348	19,98
	1000	256	25,95
300 mM KCl	10	312	17,95
	20	248	19,75
	100	230	31,54
	1000	232	9,59
300 mM KI	10	486	21,31
	20	277	27,01
	100	449	16,27
	1000	183	20,51
300 mM NaCl	10	387	12,74
	20	345	14,51
	100	834	8,77
	1000	192	12,01

Com o objetivo de entender como os parâmetros tabelados acima podem se relacionar com os parâmetros eletroquímicos obtidos anteriormente, é necessário verificar, primeiramente, em que estágio do processo de crescimento da camada porosa as amostras examinadas se encontram, o que pode ser verificado pela sua fração de recobrimento  $\theta$ . Esta pode ser estimada ao se comparar a carga coletada no processo de eletrorredução da amostra com o parâmetro  $Q_0$  que havia sido determinado anteriormente, nas mesmas condições de eletrólito e taxa de varredura. O resultado é mostrado na Figura 61a. Observa-se então que cada uma das amostras examinadas encontrava-se em um estágio diferente do processo de redução. Ou seja, embora tenha se tentado interromper o processo de redução sempre na mesma posição (ponto 03 da curva de condutância), isso acabou não ocorrendo. As amostras que foram coletadas no estágio mais avançado do processo referem-se às amostras produzidas com 1000 mV/s. Por outro lado, a Figura 61b, que traz a evolução do comprimento de correlação com a taxa de varredura, mostra que, ao longo do crescimento do filme, indicado pela flecha laranja,  $L_C$  sempre aumenta, o que significa que os grãos do depósito estão crescendo. Portanto, as amostras produzidas com varredura de 1000 mV/s são as que, paradoxalmente estão mais próximas do ponto crítico e as mais “finas”.



(a)



(b)

Figura 61: (a) Fração de recobrimento estimada e (b) comprimento de correlação medido das amostras analisadas por AFM.

#### 6.4.4 Analogia do passeio aleatório ao problema LPRM.

Durante o processo de redução da cadeia de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , os íons de índio (In) e estanho (Sn) se reduzem formando uma película de partículas “esféricas”, como foi possível observar nas micrografias, e como é citado por [35] [28] [34] etc. A formação de partículas “esféricas” faz com que os íons presentes na solução, que ocasionam a redução do In e Sn, tenham o seu caminho modificado. Isso significa que a quantidade de partículas formadas e seus respectivos tamanhos irão influenciar no caminho que os íons irão ter que percorrer. O processo de difusão de íons em um eletrólito pode ser associado a um passeio aleatório como mostrado na Seção 4.

Pretendemos usar os conceitos de passeio aleatório para correlacionar as características morfológicas determinadas por AFM com os parâmetros extraídos das voltametrias através do modelo modificado de LPRM.

Considere-se a equação do passeio aleatório:

$$\langle x^2 \rangle = \varepsilon^2 N \quad 89$$

Esta equação pode ser reescrita em função dos parâmetros experimentais do nosso sistema. Por exemplo, a grandeza  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$  representa o raio de alcance efetivo dos íons. No processo de eletroredução considerado, o íon  $\text{H}^+$  precisa difundir do eletrólito até o substrato atravessando uma camada porosa de espessura  $h$ . Assim:

$$\langle x^2 \rangle = h^2 \quad 90$$

No processo de difusão, os íons precisam circundar os grãos metálicos que formam a camada porosa. É no ponto de confluência entre dois ou mais grãos que o íon pode fazer a opção aleatória de mudar de direção. Pode-se, portanto, associar o tamanho do passo  $\varepsilon$  com o comprimento de correlação  $L_c$ , uma vez que este, no caso de um substrato granulado, está associado ao tamanho médio de partículas da superfície. Ou seja,  $\varepsilon = L_c$ . Finalmente, o caminho difusivo  $\delta$  está associado ao percurso efetivamente percorrido, o que no modelo de passeio aleatório é dado por  $\varepsilon N$ . Assim a Equação 87 é reescrita como:

$$h^2 = \langle x^2 \rangle = \varepsilon(\varepsilon N) = L_c \delta \quad 91$$

O parâmetro  $h$  representa a espessura da película porosa reduzida durante o tratamento catódico. Para filmes de mesma espessura, espera-se, portanto, que as grandezas  $L_c$  e  $\delta$  sejam inversamente proporcionais. A Figura 62 mostra que essa relação se verifica para as amostras produzidas com taxa de varredura de 1000 mV/s, referentes a região III do processo de eletroredução. Os valores percentuais que acompanham cada ponto referem-se à fração  $\theta$  estimada de cada amostra. Trata-se, portanto, de um resultado qualitativo, uma vez que cada amostra encontra-se em um estágio distinto do processo de bloqueio. As setas indicam os valores para os quais o comprimento de correlação poderia evoluir, ao atingir o ponto de bloqueio, levando-se em consideração a tendência observada na Figura 61b.

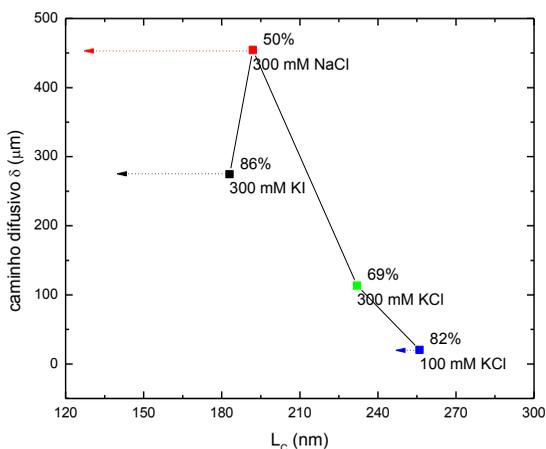


Figura 62: Dependência do caminho de difusão do eletrólito com  $L_c$

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados dessa dissertação apontam que o ITO possui um comportamento eletroquímico variável durante um tratamento catódico, apresentando pontos de redução dependentes do pH e concentração das soluções, sendo que o processo de redução mostrou ser um processo irreversível.

O tratamento catódico nas soluções de 100 mM KCl, 300 mM KCl, 300mM KI e 300 mM NaCl mostrou ser um processo controlado por resistência. O processo ocorrido na solução de 150 mM AlCl<sub>3</sub>, apresentou comportamento diferente das outras soluções nos perfis potenciodinâmicos.

Os perfis de condutância diferencial se mostraram uma maneira eficiente de descrever e desacoplar os processos que ocorrem durante o processo de redução do ITO.

O modelo LPRM, em sua forma original, não descreve o processo satisfatoriamente, porém, com as modificações propostas, foi possível obter bons ajustes às curvas experimentais, gerando coeficientes que podem ser correlacionados à morfologia do depósito poroso.

A idéia de se contrapor as imagens de MEV e AFM não funcionou: as micrografias de MEV apresentaram muito baixo contraste e pouca profundidade de foco, porém os valores do comprimento de correlação obtidos com o AFM se mostraram satisfatórios.

Através de análises realizadas através do modelo LPRM modificado com os resultados do comprimento de correlação e rugosidade fornecido pelo AFM, junto a uma analogia do passeio aleatório, tornou-se possível se obter uma relação de dependência do caminho de difusão do eletrólito com o comprimento de correlação.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. BUBE, R. H. et al. **IEEE Tans. Electron Devices**, 31, 1988. 528.
2. SIGH, V. P.; MORTON, D. C.; MILER, M. R. **IEEE Trans. Electron Devices**, 35, 1988. 38.
3. KOBAYASHI, H. et al. Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions. **Journal of Applied Physics**, 69, 1991. 1736.
4. COUTAL, C.; AZEMA, A.; ROUSTAN, J. C. Fabrication and characterization of ITO thin films deposited by excimer laser evaporation. **Thin Solid Films**, 288, 1996. 248.
5. QIAO, Q. et al. A comparison of fluorine tin oxide and indium tin oxide as the transparent electrode for P3OT/TiO<sub>2</sub> solar cells Original Research Article. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 90, 2006. 1034-1040.
6. RASTOGI, A. C.; LAKSHMIKUMAR, S. T. Indium-tin-oxide-metal interfacial resistance and its implication for solar cells. **Solar Cells**, 26, 1989. 323-328.
7. MOSES, S. et al. Detection of DNA hybridization on indium tin oxide surfaces. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 125, 2007. 574-580.
8. SCHÖNENBERGER, C. et al. Efficient electroporation of peptides into adherent cells: investigation of the role of mechano-growth factor in chondrocyte culture. **Biotechnological Letter**, 33, 2011. 883.

9. PLUK, H. et al. Advantages of indium–tin oxide-coated glass slides in correlative scanning electron microscopy applications of uncoated cultured cells. **Journal of Microscopy**, 223, 2009. 253.
10. ARMSTRONG, N. R. et al. Theodore Kuwana Electrochemical and surface characteristics of tin oxide and indium oxide electrodes. **Analytical Chemistry**, 48, n. 4, 1976. 741–750.
11. N., W.; T., K. **Spectroelectrochemistry at Optically Transparent Electrodes**. New York: [s.n.], v. 7, 1974.
12. QUINN, R. K.; ARMSTRONG, N. R.; VANDERBORGH, N. E. Electrochemistry at thin Solid films. **Journal of Vacuum Science & Technology**, 160, n. 12, 1975.
13. KIRKOV, P. The electrochemistry of the tin oxide semiconductor—I. the establishment of mechanisms at polarized n-type tin oxide. **Electrochimica Acta**, 17, 1972. 519-532.
14. HANSEN, W. N.; KUWANA, T.; OSTERYOUNG, R. A. Observation of Electrode-Solution Interface by Means of Internal Reflection Spectrometry. **ibid**, 38, 1966. 1810.
15. KUWANA, T.; K., D. R.; OSTERYOUNG, R. A., v. 38, p. 1810, 1966.
16. DUBROVINSKII, V. Y.; KUMOK, V. **Zhur. Analit. Khim**, v. 19, p. 1159, 1158.
17. CHEEK, G.; INOUE, N.; GOODNICK, S. FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF INDIUM TIN OXIDE (ITO) POLYCRYSTALLINE SILICON SOLAR-CELLS. **Applied**

- Physics Letters**, 33, n. 7, 1978. 643-645.
18. BALASUBRAMANIAN, N.; SUBRAHMANYAM, A. STUDIES ON EVAPORATED INDIUM TIN OXIDE (ITO) SILICON JUNCTIONS AND AN ESTIMATION OF ITO WORK FUNCTION. **Journal of Electrochemical Society**, 138, 1991. 322-324.
  19. SAIM, H. B.; CAMPBELL, D. S. PROPERTIES OF INDIUM TIN OXIDE (ITO) SILICON HETEROJUNCTION SOLAR-CELLS BY THICK-FILM. **Techniques Solar Energy Materials**, 15, 1987. 249-260.
  20. BRUNETTI, V.; TEIJELO, M. L. Oxide/hydroxide films on tin. Part I: Kinetic aspects of the electroformation and electroreduction of the films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 613, 2008. 9-15.
  21. MARTINEZ, M. A.; HERRERO, J.; GUTIERREZ, M. T. ELECTROCHEMICAL STABILITY OF INDIUM TIN OXIDE THIN-FILMS. **Electrochimica Acta**, 37, 1992. 2565-2571.
  22. SCHOLTEN, M.; VAN DEN MEERAKKER, J. E. A. M. On the Mechanism of ITO Etching: The Specificity of Halogen Acids. **Journal of Electrochemical Society**, 140, 1993. 471-475.
  23. VINK, T. J. et al. On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part I. Stress and microstructure. **Thin Solid Films**, 226, 1995. 145-151.
  24. VAN DEN MEERAKKER, J. E. A. M. et al. On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part II. Etching behavior. **Thin Solid**

**Films**, 266, 1995. 152-156.

25. VAN DEN MEERAKKER, J. E. A. M.; TER VEEN, W. R. Reductive Corrosion of ITO in Contact with Al in Alkaline Solutions. **Journal of Electrochemical Society**, 139, 1992. 385-390.
26. AZIZ, H.; XU, G. A degradation mechanism of organic light-emitting devices. **Synthetic Metals**, 80, 1996.
27. RADHAKRISNAN, S.; UNDE, S.; MANDALE, A. B. Source of instability in solid state polymeric electrochromic cells: the deterioration of indium tin oxide electrodes". **Materials Chemistry and Physics**, 48, 1997.
28. HUANG, C. A. et al. The electrochemical behavior of tin-doped indium oxide during reduction in 0.3 M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, 48, 2003. 3599-3605.
29. MATVEEVA, E. Electrochemistry of the Indium-Tin Oxide Electrode in 1 M NaOH Electrolyte. **Journal of Electrochemical Society**, 152, 2005.
30. STOTTER, J. et al. Comparison of the Electrical, Optical, and Electrochemical Properties of Diamond and Indium Tin Oxide Thin-Film electrodes". **Chemical Material**, 17, 2005.
31. SENTHILKUMAR, M. et al. Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization. **Materials Chemistry and Physics**, 108, 2008. 403.
32. MANE, R. S. et al. Electrochemically intercalated indium-tin-

- oxide/poly(3-hexylthiophene): A solid-state heterojunction solar cell. **The Journal of Chemical Physics**, 130, 2009.
33. SCHILLER, R.; BATTISTIG, G.; RABANI, J. Reversible electrochemical coloration of indium tin oxide (ITO) in aqueous solutions. **Radiation Physics and Chemistry**, 72, 2005. 217-223.
34. SPADA, E. R. **Viabilidade do uso de redes porosas ordenadas magnéticas em microdispositivos magnetocalóricos**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
35. SPADA, E. R. et al. Role of acidic and basic electrolytes on the structure and morphology of cathodically reduced indium tin oxide (ITO) substrates. **Electrochemical Acta**, 108, 2013. 520-524.
36. MARSHALL, S. L. An Extension of the Layer-Pore Resistance Model for Electrode Passivation. **Australian Journal of Chemistry**, 47, 1994. 1271-1284.
37. KISSEL, T. R. **Potentiometry: Oxidation-Reduction, pH Measurements, and Ion-Selective Electrodes**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1986.
38. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.
39. FISHER, A. C. **Electrode Dynamics**. 1ª. ed. Walton Street: Oxford University Press, 1996.
40. KITTEL, C.; KROEMER, H. **Thermal Physics**. 2ª. ed. [S.l.]: W. H. Freeman Company, 1980.
41. ZHANG, X. G. **Electrochemistry of silicone and its oxide**. 1ª. ed.

[S.l.]: Kluwer Academic Publisher, 2001.

42. [HTTP://WWW.DELTA-TECHNOLOGIES.COM/PRODUCTS.ASP?C=1](http://www.delta-technologies.com/products.asp?c=1). Acesso em: 12 Junho 2013.
43. [HTTP://WWW.KINTEC.HK/](http://www.kintec.hk/). **Kintec**: Solutions for Future. Acesso em: 18 jun. 2013.
44. BATZIL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, p. 47, 2005.
45. RUSSEL, J. B. **General Chemistry**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
46. CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1985.
47. ORNA, M. V.; STOCK, J. **Electrochemistry, past and present**. Columbus: American Chemical Society., 1989.
48. VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics**: Theoretical Aspects. New York: Academic Press, 1967.
49. BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard Potentials in Aqueous Solutions**. New York: Marcel Dekker, 1985.
50. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
51. SHORT, G. D.; BISHOP, E. Concentration Overpotentials on Antimony Electrodes in Differential Electrolytic Potentiometry." 37 (8);, 8, n. 37, 1965. 962–967.

52. DELAHAY, P. **Double Layer and Electrode Kinetics**. New York: Interscience, 1965.
53. BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H. E. **Fractal Concepts in Surface Growth**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
54. SMILAUER, P.; VVEDENSKY, D. Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth. **Physical Review B**, 52, 1995. 14263–14272.
55. ROSA, A. M. et al. Growth evolution of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Physics: Conference Series**, 370, 2012.
56. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. [S.l.]: Oxford University Press, v. 5, 1996.
57. BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1980.
58. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica. 2. ed. São Paulo:** , 2005. 220 p. 2. ed. [S.l.]: Editora Da Universidade de São Paulo, 220. 220 p.
59. MÜLLER, W. J. On the Passivity of Metals. **Transactions of the Faraday Society**, 27, 1931. 737-751.
60. MÜLLER, W. J. Die Bedeckungstheorie der passivität der metalle und ihrer experimentelle begründung. **Transactions of the Faraday Society**, 27, 1933. 737.
61. TOLEDO, R. A. et al. Estudo eletroquímico e químico-quântico da

- oxidação do antidepressivo tricíclico amitriptilina. **Química Nova**, 28, 2005. 456-461.
62. KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility. **The Journal of Physical Chemistry**, 85, n. 12, 1981. 1731–1741.
63. CALANDRA, A. J. et al. Potentiodynamic current/potential relations for film formation under OHMIC resistance control. **Electrochimica Acta**, 19, 1974. 901-905.
64. DEVILLIERS, D.; LANTELME, F.; CHEMLA, M. Surface processes: Effect of ohmic polarization on potentiodynamic V/I curves. **Electrochimica Acta**, 31, 1986. 1235–1245.
65. SALINAS, S. R. A. **Introdução a Física Estatística**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.
66. EINSTEIN, A. **Annalen der Physik**, 17, 1905. 549.
67. DENKOV, N. D. et al. Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex- Particles on Substrates. **Langmuir**, 8, 1992. 3183-3190.
68. TOMCZAK , N.; GOH, K. E. J. **SCANNING PROBE MICROSCOPY**. [S.l.]: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2011.
69. EATON , P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. New York: Oxford University Press Inc., 2010.
70. GARCIA, R. **Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy**.

Weinheim: John Willey & Sons, Inc, 2010.

71. JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. **Mechatronics**, v. 14, p. 907–945, 2004.
72. MAGANOV, S. N.; WHANGBO, M. H. **Surface Analysis with STM and AFM**. New York,: VCH Publishers, Inc., 1996.
73. BHUSHAN, B. **Handbook of Nanotechnology**. [S.l.]: Springer, 2004. 370-372 p.
74. JASINSKI, E. F. **Litografia de nanoesferas para obtenção de moldes secundários poliméricos eletrodepositados em silício**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
75. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.
76. ALMEIDA, P. J. F. **Aplicações Analíticas da voltametria com adsorção**. Porto: Faculdade de Ciência do Porto, v. Dissertação, 2000.
77. COBO, S. et al. A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water. **Nature Materials**, 11, 2012. 802–807.
78. NOBIAL, M. et al. The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH, 600, 2007.
79. SERPA, R. B. **Filmes de TiO<sub>2</sub> eletrossitetizados sobre ITO com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina , 2013.
80. TENCH, D. M.; ANDERSON, D. P.; KIM, P. Solderability

assessment via sequential electrochemical reduction analysis.

**Journal of Applied Electrochemical**, 20, 1994. 18.

81. [NAKAYAMA] S. Nakayama, T. Sugihara, J. Matsumoto, T. Notoya, T. Osakai, "Chemical State Analysis of Tin Oxide Films by Voltammetric Reduction". **Journal of Electrochemical Society**, 158, 2011. C341.
82. METIKOS-HUKOVIC, M.; OMANOVIC, S. Thin indium oxide film formation and growth: Impedance spectroscopy and cyclic voltammetry investigations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 455, 1998. 181-189.
83. OMANOVIC, S.; METIKOS-HUKOVIC, M. The ionic conductance of barrier anodic oxide films on indium. **Solid State Ionics**, 78, 1995. 69-78.
84. OMANOVIC, S.; METIKOS-HUKOVIC, M. A study of the kinetics and mechanisms of electrocrystallization of indium oxide on an in situ prepared metallic indium electrode. **Thin Solid Films**, 2004. 52-62.
85. ZHENG, L.; SONG, J. F. Nickel(II)-baicalein complex modified multiwall carbon nanotube paste electrode and its electrocatalytic oxidation toward glycine, 391, 2009. 56.
86. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em:

<<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>.

87. PYUN, S. I.; HONG, M. H. A model describing the growth kinetics of passivating oxide film prepared under potentiostatic conditions. **Electrochimica Acta**, 37, 1992. 327.
88. PÉREZ, M. A.; PÉREZ, O. E. L.; TEIJELO, M. J. Cathodic behavior of bismuth. II. Electrochemical and ellipsometric study of the hydrogen insertion into bulk bismuth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 596, 2006. 149-156.
89. PÉREZ, M. A.; TEIJELO, M. L. Cathodic behavior of bismuth. I. Ellipsometric study of the electroreduction of thin Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 583, 2005. 212-220.
90. KIRCHHEIM, R. Growth Kinetics of Passive Films. **Electrochimica Acta**, 32, n. 11, 1987. 1619-1629.
91. FINKLEA, H. O. **Semiconductor Electrodes**. Amsterdam: Elsevier, 1988.
92. DE TACCONI, N. R.; CALANDRA, A. J.; ARVÍA, A. J. CONTRIBUTION TO THE THEORY OF THE POTENTIAL SWEEP METHOD: CHARGE TRANSFER REACTIONS WITH UNCOMPENSATED CELL RESISTANCE. **Electrochimica Acta**, 18, 1973. 571-577.
93. DE ALMEIDA, P. J. F. **Aplicações analíticas da Voltametria com adsorção**. Cidade do Porto: Universidade do Porto, 2000.
94. BRUNETTI, V.; VILLULLAS, H. M.; TEIJELO, L. M. Potentiodynamic growth of anodic silver chromate layers.

**Electrochemical Acta**, 44, 1999. 4693-4700.

95. BRUNETTI, V.; VILLULLAS, H. M.; TEIJELO, L. M. Kinetics of the electroreduction of  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  salt films electrodeposited on silver. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, 91, 2003. 97-106.
96. BRUNETTI, V.; VILLULLAS, H. M.; TEIJELO, L. M. Analysis of ohmic effects in passivation Processes. **Materials Science**, 1998. 829-834.
97. X-RAY Photoemission Spectroscopy Studies of Sndoped Indium Oxide Films. **Journal of Applied Physics**, 48(8), 1977. 3524-3531.

