

Robson Lourenço Cavalcante

**Caracterização impedimétrica do crescimento de camadas porosas
em ITO**

**Florianópolis/SC
Março de 2015**

Robson Lourenço Cavalcante

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Luisa Sartorelli
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula

**Caracterização impedimétrica do crescimento de camadas porosas
em ITO**

*Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina
como requisito para
obtenção do Grau de Doutor
em Física.*

Florianópolis/SC
Março de 2015

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

Cavalcante, Robson Lourenço

Caracterização impedimétrica do crescimento de camadas porosas em ITO / Robson Lourenço Cavalcante ; orientadora, Maria Luisa Sartorelli ; coorientador, Fernando Rogério de Paula. - Florianópolis, SC, 2015.
161 p.

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

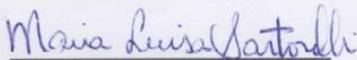
Inclui referências

1. Física. 2. Impedância eletroquímica. 3. Capacitância efetiva gráfica. 4. Camada porosa. 5. LPRM modificado . I. Sartorelli, Maria Luisa . II. de Paula, Fernando Rogério. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

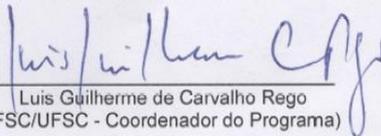
Caracterização impedimétrica do crescimento de camadas porosas em ITO

Robson Lourenço Cavalcante

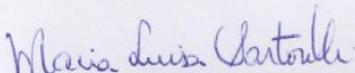
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



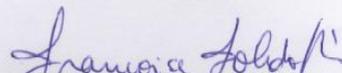
Prof^ª. Dr^ª. Maria Luisa Sartorelli
(UFSC - orientador)



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



Prof^ª. Dr^ª. Maria Luisa Sartorelli
(UFSC - Presidente)



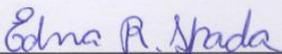
Prof^ª. Dr^ª. Françoise Toledo Reis
(membro titular) - UFSC/FSC



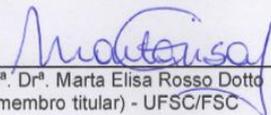
Prof. Dr. Antonio Raul Júnior
(membro externo) - IF/UNICAMP



Prof. Dr. Lucas Natálio Chavero
(membro titular) - UFSC/Blumenau



Dr^ª Edna Regina Spada
(membro externo) - USP/IFSC



Prof^ª. Dr^ª. Marta Elisa Rosso Dotto
(membro titular) - UFSC/FSC

“...E você aprende que realmente pode suportar, que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!...”

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Durante este período de Doutorado, processo solitário a que qualquer investigador está destinado, tive a ajuda de várias pessoas. Conteí com a confiança e o apoio de inúmeras delas e instituições financeiras. Sem isso, esta investigação não teria sido possível.

Este é o momento de agradecer a todos que fizeram parte dessa etapa tão importante da minha vida!

Agradeço ao meu Deus, autor da minha existência, por ter me ajudado e sustentado até aqui. Agradeço aos meus pais, Antonio e Nazira, pessoas maravilhosas, pelos ensinamentos desde a mais tenra idade, pelos bons conselhos, pelo apoio durante esta jornada e voto de confiança depositado em mim! Amo muito vocês!

Ao meu irmão Bruno Lourenço, agradeço pelo carinho!

Agradeço ao amor da minha vida, Talita Miranda Cavalcante, pelo companheirismo, paciência, apoio, incentivo e, acima de tudo, pelo amor que você tem demonstrado a mim... Sempre te amarei!

Agradeço à professora orientadora Dr^a. Maria Luisa Sartorelli, por ter me ajudado a ampliar minha visão para a jornada acadêmica, pelo grande aprendizado, pelas lições de vida, pela amizade e por ter confiado na minha potencialidade... serei sempre grato!

Agradeço aos amigos do “LABSIN”, Lucas Chavero que me deu grandes contribuições no início do novo projeto, Luana Lacy, Edna Spada, Bruno Clasen, Viviane, Rafael Serpa, Sibebe, Rodrigo, Graziâni Candiotto, Ailton Ferreira por terem me dado os primeiros passos no laboratório e a todos os outros que já passaram ou que acabei não citando. Obrigado pelo companheirismo, pelo trabalho em equipe, pelo aprendizado em conjunto, sou muito grato de tê-los como amigos, por terem sido meus companheiros durante este período, pelos momentos difíceis, pelos momentos “relax”... obrigado por fazerem parte da minha vida!

Agradeço a todos os meus amigos que conheci nesta cidade maravilhosa... obrigado por terem me feito sentir bem no vosso meio... vou tê-los sempre no coração!

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pelo apoio financeiro imprescindível nessa etapa.

Não posso deixar de agradecer à Banca Examinadora, por ter aceito gentilmente este convite.

E, por fim, a todos aqueles que torcem por mim, que estiveram ao meu lado me apoiando direta ou indiretamente, fica o meu sincero agradecimento!

RESUMO

Filmes finos de óxido de índio dopado com estanho - ITO (do inglês *indium tin oxide*), usados como película condutora transparente, têm vasta aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Seu uso como eletrodo em soluções eletrolíticas deve ser limitado pelo fato do mesmo sofrer redução sob polarização catódica. Em trabalhos anteriores, a investigação desse processo redutivo mostrou uma forte influência da composição do eletrólito de suporte sobre a morfologia porosa do filme metálico resultante. Quando o crescimento da camada porosa é realizado por redução potenciodinâmica, pode-se aplicar o modelo de resistência de camada porosa LPRM-Modificado (do inglês *Layer-Pore Resistance Model*), que fornece parâmetros que descrevem a morfologia porosa do depósito.

No presente trabalho o crescimento da camada porosa por redução potenciodinâmica foi acompanhado *in-situ* por espectroscopia de impedância eletroquímica, visando a extração de parâmetros físicos que corroborem e validem os resultados obtidos pelo modelo LPRM-modificado. A caracterização impedimétrica *in-situ*, em eletrólitos aquosos de NaCl e KCl, em diferentes concentrações, usou uma metodologia de medida especialmente desenvolvida para esse fim. Os espectros de impedância foram analisados por método gráfico que permite extrair valores de capacitância efetiva da interface, que prescindem de um modelo de circuito elétrico equivalente. Os valores de capacitância efetiva foram traduzidos em termos do aumento de área interna da interface porosa em função do volume de material reduzido.

Os resultados mostram, para eletrólitos de KCl, um aumento de 10 a 70 vezes da área porosa, que se propaga lateralmente. Eletrólitos de NaCl, por outro lado, apresentam um comportamento mais corrosivo, abrindo canais porosos que penetram no filme de ITO (crescimento unidimensional) acarretando um aumento de área interna de 70 a 200 vezes. Tais resultados corroboram e complementam a descrição extraída do modelo LPRM-modificado, que mostra que a camada porosa crescida em eletrólito de NaCl oferece uma resistência três vezes maior à difusão eletrolítica que o eletrólito de KCl.

Palavra-chave: ITO, LPRM modificado, capacitância efetiva gráfica, camada porosa, impedância, índio.

ABSTRACT

Thin films of tin doped indium oxide – ITO, generally used as transparent conductive layer, are largely employed in optoelectronic devices. Its use as electrode in electrolytic solutions is limited by the fact that it undergoes reduction under cathodic polarization. Previous investigations of ITO reduction process had shown a strong influence of the supporting electrolyte composition over the porous morphology of the resulting metallic film. Whenever the porous layer is formed under potentiodynamic conditions, it is possible to apply a modified Layer-Pore Resistance Model to extract parameters that describe the porous morphology.

In the present work the growth of the porous layer, by potentiodynamic reduction was tracked in-situ by electrochemical impedance spectroscopy, in order to extract physical parameters that corroborate and validate results from the modified LPRM model. The in-situ impedimetric characterization in aqueous NaCl and KCl electrolytes of different concentrations followed a methodology specially designed for this purpose. The impedance spectra were analyzed by a graphic method that yields figures of effective interface capacitance, without the need of an equivalent electric circuit model. The values of effective capacitance were expressed in terms of an increase of internal area of the porous interface as function of the volume of reduced material.

Results show, for KCl electrolytes, a 10 to 70-fold increase of the porous area, which propagates laterally. NaCl electrolytes, on the other hand, present a more corrosive behavior, opening deep porous channels in the ITO film (unidimensional growth) that show a 70 to 200-fold increase of internal area. These results agree and complement the description that was extracted from the modified LPRM model, which showed that the porous layer grown in a NaCl bath presents a 3-fold higher resistance to electrolyte diffusion than the ones grown in a KCl bath of same molar concentration.

Keywords: ITO, LPRM modified, graphic effective capacitance, porous layer, electrochemical impedance, indium.

SIGLAS E SÍMBOLOS

A^*	Área total de recobrimento do eletrodo
A	Área total do eletrodo
b	Resistência de uma camada de eletrólito de espessura δ
C_H ou C_{dl}	Capacitância da dupla camada de Helmholtz
(C_{GC})	Capacitância da camada difusa modelo de Gouy-Chapman
C	Concentração das espécies oxidadas (mol/cm^3)
CPE	Elemento de fase constante
C_{eff}	Capacitância efetiva
CE	Contra-eletrodo
D	Coefficiente de difusão das espécies oxidadas (cm^2/s).
E_{CB}	Energia da banda de condução
E_F	Energia de Fermi
E_{OX}	Potencial de Oxidação
E_{RED}	Potencial de Redução
(EW)	Janela eletroquímica
(EIS)	Espectroscopia de impedância eletroquímica
F	Constante de Faraday
f_{RC}	Frequência característica
i_p	Corrente de pico
(LPRM)	Modelo de resistência de camada porosa
M	Massa molar da película
n	Número de elétrons envolvidos na transferência
$Q(\theta)$	Carga adquirida durante o recobrimento
Q_0	Carga necessária para cobrir toda a área de superfície do eletrodo
Q_{eff}	Carga efetiva
$R'(\theta)$	Resistência do eletrólito nos poros
R_0	Resistência de transferência eletrônica entre eletrodo/eletrólito
R_{el}	Resistência do eletrólito
R_{CT}	Resistência de transferência de carga
RE	Eletrodo de referência de calomelano saturado (Saturated Calomel Electrode – SCE)
V_p	Potencial de pico
$V(t)$	Potencial em função do tempo
V_o	Amplitude do sinal
V_{limiar}	Potencial limiar onde é feito as medidas de impedância e cronoamperometria

V_{ref}	Potenciais de Referência
Y	Admitância equivalente
WE	Eletrodo de trabalho
Z_w	Impedância de Warburg
Z_{real}	Componente real da impedância
Z_{imag}	Componente imaginária da impedância
$ Z(\omega) = Z_0$	Módulo da impedância
θ	Grau de recobrimento da superfície
ρ	Densidade
κ	Condutividade do eletrólito
δ	Espessura da película formada
σ	Condutância diferencial
$\sigma(\theta)$	Condutância diferencial varia em função da fração da área eletroativa
σ_0	Condutância diferencial máxima
v	Taxa de varredura
ω	Frequência angular
(\emptyset)	Fase
ρ	Resistividade solução
α	Expoente do CPE

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficiente de difusão dos íons em água a 25 °C.....	47
Tabela 2: Elementos elétricos comuns e suas respectivas representações de impedância	62
Tabela 3: Valores de α e o respectivo CPE.....	65
Tabela 4: Valores experimentais pH natural e condutividade elétrica dos eletrólitos aquosos utilizados neste trabalho.....	72
Tabela 5: Potenciais para as medidas de cronoamperometria e impedância.....	80
Tabela 6: Potenciais de Referência V_{ref} na região do início, meio e pico da curva de voltametria.....	82
Tabela 7: Resultados obtidos através do Modelo LPRM modificado para todas as soluções.....	86
Tabela 8: Parâmetros relevantes Q_f, b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de KCl 300 mM	90
Tabela 9: Parâmetros relevantes Q_f, b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de KCl 100 mM.....	91
Tabela 10: Parâmetros relevantes Q_f, b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de NaCl 300 mM.....	92
Tabela 11: Parâmetros relevantes Q_f, b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de NaCl 100 mM.....	93
Tabela 12: Valores de R_e, R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM KCl no potencial -1,0 V antes da voltametria (1st).....	100
Tabela 13: Valores de R_e, R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM KCl no potencial -1,0 V depois da voltametria (2st).....	101

Tabela 14: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 100 mM KCl no potencial -1,05 V antes da voltametria (1st).....	102
Tabela 15: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 100 mM KCl no potencial -1,05 V depois da voltametria.....	103
Tabela 16: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,20 V antes da voltametria (1st).....	104
Tabela 17: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,20 V depois da voltametria (2st).....	105
Tabela 18: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,23 V antes da voltametria (1st).....	106
Tabela 19: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,23 V depois da voltametria (1st).....	107
Tabela 20: Capacitância interfacial efetiva de filmes metálicos de índio.....	113
Tabela 21: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 300 mM KCl.....	114
Tabela 22: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 100 mM KCl.....	115
Tabela 23: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 300 mM NaCl.....	116
Tabela 24: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 100 mM NaCl.....	117
Tabela 25: Valores de σ e β	121

Tabela 26: Parâmetros ajustados para taxa 10 mV/s, 300 mM NaCl.....	131
Tabela 27: Parâmetros ajustados para taxa 50 mV/s, 300 mM NaCl.....	131
Tabela 28: Parâmetros ajustados para taxa 100 mV/s, 300 mM NaCl....	132
Tabela 29: Parâmetros ajustados para taxa 10 mV/s, 100 mM NaCl.....	133
Tabela 30: Parâmetros ajustados para taxa 50 mV/s, 100 mM NaCl.....	133
Tabela 31: Parâmetros ajustados para taxa 100 mV/s, 100 mM NaCl....	134

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1.1: Distribuição de energia na interface de um semiconductor tipo n e um eletrólito no equilíbrio</p>	27
<p>Figura 1.2: a) Modelo da dupla camada de Helmholtz na interface eletrodo/eletrólito; b) Variação do potencial na interface.....</p>	29
<p>Figura 1.3: (a) Modelos de dupla camada elétrica de Stern e (b) o correspondente potencial elétrico.....</p>	31
<p>Figura 2.1: Curvas potenciodinâmicas em diferentes velocidades de varredura (I) 50 mV/s; (II) 100 mV/s; (III) 150 mV/s; (IV) 200 mV/s; (V) 300 mV/s; (VI) 400 mV/s para um modelo controlado pela resistência de camada porosa. Adaptada da referência.....</p>	37
<p>Figura 2.2: Perfis potenciodinâmicos para a solução de 300 mM KCl utilizados 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 (---).....</p>	38
<p>Figura 2.3: Logaritmo da condutância diferencial para diferentes taxas de varredura obtidos para (a) 300 mM NaCl (b) 300 mM KCl para 5, 10, 20, 100 e 1000 mV/s.....</p>	39
<p>Figura 2.4: Comportamento da curva de condutância diferencial. Comportamento Nernstiano (REGIÃO 1), condutividade máxima (REGIÃO 2), recobrimento total do eletrodo e (REGIÃO 3). Estrutura de níveis do ITO em relação ao potencial eletroquímico para (b) $V = -1,5 \text{ V/SCE}$ e (c) $V = 0 \text{ V}$.....</p>	40
<p>Figura 2.5: Curva 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.....</p>	42
<p>Figura 2.6: Desenho esquemático de duas morfologias porosas, onde as áreas em vermelho representam o volume de material reduzido, que é proporcional a Q_0, (igual nas duas morfologias); os espaços em branco representam os caminhos difusivos, que determinam a resistência b do eletrólito (maior na morfologia á direita).....</p>	43

Figura 2.7: (a) Molécula de água mostrando os orbitais moleculares, onde as pontes de hidrogênio podem se estabelecer; (b) Esquema da molécula de água que explicita sua configuração tetraédrica; (c) Molécula de água ao centro com quatro pontes de hidrogênio estabelecidas com moléculas vizinhas; (d) Configuração tetraédrica da rede de pontes de hidrogênio.	45
Figura 2.8: a) Íon Hidrônio ou hidroxônio. (b) O Íon Eigen onde o próton é localizado sobre uma molécula de água. (c) o íon Zundel onde o próton é partilhado entre duas moléculas de água.....	46
Figura 2.9: Mecanismo Grotthus: íon hidroxônio (com átomo de oxigênio marcado em amarelo), se desloca da esquerda para a direita via formação transitória de um complexo Eigen (a), para Zundel (b), para Eigen (c). Linhas tracejadas marcam as pontes de hidrogênio.....	47
Figura 3.1: Varredura do potencial em função do tempo na técnica de voltametria cíclica, onde: $E_{máx}$ é o potencial máximo; E_i é o potencial inicial.....	50
Figura 3.2: Voltametria típica para a eletrodeposição de metal.....	51
Figura 3.3: (a) Forma de onda potencial vs tempo; (b) Mudança no comportamento da concentração; (c) resposta da corrente vs tempo.....	53
Figura 3.4: Esquema de funcionamento da aplicação dos potenciais.....	55
Figura 3.5: Analogia entre circuitos elétricos reativos e sistemas eletroquímicos.....	57
Figura 3.6: Representação da impedância de um circuito reativo através do Diagrama de Nyquist.....	59
Figura 3.7: Gráfico de Bode para um circuito reativo.....	60
Figura 3.8: Modelo de um circuito bloqueante.....	61
Figura 3.9: (a) Diagrama de Nyquist e (b) o respectivo modelo de circuito equivalente, para um sistema eletroquímico reativo na presença de difusão.....	63
Figura 3.10: Representação esquemática de uma distribuição de constantes de tempo da superfície: (a) distribuição de constantes de tempo na presença de uma resistência ôhmica, resultando em (b) numa constante tempo que, para uma distribuição adequada, pode ser expresso como um (c) CPE.....	66

Figura 3.11: Capacitância efetiva em função da frequência para $R_{el} = 10\Omega\text{cm}^2$, $R = 100\Omega\text{cm}^2$ e $C = 20\mu\text{F}/\text{cm}^2$. O sistema bloqueante é representado por linhas tracejadas e o sistema reativo é representado por linhas sólidas.....	67
Figura 3.12: Erro na avaliação da capacitância da dupla camada para um sistema reativo em função da frequência/frequência característica...	68
Figura 4.1: Esquema do processo de limpeza do ITO.....	73
Figura 4.2: Representação do sistema de eletrodeposição utilizado.....	74
Figura 4.3: AUTOLAB/ECO CHEMIE modelo PGSTAT302N.....	76
Figura 4.4: Voltametrias no índio e ITO para o eletrólito de KCl.....	78
Figura 4.5: Voltametrias no índio e ITO para o eletrólito de NaCl.....	79
Figura 4.6: Perfis potenciodinâmicos com diferentes taxas de varredura obtidos para (a) 100 mM KCl; (b) 300 mM KCl; (c) 100 mM NaCl;(d) 300 mM NaCl para 10, 50 e 100 mV/s	81
Figura 5.1: Curvas de Voltametria linear para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM e 300 mM de KCl.....	84
Figura 5.2: Curvas de Voltametria linear para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM e 300 mM de NaCl.....	85
Figura 5.3: Curvas de resistência diferencial em função da carga reduzida para os quatro eletrólitos investigados.....	87
Figura 5.4: Comparação dos parâmetros ajustados neste trabalho (pontos) para os eletrólitos 100 mM e 300 mM de KCL e NaCl 300 mM, com os obtidos por Candiotta (linhas).....	88
Figura 5.5: Resistência diferencial das curvas parciais de redução expressas em função de θ	89
Figura 5.6: a) Diagrama de Nyquist para dados experimentais e teóricos; b) circuito equivalente.....	95
Figura 5.7: a) Componente imaginária da impedância em função da frequência, para substratos de ITO polarizados a -1 V/SCE no eletrólito de 300 mM de KCl; b) α_{eff} e c) Q_{eff}	97

Figura 5.8: Ajuste dos dados de impedância, na região de altas frequências, ao modelo de um circuito equivalente apropriado (bloqueante ou reativo), com CPE para a impedância de ITO medida em eletrólito de KCl 300 mM em -1V/SCE, antes e depois do processo potenciodinâmico de redução a 10 mV/s.....	99
Figura 5.9: Curvas de capacitância efetiva, em função do logaritmo da frequência para KCl.....	109
Figura 5.10: Curvas de capacitância efetiva, em função do logaritmo da frequência para NaCl.....	110
Figura 5.11: Capacitância interfacial de um filme metálico plano de índio.....	112
Figura 5.12: Duas situações limites para a formação de um depósito metálico (amarelo) por redução de substrato de ITO. Topo: crescimento bidimensional; Abaixo: crescimento longitudinal.....	119
Figura 5.13: Comportamento logarítmico de s em função de Q/Q_0	120
Figura 5.14: Caminho difusivo δ em função da taxa de varredura para diferentes eletrólitos. (—) indica o ajuste linear.....	122
Figura 5.15: Inflexão no início do semicírculo reativo com o aumento anômalo da fase, para frequências maiores que 10 kHz, o qual não pôde ser modelado por nenhum elemento de circuito.....	124
Figura 5.16: Modelo de circuito equivalente utilizado para representar a interface porosa.....	124
Figura 5.17: Comparação das curvas de Nyquist dos eletrólitos de KCl e NaCl antes e depois do processo de redução.....	127
Figura 5.18: Ajustes das curvas de impedância para o eletrólito de NaCl 300 mM (a-e) e 100 mM (f-o).....	130

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 1	25
1 ASPECTOS TEÓRICOS	25
1.1 Reações de oxi-redução: conceitos.....	25
1.2 Interface sólido/líquido.....	26
1.2.1 Interface semicondutor/eletrólito	26
1.2.2 Processos faradaicos e não-faradaicos.....	27
1.2.3 Modelos de dupla camada elétrica	28
1.2.4 Modelo de Stern	30
CAPÍTULO 2	33
2 INTERFACE ITO/ELETRÓLITO	33
2.1 Estabilidade do ITO.....	33
2.2 Mecanismo da eletroredução.....	34
2.3 Modelo LPRM modificado.....	35
2.4 Difusão de íons em eletrólito aquoso	43
CAPÍTULO 3	49
3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	49
3.1 Voltametria.....	49
3.1.1 Voltametria cíclica	49
3.2 Cronoamperometria.....	51
3.3 Impedância eletroquímica	54
3.3.1 Definição de impedância: conceito de impedância complexa	54
3.3.2 Representação de circuito elétrico equivalente.....	56
3.3.3 Representações gráficas das medidas de Impedância.....	58
3.3.4 Distribuições 2D e 3D.....	64
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	71
4.1 Procedimentos experimentais	71
4.1.1 Eletrólitos	71
4.1.2 Preparação das amostras.....	72
4.1.3 Limpeza e montagem dos eletrodos	72
4.1.4 Célula eletrolítica	74
4.2 Determinação dos potenciais de medida.....	76
5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	83

5.1	Modelo LPRM modificado	83
5.2	Caracterização impedimétrica: método gráfico	94
5.3	Procedimento para determinação gráfica da capacitância efetiva ...	96
5.4	Medidas de capacitância efetiva por determinação gráfica	108
5.5	Evolução da área interfacial da camada porosa	111
5.6	Caracterização impedimétrica: modelos de circuitos equivalentes	122
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	137
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

INTRODUÇÃO

A investigação de interfaces eletrolíticas e como suas morfologias afetam as propriedades eletroquímicas de todo um sistema é um tema de bastante relevância no cenário atual de nanotecnologia, visto que a compreensão detalhada dos mecanismos de transporte iônico e transferência eletrônica fornece os elementos necessários para a proposição de novas arquiteturas e materiais que otimizem a resposta desejada, em áreas tão diversas como (bios)sensoriamento, catálise, armazenamento de energia e dispositivos opto-eletrônicos.

No LabSiN, a necessidade de compreensão dos fenômenos interfaciais decorreu naturalmente de alguns trabalhos desenvolvidos na área de nanoestruturação de interfaces por litografia de nanoesferas [1] [2], que mostraram que a resposta eletroquímica de dispositivos nanoestruturados, sejam eles biossensores ou baterias, depende criticamente da arquitetura da interface. Com essa motivação, iniciou-se um estudo mais sistemático do comportamento de interfaces usando a técnica de espectroscopia de impedância.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do acrônimo inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) tem uma longa história que remonta a 1872 com os trabalhos de Oliver Heaviside em teoria de circuitos elétricos [3] [4], que aplicou as transformadas de Laplace na conversão das equações integro-diferenciais que descrevem o fluxo de corrente em circuitos com resistores, capacitores e indutores em simples equações algébricas. A resposta impedimétrica de sistemas difusivos foi descrita em 1899, por Warburg, que introduziu elementos de circuito equivalente, para descrever o processo de difusão, em termos de capacitores e resistores que variam com a frequência. A fórmula matemática para descrever elementos de fase constante (CPE, do acrônimo inglês *Constant Phase Elements*), por outro lado, foram introduzidos pelos irmãos Cole em 1941, para descrever o comportamento impedimétrico observado por Fricke, já em 1932, em membranas celulares. A dupla camada e seu comportamento capacitivo foram investigados inicialmente em 1940 por Frumkin em eletrodos de mercúrio, tendo sua estrutura elétrica completamente desvendada por Grahame entre 1947 e 1955. A teoria para descrever eletrodos porosos ou rugosos foi desenvolvida por de Levie em 1967, usando o modelo de linhas de transmissão.

A disseminação de computadores pessoais e o desenvolvimento de técnicas computacionais para realizar regressões complexas não lineares sacramentou o uso de circuitos elétricos equivalentes na interpretação da resposta impedimétrica dos mais diversos sistemas: materiais redox, corrosão, condutores mistos e superfícies heterogêneas. Na Web of Science, uma busca por Electrochemical Impedance Spectroscopy, de 2000 até hoje, lista mais de 25500 artigos científicos. No entanto, várias críticas são feitas ao uso indiscriminado de circuitos elétricos equivalentes para interpretar dados impedimétricos: por exemplo, a falta de critérios físicos para se adotar este ou aquele modelo e o fato de que vários modelos de circuitos elétricos análogos podem descrever igualmente bem os dados experimentais [4].

Dentro desse contexto, o uso de elementos de fase constante (CPE) para descrever as propriedades impedimétricas de superfícies ainda é um tema controverso na literatura. Acredita-se que o comportamento CPE reflita uma distribuição de reatividades causada por heterogeneidades da interface. Por exemplo, rugosidade, desordem, porosidade, adsorção específica, geometria do eletrodo ou apassivação. A questão importante é saber como extrair informações físicas relevantes, tais como a capacitância de dupla camada (que fornece informação sobre a área superficial ativa), a partir dos dados de CPE [5].

Os parâmetros de CPE são normalmente extraídos do ajuste dos dados de impedância a um modelo de circuito elétrico equivalente, o que leva a um problema fundamental que é saber, a priori, qual o circuito equivalente que corresponde ao processo físico em questão. Em geral, existem muitos circuitos equivalentes diferentes que representam os dados igualmente bem (visto que o ajuste nunca é perfeito, devido a flutuações estocásticas e ao conjunto de dados ser limitado a uma faixa finita de frequências), mas que não permitem a identificação e interpretação corretas dos processos envolvidos e seus parâmetros físico-químicos [6]. Baseados nesta limitação e numa ideia originalmente proposta por Orazem [3], Córdoba-Torres propõe, em 2013, a análise gráfica que será utilizada neste trabalho.

Nesse sentido, este trabalho ainda é bastante exploratório, tanto pela nossa inexperiência em adquirir e tratar adequadamente medidas impedimétricas, quanto pela novidade do método, ainda pouco explorado na literatura.

O sistema físico escolhido para testar o método gráfico é o substrato de ITO submetido a tratamentos catódicos em eletrólitos “inertes”, um tema que já permeou dois trabalhos do grupo [7] [8]. O tema surgiu inadvertidamente no trabalho de Spada [7] quando

descobriu-se que os substratos de ITO, que estavam sendo utilizados na eletrodeposição catódica de metais, sofriam redução irreversível sob polarização catódica. Além disso, descobriu-se que os eletrólitos ditos “inertes” influenciavam a morfologia final do substrato reduzido. Essa constatação motivou o trabalho de mestrado de Candiotto [8], que desenvolveu um método original para descrição do processo de formação da camada metálica, baseado no modelo de reação limitada por camada porosa (LPRM, do acrônimo inglês Layer Porous Resistance Model) [9]. A comprovação, por observação direta da morfologia superficial do depósito, via MEV e AFM, dos parâmetros físicos de porosidade extraídos do modelo, se mostrou inconclusiva [8].

Neste trabalho, desenvolvemos uma metodologia original que permite capturar o perfil impedimétrico do depósito poroso, *in situ*, antes que o mesmo se modifique pela interação inevitável com o eletrólito, permitindo que tenhamos uma medida interna do depósito poroso. Graças a isso foi possível acompanhar a evolução do aumento da área porosa do depósito metálico, comprovando, ainda que de modo indireto, os resultados de Candiotto. As páginas que seguem descrevem todo o processo investigativo alcançado até a presente data.

CAPÍTULO 1

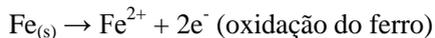
1 ASPECTOS TEÓRICOS

A eletroquímica é um ramo da química que estuda reações químicas que ocorrem em uma solução envolvendo um condutor metálico/semicondutor e um condutor iônico (o eletrólito), envolvendo trocas de elétrons entre a interface do eletrodo e o eletrólito. Os primeiros estudos quantitativos em eletroquímica foram desenvolvidos por Michael Faraday entre 1832–1833 [10], que estudou a condução de eletricidade em sólidos e soluções de sais em água, sendo a nomenclatura empregada por ele utilizada até hoje.

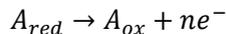
1.1 Reações de oxi-redução: conceitos

Diversas reações químicas no nosso cotidiano envolvem reações de oxidação-redução. Pilhas e baterias fornecem energia para calculadoras, carros, brinquedos, lâmpadas, televisões e muitas outras coisas. Para combater a corrosão, grades de ferro e pregos são galvanizados. Circuitos de computadores são cobertos por finas camadas de ouro ou prata aplicadas por eletrodeposição. Tudo isso envolve partículas carregadas (íons ou elétrons) que atravessam a interface entre duas fases da matéria, tipicamente uma fase metálica (o eletrodo) e uma fase líquida de solução condutora, ou eletrólito.

O termo oxidação foi derivado da observação de que quase todos os elementos reagem com o oxigênio para formar compostos chamados óxidos, que perdem elétrons e vão para um estado de oxidação mais positivo. Um exemplo típico é a corrosão ou oxidação do ferro.



Para um caso geral de oxidação:

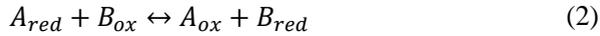


Redução foi o termo originalmente usado para descrever um elemento que ganha elétrons e vai para um estado de oxidação mais negativo. Para um caso geral de redução:



A_{ox} , A_{red} , B_{ox} , B_{red} são as formas oxidadas e reduzidas dos elementos A e B.

Cada expressão geral acima é denominada **semi-reação**, ocorrendo simultaneamente e não podendo existir de forma independente. Em um processo eletroquímico, as duas semi-reações ocorrem em interfaces eletrodo/eletrólito separadas. Quando elas se combinam, temos **oxi-redução (dupla redox)**. Para o caso geral, a oxi-redução é dada como:



Assim, uma reação de oxi-redução envolve a reação de um redutor (B_{red}) com um oxidante (A_{ox}). O **redutor** ou **agente redutor** é o reagente que perde elétrons e então é oxidado. O **oxidante**, ou **agente oxidante**, ganha elétrons e então é reduzido. A seguir, apresenta-se uma descrição resumida das reações que ocorrem em cada tipo de interface.

1.2 Interface sólido/líquido

Se um metal ou um semicondutor entra em contato com um líquido, os íons em solução podem ser adsorvidos no eletrodo, ou ligações químicas podem ser formadas com as moléculas do líquido, dependendo do tipo de material do eletrodo. Deve-se distinguir aqui entre uma adsorção como resultado da atração eletrostática e uma adsorção específica, que é acompanhada por formação de ligação química.

1.2.1 Interface Semicondutor/eletrólito

Quando colocamos um semicondutor em contato com uma solução, ocorre imediatamente um desequilíbrio na sua superfície proporcionando a transferência de elétrons entre as espécies da fase sólida e da solução, até que o potencial eletroquímico das duas fases seja igual e, assim, a transferência de carga é interrompida [11]. No momento em que o equilíbrio é atingido, o semicondutor adquiriu uma quantidade de carga positiva ou negativa. Essa carga, localizada em uma região próxima da superfície do sólido, cria um intenso campo elétrico no interior do semicondutor. Essa região é conhecida como camada de carga espacial e tem uma espessura típica entre 2 e 500 nm, dependendo da condutividade do sólido. Em um semicondutor tipo-n, a energia do nível de Fermi geralmente é maior que o potencial eletroquímico do par redox e a transferência se dá a partir da superfície do semicondutor para o eletrólito, ocasionando um encurvamento das bandas de condução e

banda de valência para potenciais mais positivos. Porém, no eletrólito temos um acúmulo de íons com sinal oposto ao que ficou em excesso no semiconductor na região que separa semiconductor/eletrólito que estão adsorvidos na superfície do semiconductor, formando a camada de Helmholtz, que será descrita no tópico 1.2.3. A Figura 1.1 abaixo ilustra o que foi explicado.

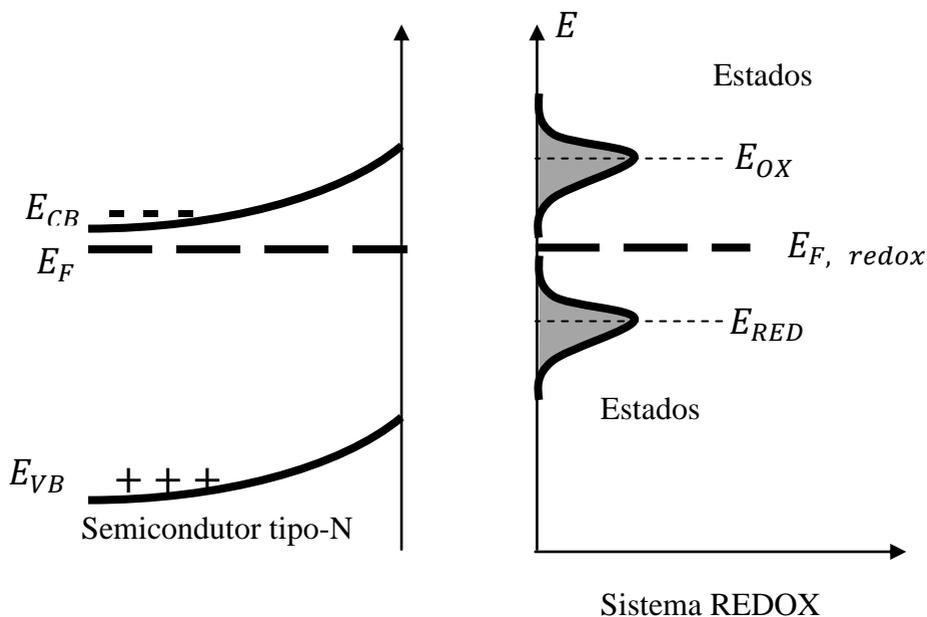


Figura 2.1: Distribuição de energia na interface de um semiconductor tipo n e um eletrólito no equilíbrio [11]

1.2.2 Processos faradaicos e não-faradaicos

Dois tipos de processos ocorrem nos eletrodos. Um compreende reações em que as cargas (por exemplo, elétrons) são transferidas através da interface da solução/sólido. Essa transferência de elétrons provoca a oxidação ou a redução de íons e são chamadas processos faradaicos. Eletrodos em que ocorrem os processos faradaicos às vezes são chamados eletrodos de transferência de carga. No entanto, os processos tais como adsorção e dessorção podem ocorrer, e a estrutura da interface eletrodo-solução pode sofrer variações com a mudança de

potencial ou composição da solução. Estes processos são chamados processos não-faradaicos. Apesar da carga não atravessar a interface, correntes externas podem fluir (pelo menos transitoriamente) quando há mudanças de potencial, na área do eletrodo, ou composição da solução. Os processos faradaicos e não-faradaicos ocorrem quando há reações no eletrodo. Embora os processos faradaicos sejam geralmente de principal interesse na investigação de uma reação no eletrodo (exceto nos estudos da natureza da própria interface eletrodo-solução), os efeitos dos processos não-faradaicos devem ser levados em conta na utilização de dados eletroquímicos para obter informações sobre a transferência de carga e as reações associadas [12].

1.2.3 Modelos de dupla camada elétrica

Quando temos duas fases condutoras (sólido/líquido) postas em contato, forma-se uma interface eletroquímica ou dupla camada, em que se verifica a ocorrência de redistribuição de carga elétrica. A distribuição de carga em cada uma das fases adjacentes a uma interface eletroquímica pode resultar de: transferência de carga; acumulação ou diminuição da quantidade de íons e elétrons na interface. Ela também consiste em uma camada de íons firmemente ligados à fase sólida (cargas fixas na superfície), chamados íons determinantes do potencial, e uma quantidade equivalente de íons carregados com carga oposta dispersos na fase fluida, próximos à interface, neutralizando esse excesso de cargas na superfície sólida. Os íons dispersos na fase fluida que possuam a mesma carga dos íons determinantes do potencial são chamados de co-íons. A carga da superfície influencia a distribuição dos íons em sua proximidade: os íons da solução são atraídos pela superfície e os co-íons são repelidos para longe [13], originando uma dupla camada compacta, cuja interação não se propaga para dentro da solução. Assim, está formada a dupla camada elétrica de Helmholtz [14] [15], em que no lado metálico há, por exemplo, um excesso de cargas positivas e igual número de cargas negativas no lado da solução, como ilustra a Figura 1.2.

Este modelo é comparável a um capacitor de placas paralelas e prevê que o potencial eletrostático entre a superfície do eletrodo e os íons que estão próximos tenha um decaimento linear. Porém, esse modelo apresenta alguns problemas: a) a capacitância não varia com o potencial aplicado ao eletrodo (inconsistente com a experiência); b) não considera a contribuição da concentração do eletrólito; c) não prevê os efeitos térmicos e de agitação sobre a mobilidade dos íons; d) somente

descreve com maior precisão os sistemas em condições de concentração elevada [16]. Apesar destas falhas, o modelo de Helmholtz tem grande mérito de poder prever o formato qualitativo das respostas experimentais.

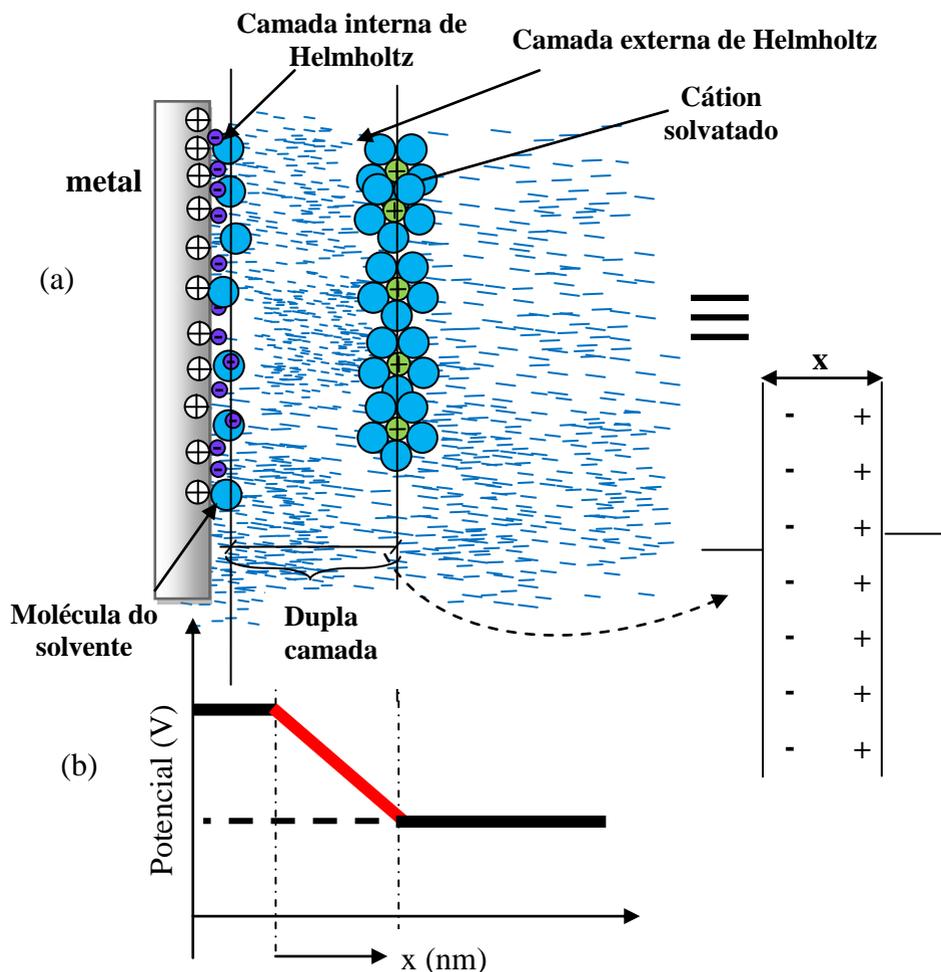


Figura 1.2: a) Modelo da dupla camada de Helmholtz na interface eletrodo/eletrólito; b) Variação do potencial na interface [17]

Com o objetivo de superar as limitações do modelo de Helmholtz, Gouy (1910) e Chapman (1913) desenvolveram, independentemente, um modelo de dupla camada que considera a influência do potencial aplicado e a concentração do eletrólito no valor da capacitância da dupla camada. Com isso, a dupla camada não será mais compacta, mas terá variações em sua espessura, passando assim a ser chamado de *Modelo de Camada Difusa*. Este modelo considera que: a) cargas pontuais são os íons que formam a camada difusa; b) As interações entre eles são de origem eletrostática; c) o potencial através da camada difusa decai através da interface e assim, a capacitância varia, mas não atinge um valor nulo, pois há íons adsorvidos na superfície [17] [18] [19] [20].

Também temos limitações para este modelo que levam a desacordo com dados experimentais, tais como:

- a) Considera os íons como cargas pontuais, sem tamanho, que pode se localizar na mesma superfície do eletrodo (a partir de $x = 0$). Isto leva a assumir valores muito pequenos para a espessura da camada iônica e, portanto, grandes valores para a capacitância.
- b) Introduce interações eletrostáticas carga-carga (com íons e eletrodos), sem considerar outras interações intermoleculares.
- c) Não considera também a possibilidade de que uma fração do eletrólito seja encontrada associada na forma de pares de íons.
- d) É tomada a constante dielétrica média do solvente puro, sem considerar que na vizinhança da interface ela pode mudar dramaticamente. Assim, superestima a constante dielétrica e, por conseguinte, a capacitância.

1.2.4 Modelo de Stern

Este modelo considera a combinação de uma dupla camada com uma camada difusa, como indicada esquematicamente na Figura 1.3.

Pela Figura 1.3b, observa-se que o potencial elétrico sofre um decaimento tanto dentro da camada de Helmholtz quanto na camada difusa.

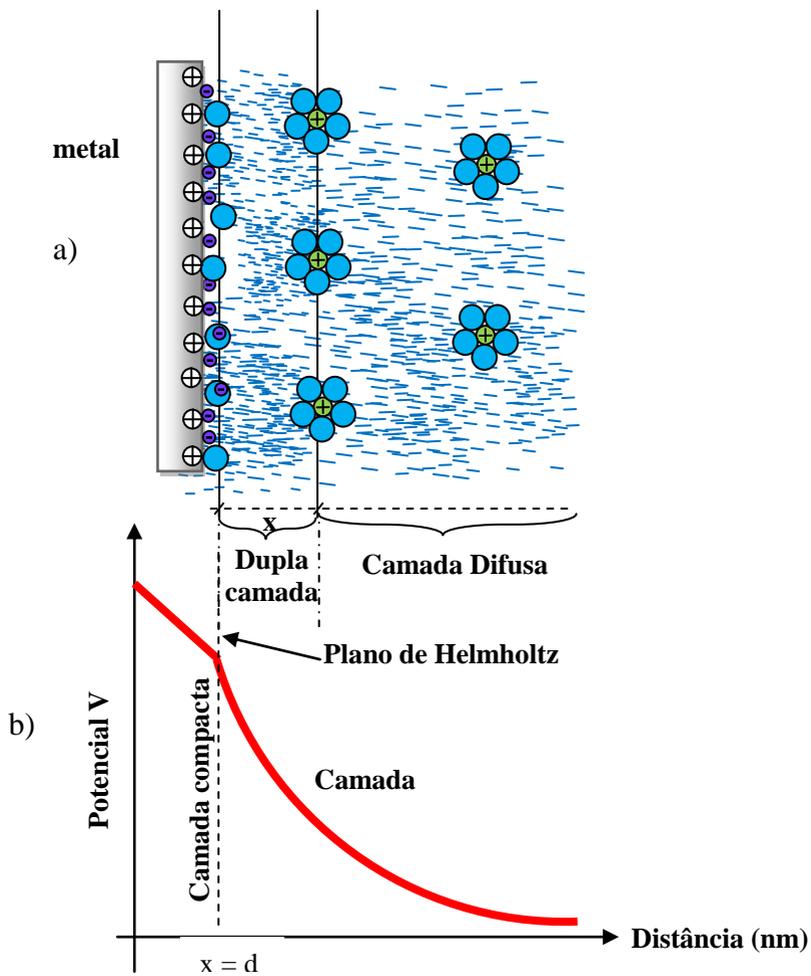


Figura 1.3: (a) Modelos de dupla camada elétrica de Stern e (b) o correspondente potencial elétrico [17].

Analisando desta maneira, este modelo resulta em uma combinação em série da capacitância da dupla camada de Helmholtz (C_H) com a capacitância da camada difusa modelo de Gouy-Chapman (C_{GC}).

O valor de C_H é independente do potencial, mas C_{GC} varia com o potencial. O Modelo de Stern, ainda mantendo muitas das limitações do modelo de dupla camada difusa permite, através do plano de Helmholtz, considerar o tamanho do íon, uma vez que se situa a uma distância abaixo da qual é impossível trazer os íons para o eletrodo. Assim, a blindagem dos íons para o potencial do eletrodo é menos eficaz do que no modelo de Gouy-Chapman e, portanto, capacitâncias menores são previstas em melhor acordo com os valores experimentais [17] [18] [19] [20].

CAPÍTULO 2

2 Interface ITO/eletrolito

Óxido de índio-estanho ITO (do inglês “indium tin oxide”) é uma mistura de óxido de índio (In_2O_3), e óxido de estanho (SnO_2), tipicamente 90% In_2O_3 e 10% SnO_2 em peso. Na forma de pó, óxido de índio-estanho (ITO) se apresenta na cor amarelo-verde, mas é transparente e incolor quando depositado como filme fino, com uma espessura de 100-300 nm. Quando depositado como uma película fina sobre o vidro ou plástico transparente, funciona como um condutor elétrico transparente com resistência de folha de 4-8 Ω/\square . Nesta forma, é utilizado em muitas aplicações como: diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, displays de cristal líquido [21], refletores de infravermelho [22], dispositivos optoeletrônicos [16] [23] [24] [25].

ITO é normalmente depositado por um processo de deposição física a vapor, como pulverização catódica DC ou deposição de feixe de elétrons. Dos vários óxidos condutores transparentes (TCOs), o ITO é considerado o melhor, com excelente condutividade e transparência, estabilidade e facilidade de modelação para formar circuitos [26].

2.1 Estabilidade do ITO

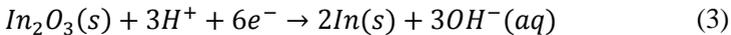
Devido à sua baixa resistividade elétrica e sua ampla janela eletroquímica, o ITO também tem sido amplamente utilizado como eletrodo opticamente transparente para estudos espectro-eletroquímicos. A janela eletroquímica (EW) de um elemento é a faixa de potencial na qual ele não sofre oxidação e nem redução. A EW é uma das características mais importantes a serem identificadas em aplicações eletroquímicas. Como o eletrodo é inerte somente nesta faixa de potencial, isso nos dá uma segurança quanto à sua eficiência.

Em diversas áreas de aplicação como na eletrodeposição de óxidos metálicos, tais como ZnO [27] ou TiO_2 [28] e metais [29], a estabilidade das interfaces que envolvem ITO é o fator que irá determinar a possibilidade de sua utilização ou não. Kraft e Huang, respectivamente, estudaram o comportamento do ITO na região anódica [30] e catódica [31]. Na região anódica, ocorre a oxidação do O^{2-} conhecida como evolução de oxigênio ($\text{O} + 2\text{e}^-$) e, a partir do oxigênio atômico é formado o oxigênio molecular O_2 . O índio e o estanho, conseqüentemente, sofrem também oxidação, fazendo com que o In^{3+} migre para a solução sendo solvatado pelas moléculas de água e os íons

Sn^{4+} formam compostos com OH^- e ficam aderidos na superfície. Esse mecanismo acaba por provocar a destruição das propriedades originais da camada de ITO. Na região catódica, Calandra *et.al.* [33], investigaram o comportamento eletroquímico do ITO em solução ácida contendo 0,3 mol/L de HCl, usando o método de voltametria cíclica. O resultado mostrou o aparecimento de um pico de corrente de redução durante a primeira varredura catódica. Partículas “esféricas” com dimensões 100-500 nm foram formadas na superfície do ITO próximas às regiões de contornos de grão quando o ITO foi submetido à corrente catódica, sugerindo que a dissolução ocorre preferencialmente nestas regiões. As partículas foram identificadas pelos autores como sendo compostas por uma solução sólida metálica de In-Sn.

2.2 Mecanismo da eletroredução

De acordo com Spada [7] e Candiotto [8], foi possível verificar para os eletrólitos investigados, comportamentos diferentes para o pico dos voltamogramas, obtidos com uma varredura de 20 mV/s, que estão relacionados com a redução catódica do ITO. Durante este processo de redução não se observa a formação de bolhas de hidrogênio, uma vez que é comum o seu aparecimento na região onde há a hidrólise da água. O processo de redução do óxido de índio, na presença de água, é dado pela Equação 3, que pode ser reescrita [83] de modo a ressaltar o papel do íon hidroxônio (H_3O^+ ou simplificadoamente H^+):



A hidrólise da água é uma reação entre um ânion ou um cátion e a água, com fornecimento de íons OH^- ou H^+ para a solução. Essa quebra das moléculas de água é um fator muito importante para que haja a redução do óxido metálico. Os íons H^+ capturam os átomos de oxigênio da rede cristalina do óxido de índio, enquanto os íons de índio *In* (e estanho *Sn*) são reduzidos a seu estado metálico. Esse processo dificulta 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 H^+ à camada subjacente de ITO. Ao mesmo tempo, a camada metálica formada não favorece a cinética do processo de hidrólise [32] 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, agora sobre a

superfície metalizada e com evolução de bolhas de hidrogênio, já que a reação (3) deixa de ocorrer.

Um dos primeiros trabalhos voltados para a análise da formação de uma camada ou película isolante sobre a superfície de um substrato, obtida após um processo potenciodinâmico, foi proposto por Calandra *et al.* [33], que desenvolveram um modelo para explicar a difusão limitada por resistência Ôhmica, ou LPRM. O modelo LPRM descreve a camada porosa em termos de dois parâmetros, a resistência elétrica b do eletrólito, que permeia a camada porosa e a carga Q_0 necessária para bloquear a passagem dos íons; esses dois parâmetros se relacionam com a morfologia da camada porosa. Este modelo será explicado na próxima seção.

Spada [7] observou que a morfologia da camada porosa varia em função da composição do eletrólito, de onde surgiu a ideia de correlacionar a morfologia do depósito poroso com os parâmetros do modelo LPRM, em trabalho desenvolvido por Candiotti [8].

2.3 Modelo LPRM modificado

O modelo de resistência de camada porosa (LPRM) é usado para explicar o comportamento de células eletroquímicas nas quais o regime transitório é controlado por um processo de superfície. Na superfície do eletrodo há o crescimento progressivo de um material não condutor que reduz a fração de volume de eletrólito existente na camada superficial e aumenta a sua resistência [34].

Müller [34] derivou equações para o comportamento de células eletroquímicas, em que o regime transitório é controlado por um processo de superfície. Segundo a teoria de Müller, a nucleação se espalha sobre o eletrodo de forma aleatória, até que apenas pequenos poros permaneçam na camada para o eletrólito se difundir. Assim, a película isolante atua como uma barreira para o fluxo de corrente, que é controlada pela resistência da camada porosa do sistema [35]. A resistência do sistema de camadas de poros é assumida para determinar a taxa de reação [36].

Sendo A^* a área total de recobrimento do eletrodo, θ o grau de recobrimento da superfície, a resistência do eletrólito nos poros $R'(\theta)$ pode ser expressa em termos da espessura da película formada δ e a condutividade κ do eletrólito [9]

$$A_{\text{eletroativa}} = A^*(1 - \theta) \quad R'(\theta) = \frac{\delta}{\kappa A^*(1 - \theta)} \quad (4)$$

A resistência de uma camada de eletrólito de espessura δ pode ser escrita como:

$$b = \frac{\delta}{\kappa A^*} \quad (5)$$

A partir do momento em que um potencial externo é aplicado ao sistema, a resposta da corrente é:

$$i(R_0 + R'(\theta)) = V \quad (6)$$

onde R_0 é a resistência ôhmica referente à resistência de transferência de carga entre eletrodo/eletrólito [9].

Durante o processo de crescimento da camada porosa, a carga adquirida $Q(\theta)$ depende da espessura δ e também de θ , que depende do tempo.

$$Q(\theta) = \frac{nF\delta\rho A}{M}\theta = Q_0\theta \quad (7)$$

$$i = \frac{dQ}{dt} = Q_0 \frac{d\theta}{dt} \quad (8)$$

n é o número de elétrons envolvidos na transferência, F é a constante de Faraday, ρ é a densidade, M é a massa molar da película, A é a área total do eletrodo, Q_0 é a carga necessária para cobrir toda a área de superfície do eletrodo com uma película de espessura δ .

No caso de voltamogramas em que o potencial tem um aumento linear ao longo do tempo, o LPRM apresenta uma dependência linear da corrente de pico i_p e do potencial de pico V_p com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial $v^{\frac{1}{2}}$ e é dado por:

$$i_p = \left(\frac{Q_0}{b}\right)^{\frac{1}{2}} (1 - \theta)v^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$V_p = \left(\frac{Q_0}{b}\right)^{\frac{1}{2}} (b + R_0(1 - \theta))v^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Como podemos observar, de acordo com as Equações 9-10, é possível observar que a inclinação do voltamograma depende das propriedades e da espessura da película formada. O comportamento de um processo limitado pela resistência de camada porosa pode ser observado nos voltamogramas da Figura 2.1.

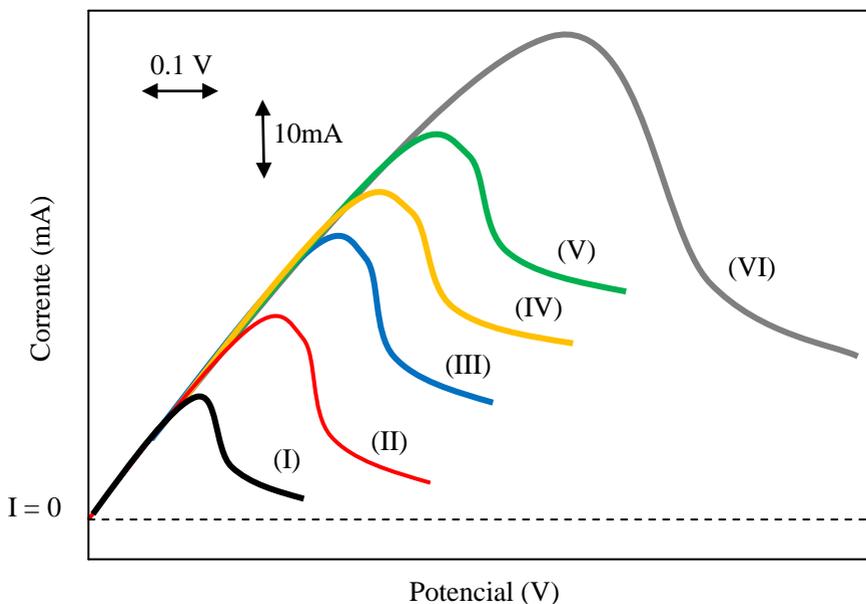


Figura 2.1: Curvas potenciodinâmicas em diferentes velocidades de varredura (I) 50 mV/s; (II) 100 mV/s; (III) 150 mV/s; (IV) 200 mV/s; (V) 300 mV/s; (VI) 400 mV/s para um modelo controlado pela resistência de camada porosa. Adaptada da referência [33].

De acordo com o modelo LPRM, a resistência ôhmica é devida à formação de uma camada isolante porosa que dificulta a difusão do eletrólito. Porém, quando Candiotto [8] aplicou o modelo original, fazendo o ajuste com as curvas experimentais, o modelo não forneceu bons resultados, como podemos ver na Figura 2.2 abaixo:

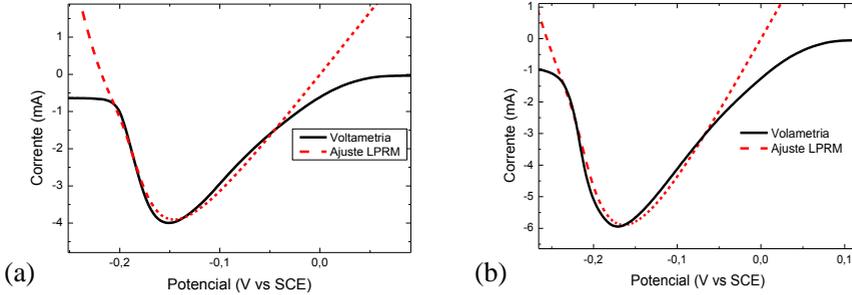


Figura 2.2: Perfis potenciodinâmicos para a solução de 300 mM KCl utilizados nos ajustes do modelo LPRM para as taxas de varredura de 5 mV/s (a) e 10 mV/s (b). Dados experimentais (—) calculados com o modelo (---) [8].

A dificuldade que se encontra neste modelo é que a resistência ôhmica, definida pela equação

$$R_0 + R'(\theta) = \frac{V - V_0}{i} \quad (11)$$

não descreve a curva real.

Em virtude disso, Candiotto [8], propôs uma modificação do modelo, analisando as curvas potenciodinâmicas de outra forma. Tomando a curva de condutância diferencial σ , que é obtida da derivada da curva de voltametria (i vs V)

$$\sigma = \frac{di}{dV} \quad (12)$$

verificou-se que ela apresenta três regiões com características diferentes, que são mais claramente visíveis na taxa de varredura de 1000 mV/s , ilustrada na Figura 2.3.

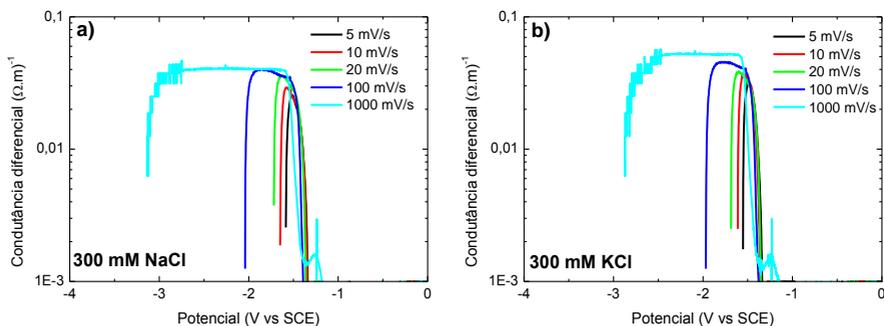


Figura 2.3: Logaritmo da condutância diferencial para diferentes taxas de varredura obtidos para (a) 300 mM NaCl (b) 300 mM KCl para 5, 10, 20, 100 e 1000 mV/s. [8]

Na Figura 2.4, vamos descrever o que acontece em cada parte:

- a) **REGIÃO 1:** Entre 0 e -1,5 V/SCE, a condutividade apresenta um crescimento exponencial com o módulo do potencial, decorrente do comportamento nernstiano esperado.
- b) **REGIÃO 2:** Ao atingir o potencial de -1,5 V/SCE, a condutividade atinge um valor máximo, característico da condutividade do eletrólito.
- c) **REGIÃO 3:** Para potenciais mais negativos que -2,5 V/SCE (isto depende do eletrólito) a condutividade diferencial começa a decrescer, devido ao crescimento da camada porosa metálica, decorrente do processo de redução, que dificulta o acesso dos íons H^+ à camada de ITO.

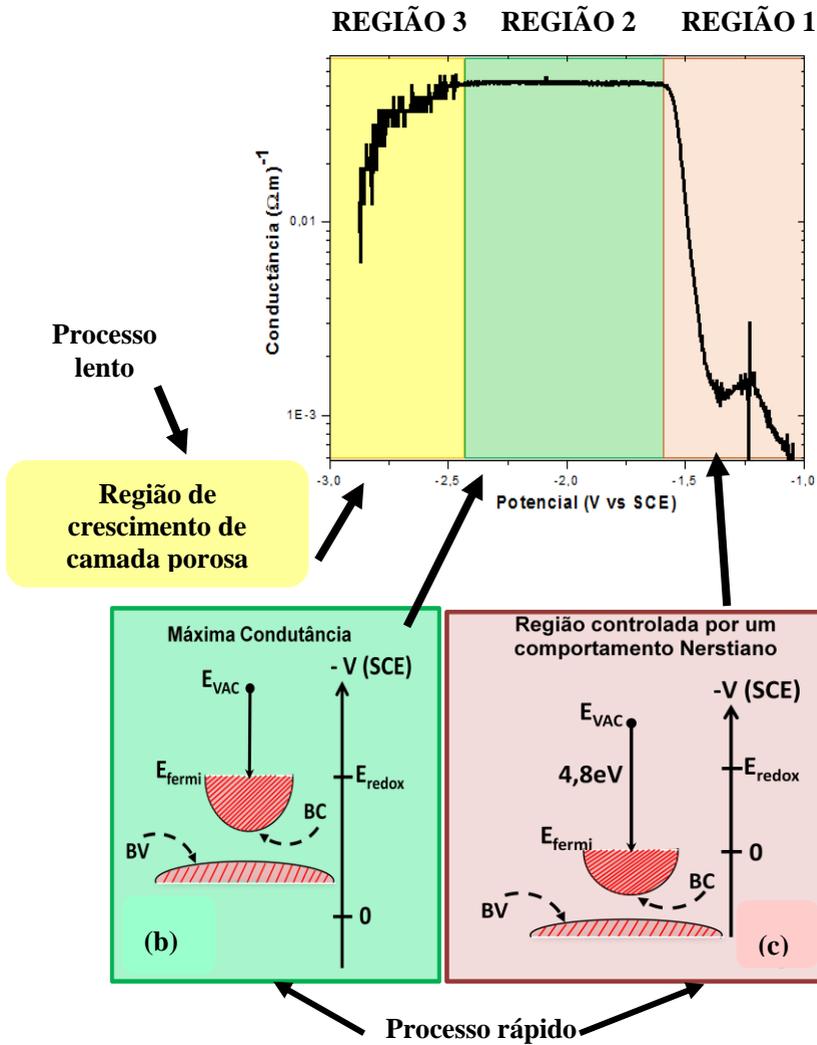


Figura 2.4: Comportamento da curva de condutância diferencial. Comportamento Nernstiano (REGIÃO 1), condutividade máxima (REGIÃO 2), recobrimento total do eletrodo e (REGIÃO 3). Estrutura de níveis do ITO em relação ao potencial eletroquímico para (b) $V = -1,5$ V/SCE e (c) $V = 0$ V [8].

A análise da curva de condutância diferencial (Fig. 2.4) fica mais bem compreendida quando consideramos os níveis de energia do ITO em relação ao potencial eletroquímico aplicado. Na primeira região, $0 \leq V \leq -1,5 \text{ V/SCE}$, o nível de Fermi do ITO está abaixo do potencial de redução (E_{redox}). Porém, à medida que o potencial catódico cresce em módulo, os níveis de energia do ITO tendem a se alinhar com o potencial redox (E_{redox}) e assim, o processo de transferência de elétrons entre o ITO e os íons da solução obedece a um processo Nernstiano. Quando os níveis energéticos da banda de condução do ITO atingem $-1,5 \text{ V/SCE}$, a condutância diferencial, que é a taxa de transferência eletrônica, atinge um valor máximo, limitado pela condutividade do eletrólito.

Durante esta etapa de máxima condutância diferencial, outro processo se inicia, o crescimento de uma camada porosa metálica, como resultado do processo de redução do ITO, em que, de forma gradativa, cria-se um bloqueio na área eletroativa (LPRM) fazendo com que haja uma diminuição da condutância diferencial. Nesta etapa de formação da camada porosa, a condutância diferencial varia em função da fração da área eletroativa, de acordo com a equação:

$$\sigma(\theta) = \frac{\kappa A^*(1 - \theta)}{\delta} \quad (13)$$

Os processos descritos acima podem ser visualizados de forma clara quando se executa a curva de voltametria com altas taxas de varredura, de forma a desacoplá-los. Em taxas mais lentas, o processo de formação de camada porosa se superpõe às demais etapas, mascarando sua presença.

Na região de convolução dos processos o crescimento aparente da condutância diferencial é corrigido usando a expressão:

$$\sigma(\theta) = \sigma_0 e^{B|V|} \quad (14)$$

σ_0 é a condutância diferencial máxima, B se determina através do ajuste linear do $\log(\sigma)$ vs V . A condutância diferencial é o inverso da resistência de transferência eletrônica R_0 . Assim, invertendo-se a curva diferencial modificada obtém-se a curva de resistência $R(\theta)$ (Fig. 2.5).

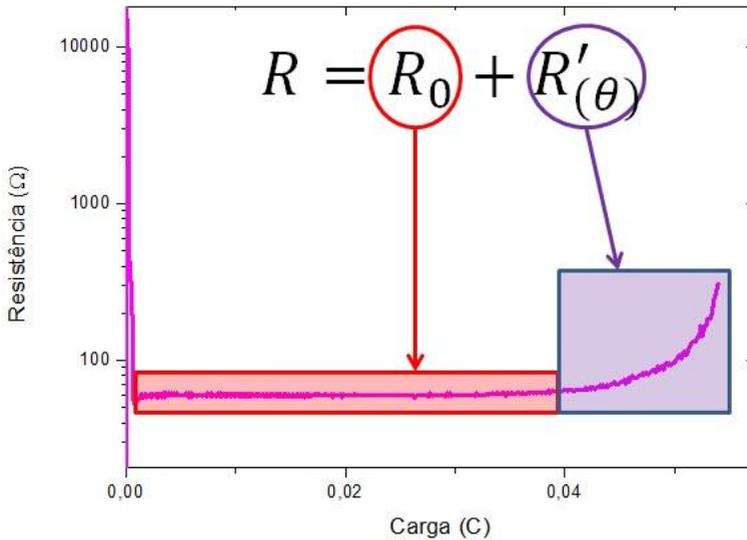


Figura 2.5: Curva de resistência vs carga após aplicação da modificação no modelo LPRM. No perfil são apresentados os comportamentos das resistências responsáveis pela transferência de carga e resistência responsável pelo recobrimento do eletrodo. [8]

As etapas para os ajustes usando as Equações 6 e 8 pôde ser feita normalmente e a fração de recobrimento θ foi obtida usando as seguintes equações [8]:

$$\theta(V) = \left(\frac{Q(V)}{Q_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (15)$$

$$Q(V) = \frac{1}{\nu} \int_0^V i(V) dV \quad (16)$$

onde ν é a taxa de varredura.

De acordo com este novo procedimento, foi possível obter bons resultados nos ajustes e, assim, o modelo passou a ser chamado de Modelo LPRM Modificado [8].

A Figura 2.6 ilustra de que modo os parâmetros ajustados do modelo LPRM, b e Q_0 , se relacionam com a morfologia da camada porosa. O esquema da Figura 2.6 apresenta duas morfologias porosas distintas. A área vermelha representa o volume de material metálico que forma a camada porosa, através do qual (canais brancos), o eletrólito

flui. Ambas as morfologias possuem a mesma área em vermelho (mesmo Q_0). No entanto, o valor de b é maior na morfologia da direita, que apresenta caminhos difusivos mais estreitos.

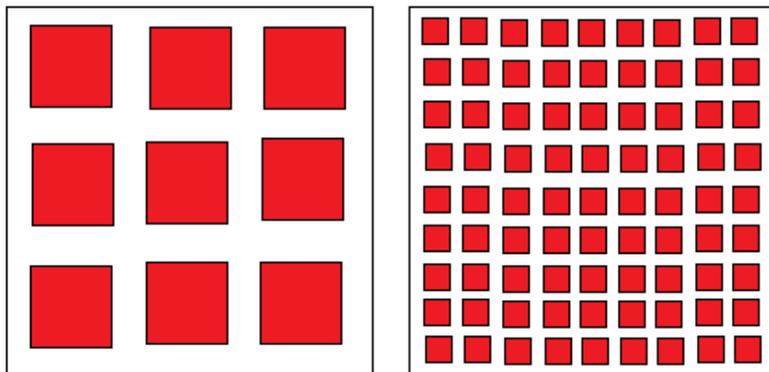


Figura 2.6: Desenho esquemático de duas morfologias porosas, onde as áreas em vermelho representam o volume de material reduzido, que é proporcional a Q_0 , (igual nas duas morfologias); os espaços em branco representam os caminhos difusivos, que determinam a resistência b do eletrólito (maior na morfologia á direita).

O modelo LPRM modificado aplicado à eletrorredução de filmes de ITO em eletrólitos de NaCl e KCl mostraram que a camada porosa formada no eletrólito de NaCl é mais resistiva [8]. No entanto, não foi possível correlacionar esse resultado com a morfologia da superfície do depósito.

2.4 Difusão de íons em eletrólito aquoso

A água, apesar de sua importância vital, é ainda um fluido pouco compreendido e tem sido objeto de estudo intensivo em química, biologia e física. Sua fórmula química simples – H_2O - esconde um comportamento complexo que se manifesta, por exemplo, em suas 67 propriedades anômalas, tais como alto ponto de fusão e ebulição, alta densidade e viscosidade [81]. Na molécula de água, o centro de carga negativa se localiza no oxigênio, e os átomos de hidrogênio concentram a carga positiva. Assim, embora a molécula de água seja neutra, a distribuição assimétrica da carga elétrica confere à mesma uma natureza polar que resulta em um alto valor de sua constante dielétrica. Quando

ao redor de espécies carregadas, íons, as moléculas de água se orientam de forma a blindar a carga elétrica dos íons, o que diminui a atração entre íons de cargas opostas, aumentando a solubilidade de sais [82].

Muitas das propriedades anômalas da água se relacionam com sua habilidade de estabelecer até quatro pontes de hidrogênio por molécula, numa configuração tetraédrica: duas pontes são formadas entre os vértices vazios do tetraedro e átomos de hidrogênio de duas moléculas vizinhas; as outras duas pontes são formadas entre os átomos de hidrogênio e os átomos de oxigênio de moléculas vizinhas (Figura 2.7). No estado sólido, esses tetraedros se organizam numa rede hexagonal que forma, por exemplo, a estrutura do gelo e os cristais do floco de neve. No estado líquido, essa rede hexagonal é constantemente perturbada, de forma que cada molécula mantém em média cerca de 3,6 ligações, que são continuamente quebradas e reatadas, resultando numa rede fugaz de pontes de hidrogênio, responsável pelas propriedades dinâmicas da água e sua interação com solutos [82].

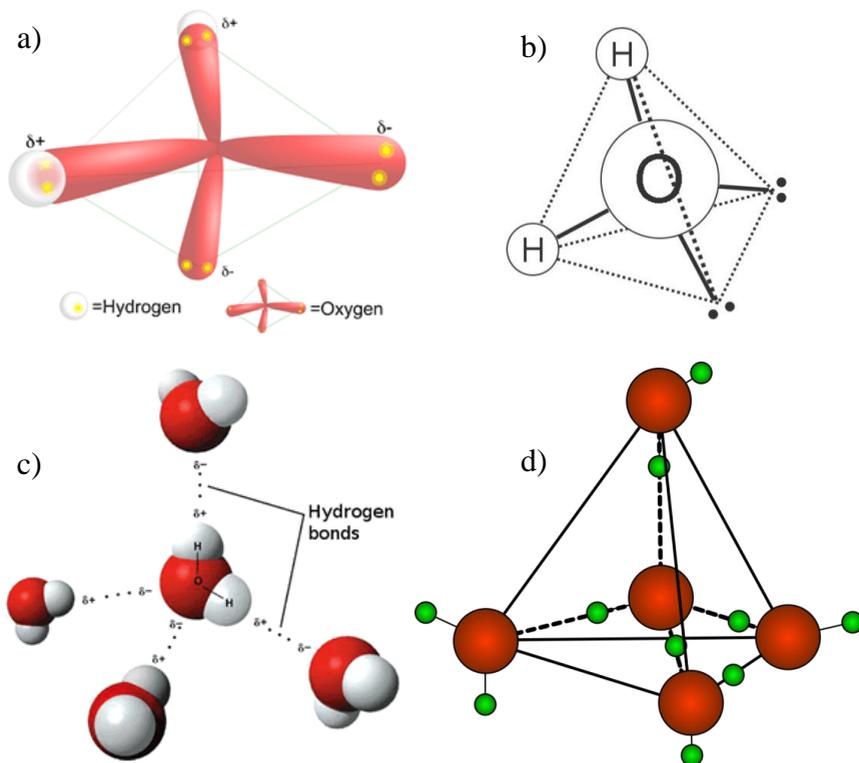


Figura 2.7: (a) Molécula de água mostrando os orbitais moleculares, onde as pontes de hidrogênio podem se estabelecer [83] ; (b) Esquema da molécula de água que explicita sua configuração tetraédrica [84]; (c) Molécula de água ao centro com quatro pontes de hidrogênio estabelecidas com moléculas vizinhas [85]; (d) Configuração tetraédrica da rede de pontes de hidrogênio [86].

O exemplo mais comum de soluto é um sal. Sais são compostos iônicos formados por cátions (íons positivos) e ânions (íons negativos) ligados por atração iônica. Graças ao seu momento de dipolo as moléculas de água são capazes de dissolver cristais de sal, dissociando-os em cátions e ânions, e formando uma camada de solvatação em torno deles. O número de moléculas de água que formam a camada de solvatação é específico de cada íon (depende do seu tamanho e carga), e acaba por determinar a constante de difusão de cada íon.

Os íons podem ser compostos por um ou mais átomos, com uma, duas ou até três cargas. O próton, ou H^+ , é um caso a parte: ao invés de

adquirir uma camada de solvatação, o próton se liga covalentemente a uma molécula de água, formando o cátion hidroxônio ou hidrônio (H_3O^+) (Figura 2.8). Este íon hidroxônio é também fortemente polar e pode atrair novas moléculas de água, formando os complexos H_5O_2^+ (Zundel) e H_9O_4^+ (Eigen), também com excesso de prótons (Fig. 2.8).

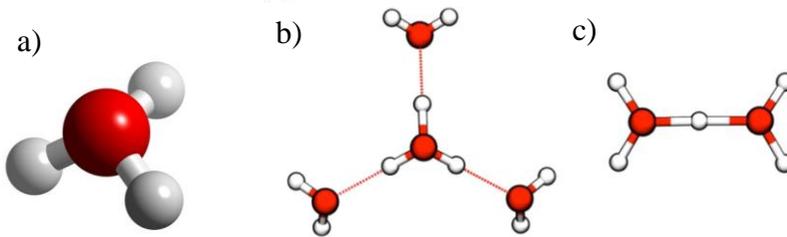


Figura 2.8: a) Íon Hidrônio ou hidroxônio. (b) O Íon Eigen onde o próton é localizado sobre uma molécula de água. (c) o íon Zundel onde o próton é partilhado entre duas moléculas de água. [38] [39]

A difusão do hidroxônio na água é mais rápida que a dos demais íons. No mecanismo normal de difusão, mais lento, as moléculas de água do entorno precisam se afastar, para abrir caminho para o íon que se difunde. No caso do hidroxônio, entra em ação o mecanismo de Grotthuss: ao invés do hidroxônio se deslocar fisicamente através da água, o que se move é o próton em excesso, que salta de molécula em molécula, pela transformação de uma ponte de hidrogênio em ligação covalente e vice-versa (Fig. 2.9). Nesse mecanismo as moléculas de água praticamente não se deslocam, somente o próton em excesso. No entanto, o excesso de prótons só pode saltar ao longo de uma molécula de água para a seguinte, se as moléculas de água estiverem devidamente alinhadas, como ilustrado na Figura 2.9, o que envolve a formação sequencial dos complexos Eigen (a) – Zundel (b) – Eigen (c). A formação destes complexos exige que as moléculas de água que os rodeiam se movam longitudinalmente também. Isto é evidente a partir da Figura 2.9, em que as moléculas de água do entorno necessitam se reorientar para a formação dos complexos transitórios. A principal limitação para a velocidade do processo de salto de prótons é a reorientação das moléculas de água. Cerca de 20 moléculas de água precisam se reorientar para que um excesso de prótons seja capaz de saltar por cima de uma molécula de água para a outra [82].

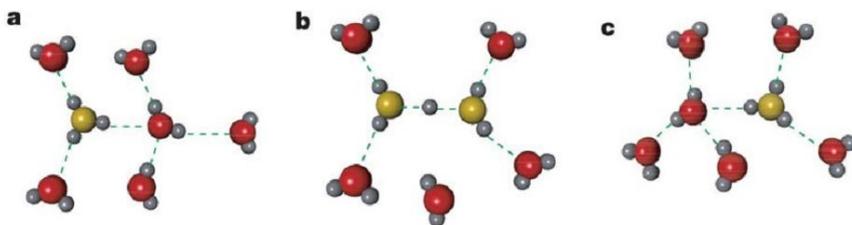


Figura 2.9: Mecanismo Grotthus: íon hidroxônio (com átomo de oxigênio marcado em amarelo), se desloca da esquerda para a direita via formação transitória de um complexo Eigen (a), para Zundel (b), para Eigen (c). Linhas tracejadas marcam as pontes de hidrogênio [82].

Os coeficientes de difusão são fornecidos para alguns íons na Tabela 1. Nesta tabela, vemos que o coeficiente de difusão do íon de sódio é menor que do íon de potássio, significando que o íon de sódio difunde mais lentamente que o íon de cloro.

Cátion	Coefficiente de Difusão (D) ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)	Ânion	Coefficiente de Difusão (D) ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)
H^+	9,31	OH^-	5,28
K^+	1,96	Br^-	2,08
Na^+	1,33	I^-	2,05
Li^+	1,03	Cl^-	2,03
Ca^{2+}	0,79	F^-	1,47
Mg^{2+}	0,71	SO_4^{2-}	1,06

Tabela 1: Coeficiente de difusão dos íons em água a 25°C [37]

CAPÍTULO 3

3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.1 Voltametria

Os métodos eletroanalíticos compreendem um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas mensuráveis (potencial, corrente e carga) de um analito quando o mesmo está submetido a uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos em uma célula eletroquímica [47]. Estas medidas podem estar relacionadas com algum parâmetro intrínseco do analito.

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde podemos obter informações qualitativas e quantitativas de uma determinada espécie química, a partir do registro de curvas da magnitude de corrente versus potencial aplicado sob condições de completa polarização do eletrodo de trabalho (WE- do acrônimo em inglês Working Electrode). A voltametria se baseia também nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e uma fina camada de solução próxima a essa superfície.

3.1.1 Voltametria cíclica

Esta técnica é de grande importância no campo da eletroquímica, especialmente para estudos de processos de óxido-redução, mecanismos de reação, estudo dos intermediários de reação.

É igualmente importante para determinações quantitativas, mas pelo teste relativamente simples e rápido, é possível obter um importante conjunto de informações.

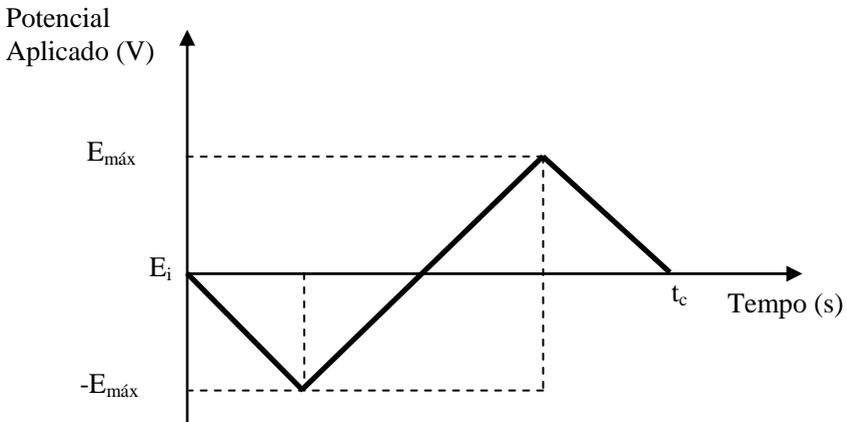


Figura 3.1: Varredura do potencial em função do tempo na técnica de voltametria cíclica, onde: $E_{máx}$ é o potencial máximo; E_i é o potencial inicial [48].

O potencial é aplicado entre os dois eletrodos de trabalho e de referência da Figura 3.4 em forma de varredura, isto é, variando-o a uma taxa constante em função do tempo, conforme a Figura 3.1. O termo cíclico se refere ao fato de que o potencial elétrico é varrido em ambas as direções, voltando ao ponto de partida. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente em uma curva chamada voltamograma, que indica em quais valores de potenciais ocorre o surgimento de corrente elétrica como consequência das reações químicas. Na Figura 3.2 está representado um voltamograma típico de um processo de eletrodeposição de cobre em substrato de silício tipo-n monocristalino.

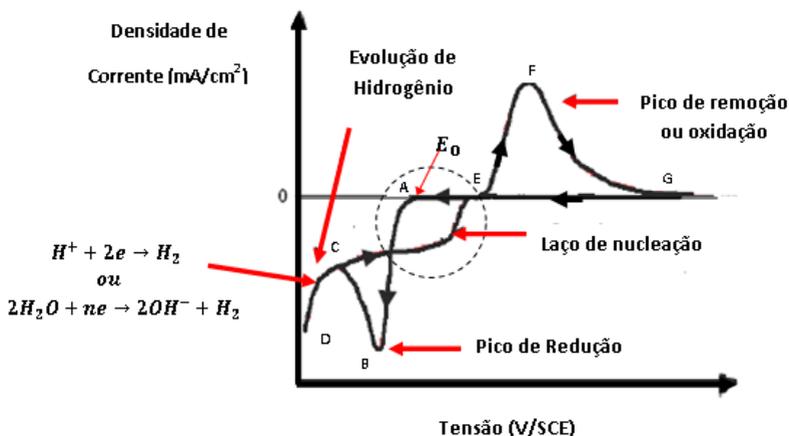


Figura 3.2: Voltametria típica para a eletrodeposição de metal [48].

As setas indicam a direção da varredura de potencial, que se inicia com corrente nula até alcançar o ponto A, quando surge uma corrente catódica (negativa) que indica o processo de redução do cobre, que se metaliza e se deposita sobre o substrato. A corrente de redução atinge um máximo no ponto B e volta a diminuir pois o processo de redução passa a ser limitado pela difusão dos íons de cobre até a interface. Em potenciais mais negativos (ponto C) inicia-se o processo de redução da água, com evolução de hidrogênio, e a corrente catódica volta a aumentar. Na varredura anódica (varredura positiva), a corrente de redução do cobre se mantém até o ponto E, desenhando um laço de nucleação que decorre da energia extra necessária para nuclear o filme de cobre no substrato de silício (durante a varredura catódica). Em potenciais mais positivos, inicia-se o processo de oxidação (remoção) do cobre metálico, que se transforma em Cu^{2+} e retorna para o eletrólito.

3.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que envolve a aplicação de um potencial constante no eletrodo de trabalho e a medida da corrente resultante que flui na célula em função do tempo, chamada transiente de corrente. No início, o transporte de massa ocorre apenas por difusão e a curva de corrente versus tempo reflete a alteração do gradiente de concentração na vizinhança da superfície. Isto provoca um aumento gradual da camada de difusão associada com o esgotamento do reagente

e, portanto, diminui o declive de perfil de concentração com o tempo (Figura 3.3b). Deste modo, a corrente decai com o tempo (Figura 3.3c), como dada pela Equação 17 de Cottrell.

$$i_T = \frac{nFACD^{1/2}}{(\pi^{1/2}) \cdot t^{1/2}} = at^{-1/2} \quad (17)$$

$$\text{Com } a = \frac{nFACD^{1/2}}{(\pi^{1/2})} \quad (18)$$

onde i_T é a corrente resultante no instante t (s), n é o número de elétrons usados para a oxidação ou redução, F é a constante de Faraday (96485 C/mol), A é a área do eletrodo (cm^2), C é a concentração das espécies oxidadas (mol/cm^3) e D é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas (cm^2/s).

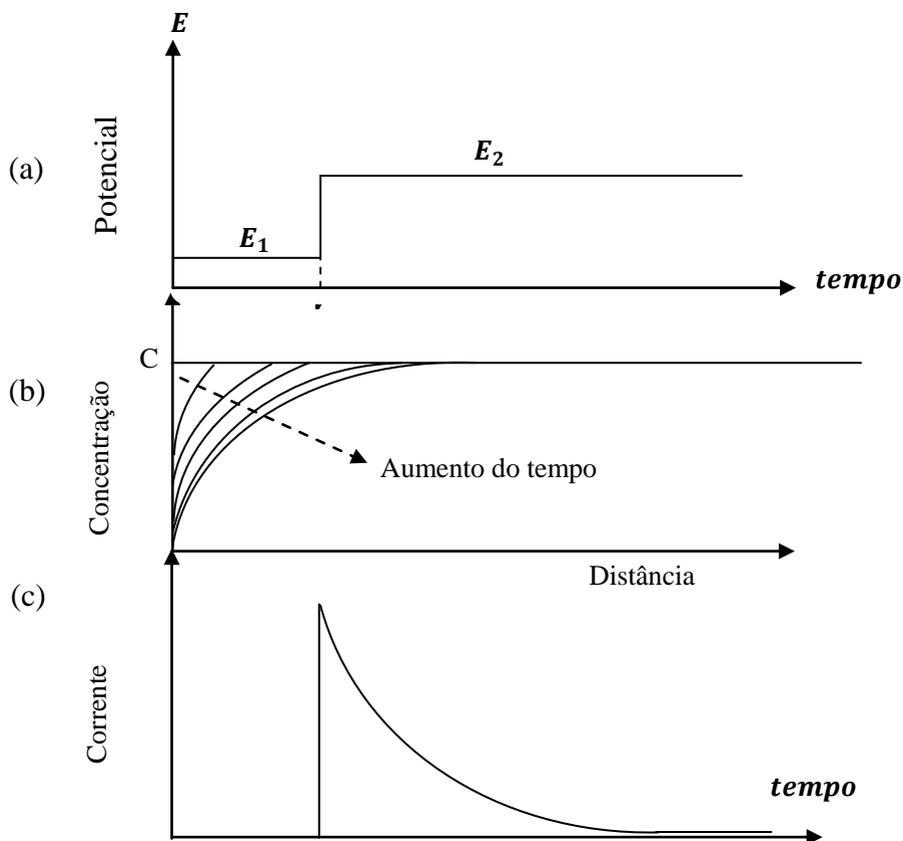


Figura 3.3: (a) Forma de onda potencial vs tempo; (b) Mudança no comportamento da concentração; (c) resposta da corrente vs tempo [49].

3.3 Impedância eletroquímica

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que vem sendo utilizada há muitos anos para caracterização de sistemas eletroquímicos. Em relação a outras técnicas, ela oferece a vantagem de ser não destrutiva (não causa danos ao material) e pode ser usada para investigar processos tanto em solução como na interface, com constantes de tempo da ordem de minutos para microssegundos. Os métodos de impedância baseiam-se em aplicar uma perturbação senoidal de pequena magnitude em um eletrodo, medindo a resposta elétrica (fase e amplitude) em função da frequência do sinal. As medições podem ser realizadas em equilíbrio ou em estado estacionário. A perturbação pode ser aplicada sobre o eletrodo usando luz ou potencial. Por isso, é indicada para muitos experimentos *in-situ* [50].

Os diversos processos eletroquímicos que ocorrem na interface, tais como: transferência de carga, formação de dupla camada, adsorção, transporte de massa, possuem tempos característicos específicos que se manifestam, na espectroscopia de impedância, em picos de relaxação que ocorrem em determinadas faixas de frequência. Com a varredura em frequência torna-se possível discriminar e caracterizar os diversos processos que ocorrem. Além disso, o comportamento em frequência dos processos eletroquímicos pode ser descrito, por analogia, através de elementos de circuito elétrico: resistores, capacitores, indutores e outros mais complexos, que auxiliam na análise e compreensão dos processos investigados.

3.3.1 Definição de impedância: conceito de impedância complexa

É a capacidade de um elemento de circuito de resistir ao fluxo de corrente elétrica. A lei de Ohm define a resistência em termos da relação entre a tensão E e a corrente I , como:

$$R = \frac{E}{I} \quad (19)$$

Embora esta seja uma relação bem conhecida, a sua utilização é limitada a um único elemento de circuito - o resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades simples:

- Segue a Lei de Ohm em todos os níveis de tensão e corrente;
- O valor da resistência é independente da frequência;
- Os sinais de corrente e tensão AC mantêm-se em fase entre si.

O mundo real contém elementos de circuito que exibem um comportamento muito mais complexo. Esses elementos nos forçam a abandonar o simples conceito de resistência elétrica. No seu lugar, usa-se o termo impedância, que é um parâmetro de circuito mais geral. Como a resistência, a impedância é uma medida da capacidade de um circuito para resistir ao fluxo de corrente elétrica. Ao contrário da resistência, impedância não é limitada pelas propriedades listadas acima.

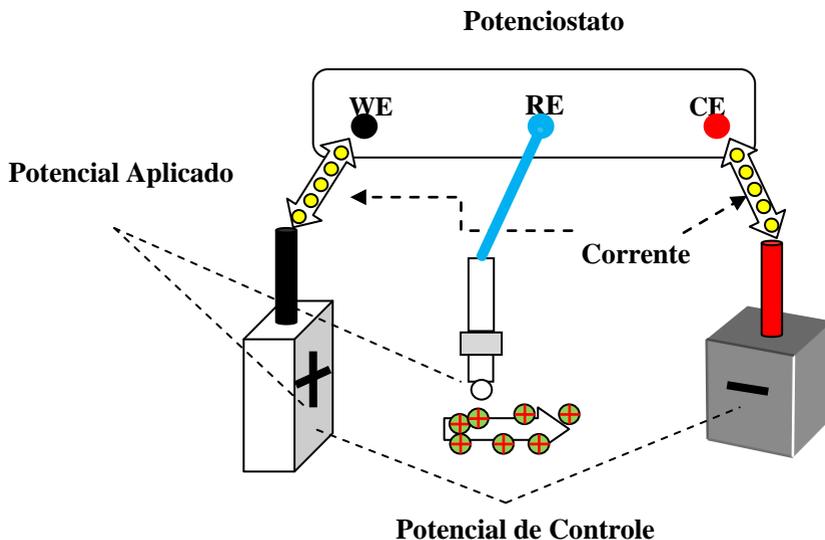


Figura 3.4: Esquema de funcionamento da aplicação dos potenciais

O sinal de excitação, expresso como uma função do tempo possui a seguinte forma:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (20)$$

$V(t)$ é o potencial em função do tempo; V_0 representa a amplitude do sinal, e ω é a frequência angular. A relação entre a frequência angular ω (expressa em radianos/segundo) e de frequência f (expressa em hertz) é:

$$\omega = 2\pi f \quad (21)$$

Em um sistema linear, a resposta do sinal $I(t)$ é deslocada em fase (\emptyset) e tem uma amplitude, I_0 :

$$I_T = I_0 \text{sen}(\omega t + \emptyset) \quad (22)$$

A impedância é definida da mesma maneira como é definida a resistência para o caso de um circuito de corrente contínua (expressão análoga à Lei de Ohm):

$$Z = \frac{V_T}{I_T} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \emptyset)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \emptyset)} \quad (23)$$

e a partir desta definição, se observa que a impedância tem uma magnitude $Z_0 = \frac{V_0}{I_0}$ e uma fase \emptyset . Usando a relação de Euler:

$$e^{j\emptyset} = \cos(\emptyset) + j\text{sen}(\emptyset) \quad (24)$$

podemos expressar a impedância em notação complexa com a seguinte representação:

$$Z(\omega) = Z_0(\cos(\emptyset) + j\text{sen}(\emptyset)) = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (25)$$

Onde $j = \sqrt{-1}$; Z_{real} e Z_{imag} são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente.

O módulo da impedância ($|Z(\omega)| = Z_0$) é dado por

$$Z_0 = \sqrt{(Z_{real})^2 + (Z_{imag})^2} \quad (26)$$

O ângulo de fase é dado por:

$$\emptyset = \text{arctg}\left(\frac{Z_{imag}}{Z_{real}}\right) \quad (27)$$

As componentes da parte real e imaginária são dadas por:

$$Z_{real} = Z_0 \cos(\emptyset) \quad (28)$$

$$Z_{imag} = Z_0 \text{sen}(\emptyset) \quad (29)$$

3.3.2 Representação de circuito elétrico equivalente

O tratamento dos dados obtidos a partir de medições de impedância pode ser realizado de duas formas. Primeiramente podemos obter, matematicamente, a equação da função de transferência que é obtida relacionando o potencial ou corrente fornecido por uma fonte (entrada) com o potencial ou corrente no eletrodo de trabalho (WE) (saída), fornecendo assim informações dos processos envolvidos, e a

segunda forma por obtenção de um circuito equivalente para reproduzir o espectro de impedância obtido durante a experiência. Esses circuitos são compostos de elementos elétricos, tais como resistores, capacitores, etc., que reproduzem o comportamento dos processos reais, dando a possibilidade de estudar e avaliar parâmetros tais como: a resistência do eletrólito entre os eletrodos de referência e trabalho, a dupla camada formada na interface solução/eletrodo ou a transferência de carga que ocorre ao longo de um processo faradaico, coeficiente de difusão, etc. Na Figura 3.5 abaixo, observa-se uma analogia típica entre os circuitos elétricos e um sistema eletroquímico. Este circuito representa um circuito reativo, isto é, quando existe transferência de carga.

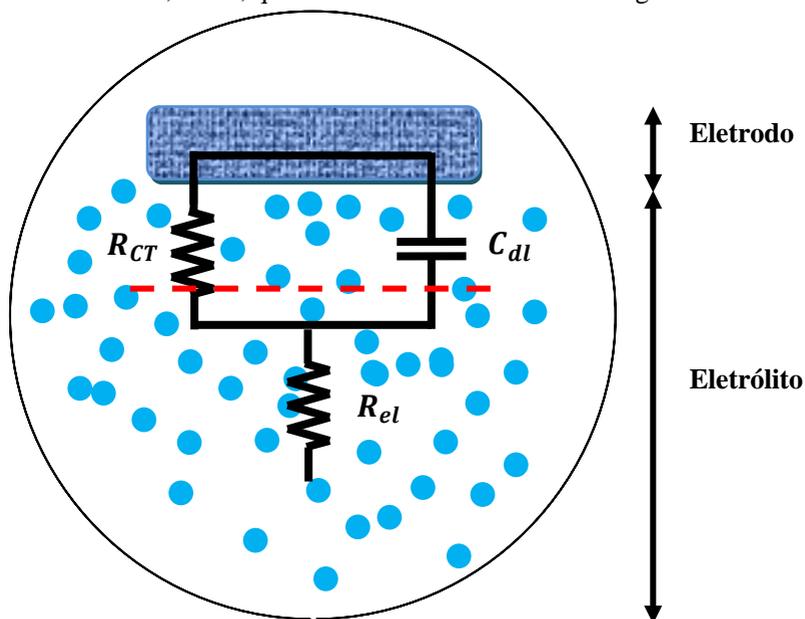


Figura 3.5: Analogia entre circuitos elétricos reativos e sistemas eletroquímicos [1].

R_{el} é a resistência do eletrólito ou solução; R_{CT} é a resistência de transferência de carga; C_{dl} capacitância da dupla camada.

A resistência da solução R_{el} é muitas vezes um fator significativo na impedância de uma célula electroquímica [51]. Qualquer resistência da solução entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho deve ser considerada quando modelamos a célula. Ela depende da

concentração iônica, tipo de íon, a temperatura e a geometria da área na qual a corrente é transportada. Em uma área delimitada e um comprimento l , transportando corrente uniforme, a resistência é definida como:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (30)$$

onde ρ é a resistividade solução. A condutividade da solução, κ , é mais comumente utilizada nos cálculos de resistência da solução. A sua relação com a resistência solução é:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa = \frac{l}{RA} \quad (31)$$

A dupla camada elétrica (camada de Helmholtz) existente na interface entre o eletrodo e eletrólito é formada por íons da solução nas proximidades do eletrodo, formando o modelo de um capacitor C_{dl} . A separação é muito pequena, da ordem de angstroms. O valor desta capacitância de dupla camada depende de muitas variáveis, incluindo potencial de eletrodo, temperatura, concentrações iônicas, tipos de íon, camadas de óxido, rugosidade do eletrodo, impureza, adsorção, etc.

A R_{CT} é a resistência de transferência de carga para reações eletroquímicas, e se apresenta em paralelo com o capacitor que representa a dupla camada. Esta resistência traduz a dificuldade encontrada pelo elétron para se transferir da superfície do eletrodo para as espécies adsorvidas, ou a partir de espécies adsorvidas para o eletrodo [52].

Na ausência de reações faradaicas, o eletrodo se comporta como um circuito bloqueante. Nesse caso a superfície do eletrodo é puramente capacitiva, e a interface é representada por uma resistência R_{el} (resistência do eletrólito ou solução) em série com um capacitor (dupla camada).

3.3.3 Representações gráficas das medidas de impedância

Para se obter rapidamente informações a partir de medições de impedância, assim como apresentar uma visão geral do comportamento do sistema em estudo, utilizam-se as representações gráficas destas medidas, ou seja, os espectros de impedância.

Existem várias formas de representação da impedância e sua utilização é determinada de acordo com a informação necessária que se

necessita obter do espectro e o campo de aplicação em que se utiliza [50].

Para sistemas eletroquímicos têm sido utilizadas principalmente duas destas representações: diagrama de Nyquist ou diagrama de Bode. Os dois diagramas mencionados aproveitam a característica de considerar a impedância como um fasor, onde podemos manuseá-la como um número complexo, com componente real e imaginária, de acordo com a Equação 25. Como exemplo, temos, na Figura 3.6, para um circuito reativo, o diagrama de Nyquist que é obtido com a parte imaginária versus a parte real da impedância Z . Diagramas de Nyquist são muito úteis para obter os parâmetros dos espectros de impedância com arcos simples ou múltiplos no plano complexo, fornecendo informações sobre a natureza dos elementos que compõem a impedância total do sistema. Mas a informação gerada não é completa, pois não é possível saber o valor da frequência em que a impedância foi medida em cada ponto, então temos que marcar os dados com valores de frequência para a qual foi obtida.

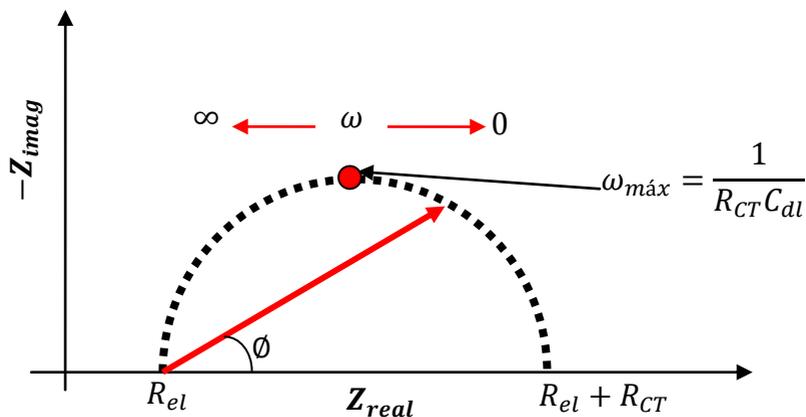


Figura 3.6: Representação da impedância de um circuito reativo através do Diagrama de Nyquist

onde R_{el} é a resistência do eletrólito ou solução; R_{CT} é a resistência de transferência de carga; C_{dl} capacitância da dupla camada

Também podemos utilizar o diagrama de Bode formado pelo ângulo de fase e o logaritmo da magnitude da impedância em relação ao

logaritmo da frequência (Fig. 3.7), mas por vezes também representa o logaritmo da parte real e imaginária contra o logaritmo de frequência. Em qualquer caso, no diagrama de Bode, são mostradas todas as informações obtidas nas medições de impedância e, a vantagem desse gráfico, é que a dependência com a frequência é mostrada claramente. Em altas frequências a impedância total é praticamente a resistência do eletrólito $|Z| \cong R_{el}$ e em baixas frequências obtemos a soma da resistência do eletrólito com a resistência da transferência de carga $|Z| \cong R_{el} + R_{TC}$.

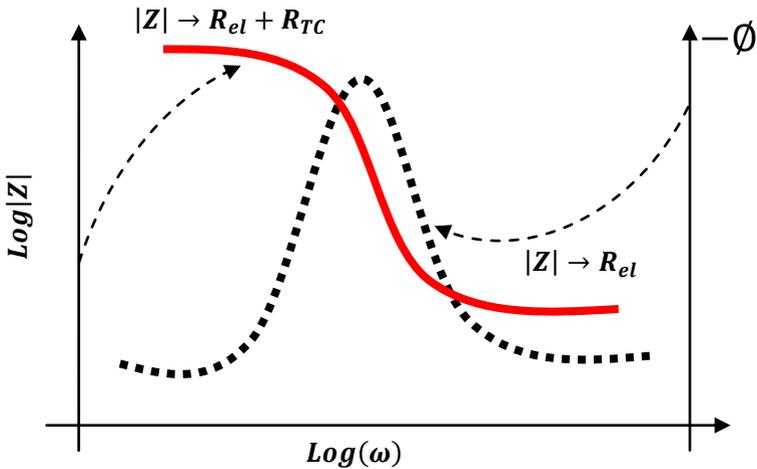


Figura 3.7: Gráfico de Bode para um circuito reativo.

A Figura 3.8, por outro lado, ilustra um diagrama de Nyquist para um circuito bloqueante.

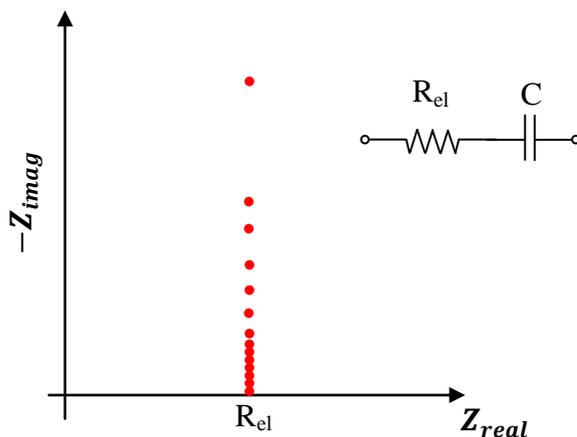


Figura 3.8: Modelo de um circuito bloqueante

Para serem úteis, os elementos no modelo deverão ter uma interpretação física detalhada na eletroquímica do sistema. Como um exemplo, a maioria dos modelos que contêm um resistor possibilita a modelagem da resistência da solução na célula.

Algum conhecimento da impedância dos componentes do circuito padrão é, portanto, bastante útil. A Tabela 2 apresenta os elementos comuns de circuito.

<u>Elementos elétricos comuns</u>			
<u>Componente</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Corrente VS. Voltagem</u>	<u>Representação Matemática da Impedância Z</u>
a) Resistor	R	$V_R = I \cdot R$	$Z_R = R$
b) Indutor	L	$V_L = L \cdot \frac{dI}{dt}$	$Z_L = j\omega L$
c) Capacitor	C	$I_C = C \cdot \frac{dV_C}{dt}$	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$
d) Warburg	W		$Z_w = \frac{1}{Q(j\omega)^{\frac{1}{2}}}$
e) Elemento de fase constante	CPE		$Z_w = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$

Tabela 2: Elementos elétricos comuns e suas respectivas representações de impedância [53].

Note-se que a impedância de uma resistência é independente da frequência e tem apenas um componente real. Devido à ausência da impedância imaginária, a corrente através de uma resistência está sempre em fase com a tensão.

O comportamento da impedância de um capacitor em função da frequência é diferente de um resistor. A impedância de um capacitor diminui à medida que a frequência aumenta e vice-versa. Capacitores têm apenas uma componente imaginária para a impedância. A corrente através de um capacitor é deslocada em fase -90 graus em relação à tensão [53].

Os três primeiros elementos da Tabela 2 são tratados como elementos de circuitos elétricos ideais. Na prática, constata-se que nem todos os processos eletroquímicos de interface se comportam como elementos de circuito simples face a uma varredura em frequência. Por exemplo, quando um processo reativo, isto é, com transferência de carga, se torna limitado por difusão, seu comportamento em frequência

se torna mais complexo. Nesse caso o processo pode ser descrito por um elemento denominado impedância de Warburg (Z_W), que modela um processo difusivo em eletrodo plano com condições de contorno específicas. O gráfico Nyquist ilustrado na Figura 3.9 evidencia duas regiões diferentes, uma de controle cinético na região de alta frequência (lado esquerdo) e outra de controle de transporte de massa, na baixa frequência (lado direito). Em altas frequências a impedância de Warburg é pequena, pois o processo difusivo é desprezível. Em baixas frequências os reagentes têm de difundir de mais longe, aumentando assim a impedância de Warburg. O circuito equivalente e o diagrama de Nyquist para o sistema são mostrados na Figura 3.9. Pode ser visto que o elemento de Warburg é facilmente reconhecível por uma linha com um ângulo de 45° na região de frequência mais baixa.

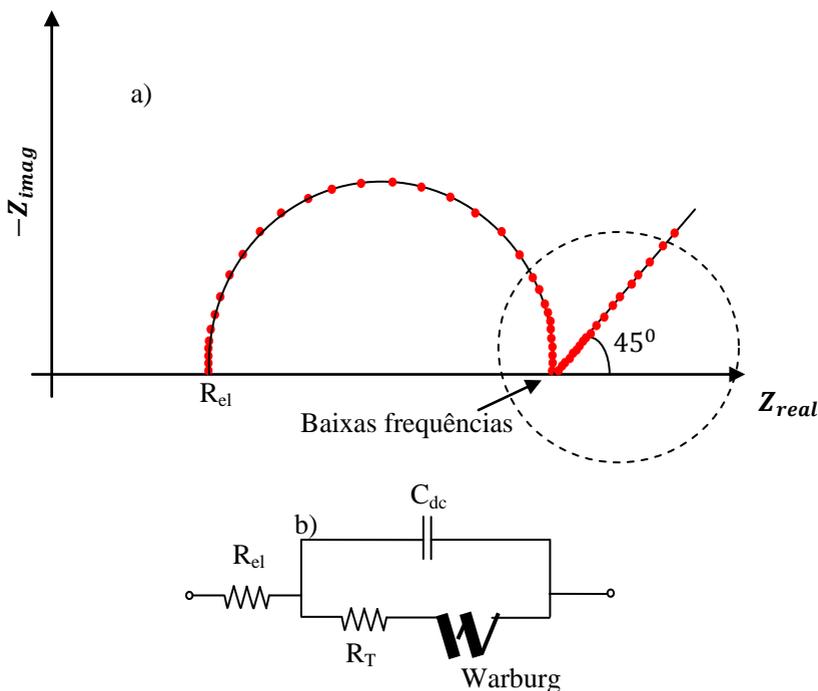


Figura 3.9: (a) Diagrama de Nyquist e (b) o respectivo modelo de circuito equivalente, para um sistema eletroquímico reativo na presença de difusão.

O elemento de fase constante (CPE) é outro elemento de circuito equivalente usado para descrever interfaces com algum grau de heterogeneidade (por exemplo, rugosidade ou composição não homogênea) que foi desenvolvido no curso de investigações sobre as respostas de sistemas reais [54] [50] [55]. Em geral, uma curva de Nyquist deve ser um semicírculo com o centro no eixo-x. No entanto, o gráfico observado para alguns sistemas reais pode apresentar de fato o arco de um círculo, mas com o centro localizado abaixo do eixo x. O CPE ainda é um assunto de controvérsia na literatura. O aparecimento do CPE é uma consequência da dispersão de constantes de tempo [56] [57] [58] [59], que pode ser proveniente de diversos fenômenos físicos.

3.3.4 Distribuições 2D e 3D

As várias origens de comportamento CPE descritos na literatura podem ser classificados em termos de distribuições de constantes de tempo em duas dimensões (2D) e/ou tridimensionais (3D) [53] [60]. Uma distribuição (2D) poderia surgir de heterogeneidades de superfície [61] [62], tais como contornos de grãos ou outras variações nas propriedades da superfície. A resposta total do eletrodo deve incluir contribuições aditivas de cada parte da superfície do mesmo. Muitos autores sugerem que o comportamento CPE é uma consequência da rugosidade microscópica [63] [64].

O comportamento CPE pode também surgir a partir de uma variação das propriedades na direção normal à superfície do eletrodo (3D). Esta variabilidade pode ser atribuída, por exemplo, a alterações na condutividade das camadas de óxido [65] [66] ou na porosidade ou rugosidade da superfície [67] [68].

A equação usada para a análise do CPE é dada por:

$$Z_w = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (32)$$

em que Q é um fator de proporcionalidade que tem valores numéricos, e α é o expoente do CPE que caracteriza o desvio de fase, ω é a frequência angular. Para valores inteiros de α ($\alpha = 1, 0, -1$), o CPE representa C, R, e L, respectivamente. Para $\alpha = 0,5$ dá a impedância de Warburg. O significado físico do coeficiente Q para $\alpha = 1, 0, -1, 0,5$ está listado na Tabela 3.

α	<u>CPE</u>	<u>Q</u>	<u>Unidades</u>
1	Capacitância	C	F
0	Resistência	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	Indutância	L^{-1}	H^{-1}
0.5	Elemento de Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-\frac{1}{2}}$

Tabela 3: Valores de α e o respectivo CPE.

Para $0 < \alpha \leq 0,8$, o CPE corresponde à distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície do eletrodo ou distribuição/acumulação de portadores de carga. Para $0,4 < \alpha \leq 0,6$, o CPE está relacionado com a difusão, com desvios da segunda lei de Fick. Para $-0,2 < \alpha \leq 0,2$, o CPE representa uma resistência distorcida. Para $\alpha < 0$, o CPE descreve acumulação de energia indutiva. Portanto, o CPE é um elemento generalizado. Vários fatores podem contribuir para o CPE: rugosidade da superfície com variação de espessura ou composição, distribuição de corrente não uniforme, variações nas propriedades físicas na direção normal à superfície do eletrodo e uma distribuição de velocidades de reação [69]. Essas heterogeneidades resultam em distribuições de constante de tempo para reações de transferência de carga que se somam na resposta da impedância total. A situação é ilustrada na Figura 3.10a, onde constantes de tempo estão distribuídas ao longo da superfície juntamente com uma resistência ôhmica, resultando em uma distribuição de constante tempo efetiva expressa como uma soma de impedâncias, Figura 3.10b. Para obter uma distribuição de constante de tempo apropriada, a resposta de impedância pode ser expressa em termos de um CPE, Figura 3.10c. Fica claro que, em geral, o parâmetro Q do CPE não pode representar uma capacitância ideal.

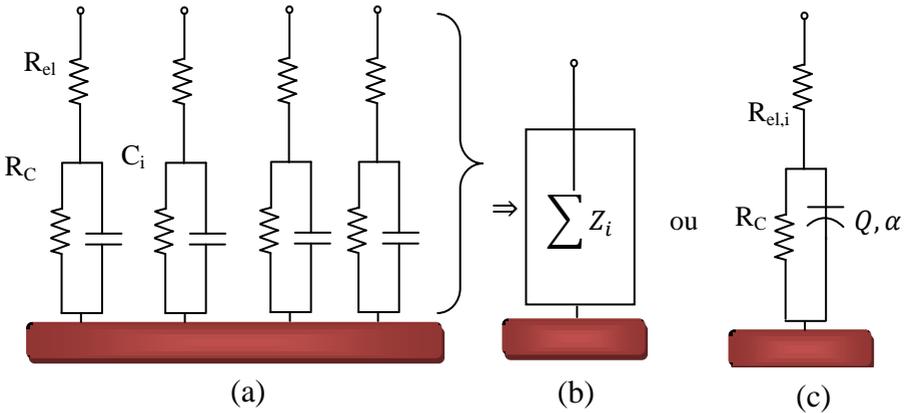


Figura 3.10: Representação esquemática de uma distribuição de constantes de tempo da superfície: (a) distribuição de constantes de tempo na presença de uma resistência ôhmica, resultando em (b) numa constante tempo que, para uma distribuição adequada, pode ser expresso como um (c) CPE.

Embora a descrição do espectro de impedância em termos do uso de circuitos elétricos equivalentes possa auxiliar na compreensão dos fenômenos eletroquímicos de interface, é preciso ressaltar seu aspecto meramente descritivo, isto é, sem poder de previsibilidade, visto que não se trata de um modelamento do sistema. Além disso, um mesmo espectro de impedância pode ser igualmente descrito por diferentes circuitos equivalentes [4]. Por isso, para que a análise de circuito elétrico equivalente forneça parâmetros que descrevam de fato as propriedades físicas da interface, é necessário escolher com muito critério o modelo de circuito equivalente a ser usado no ajuste dos dados experimentais.

Um outro enfoque que pode ser utilizado na análise do espectro de impedância de sistemas eletroquímicos consiste em avaliar a capacitância efetiva da interface [3], definida como:

$$C_{eff} = -\frac{1}{\omega Z_{imag}} \quad (33)$$

Este método oferece muitas vantagens, sendo a principal que os valores dos parâmetros são independentes do modelo utilizado.

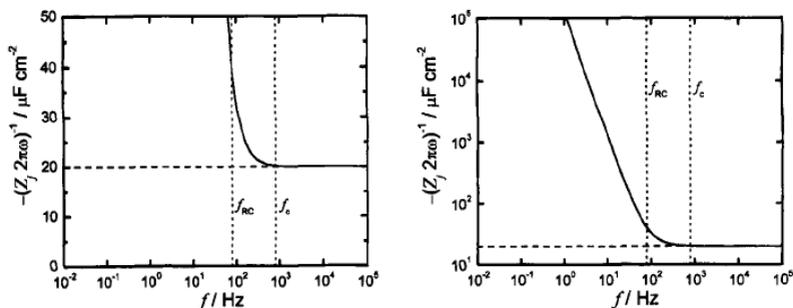


Figura 3.11: Capacitância efetiva em função da frequência para $R_{el} = 10\Omega\text{cm}^2$, $R = 100\Omega\text{cm}^2$ e $C = 20\mu\text{F}/\text{cm}^2$. O sistema bloqueante é representado por linhas tracejadas e o sistema reativo é representado por linhas sólidas [3]

Os gráficos na escala logarítmica e linear da capacitância efetiva em função da frequência são mostrados na Figura 3.11, para a simulação de um circuito reativo (linha sólida) e um circuito bloqueante (linha tracejada). Vemos que, no regime de altas frequências, a assíntota (platô) fornece valores corretos para a capacitância da dupla camada para os circuitos reativos ou bloqueantes.

Huang *et al.*, no entanto, mostraram teoricamente que eletrodos na forma de disco produzem distribuições de potencial e corrente que induzem em alta frequência um desvio do comportamento real. Eles mostraram que esse comportamento surge a uma frequência crítica $K = 1$, onde K é uma frequência adimensional característica que toma diferentes formas, dependendo do comportamento local do eletrodo. Se a dupla camada se comporta localmente como uma capacitância perfeita, então K tem a forma [70] [71] [72]:

$$K = \frac{\omega C_{DL} r_0}{\kappa} \quad (34)$$

sendo C_{DL} a capacitância interfacial, r_0 o raio do disco e κ a condutividade do eletrólito. Pelo contrário, se a interface se comporta localmente como um CPE com parâmetros α e Q , então, temos que considerar:

$$K = \frac{Q \omega^\alpha r_0}{\kappa} \quad (35)$$

Para Córdoba *et al*, [5] o comportamento CPE se origina de uma distribuição 2D de tempos de relaxação; nesse caso a frequência crítica máxima $f_{m\acute{a}x}$ em que a geometria influencia a resposta de impedância é consequentemente expressa por

$$f_{m\acute{a}x} = \frac{\kappa}{2\pi C_{DL} r_0} \quad (36)$$

A frequência angular característica para o sistema reativo é

$$\omega_c = \frac{1}{R_e C} \quad (37)$$

e, neste valor, há um erro de 100% na identificação da capacitância da dupla camada (Fig. 3.12). Porém esse erro pode ser reduzido quando estamos analisando regiões de frequências superiores à frequência característica:

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (38)$$

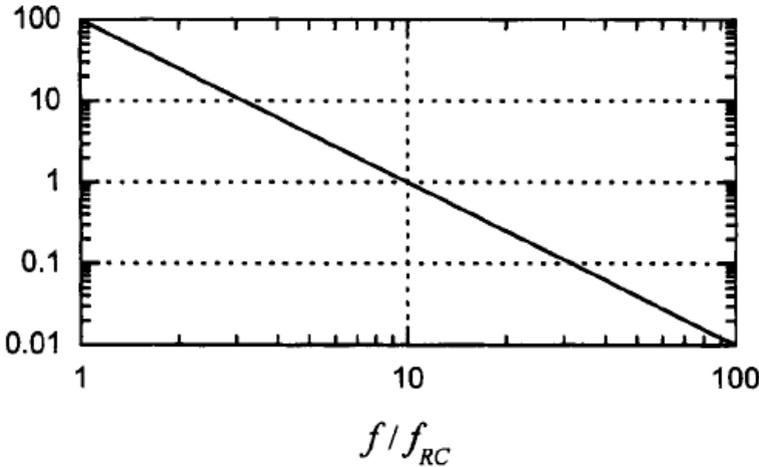


Figura 3.12: Erro na avaliação da capacitância da dupla camada para um sistema reativo em função da frequência/frequência característica [3]

Para frequências com uma ordem de grandeza maior que a frequência característica f_{RC} , o erro avaliado na obtenção da

capacitância da dupla camada é de somente 1%. Para garantirmos uma boa medida da capacitância da dupla camada é importante escolher frequências suficientemente maiores que a frequência característica do sistema.

Assim, o limite de alta frequência da capacitância efetiva pode ser utilizado para obter a capacitância da dupla camada, mesmo para sistemas bastante complicados. A razão pela qual esta abordagem funciona é que, em altas frequências, a corrente faradaica é bloqueada, e toda a corrente passa através da capacitância da dupla camada.

Muitas outras abordagens têm sido usadas para estimar a capacitância efetiva do elemento CPE, dentre elas o modelo de Brug [73] que exige uma avaliação da constante de tempo característica relacionada com os parâmetros do CPE e capacitância efetiva. Analisando a Figura 3.10 podemos obter a admitância equivalente dada por

$$Y = \frac{1}{R_{el}} \left[1 - \frac{R_{CT}}{R_{el} + R_{CT}} \left(1 + \frac{R_{CT}}{R_{el} + R_{CT}} Q(j\omega)^\alpha \right)^{-1} \right] \quad (39)$$

onde R_{el} é a resistência do eletrólito e R_{ct}, Q, α representam as propriedades globais. A Eq. 39 pode ser expressa em função da constante de tempo característica τ_0

$$Y = \frac{1}{R_{el}} \left[1 - \frac{R_{CT}}{R_{el} + R_{CT}} (1 + (j\omega\tau_0)^\alpha)^{-1} \right] \quad (40)$$

onde

$$\tau_0 = \frac{R_{CT}}{R_{el} + R_{CT}} C_{eff} \quad (41)$$

Comparando as Equações 39 e 40, temos

$$\tau_0^\alpha = Q \frac{R_{CT}}{R_{el} + R_{CT}} = Q \left(\frac{1}{R_{el}} + \frac{1}{R_{CT}} \right)^{-1} \quad (42)$$

A capacitância efetiva associada com o CPE pode, portanto, ser expresso como:

$$C_{eff} = \left(Q_{eff} \cdot \left(\frac{1}{R_{el}} + \frac{1}{R_{CT}} \right)^{(-1+\alpha)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (43)$$

Porém no limite em que R_{CT} é muito maior que R_{el} , a Equação 43 torna-se:

$$C_{eff} = \left(Q_{eff} \cdot R_{el}^{(1-\alpha)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (44)$$

Neste trabalho usaremos a abordagem de Córdoba *et al.* [5] que calcula um valor efetivo de α em função da frequência. O valor de α_{eff} é calculado mediante a seguinte derivada:

$$\alpha_{eff}(f) = \left| \frac{d(\log|Z_i(f)|)}{d(\log(f))} \right| \quad (45)$$

E o valor do parâmetro Q_{eff} é dado por

$$Q_{eff}(f) = \text{sen} \left[\frac{\pi \alpha_{eff}(f)}{2} \right] \left(\frac{(-1)}{Z_i(f) (2\pi f)^{\alpha_{eff}(f)}} \right) \quad (46)$$

Desta forma ambos os parâmetros aparecem como uma função da frequência. A partir das expressões (45) e (46), calcula-se a capacitância pela expressão (43) ou (44), sendo que o valor tomado como representativo da capacitância efetiva da interface será escolhido na faixa de frequência $f_{RC} \ll f < f_{MAX}$, sendo f_{RC} a frequência característica do processo.

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizados no desenvolvimento desta tese. Serão detalhados os procedimentos para preparação das amostras. Discutiremos brevemente o funcionamento e objetivo de cada técnica experimental utilizada.

4.1.1 Eletrólitos

Eletrólito é toda a substância que, dissociada ou ionizada, origina íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions), pela adição de um solvente ou aquecimento (ex. $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$). Desta forma torna-se um condutor de eletricidade.

Os eletrólitos investigados nesta tese apresentam uma característica de serem inertes, ou seja, eletrólitos nos quais os íons presentes na solução não irão se reduzir na superfície do eletrodo. A água, obtida pelo sistema de purificação MilliQ-plus (18 $M\Omega \cdot cm$), foi utilizada como solvente em todas as soluções eletrolíticas, sendo estas levadas ao ultrassom para uma melhor dissociação do sal. Esta mesma água foi utilizada para lavagem dos eletrodos e materiais.

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 PH-8B. As medidas de condutividade foram obtidas com um condutivímetro de bancada marca PHTEK modelo PH-8B. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (23 a 24°C). Os valores de pH natural e condutividade dos eletrólitos investigados são mostrados na Tabela 4. O volume utilizado foi 100 mL.

Eletrólitos			
	Solução	pH	κ (mS/cm)
1	100 mM KCl	6,6 \pm 0,01	11,2
2	300 mM KCl	6,2 \pm 0,01	32,0
3	100 mM NaCl	7,2 \pm 0,01	9,95
4	300 mM NaCl	7,1 \pm 0,01	24,0

Tabela 4: Valores experimentais pH natural e condutividade elétrica dos eletrólitos aquosos utilizados neste trabalho.

4.1.2 Preparação das amostras

Os substratos utilizados neste trabalho foram lâminas de vidro recobertas com uma fina camada de óxido de estanho/índio, ITO (do inglês “indium tin oxide”) com espessura em torno de 145 nm a 150 nm e resistência de 4-8 Ω/\square (informada pelo fabricante Delta Technologies). As lâminas de ITO são cortadas em quadrados de 1,25 cm de lado, visando evitar o desperdício de material e obter substratos com tamanhos minimamente adequados para as medidas.

4.1.3 Limpeza e montagem dos eletrodos

O tratamento da superfície do eletrodo (ITO) é fundamental na reprodutibilidade dos resultados, principalmente para a obtenção de medidas de capacitância. Deste modo, a limpeza do substrato deve ser realizada de modo rigoroso e criterioso antes de começar as medições. Para isso, foi adotado para a limpeza de cada elemento um método padrão que será descrito a seguir.

- 1) A platina é limpa com água destilada e deionizada (DD), sendo em seguida imersa em uma solução 2:1:1 de água DD, ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃), respectivamente. Por fim, a platina é enxaguada com água DD.
- 2) O eletrodo de referência é guardado em uma solução saturada de cloreto de potássio, sendo enxaguado com água DD na hora do uso.
- 3) Os substratos de ITO são limpos com detergente neutro e enxaguados em água DD. Em seguida são imersos em um béquer com acetona e colocados no ultrassom por 15 minutos. Depois, são postos novamente no ultrassom por 15 minutos em um béquer com

etanol. Por fim, são enxaguados abundantemente em água DD e secados com jato de N_2 .

- 4) Para a confecção dos eletrodos de trabalho, fixamos os substratos de ITO previamente limpos em um suporte rígido metálico, que permite a conexão do eletrodo de trabalho (ITO) com o potenciostato. Utilizamos hastes de alumínio de 2 x 4 cm. Uma fita dupla face é posicionada na parte do vidro não recoberta com ITO, sendo o conjunto colado na parte inferior da haste. Para fazer o contato entre a haste e o ITO, utilizamos uma gota de cola prata. Delimitamos a área de interesse para o estudo (área eletroativa $0,496 \text{ cm}^2$) cobrindo a haste e o ITO com uma fita dupla face (isolante) e deixando exposta apenas uma área circular pré-determinada de ITO, conforme a Figura 4.1.

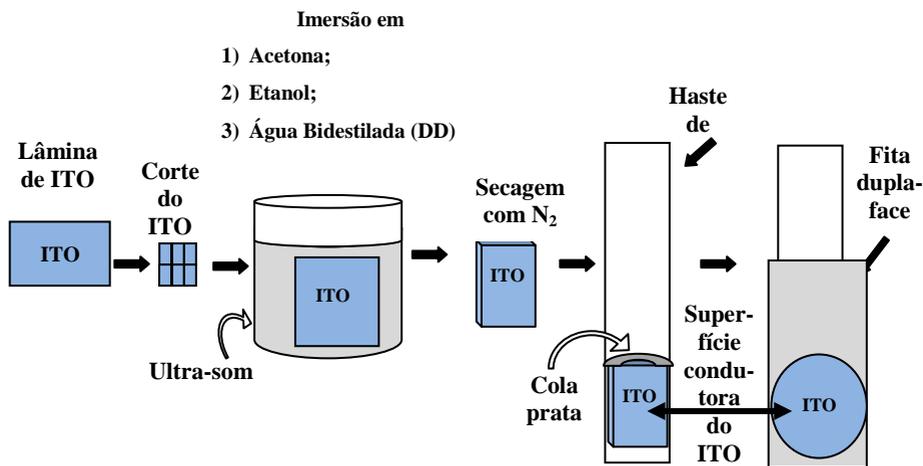


Figura 4.1: Esquema do processo de limpeza do ITO

Para a construção das hastes de índio utiliza-se o mesmo procedimento 4 realizado para o ITO. Porém, como temos o contato metal-metal, não há necessidade de pôr a cola prata.

4.1.4 Célula eletrolítica

A célula eletrolítica é o recipiente que contém o eletrólito e os eletrodos utilizados no processo eletroquímico. Neste trabalho foi utilizada uma configuração de três eletrodos, que está representada na Figura 4.2 abaixo:

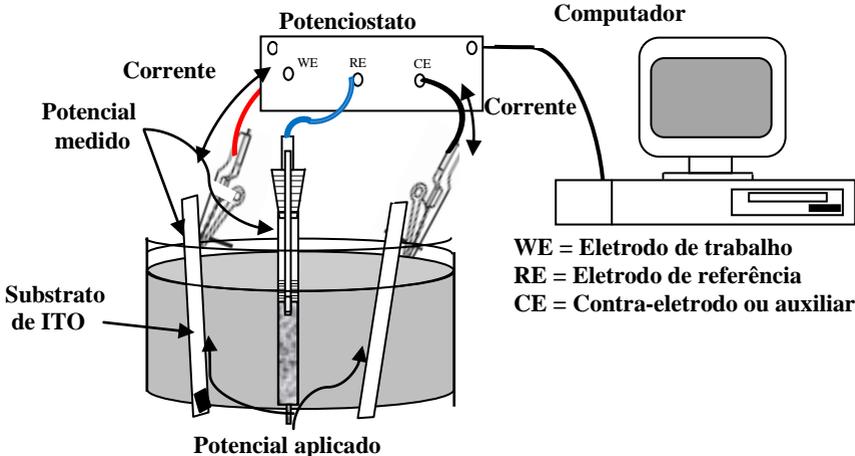
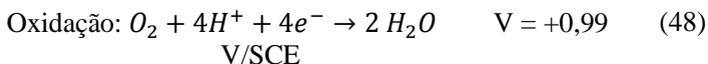
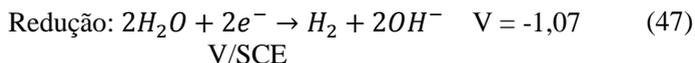


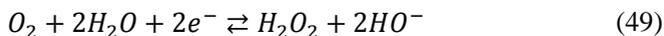
Figura 4.2: Representação do sistema de eletrodeposição utilizado

A célula eletrolítica de três eletrodos consiste de um eletrodo de referência, o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho (Working Electrode – WE) é o eletrodo onde ocorrerá a semi-reação que se quer estudar: oxidação ou redução. O contra-eletrodo (Counter Electrode – CE) é onde ocorrerá a semi-reação complementar. O material do CE precisa ser inerte na faixa de potencial utilizada e deve possuir uma área grande comparada com a área eletroativa do eletrodo de trabalho, a fim de não se constituir num fator limitante na taxa de oxi-redução. Neste trabalho utilizou-se como CE uma folha de platina. O eletrodo de referência (Reference Electrode – RE) é um eletrodo que apresenta uma diferença de potencial (ddp) invariante, em relação à qual é medida a ddp do WE. Utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (Saturated Calomel Electrode – SCE). Os três eletrodos são conectados a um potenciostato, que aplica uma voltagem entre o WE e CE, de forma a garantir um determinado valor de potencial entre o WE e o RE.

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:



Durante a 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 [74] [75]. 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 [76]. Esse processo ocorre em dois passos, em torno de -0,5 V/SCE e -0,9 V/SCE [77], conforme as reações abaixo:



Em todas as medidas foi necessária a remoção do oxigênio dissolvido em solução, porque ele é facilmente reduzido em potenciais catódicos (-0,7 a -1,1 V/SCE) em um eletrodo [76]. Desta forma, a presença de oxigênio interfere, muitas vezes, na determinação precisa de outras espécies nos experimentos eletroquímicos. A remoção do oxigênio é geralmente o primeiro passo nos procedimentos eletroquímicos realizados na região catódica, por borbulhamento da solução por vários minutos com um gás inerte. Este procedimento, conhecido como purga, foi realizado através de um capilar de vidro ligado ao gás inerte nitrogênio (N₂) para borbulhar a solução por cerca de 5-10 minutos [74]; durante a análise, um fluxo do mesmo gás é mantido acima da superfície para prevenir a reentrada de oxigênio na solução.

O potenciostato utilizado neste estudo foi um AUTOLAB/ECO CHEMIE modelo PGSTAT302N (Fig. 4.3). A célula eletrolítica é colocada no interior de uma cabine de alumínio fechada e escura, que funciona como uma gaiola de Faraday, blindando o sistema de ruídos eletromagnéticos, especialmente durante as medidas de impedância.

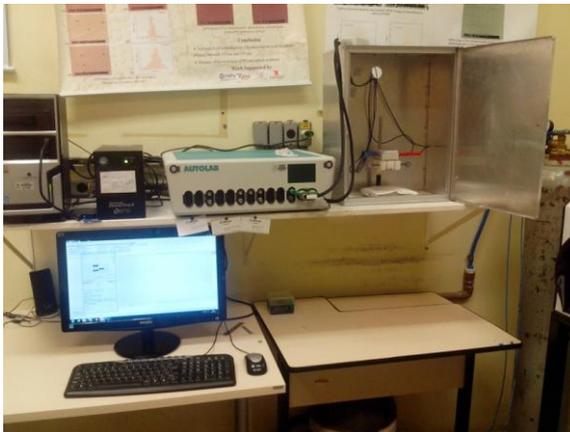


Figura 4.3: AUTOLAB/ECO CHEMIE modelo PGSTAT302N

4.2 Determinação dos potenciais de medida

Conforme detalhado na Seção 2.3, a aplicação do modelo LPRM modificado ao processo de redução potenciodinâmica de eletrodos de ITO fornece parâmetros relacionados à morfologia porosa do filme metálico formado. Tais parâmetros, por sua vez, indicam que a morfologia da camada porosa é influenciada pelo eletrólito de suporte [8]. Embora tal resultado possa ser constatado por micrografias da superfície do depósito [7], não foi possível quantificá-lo de maneira satisfatória pela topografia da superfície, via microscopia de força atômica [8]. Dando continuidade ao tema, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver e aplicar uma metodologia para quantificar a evolução da camada porosa por impedanciometria eletroquímica. Medidas impedimétricas preliminares, já no escopo deste trabalho, indicaram que a interface porosa é extremamente dinâmica, e se modifica continuamente, mesmo após o potencial aplicado ao eletrodo ter sido desligado. Por outro lado, a caracterização impedimétrica de uma interface eletroquímica exige que a mesma esteja em equilíbrio ou em estado estacionário.

Com o objetivo de fazer um mapeamento *in situ* da interface ao longo do processo de redução potenciodinâmico, buscou-se interromper o processo de redução em estágios distintos, retornando a um valor de potencial V_{limiar} onde a taxa dos processos de redução (do ITO) e de oxidação (do depósito metalizado) fossem desprezíveis. Desta forma,

seria possível preservar a morfologia atingida num determinado estágio do processo de redução, e alcançar um estado estacionário, onde se pudesse proceder à caracterização impedimétrica. Para isso foi necessário determinar, para cada eletrólito investigado, a faixa de potencial localizada entre o início da oxidação do metal e o início da redução do ITO, o que foi realizado por voltametria em amostras puras de metal ou óxido:

- (i) Óxido: em amostra virgem de ITO, realiza-se uma varredura catódica, partindo de 0 V/SCE, a fim de se determinar o potencial que marca o início do processo de redução;
- (ii) Metal: em amostra puramente metálica, realiza-se uma varredura anódica, a partir de potencial negativo (-1.5 V/SCE), a fim de determinar o potencial limiar do processo de oxidação. Um filme de índio puro foi utilizado, visto não dispormos de uma liga de $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as voltametrias realizadas em cada eletrólito. As setas laranja indicam o valor do potencial V_{limiar} selecionado para realizar a caracterização impedimétrica em estado estacionário. Além disso, as amostras de ITO também foram caracterizadas por impedanciometria em seu estado virgem, a 0 V/SCE.

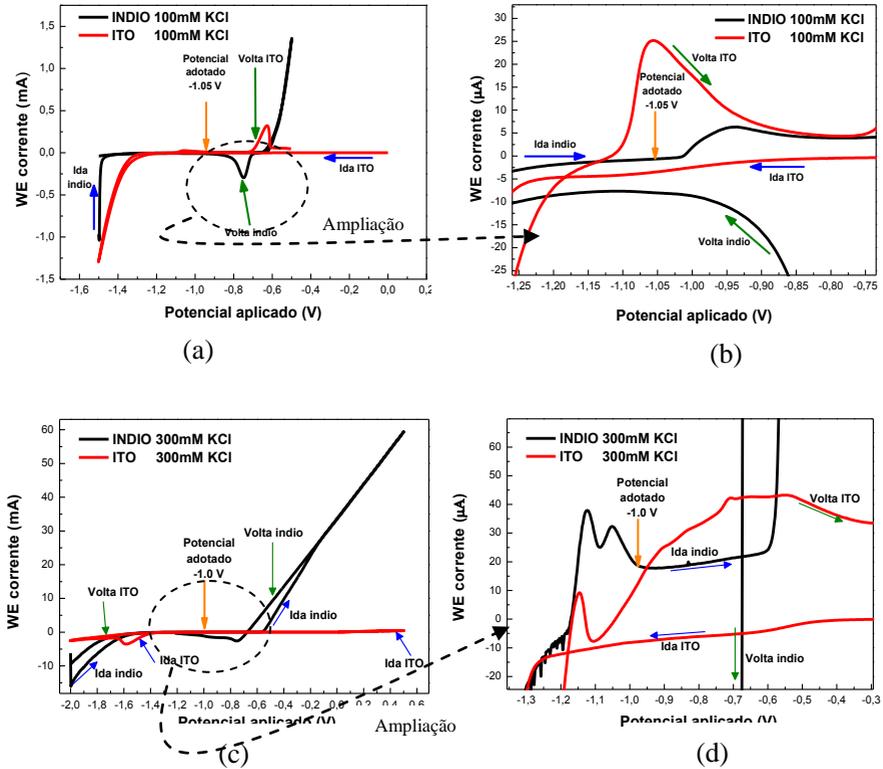


Figura 4.4: Voltametrias no índio e ITO para o eletrólito de KCl.

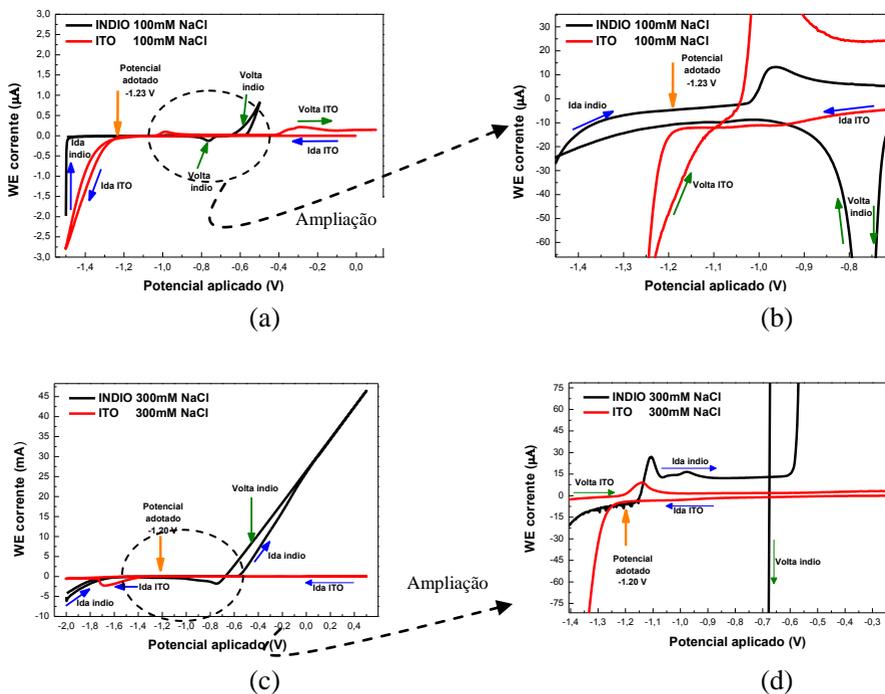


Figura 4.5: Voltametrias no índio e ITO para o eletrólito de NaCl.

De posse destas medidas, os potenciais escolhidos para as medidas de cronoamperometria e impedância foram:

<u>Eletrólito</u>	<u>Potenciais escolhidos</u> V_{limiar}
100 mM KCl	-1,05 V
300 mM KCl	-1.00 V
100 mM NaCl	-1.23 V
300 mM NaCl	-1.20 V

Tabela 5: Potenciais para as medidas de cronoamperometria e impedância.

Para as medidas de impedância foi usada uma amplitude de 5 mV e uma faixa de frequência iniciando em 100 kHz até 40 mHz. A Figura 4.6 mostra a resposta potenciodinâmica do ITO para diferentes eletrólitos, obtidas com diferentes taxas de varredura. Nota-se, que existe uma superposição de todas as curvas, na região que precede o pico. Além disso, as curvas apresentam uma dependência linear com a tensão, nessa região, isto é:

$$i \propto \sigma V$$

σ 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 2.1.

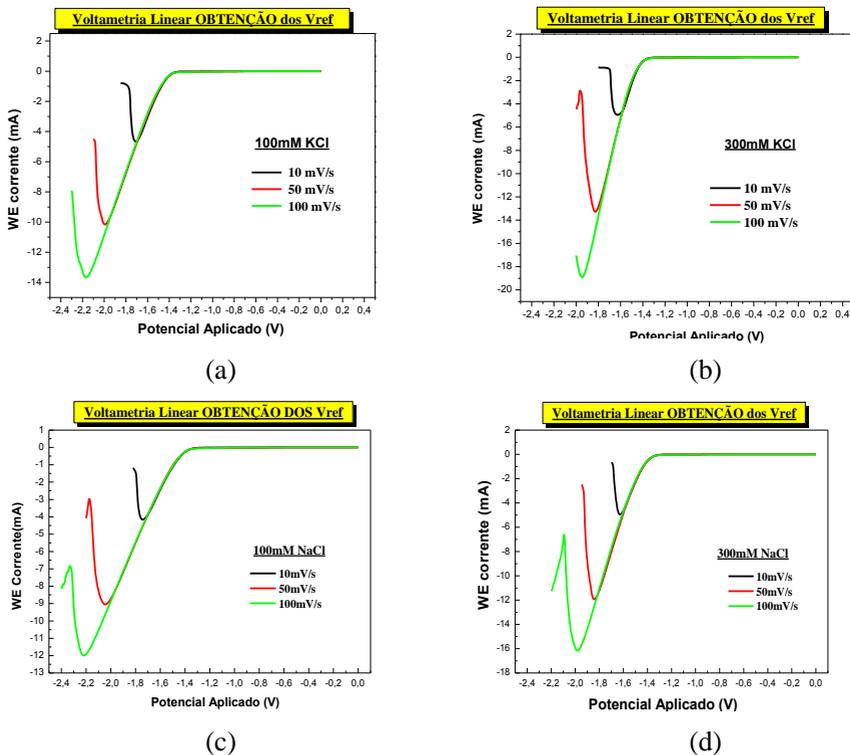


Figura 4.6: Perfis potenciodinâmicos com diferentes taxas de varredura obtidos para (a) 100 mM KCl; (b) 300 mM KCl; (c) 100 mM NaCl; (d) 300 mM NaCl para 10, 50 e 100 mV/s.

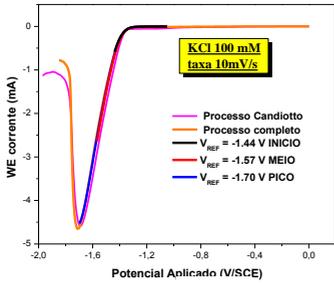
De posse destas medidas de voltametria, foi escolhido para cada eletrólito e taxa de varredura três valores de potencial que chamaremos de Potencial de Referência V_{ref} na região do início, meio e pico da curva de voltametria e que se encontram na região linear e serão identificados nas Figuras 5.1 e 5.2. Os potenciais são:

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

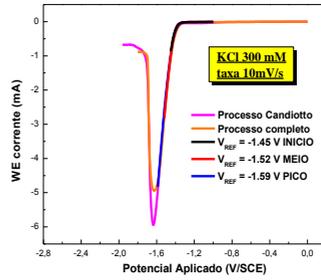
5.1 Modelo LPRM modificado

Seguindo a metodologia descrita no capítulo anterior, o processo de formação da camada metálica porosa em ITO foi mensurado em três estágios da curva de redução: no início, meio e um pouco antes do pico da curva, para três taxas de varredura: 10, 50 e 100 mV/s, totalizando 9 amostras para cada um dos quatro eletrólitos investigados. Os voltamogramas de redução parcial são mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2. Ao longo de todo este capítulo, as seguintes cores serão utilizadas para diferenciar os diferentes estágios do processo de formação da camada porosa: preto (INÍCIO), vermelho (MEIO) e azul (PICO). Com o intuito de evidenciar a boa reprodutibilidade obtida nas curvas, a voltametria completa de redução para cada taxa de varredura está indicada em laranja. Adicionou-se também, quando possível, as curvas obtidas por Candiotto [8] (rosa) em sistemas similares. Do confronto entre as voltametrias de Candiotto e as deste trabalho, observa-se, em princípio, uma boa concordância, embora existam pequenas diferenças que irão afetar os parâmetros ajustados como se verá a seguir.

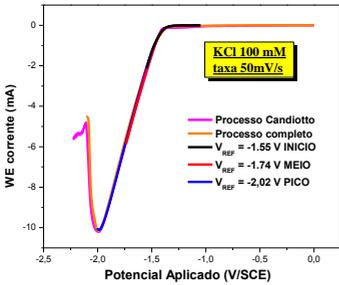
As curvas voltamétricas em laranja nas Figuras 5.1 e 5.2, que correspondem ao processo completo de redução do ITO, foram truncadas no pico (que corresponde, no modelo de camada porosa, ao ponto onde a área ativa do óxido é completamente bloqueada pela camada metálica), derivadas em relação ao potencial aplicado e invertidas, resultando em curvas de resistência diferencial. As curvas voltamétricas também foram integradas para se obter a carga de redução acumulada ao longo do processo de formação da camada porosa. As curvas de resistência diferencial, expressas como função da carga reduzida, foram ajustadas ao modelo LPRM modificado, obtendo-se os parâmetros R_0 , b_0 e Q_0 (Tabela 7). Estes parâmetros foram definidos na Seção 2.3. Observamos que há uma redução do parâmetro b_0 à medida que aumenta a taxa de varredura para todos os eletrólitos investigados, o que significa uma redução da impedância do caminho de difusão percorrido pelos íons através dos poros até atingir a camada de óxido que se encontra abaixo.



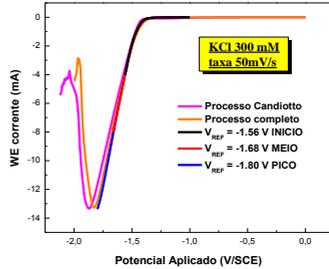
(a)



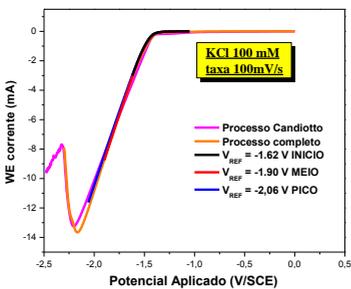
(b)



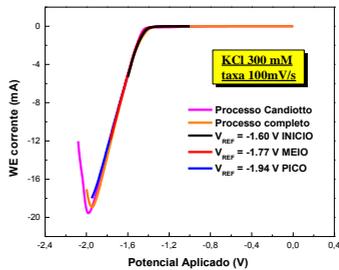
(c)



(d)

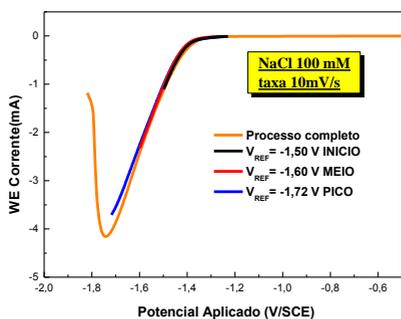


(e)

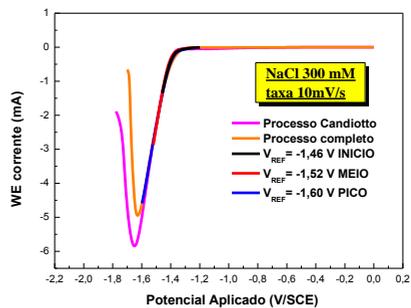


(f)

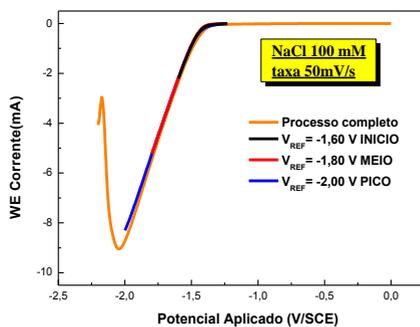
Figura 5.1: Curvas de Voltmetria linear para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM e 300 mM de KCl.



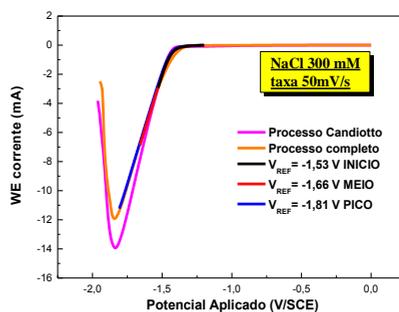
(a)



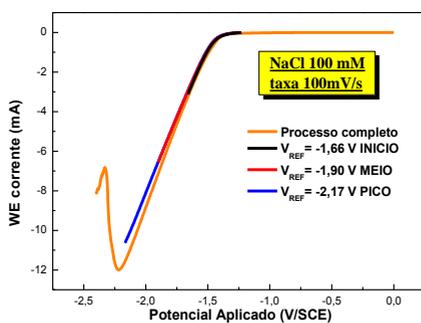
(b)



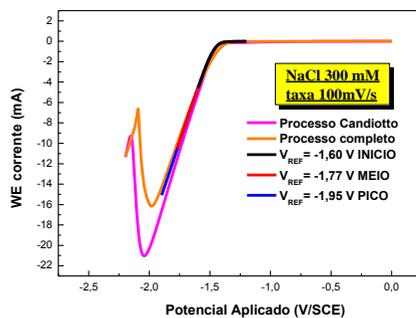
(c)



(d)



(e)



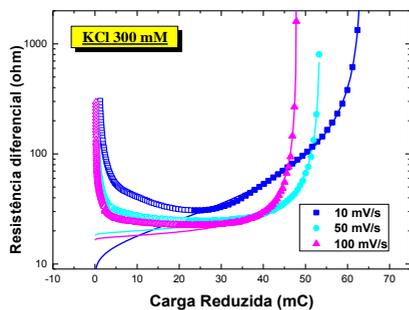
(f)

Figura 5.2: Curvas de Voltmetria linear para diferentes taxas de varredura obtidos para 100 mM e 300 mM de NaCl.

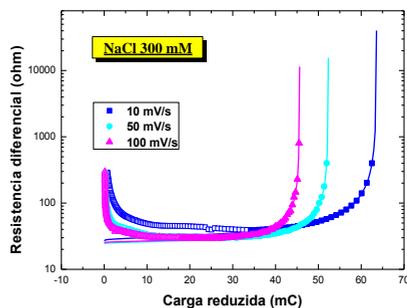
Eletrólito	taxa (mV/s)	R_0 (Ω)	$\pm\Delta R_0$ (Ω)	b_0 (Ω)	$\pm\Delta b_0$ (Ω)	Q_0 (mC)	$\pm\Delta Q_0$ (mC)
KCl 300 mM	10	6.91	0.90	14.39	0.130	63.40	0.013
	50	18.15	0.36	2.225	0.031	53.49	0.007
	100	16.54	0.43	1.795	0.029	47.92	0.005
KCl 100 mM	10	35.81	0.67	5.943	0.078	76.00	0.018
	50	32.93	1.40	3.733	0.093	59.12	0.013
	100	33.78	0.84	3.011	0.058	50.86	0.011
NaCl 300 mM	10	27.03	0.31	4.208	0.039	63.59	0.013
	50	24.32	0.21	1.990	0.019	52.36	0.007
	100	25.23	0.27	1.676	0.022	45.64	0.005
NaCl 100 mM	10	50.06	0.36	6.848	0.035	75.50	0.005
	50	47.16	0.81	3.926	0.089	57.34	0.025
	100	44.04	1.50	3.196	0.100	47.93	0.018

Tabela 7: Resultados obtidos através do Modelo LPRM modificado para todas as soluções.

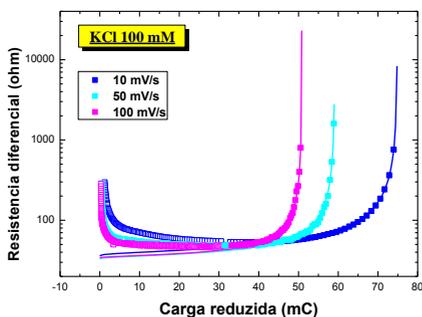
Os gráficos da Figura 5.3 apresentam as curvas de resistência diferencial em função da carga reduzida para os quatro eletrólitos investigados. As linhas contínuas representam curvas teóricas; os símbolos vazados representam o conjunto dos dados experimentais; os símbolos cheios indicam os dados experimentais utilizados no processo de ajuste. Vale notar que o eixo de resistência diferencial está em escala logarítmica, com o intuito de evidenciar o limite de validade do modelo, que está restrito à segunda metade da curva, a partir do ponto de resistência mínima. A parte inicial da curva, que apresenta uma brusca queda na resistência, reflete a dependência exponencial da corrente com o potencial aplicado (processo Nernstiano), que é observada no início do processo de redução em uma varredura voltamétrica, e não é descrito pelo modelo LPRM.



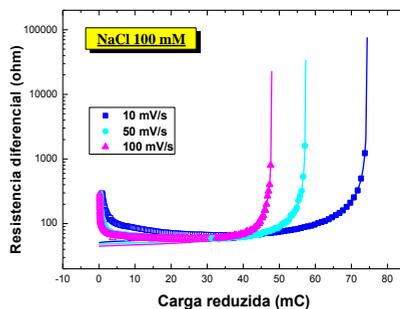
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.3: Curvas de resistência diferencial em função da carga reduzida para os quatro eletrólitos investigados

Observa-se que a curva de resistência diferencial obtida a 10 mV/s no eletrólito de 300 mM de KCl apresenta um comportamento anômalo, que se refletirá no valor ajustado de b_0 , como se verifica no gráfico da Figura 5.4, que compara os parâmetros ajustados neste trabalho (pontos) com os obtidos por Candioto [8] (linhas). Ademais, a comparação entre as duas baterias de medidas indica que o parâmetro b_0 é bastante sensível a pequenas variações da curva voltamétrica. Para que se pudesse realizar uma comparação mais sólida entre os dois trabalhos, seria necessário trabalhar com uma faixa mais ampla de taxas de varredura voltamétrica. No entanto, o foco deste trabalho está voltado à caracterização impedimétrica das interfaces desenvolvidas ao longo do processo de redução, que será mostrado mais adiante.

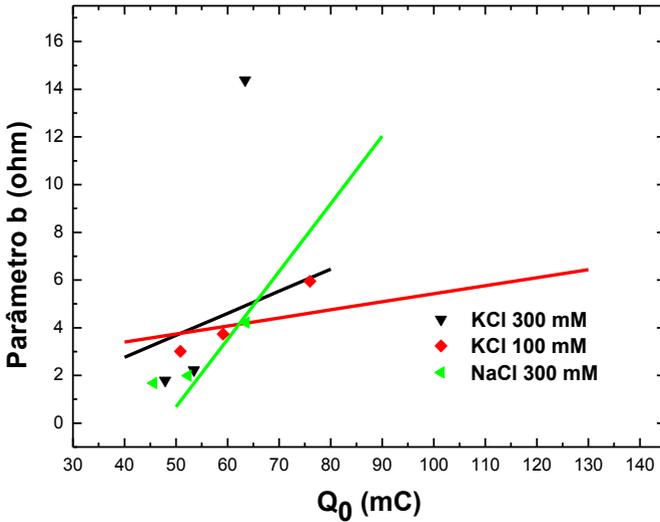


Figura 5.4: Comparação dos parâmetros ajustados neste trabalho (pontos) para os eletrólitos 100 mM e 300 mM de KCl e NaCl 300 mM, com os obtidos por Candiotta [8] (linhas).

A partir dos valores de Q_0 encontrados para cada taxa de varredura, foi possível determinar a evolução de θ , que define a fração do substrato bloqueada pela camada metálica, para cada uma das curvas parciais de redução, conforme a relação:

$$\left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{1/3} = \theta^{1/2} = \frac{b}{b_0} \quad (51)$$

Como exemplo, o comportamento da resistência diferencial das curvas parciais de redução expressas em função de θ são mostradas na Figura 5.5 para a taxa de varredura de 50 mV/s do eletrólito de 300 mM de KCl. A linha laranja representa a mesma grandeza obtida do processo completo de redução que vai até uma região de potencial após o pico, o que faz com que a resistência diferencial tenda a crescer muito nas proximidades do pico. A partir desses dados determina-se o estágio de bloqueio θ_f atingido em cada uma das reduções parciais, resultante

da formação da camada porosa. No exemplo mostrado, as três amostras atingem uma fração final de recobrimento de 0.22 (início), 0.48 (meio) e 0.93 (pico).

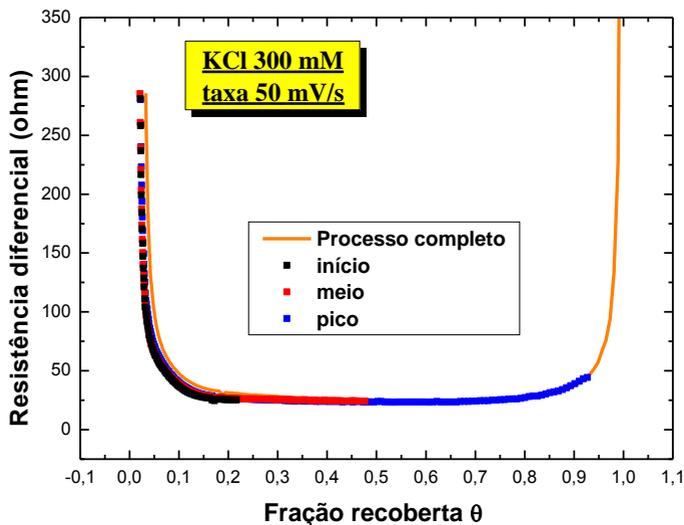


Figura 5.5: Resistência diferencial das curvas parciais de redução expressas em função de θ

De modo análogo, como se depreende da relação acima, também se determina o incremento de resistência b_f , resultante da formação da camada porosa. De acordo com o modelo LPRM o valor de b_f se relaciona diretamente com o comprimento de difusão efetivo do íon H_3O^+ .

As curvas de resistência diferencial, quando expressas em função de θ , apresentam sempre a mesma forma em U, vista na Figura 5.5, e não serão mostradas. As Tabelas 8 a 11 listam os parâmetros relevantes obtidos do modelo LPRM para todos os eletrólitos investigados.

KCl 300 mM	Q_f (mC)	θ_f	$\pm\Delta\theta_f$ (10^{-5})	b_f (Ω)	$\pm\Delta b_f$ (Ω) (10^{-4})	
10 mV/s	i	3.40	0.1422	2.91557	5.42619	70.8
	m	16.07	0.4006	8.21317	9.10729	118.9
	p	41.67	0.755	15.4999	12.5111	163.3
50 mV/s	i	5.39	0.216	2.83232	1.03512	2.50906
	m	17.60	0.476	6.23627	1.53596	3.72308
	p	47.76	0.927	12.134	2.14249	5.19328
100 mV/s	i	4.33	0.201	2.10215	0.80569	2.46613
	m	18.35	0.527	5.50146	1.3034	3.98955
	p	45.46	0.965	10.0741	1.76376	5.39868

Tabela 8: Parâmetros relevantes Q_f , b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de KCl 300 mM

KCl 100 mM	Q_f (mC)	θ_f	$\pm\Delta\theta_f$ (10^{-5})	b_f (Ω)	$\pm\Delta b_f$ (Ω) (10^{-4})	
10 mV/s	i	2.77	0.109	2.60218	1.96991	4.50231
	m	23.82	0.461	10.9284	4.03696	9.22665
	p	70.89	0.954	22.6113	5.80683	13.3
50 mV/s	i	3.30	0.145	3.2102	1.42633	7.02846
	m	18.83	0.466	10.2542	2.5492	12.6
	p	61.65	1.028	22.6119	3.78549	18.7
100 mV/s	i	2.91	0.148	3.21349	1.16062	3.65081
	m	19.59	0.529	11.4512	2.19092	6.89169
	p	34.78	0.776	16.7859	2.65262	8.34398

Tabela 9: Parâmetros relevantes Q_f , b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de KCl 100 mM

NaCl 300 mM	Q_f (mC)	θ_f	$\pm\Delta\theta_f$ (10^{-5})	b_f (Ω)	$\pm\Delta b_f$ (Ω) (10^{-4})	
10 mV/s	i	6.55	0.219	4.49286	1.97269	2.90911
	m	18.55	0.439	8.99042	2.79054	4.11518
	p	48.6	0.835	17.0899	3.84741	5.67373
50 mV/s	i	3.69	0.170	2.28249	0.82226	1.05857
	m	16.37	0.460	6.15882	1.35068	1.73886
	p	42.14	0.865	11.5663	1.85098	2.38294
100 mV/s	i	3.69	0.187	2.04974	0.72495	1.22781
	m	16.53	0.508	5.56716	1.19475	2.02348
	p	32.95	0.804	8.81738	1.5036	2.54654

Tabela 10: Parâmetros relevantes Q_f , b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de NaCl 300 mM

NaCl 100 mM	Q_f (mC)	θ_f	$\pm\Delta\theta_f$ (10^{-5})	b_f (Ω)	$\pm\Delta b_f$ (Ω) (10^{-4})	
10 mV/s	i	6.83	0.201	1.33464	3.07421	2.71232
	m	22.67	0.448	2.96927	4.5854	4.04562
	p	58.48	0.843	5.5853	6.28891	5.5486
50 mV/s	i	4.05	0.170	7.44637	1.62249	4.61509
	m	18.66	0.473	20.6248	2.70025	7.68073
	p	46.31	0.867	37.8109	3.65609	10.4
100 mV/s	i	3.79	0.184	6.91721	1.37164	6.34408
	m	14.90	0.458	17.2373	2.16525	10
	p	37.90	0.855	32.1138	2.95543	13.7

Tabela 11: Parâmetros relevantes Q_f , b_f obtidos do modelo LPRM para o eletrólito de NaCl 100 mM

5.2 Caracterização impedimétrica: método gráfico

A evolução da interface porosa foi acompanhada *in situ* por espectroscopia de impedância, seguindo a metodologia descrita no capítulo anterior. A interpretação dos resultados de impedância exige o modelamento dos processos eletroquímicos em termos de circuitos elétricos equivalentes. Valores realistas de propriedades físicas da interface, tais como capacitância e comprimento de difusão, dependem da escolha adequada do circuito equivalente. Conforme os resultados de voltametria indicam, espera-se que o substrato de ITO apresente um comportamento bloqueante a 0 V/SCE (representado por uma resistência e capacitor em série) e um comportamento reativo no entorno de -1V/SCE. No entanto, usando somente a associação de capacitores e resistores, não temos uma melhor descrição dos espectros observados (experimentais), conforme mostrado na Figura 5.6 para um caso particular, mesmo no caso de substratos de ITO virgens. Os demais espectros são apresentados no Apêndice A. O ajuste adequado dos dados a um modelo de circuito equivalente exige, no presente sistema, o uso de elementos de fase constante (CPE's), indicando a existência de uma distribuição de constantes de tempo, comumente atribuída à rugosidade da interface, porosidade, ou distribuição heterogênea de campos elétricos e densidade de corrente [78]. Porém, o significado físico dos parâmetros CPE ainda é uma questão em aberto.

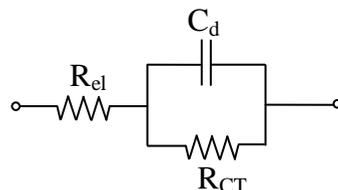
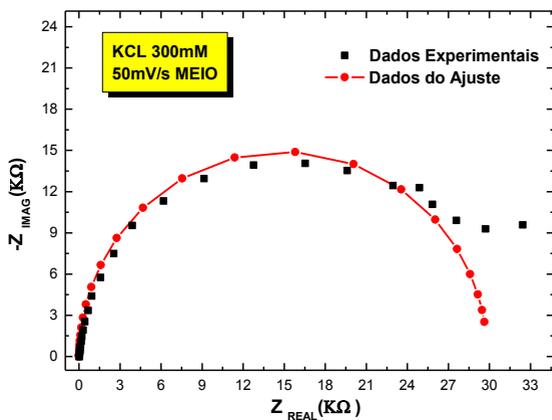


Figura 5.6: a) Diagrama de Nyquist para dados experimentais e teóricos; b) circuito equivalente.

Neste trabalho, seguiremos a metodologia adotada por Cordoba [5], que define valores de $\alpha_{efetivo}$ e $Q_{efetivo}$ dependentes da frequência, o que permite avaliar se a capacitância efetiva do sistema apresenta uma faixa de comportamento estável em altas frequências. Em caso afirmativo, os autores argumentam que o valor estimado de capacitância efetiva se aproxima do valor real. Caso contrário, o valor de capacitância efetiva será subestimado. Nas páginas que seguem apresentaremos o resultado dessa análise para todos os eletrólitos investigados. Antes disso, porém, torna-se necessário descrever em detalhes o procedimento desenvolvido para se obter os gráficos de capacitância efetiva. Tomaremos como exemplo o eletrólito de 300 mM de KCl.

5.3 Procedimento para determinação gráfica da capacitância efetiva

O expoente efetivo α_{eff} do CPE é calculado a partir da expressão que é a derivada do gráfico $\log|Z_{im}(f)|$ versus $\log f$ [5].

$$\alpha_{eff}(f) = \left| \frac{d \log|Z_{im}(f)|}{d \log f} \right| \quad (52)$$

A partir de α_{eff} calcula-se o parâmetro efetivo Q_{eff} usando a seguinte equação [5]:

$$Q_{eff}(f) = \sin \left[\frac{\alpha_{eff}(f)\pi}{2} \right] \frac{-1}{Z_{im}(f)(2\pi f)^{\alpha_{eff}(f)}} \quad (53)$$

Na Figura 5.7(a) vê-se, em escala logarítmica, a dependência da componente imaginária da impedância em função da frequência, para substratos de ITO polarizados a -1 V/SCE no eletrólito de 300 mM de KCl, pré e após o processo de redução catódica a 10 mV/s. As Figuras 5.7(b) e 5.7(c) mostram os respectivos valores de α_{eff} e Q_{eff} , calculados a partir das expressões acima.

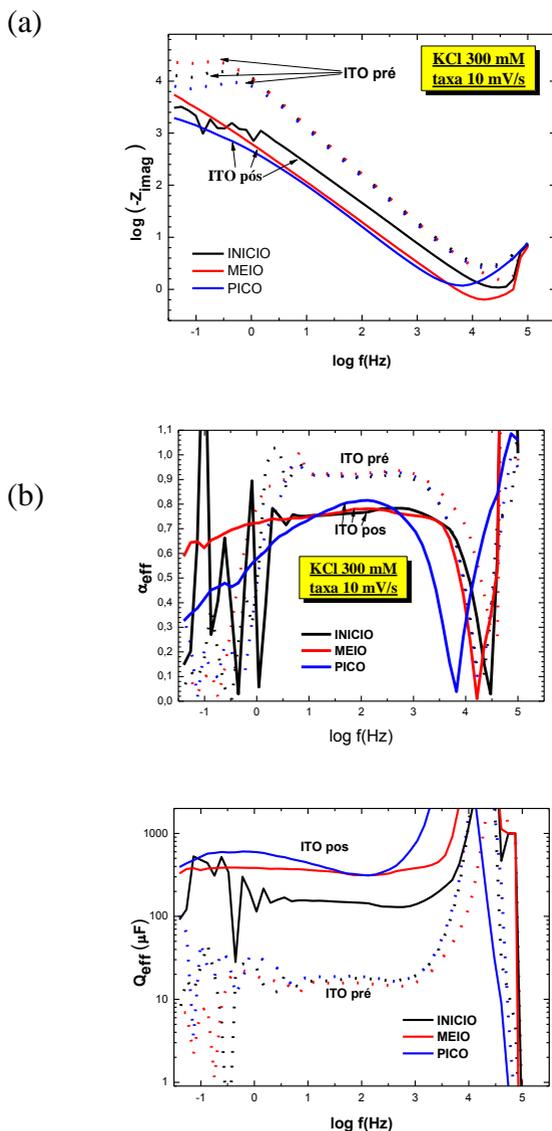


Figura 5.7: a) Componente imaginária da impedância em função da frequência, para substratos de ITO polarizados a -1 V/SCE no eletrólito de 300 mM de KCl; b) α_{eff} e c) Q_{eff}

De modo geral, α_{eff} apresenta um patamar em frequências intermediárias, sendo limitado em baixas frequências pela frequência característica do processo reativo, e em altas frequências, por f_{MAX} . Vê-se que o parâmetro α_{eff} apresenta comportamento semelhante para os substratos virgens, atingindo valores máximos entre 0.91 e 0.93 na faixa entre 10 e 1000 Hz. O tratamento catódico provoca uma forte redução no valor de α_{eff} com máximos atingindo entre 0.78 (INICIO) e 0.82 (PICO). A forma da curva α_{eff} em função da frequência também se altera com o crescimento da camada porosa. Por outro lado, o parâmetro Q_{eff} , com valores entre 16 e 19 μF antes do tratamento catódico, evolui para máximos de 153 μF (INICIO), 381 μF (MEIO) e 603 μF (PICO), ao longo do processo, com comportamento não monotônico em função da frequência.

O cálculo da capacitância efetiva a partir de α_{eff} e Q_{eff} envolve o conhecimento do tipo de interface e as resistências presentes. No caso de sistemas bloqueantes, sem reações faradaicas [5]:

$$C_{eff} = [Q_{eff}(R_{el})^{(1-\alpha)}]^{1/\alpha} \quad (54)$$

No caso de um circuito reativo:

$$C_{eff} = \left[Q_{eff} \left(\frac{1}{R_{el}} + \frac{1}{R_{CT}} \right)^{(\alpha-1)} \right]^{1/\alpha} \quad (55)$$

Nas expressões acima, R_{el} e R_{CT} referem-se, respectivamente, à resistência do eletrólito e à resistência associada à transferência de carga do processo faradaico. A obtenção de ambos os parâmetros foi realizada por ajuste dos dados de impedância, na região de altas frequências, ao modelo de um circuito equivalente apropriado (bloqueante ou reativo), com CPE. Como exemplo, mostramos na Figura 5.8, a faixa de dados utilizada no ajuste para a impedância de ITO, medida em eletrólito de KCl 300 mM em -1V/SCE, antes e depois do processo potenciodinâmico de redução a 10 mV/s. Considera-se que um bom ajuste aos dados na faixa de altas frequências, mesmo que não descreva todos os processos presentes na interface, é suficiente para fornecer os valores de resistência necessários à avaliação da capacitância efetiva, em

particular, o valor da resistência do eletrólito, que é o termo dominante da expressão entre parênteses, nas relações acima.

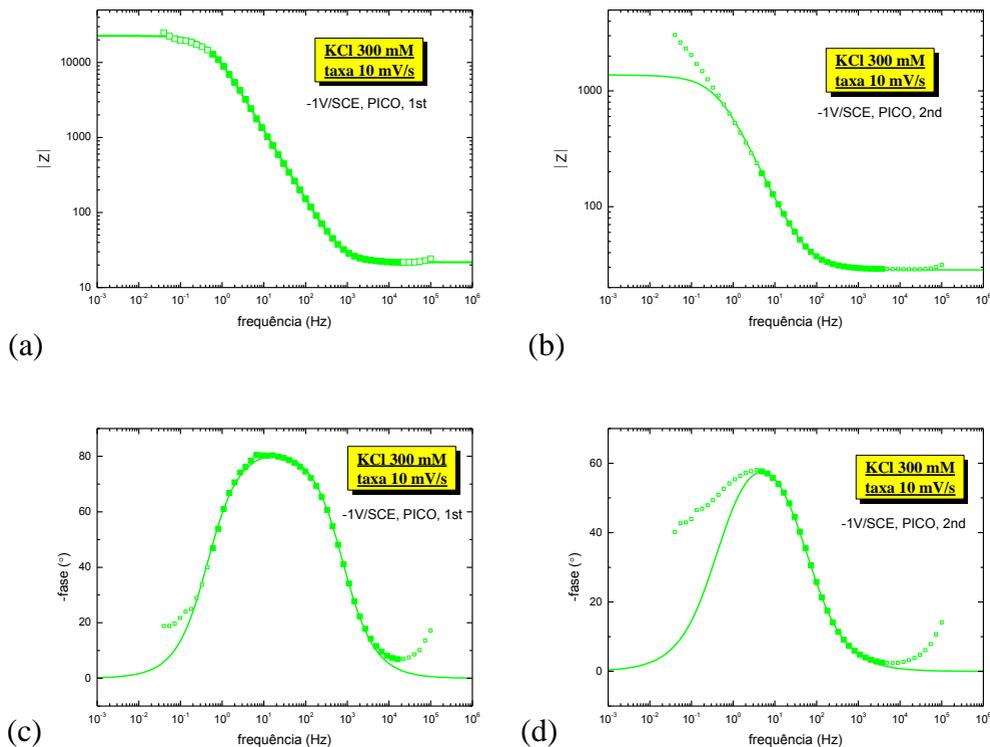


Figura 5.8: Ajuste dos dados de impedância, na região de altas frequências, ao modelo de um circuito equivalente apropriado (bloqueante ou reativo), com CPE para a impedância de ITO medida em eletrólito de KCl 300 mM em $-1V/SCE$, antes e depois do processo potenciodinâmico de redução a 10 mV/s

Os valores de R_{el} , R_{CT} obtidos a partir do ajuste a um circuito CPE equivalente, juntamente com os respectivos valores de Q e α são mostrados nas Tabelas 12-19. As incertezas na determinação dos parâmetros ajustados serão propagadas para se calcular o erro em C_{eff} .

KCl 300 mM -1.0 V, 1st		R_e (Ω)	erro %	Q (μ F)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (k Ω)	erro %	Erro C_{eff} %
10 mV/s	i	22.86	1	15.45	1	0.928	35.6	35.6	3	1.2
	m	19.04	0.5	14.91	0.6	0.931	53.3	53.3	1	0.66
	p	21.96	0.7	16.87	0.9	0.930	21.8	21.8	1	1.0
50 mV/s	i	19.04	0.4	14.93	0.6	0.939	34.9	34.9	1	0.65
	m	19.84	0.5	15.18	0.6	0.939	31.8	31.8	1	0.65
	p	19.12	0.6	13.97	0.8	0.944	31.3	31.3	2	0.86
100 mV/s	i	19.75	0.4	14.81	0.6	0.941	30.2	30.2	1	0.65
	m	21.14	0.8	13.69	1	0.948	24.3	24.3	2	1.08
	p	21.83	0.3	13.45	0.5	0.941	97.4	97.4	3	0.57

Tabela 12: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM KCl no potencial -1,0 V antes da voltametria (1st).

KCl 300 mM -1.0 V, 2nd	R_e (Ω)	erro %	Q (μF)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} ($k\Omega$)	erro %	Erro C_{eff} %	
10 mV/s	i	18.72	142.2	0.20	0.770	0.85	11.2	0.18	17	5.2
	m	18.66	335.5	0.17	0.768	0.64	6.93	0.16	9.4	3.0
	p	28.44	329.6	0.21	0.804	1.2	1.35	0.29	5.2	2.0
50 mV/s	i	18.74	240.7	0.13	0.782	0.48	6.58	0.11	5.9	1.8
	m	19.59	385.0	0.13	0.783	0.49	5.07	0.13	6.0	1.8
	p	27.53	618.5	0.22	0.748	0.80	4.96	0.25	9.8	3.5
100 mV/s	i	18.89	238.1	0.12	0.787	0.44	9.06	0.11	7.4	2.1
	m	19.53	396.0	0.19	0.779	0.55	7.29	0.15	7.3	2.2
	p	100.5	397.9	0.20	0.807	0.62	8.78	0.25	5.9	1.6

Tabela 13: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM KCl no potencial -1,0 V depois da voltametria (2st).

KCl 100 mM -1.05 V, 1st	R_e (Ω)	erro %	Q (μF)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (k Ω)	erro %	erro C_{eff} %
10 mV/s	i	49.64	15.37	0.5	0.932	0.1	83.6	3	0.59
	m	46.69	15.94	0.5	0.938	0.1	35.9	1	0.55
	p	48.96	15.26	0.5	0.936	0.1	60.3	2	0.56
50 mV/s	i	45.32	15.70	0.5	0.928	0.1	63.9	3	0.60
	m	45.6	15.85	0.4	0.930	0.09	103.9	2	0.46
	p	48.16	16.7	0.5	0.930	0.1	41.1	1	0.55
100 mV/s	i	46.78	14.95	0.6	0.935	0.1	84.9	3	0.68
	m	46.75	13.73	0.5	0.936	0.1	196.4	4	0.61
	p	47.86	15.16	0.5	0.929	0.1	114.5	3	0.59

Tabela 14: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 100 mM KCl no potencial -1,05 V antes da voltametria (1st).

KCl 100 mM -1.05 V, 2nd	R_e (Ω)	erro %	Q (μ F)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (k Ω)	erro %	erro C_{eff} %	
10 mV/s	i	47.02	0.23	151.7	1	0.744	12.2	0.26	15	5.322
	m	45.52	0.08	530.6	0.33	0.748	3.10	0.11	2.1	0.847
	p	49.13	0.14	766.3	0.62	0.764	1.76	0.22	2.8	1.219
50 mV/s	i	43.69	0.09	132.1	0.34	0.805	12.9	0.09	4.7	1.214
	m	43.7	0.09	257.9	0.34	0.827	5.63	0.1	2.9	0.739
	p	57.99	0.13	364.9	0.55	0.837	3.36	0.17	3.2	0.928
100 mV/s	i	45.56	0.18	90.24	0.63	0.840	19.3	0.15	10	2.049
	m	45.43	0.13	125.4	0.4	0.901	15.4	0.1	5.7	0.770
	p	49.81	0.10	171.1	0.33	0.909	13.5	0.09	4.6	0.592

Tabela 15: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 100 mM KCl no potencial -1,05 V depois da voltametria (2st).

NaCl 300 mM @ -1.20 V, 1st	R_e (Ω)	erro %	Q (μ F)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (k Ω)	erro %	erro C_{eff} %
10 mV/s	i	26.17	28.40	0.8	0.894	0.2	9.20	5	1.3
	m	23.94	23.99	0.7	0.887	0.2	17.0	7	1.5
	p	26.87	34.71	0.9	0.895	0.3	6.10	6	2.4
50 mV/s	i	24.25	31.71	0.9	0.888	0.3	8.01	4	1.3
	m	26.17	29.01	0.7	0.905	0.2	7.30	3	1.2
	p	26.59	24.99	0.5	0.901	0.2	12.2	2	0.94
100 mV/s	i	25.00	21.93	0.6	0.909	0.2	21.9	4	1.2
	m	24.74	19.91	0.4	0.924	0.1	40.5	4	0.83
	p	24.35	19.59	0.9	0.922	0.1	40.5	5	0.89

Tabela 16: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,20 V antes da voltametria (1st).

NaCl 300 mM -1.20 V, 2nd		R_e (Ω)	erro %	Q (μF)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (k Ω)	erro %	erro C_{eff} %
10 mV/s	i	26.93	0.46	105.9	0.86	0.880	0.22	3.33	1.0	1.0
	m	25.11	0.49	146.2	0.82	0.897	0.21	2.32	1.2	0.96
	p	31.39	0.51	177.9	0.95	0.926	0.26	2.09	1.3	1.1
50 mV/s	i	24.71	0.37	129.9	0.55	0.871	0.14	2.70	0.71	0.66
	m	26.44	0.27	158.1	0.48	0.913	0.13	2.02	0.58	0.55
	p	33.01	0.14	223.4	1.0	0.893	0.28	2.07	2.4	1.2
100 mV/s	i	25.51	0.34	142.4	0.62	0.884	0.16	3.01	1.4	0.75
	m	25.04	0.32	141.0	0.47	0.905	0.12	3.54	0.7	0.54
	p	32.91	0.36	231.2	0.78	0.907	0.23	2.49	2.0	0.92

Tabela 17: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,20 V depois da voltametria (2st).

NaCl 100 mM -1.23 V, 1st	R_e (Ω)	erro %	Q (μ F)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (Ω)	erro %	erro C_{eff} %
10 mV/s	i	60.83	29.87	1	0.903	0.2	7.48	1	1.1
	m	61.22	26.81	0.8	0.901	0.2	10.8	1	0.92
	p	62.43	34.55	1	0.893	0.3	5.34	2	1.2
50 mV/s	i	61.43	25.66	0.9	0.896	0.2	13.1	1	1.0
	m	60.74	18.63	0.6	0.904	0.1	38.7	1	0.68
	p	61.55	34.29	1	0.902	0.3	5.04	2	1.2
100 mV/s	i	61.18	38.59	2	0.885	0.4	5.24	3	2.3
	m	62.92	36.45	2	0.878	0.4	7.46	5	2.4
	p	62.93	31.74	2	0.888	0.4	8.13	5	2.4

Tabela 18: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,23 V antes da voltametria (1st).

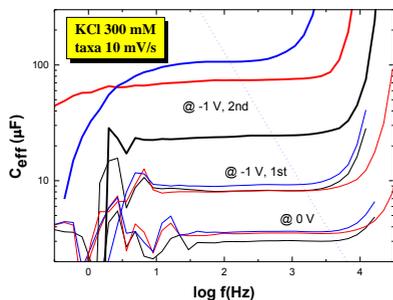
NaCl 100 mM -1.23 V, 2nd	R_e (Ω)	erro %	Q (μ F)	erro %	alfa	erro %	R_{ct} (Ω)	erro %	erro C_{eff} %
10 mV/s	i	61.70	131.31	0.71	0.862	2.4	3.68	0.65	7.8
	m	61.78	159.73	0.38	0.914	0.92	2.67	0.28	1.3
	p	72.84	187.65	0.33	0.916	1.2	2.13	0.39	1.7
50 mV/s	i	62.07	135.77	0.42	0.874	1.3	1.99	0.36	1.8
	m	61.68	152.65	0.23	0.925	0.52	3.28	0.16	0.76
	p	87.83	187.26	0.94	0.907	2.6	2.27	0.84	4.7
100 mV/s	i	60.83	112.36	0.41	0.913	0.99	3.49	0.28	1.6
	m	62.59	159.82	0.24	0.934	0.54	3.25	0.17	0.82
	p	490.6	173.82	0.93	0.912	1.3	2.81	0.74	1.4

Tabela 19: Valores de R_e , R_{ct} obtidos do ajuste a um circuito CPE equivalente para 300 mM NaCl no potencial -1,23 V depois da voltametria (1st).

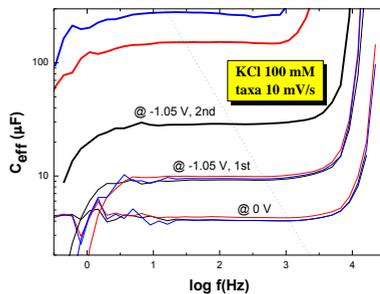
5.4 Medidas de capacitância efetiva por determinação gráfica

As curvas de capacitância efetiva, em função do logaritmo da frequência são apresentadas para todos os eletrólitos investigados nas Figuras 5.9 e 5.10, em três momentos: ITO virgem a 0 V/SCE, ITO virgem em V_{limiar} , e ITO em V_{limiar} logo após as etapas parciais do processo de formação da camada porosa. A última série está representada por linhas espessas em preto (INICIO), vermelho (MEIO) e azul (PICO). Em todos os gráficos a linha pontilhada em lilás demarca a frequência máxima, acima da qual a resposta impedimétrica é afetada pela geometria do eletrodo de raio r_0 [5]. Sendo κ a condutividade do eletrólito, a frequência máxima será dada por:

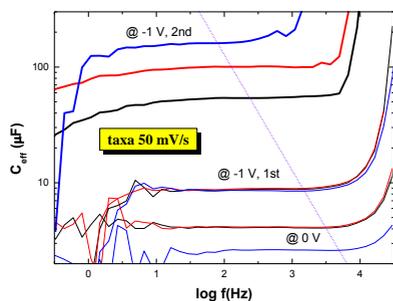
$$f_{MAX} = \frac{\kappa}{2\pi C_{eff} r_0}$$



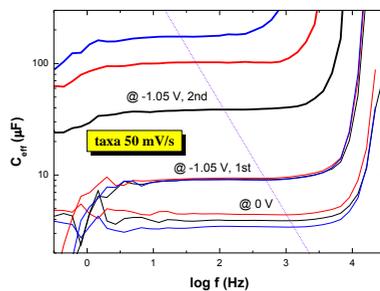
(a)



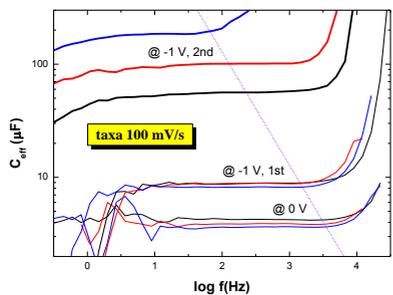
(b)



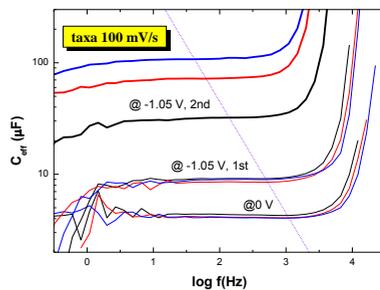
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.9: Curvas de capacitância efetiva, em função do logaritmo da frequência para KCl.

Observa-se, para todos os eletrólitos, que a C_{eff} atinge um valor máximo e se estabiliza nesse patamar ainda na região abaixo da

frequência limite. Espera-se, portanto, que o valor máximo atingido por C_{eff} , na região de patamar e para frequências abaixo de f_{MAX} descreva de maneira realista a capacitância da camada porosa. Nota-se também, que ao longo da frequência, o comportamento de C_{eff} é mais estável que α_{eff} ou Q_{eff} . Ou seja, α_{eff} e Q_{eff} estão correlacionados: quando um aumenta, o outro diminui, de modo que a convolução das duas grandezas, C_{eff} , permanece razoavelmente constante.

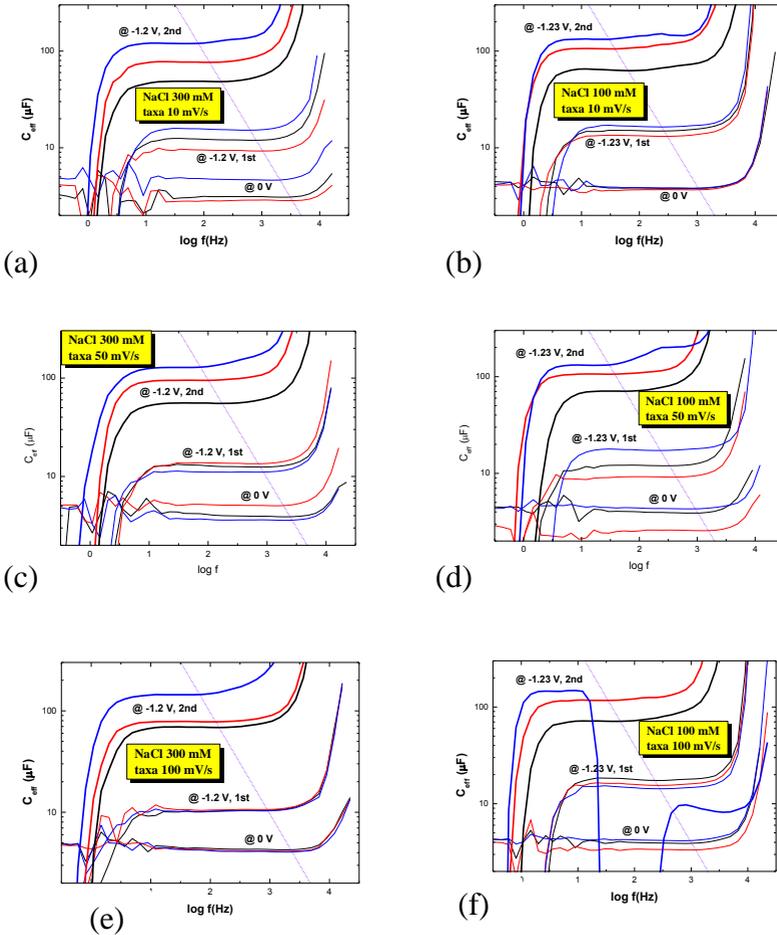


Figura 5.10: Curvas de capacitância efetiva, em função do logaritmo da frequência para NaCl.

De modo qualitativo, observa-se para todos os casos um comportamento semelhante da C_{eff} , à exceção do eletrólito de 100 mM de NaCl. Na Figura 5.10, surge um segundo patamar de capacitância na faixa de 1 kHz, que se torna mais bem delineado quando a formação potenciodinâmica da camada porosa ocorre em taxas de varredura maiores. Um exame mais cuidadoso também mostra que apesar de apresentarem comportamentos semelhantes em linhas gerais, os diferentes eletrólitos e taxas de varredura exibem diferenças no perfil da capacitância, principalmente na faixa de baixas frequências.

5.5 Evolução da área interfacial da camada porosa

Para avançar na análise é necessário considerar que o aumento da capacitância efetiva da interface reflete o aumento da área da camada porosa A_{porous} , que é metálica. Sendo c_{met} a capacitância específica (isto é, por unidade de área) da interface metal/eletrólito e c_{ox} a capacitância específica da interface ITO/eletrólito, a capacitância interfacial do filme após o tratamento catódico, $C_{pós}$, é dada por:

$$C_{pós} = c_{ox} (1 - \theta) A_{geom} + c_{met} A_{porous} \quad (57)$$

Assumindo que antes do tratamento catódico a superfície da amostra encontra-se totalmente oxidada, sua capacitância interfacial, $C_{pré}$, é descrita por:

$$C_{pré} = c_{ox} A_{geom} \quad (58)$$

Assim, c_{ox} será determinado a partir da média dos nove valores de C_{eff} medidos antes do processo de redução catódica do ITO. A capacitância interfacial específica c_{met} pode ser determinada experimentalmente a partir da capacitância interfacial de um filme metálico plano de índio, C_{In} , de área conhecida, A_{geom} .

$$C_{In} = c_{met} A_{geom} \quad (59)$$

Para determinar c_{met} , foram utilizados filmes metálicos de índio de área plana, assumindo que a capacitância interfacial C_{In} do índio puro será semelhante à da liga metálica com 10% de estanho. Como a capacitância interfacial efetiva c_{met} pode variar em função da natureza e concentração do eletrólito, assim como do potencial aplicado à interface, a caracterização impedimétrica do metal foi realizada nas

mesmas condições de tensão usadas em cada eletrólito investigado (Figura 5.11).

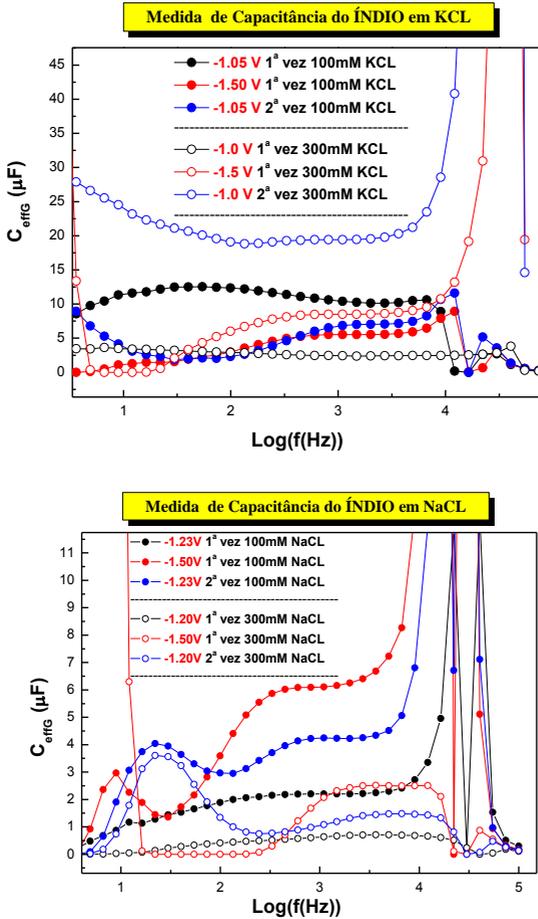


Figura 5.11: Capacitância interfacial de um filme metálico plano de índio

A Tabela 20 apresenta os valores extraídos do gráfico de capacitância interfacial efetiva de filmes metálicos de índio de área plana, a partir da Figura 5.11..

Eletrólito	R_e (Ω)	C_{eff} (μF)	c_{met} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
300 mM KCl	14,47	2,44	4,92
100 mM KCl	47,91	16,0	32,26
300 mM NaCl	23,10	0,669	1,35
100 mM NaCl	53,44	2,20	4,44

Tabela 20: Capacitância interfacial efetiva de filmes metálicos de índio

Dividindo-se o valor da capacitância interfacial pós-tratamento catódico pela capacitância interfacial do filme de índio, nas mesmas condições de eletrólito e voltagem aplicada, obtém-se a expressão:

$$\frac{C_{pos}}{C_{In}} = \frac{c_{ox}}{c_{met}} (1 - \theta) + \frac{A_{porous}}{A_{geom}} \quad (60)$$

A partir da expressão acima se calcula s , definido como o fator de aumento da área do eletrodo com o crescimento da camada porosa:

$$s = \frac{A_{porous}}{A_{geom}} = \frac{C_{pos}}{C_{In}} - \frac{c_{ox}}{c_{met}} (1 - \theta) \quad (61)$$

As Tabelas 21-24 apresentam os valores de capacitância desenvolvidos ao longo do processo de formação da camada porosa, assim como o respectivo aumento de área da camada porosa, para todos os eletrólitos investigados. A carga reduzida nos processos parciais e total também é incluída. Ao final de cada Tabela, apresenta-se também o valor médio de capacitância efetiva da interface, medida antes da formação da camada porosa (C_{pre}).

KCl 300 mM		Q_{red} (mC)	FracQ	$C_{pre}(OV)$ (μF)	$C_{pre}(V_{lim})$ (μF)	$C_{pos}(V_{lim})$ (μF)	erro %	Fator s	$\pm \Delta s$
10 mV/s	<i>i</i>	3.40	0.054	3.04	8.26	24.54	5.2	7.5	0.5
	<i>m</i>	16.0	0.253	3.53	8.21	73.80	3.0	30.	1.0
	<i>p</i>	41.6	0.657	3.66	9.27	106.59	2.0	40.	2.0
Total		63.4							
50 mV/s	<i>i</i>	5.39	0.101	4.15	8.81	54.04	1.8	19.0	0.7
	<i>m</i>	17.6	0.329	4.18	8.95	100.89	1.8	38.0	1.0
	<i>p</i>	47.7	0.893	2.64	8.56	160.64	3.5	66.0	3.0
Total		53.4							
100 mV/s	<i>i</i>	4.33	0.090	4.32	8.91	56.22	2.1	19.6	0.8
	<i>m</i>	18.3	0.383	3.91	8.88	100.76	2.2	39.0	2.0
	<i>p</i>	45.4	0.949	3.65	8.23	185.43	1.6	80.0	3.0
Total		47.9							
Valor médio C_{pre} (μF)						8.7 \pm 0.4			

Tabela 21: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 300 mM KCl

KCl 100 mM		Q_{red} (mC)	FracQ	$C_{pre}(0V)$ (μF)	$C_{pre}(V_{lim})$ (μF)	$C_{pos}(V_{lim})$ (μF)	erro %	Fator s	$\pm 4s$
10 mV/s	<i>i</i>	2.77	0.036	4.111	9.251	28.886	5.3	1.80	0.10
	<i>m</i>	23.82	0.313	4.377	9.964	151.889	0.85	9.49	0.08
	<i>p</i>	70.89	0.933	4.083	9.499	280.152	1.2	17.5	0.20
	Total	76.00							
50 mV/s	<i>i</i>	3.30	0.056	3.944	9.139	38.629	1.2	2.41	0.03
	<i>m</i>	18.83	0.319	4.497	9.411	102.546	0.74	6.41	0.05
	<i>p</i>	61.65	1.043	3.474	9.096	174.46	0.93	10.9	0.10
	Total	59.12							
100 mV/s	<i>i</i>	2.91	0.057	4.396	9.166	32.238	2.0	2.01	0.04
	<i>m</i>	19.59	0.385	4.188	8.561	72.110	0.77	4.51	0.03
	<i>p</i>	34.78	0.684	4.131	8.986	107.524	0.59	6.72	0.04
	Total	50.86							
Valor médio C_{pre} (μF)						9.2 \pm 0.4			

Tabela 22: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 100 mM KCl

NaCl 300 mM	Q_{red} (mC)	FracQ	$C_{pre}(0V)$ (μF)	$C_{pre}(V_{lim})$ (μF)	$C_{pos}(V_{lim})$ (μF)	erro %	Fator s	$\pm 4s$
10 mV/s	<i>i</i>	0.103	3.130	12.488	48.773	1.0	72.9	0.7
	<i>m</i>	0.292	2.884	9.692	77.686	0.96	116.	1.
	<i>p</i>	0.764	4.900	15.895	120.303	1.1	180	2.
Total		63.59						
50 mV/s	<i>i</i>	0.070	3.946	12.615	55.732	0.66	83.3	0.6
	<i>m</i>	0.313	5.219	13.801	95.140	0.55	142.2	0.8
	<i>p</i>	0.805	3.623	11.121	128.116	1.20	192	2.
Total		52.36						
100 mV/s	<i>i</i>	0.081	4.326	10.507	69.382	0.75	103.7	0.8
	<i>m</i>	0.362	4.191	10.669	78.609	0.54	117.5	0.6
	<i>p</i>	0.722	4.113	10.367	145.132	0.92	217.	2.
Total		45.64						
Valor médio $C_{pre}(\mu F)$						12 \pm 1		

Tabela 23: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação da camada porosa para 300 mM NaCl

NaCl 100 mM	Q_{red} (mC)	Frac Q	$C_{pre}(0V)$ (μF)	$C_{pre}(V_{lim})$ (μF)	$C_{pos}(V_{lim})$ (μF)	erro %	Fator S	$\pm \Delta s$
10 mV/s	<i>i</i>	0.090	3.838	15.154	65.257	3.1	29.7	0.9
	<i>m</i>	0.300	3.689	13.505	106.270	1.1	48.3	0.5
	<i>p</i>	0.774	3.895	17.079	133.460	1.4	60.7	0.8
<i>Total</i>	75.50							
50 mV/s	<i>i</i>	0.071	4.048	12.172	70.957	1.6	32.3	0.5
	<i>m</i>	0.325	2.593	9.234	106.494	0.59	48.4	0.3
	<i>p</i>	0.808	4.420	17.875	131.903	3.1	60.	2
<i>Total</i>	57.34							
100 mV/s	<i>i</i>	0.079	4.077	18.423	71.794	1.1	32.6	0.4
	<i>m</i>	0.311	3.404	16.462	118.090	0.61	53.7	0.3
	<i>p</i>	0.791	4.329	15.332	147.973	1.6	67.	1.
<i>Total</i>	47.93							
Valor médio C_{pre} (μF)								15 ± 3

Tabela 24: Valores de capacitância obtidos ao longo do processo de formação de camada porosa para 100 mM NaCl

Os resultados obtidos para o fator de aumento s da área do eletrodo, causado pelo crescimento da camada porosa metálica, podem ser devidamente apreciados ao se considerar o raciocínio que se segue:

A carga reduzida Q é proporcional ao volume de filme metalizado, portanto:

$$r \propto Q^{1/3} \quad (62)$$

O filme metálico forma uma capa que reveste toda a área eletroativa do substrato. Tomando como modelo um disco cilíndrico de ITO de raio r e altura h , revestido pela capa metálica, a capacitância interfacial do filme metálico, C_T , será proporcional à área total do disco:

$$C_T = C_{base} + C_{altura} = c_m(\pi r^2 + 2\pi r h) \quad (63)$$

A forma como o volume do disco aumenta com o tempo encontra duas situações limites, conforme ilustrado na Figura 5.12.

- I. Num crescimento planar, puramente bidimensional, $r \gg h$ e

$$C \propto Q^{2/3} \quad (64)$$

- II. Quando o filme metálico avança na direção perpendicular ao substrato, num crescimento puramente longitudinal, $h \gg r$ e

$$C \propto Q^{1/3} \quad (65)$$

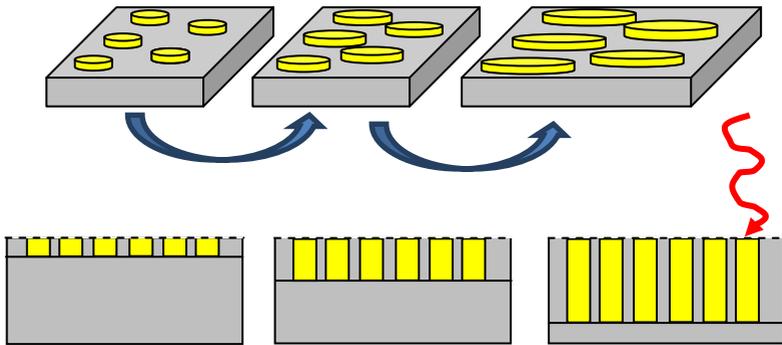


Figura 5.12: Duas situações limites para a formação de um depósito metálico (amarelo) por redução de substrato de ITO. Topo: crescimento bidimensional; Abaixo: crescimento longitudinal.

Em um sistema real, o crescimento da camada metálica se situa entre esses dois limites:

$$C \propto Q^\beta, \quad 1/3 < \beta < 2/3 \quad (66)$$

Para tornar a relação adimensional, vamos considerar a relação entre o fator de aumento de área e a fração de carga reduzida:

$$s = \left(\frac{C_{porous}}{C_{geo}} \right) = \sigma \left(\frac{Q}{Q_0} \right)^\beta \quad (67)$$

onde σ representa o aumento de área atingido pela camada porosa C_{porous} quando a mesma bloqueia completamente o processo de redução. Assim:

$$\log s = \log \sigma + \beta \log \left(\frac{Q}{Q_0} \right) \quad (68)$$

A Figura 5.13 traz o comportamento logarítmico de s em função de Q/Q_0 . Observa-se, com efeito, um comportamento linear em todos os sistemas investigados.

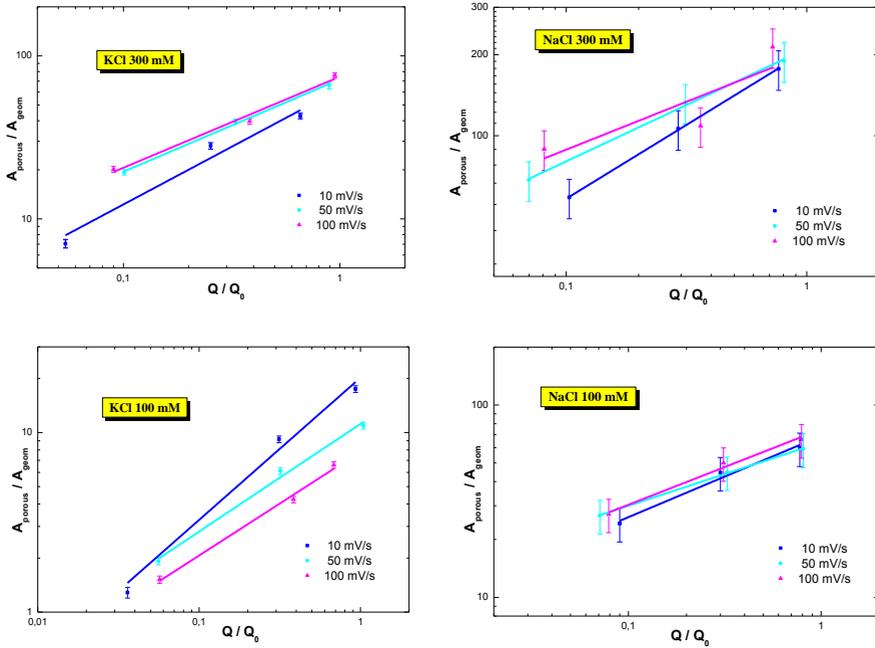


Figura 5.13: Comportamento logarítmico de s em função de Q/Q_0

Os valores de σ e β extraídos do ajuste linear aos dados da Figura 5.13 são apresentados na Tabela 25.

KCl 300 mM	σ	$\pm\Delta\sigma$	$\log \sigma$	$\pm\Delta(\log \sigma)$	β	$\pm\Delta\beta$	R^2
10 mV/s	63	6	1.80	0.09	0.70	0.1	0.92843
50 mV/s	72	1	1.86	0.02	0.57	0.03	0.99513
100 mV/s	74	3	1.87	0.04	0.56	0.07	0.97266
KCl 100 mM							
10 mV/s	20	1	1.31	0.07	0.80	0.1	0.96601
50 mV/s	11.2	0.4	1.05	0.04	0.60	0.05	0.98694
100 mV/s	7.8	0.2	0.89	0.03	0.58	0.05	0.98754
NaCl 300 mM							
10 mV/s	206	1	2.314	0.005	0.549	0.008	0.99953
50 mV/s	209	2	2.32	0.01	0.42	0.02	0.9968
100 mV/s	200	20	2.3	0.1	0.4	0.2	0.51328
NaCl 100 mM							
10 mV/s	69	3	1.84	0.04	0.42	0.06	0.96524
50 mV/s	64.0	0.4	1.806	0.007	0.33	0.01	0.99816
100 mV/s	74	2	1.87	0.03	0.39	0.04	0.97762

Tabela 25: Valores de σ e β

Observa-se que os dois eletrólitos de KCl apresentam um coeficiente β próximo de $2/3$, indicando que a camada metálica segue preferencialmente um crescimento bidimensional. Os eletrólitos de NaCl, por outro lado, apresentam um coeficiente β em torno de 0.4, ou seja, mais próximo de $1/3$, indicando um processo de redução mais corrosivo. Isso se reflete também no fator σ , que mede o aumento total

de área do filme poroso, e que é muito maior no eletrólito de NaCl. Uma outra evidência do caráter corrosivo do banho de NaCl, mais indireta, é a grande dispersão que se observa nas medidas de capacitância interfacial C_{pre} (Tabelas 21-24) indicando que o substrato de ITO já sofre alterações significativas durante o processo de estabilização do sinal elétrico, antes do processo de redução potenciodinâmica.

Os resultados obtidos estão em acordo com os resultados obtidos por Candioto [8], que usando uma aproximação de campo médio, mostrou que o comprimento efetivo de difusão L é muito maior para NaCl 300 mM do que para KCl 300 mM, e o deste último é maior que o de KCl 100 mM (Figura 5.14).

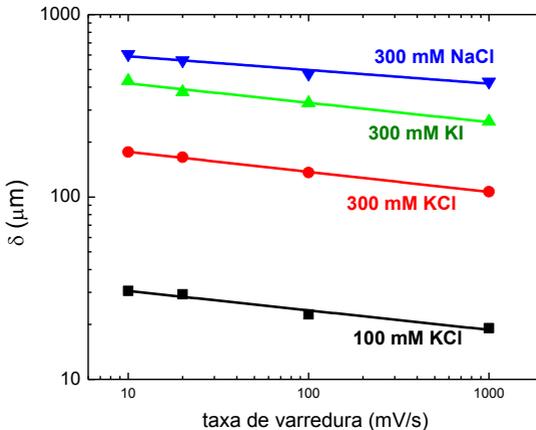


Figura 5.14: Caminho difusivo δ em função da taxa de varredura para diferentes eletrólitos. (—) indica o ajuste linear [8].

5.6 Caracterização impedimétrica: modelos de circuitos equivalentes

A proposta original deste trabalho consistia em realizar a caracterização impedimétrica das interfaces porosas como forma de verificar a validade do modelo LPRM modificado. Assim, a interface poderia ser caracterizada *in situ*, imediatamente após a formação da camada porosa, usando como sonda o próton, presente no eletrólito, que precisa difundir pelos meandros da camada porosa metálica (inerte) até encontrar a camada de óxido a ser reduzida. De acordo com o modelo LPRM, a taxa da reação faradaica em questão se torna limitada pelo

desenvolvimento da camada porosa bloqueadora. Em termos de circuitos equivalentes, esse processo pode, em princípio, ser modelado por uma impedância de Warburg, que caracteriza uma reação limitada por difusão. As paredes porosas metálicas e a dupla camada, por outro lado, se comportam como um capacitor não ideal, por sua natureza porosa e podem ser modeladas por um elemento CPE em paralelo ao processo de redução.

Após testar várias configurações de circuito equivalente, verificou-se a necessidade de adicionar ao circuito um capacitor para representar a interface externa da camada porosa. A adição desse elemento permitiu ajustar com melhor precisão a região de altas frequências, que apresenta, na representação de Nyquist, uma leve inflexão no início do semicírculo reativo, conforme se observa no detalhe da Figura 5.15. Por outro lado, observou-se, em todas as interfaces investigadas, o aumento anômalo da fase, para frequências maiores que 10 kHz, o qual não pôde ser modelado por nenhum elemento de circuito. Verificou-se que essa anomalia se torna mais aguda e se inicia em frequências mais baixas quando o eletrólito se torna mais resistivo, o que indica que se trata de uma limitação técnica do nosso sistema, devido à baixa compliância do potenciostato, que é de 30 volts. De acordo com os técnicos da Autolab, a impedanciometria em altas frequências de amostras de grande área exige um eletrodo de referência de Luggin, do qual ainda não dispomos. Sem tal dispositivo, o potenciostato não consegue responder à excitação em alta frequência, o que provoca o atraso da resposta, que se manifesta na forma do aumento anômalo da fase. Por isso, para efeito de ajuste, somente os pontos medidos até 10 kHz serão considerados.

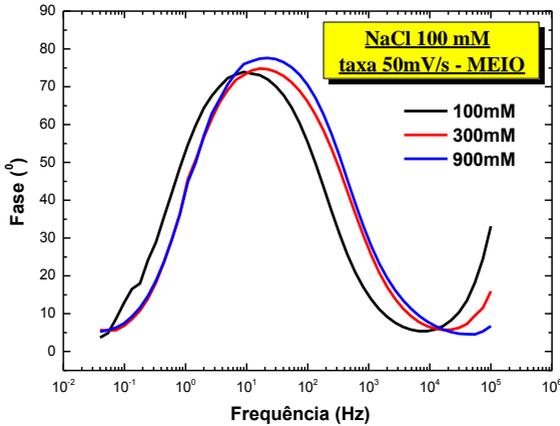


Figura 5.15: Inflexão no início do semicírculo reativo com o aumento anômalo da fase, para frequências maiores que 10 kHz, o qual não pôde ser modelado por nenhum elemento de circuito.

O modelo de circuito equivalente utilizado para representar a interface porosa está mostrado na Figura 5.16: a resistência R_1 representa a impedância externa do eletrólito, que está conectada em série com um conjunto em paralelo de um capacitor C (que representa a face externa da camada porosa) e R_2 , que representa a resistência iônica dentro da camada porosa. Esta última se conecta com outro conjunto em paralelo de CPE (camada porosa metálica e dupla camada) e resistência de transferência de carga R_3 , limitada por um elemento de Warburg generalizado (que representa a impedância de difusão iônica pelo meio poroso).

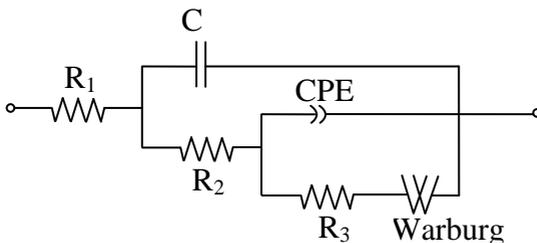


Figura 5.16: Modelo de circuito equivalente utilizado para representar a interface porosa

As impedâncias dos elementos CPE e Warburg são definidas pelas expressões:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (69)$$

$$Z_W = R \frac{\tanh(i\omega T)^P}{(i\omega T)^P} \quad (70)$$

O parâmetro T de Z_W se relaciona com a constante de difusão do íon D e seu caminho efetivo de difusão L :

$$T^{2P} = \frac{L^2}{D} \quad (71)$$

Assim, o circuito completo apresenta nove parâmetros ajustáveis, sendo que vários deles, tais como R_1 , R_2 e R_3 , devem assumir valores compatíveis com dados experimentais conhecidos. Assim, R_1 e R_2 devem assumir valores da ordem de unidade a dezenas de Ω , compatíveis com a condutividade do eletrólito; R_3 deve assumir valores na faixa de $k\Omega$. Da mesma forma, espera-se que: $\alpha \cong 1$, para que o elemento CPE assuma um caráter capacitivo; e $P = 0.5$, para que se trate de um processo difusivo normal; valores de $P \neq 0.5$ indicam difusão anômala ou fractal. A partir de W-T espera-se encontrar uma medida do caminho difusivo dos íons (assumindo a constante de difusão do próton $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) que poderá ser comparado com o parâmetro b do modelo LPRM.

As inúmeras tentativas de ajuste realizadas, buscando encontrar um conjunto sólido de parâmetros, forneceram alguns elementos de compreensão, enumerados a seguir:

- 1) A resistência R_1 é atribuída, na literatura, à resistência do eletrólito e deveria, portanto, permanecer constante em todas as medidas realizadas em um mesmo eletrólito. Verificou-se, no entanto, que a mesma aumenta sistematicamente, à medida que o filme se torna mais poroso. É possível que a limitação técnica do sistema em altas frequências, descrita acima, esteja mascarando um processo reativo rápido. Para sanar esta dúvida será necessário melhorar o sistema experimental, usando um capilar de Luggin, ainda a ser adquirido. Da forma como os

dados se apresentam no estágio atual é possível concluir que R_1 representa uma convolução entre as propriedades do eletrólito e a rugosidade da interface. Tal característica já se manifestava nos valores dos ajustes prévios exibidos nas Tabelas 21-24.

- 2) A comparação das curvas de Nyquist dos eletrólitos de KCl e NaCl (Figura 5.17), antes e depois do processo de redução, mostram uma grande diferença de comportamento: as curvas obtidas nos eletrólitos de NaCl apresentam um arco fechado, que indicam uma resistência de transferência de carga da ordem de 10 k Ω , antes do processo de redução, e de 2 a 3 k Ω após; as curvas de Nyquist obtidas nos eletrólitos de KCl, por outro lado, indicam uma resistência de transferência de carga da ordem de dezenas de k Ω no substrato virgem; depois do processo de redução, a curvatura dos traçados de Nyquist praticamente desaparece, o que aponta para uma resistência de transferência de carga ainda maior. Supõe-se que a diferença de comportamento se deva à escolha do potencial dc aplicado durante a medida de capacitância (critério mostrado na Figura 4.4). Para os eletrólitos de NaCl, V_{apl} ficou mais próximo do limiar do processo de redução do ITO. Nessa região Nernstiana, a resistência de transferência de carga cai exponencialmente à medida que V_{apl} se torna mais negativo. No caso dos eletrólitos de KCl, V_{apl} ficou mais distante do limiar do processo. A consequência prática é que, neste caso, os dados experimentais não são suficientes para determinar R_3 com um mínimo de precisão. Consequentemente, o termo de impedância de Warburg, que se soma a R_3 e que fornece informação sobre o caminho difusivo, se torna indeterminável.

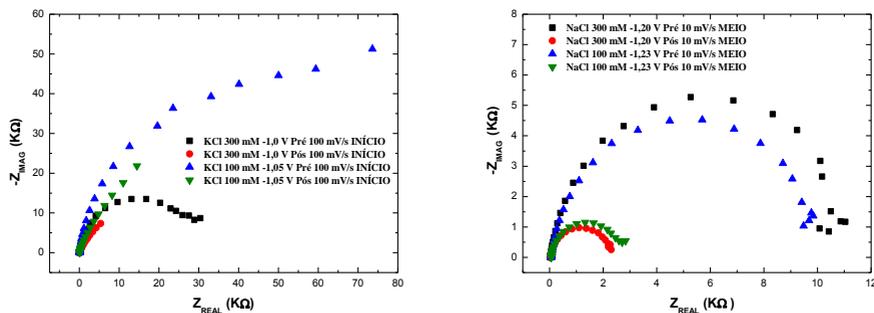
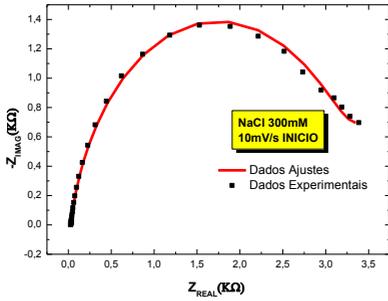


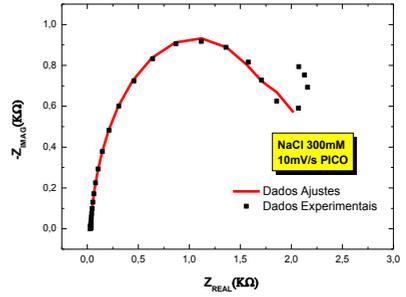
Figura 5.17: Comparação das curvas de Nyquist dos eletrólitos de KCl e NaCl antes e depois do processo de redução

Do último argumento decorre que somente no caso dos eletrólitos de NaCl as condições experimentais permitem que o termo de impedância de Warburg possa ser determinado com um mínimo de precisão, e por isso esses serão os únicos ajustes a serem apresentados (Figura 5.18, formada por 14 gráficos, NaCl 300 mM de *a* até *e* e NaCl 100 mM de *f* até *o*).

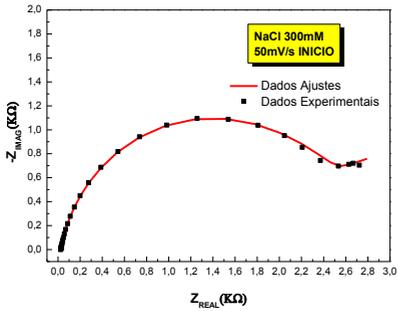
a)



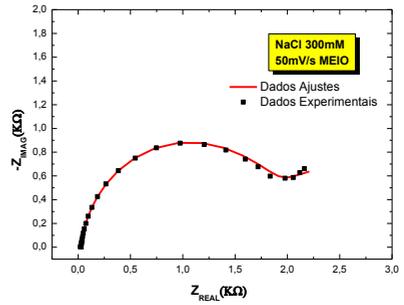
b)



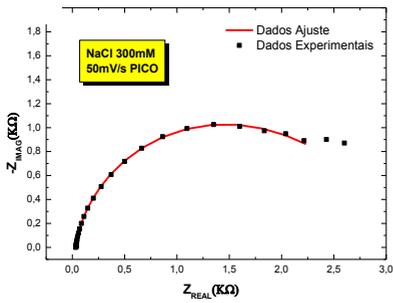
c)



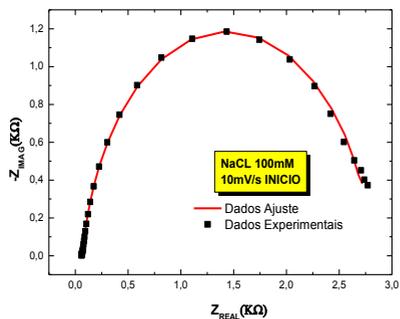
d)



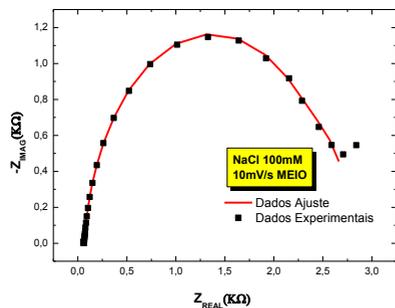
e)



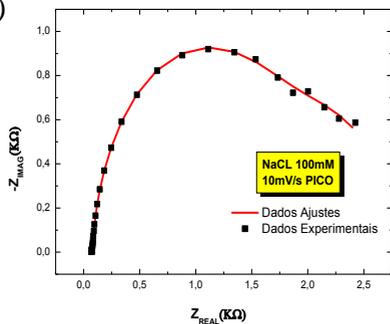
f)



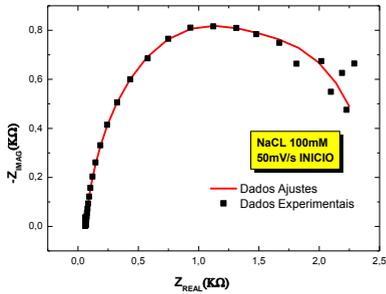
g)



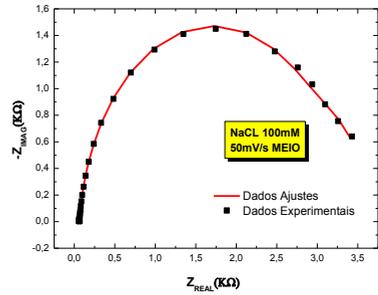
h)



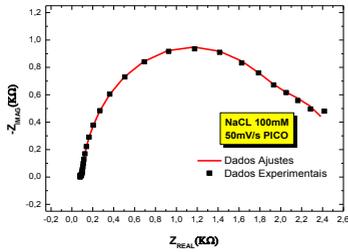
i)



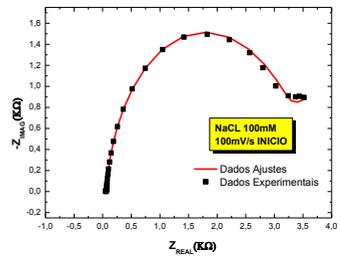
j)



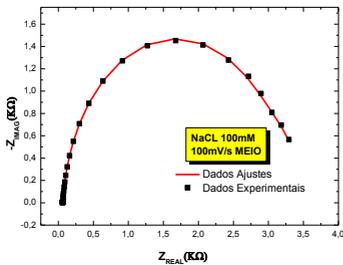
l)



m)



n)



o)

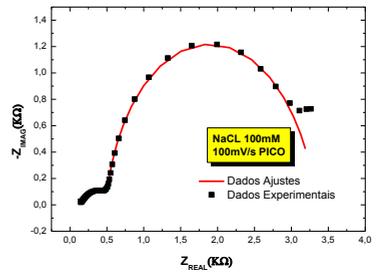


Figura 5.18: Ajustes das curvas de impedância para o eletrólito de NaCl 300 mM (a-e) e 100 mM (f-o)

As Tabelas 26-31 apresentam os parâmetros ajustados. Algumas curvas ajustadas foram mostradas nas Figuras 5.18.

NaCl 300 mM

10 mV/s	inicio	%	meio	%	pico	%
$R_1(\Omega)$	25.65	0.77	23.71	0.50	30.01	0.27
$C_1(\mu\text{F})$	15.23	15	26.46	11	57.01	4.3
$R_2(\Omega)$	4.77	15	4.43	14	11.12	8.9
$Q(\mu\text{F})$	93.8	2.4	117.9	2.8	117.5	2.3
α	0.8389	0.72	0.8561	0.6	0.8976	0.35
$R_3(\Omega)$	0	-	0	-	2046	0.67
W-R(Ω)	3413	0.53	2328	0.35	144.4	15
W-T(s)	0.0208	14	0.0368	10	2.264	6.5
W-P	0.6408	5.2	0.5733	4.5	0.7484	4.7
L(μm)	2.7		4.8		58	

Tabela 26: Parâmetros ajustados para taxa 10 mV/s, 300 mM NaCl

50 mV/s	inicio	%	meio	%	pico	%
$R_1(\Omega)$	23.52	0.44	25.88	0.36	31.94	0.23
$C_1(\mu\text{F})$	22.57	6.2	54.36	6.2	49.99	5.0
$R_2(\Omega)$	7.27	9.7	10.24	19	7.50	9.0
$Q(\mu\text{F})$	107.5	1.4	101.5	3.3	143.2	5.9
α	0.835	0.44	0.8629	0.78	0.893	0.94
$R_3(\Omega)$	2655	0.81	1939	1.2	738	49
W-R(Ω)	917	1.3	978	12	2508	19
W-T(s)	13.26	15	13.39	16	4.213	18
W-P	0.620	3.8	0.5716	4.0	0.258	12
L(μm)	157		139		46	

Tabela 27: Parâmetros ajustados para taxa 50 mV/s, 300 mM NaCl

100 mV/s	início	%	meio	%	pico	%
$R_1(\Omega)$	24.64	1.2	24.31	0.23	31.49	0.83
$C_1(\mu F)$	33.90	17	43.67	3.4	45.41	21
$R_2(\Omega)$	9.49	37	10.7	9.7	5.0	23
$Q(\mu F)$	106.3	5.4	99.14	1.5	185.7	5.4
α	0.845	1.5	0.8506	0.39	0.8822	1.0
$R_3(\Omega)$	3002	2.5	3546	0.47	2587	4.5
W-R(Ω)	-		185	27	582	54
W-T(s)	-		8.096	20	10.15	80
W-P	-		0.6889	8.9	0.4960	30
L(μm)	-		134		101	

Tabela 28: Parâmetros ajustados para taxa 100 mV/s, 300 mM NaCl

NaCl 100 mM

10 mV/s	início	%	meio	%	pico	%
R ₁ (Ω)	59,92	0,3	60,6	0,2	71,25	0,16
C ₁ (μF)	27,408	3,4	55,923	3,5	64,408	2,72
R ₂ (Ω)	28,94	5,8	23,99	9,4	28,58	6,25
Q (μF)	85,635	1,4	100,87	2,1	107,41	2,17
α	0,8734	0,32	0,87841	0,39	0,91727	0,37
R ₃ (Ω)	2717	0,53	2585	0,64	1830	1,5
W-R(Ω)	129,9	34	121,7	20	842,9	6,6
W-T(s)	7,672	19	3,574	11	7,335	8,9
W-P	0,75047	8,8	0,69371	8,0	0,48208	4,1
L(μm)	146		77		83	

Tabela 29: Parâmetros ajustados para taxa 10 mV/s, 100 mM NaCl

50 mV/s	início	%	meio	%	pico	%
R ₁ (Ω)	60,01	0,48	60,8	0,26	50,5	0,32
C ₁ (μF)	18,313	12	55,689	7,4	30,988	4,7
R ₂ (Ω)	8,806	10	14,15	20	23,86	4,0
Q (μF)	109,41	2,6	96,393	4,2	140,48	1,7
α	0,8678	0,57	0,8817	0,75	92758	0,38
R ₃ (Ω)	1763	2,5	3243	0,87	2003	1,4
W-R(Ω)	640,4	10	299,6	17	452,5	13
W-T(s)	2,189	8,8	5,495	13	5,776	13
W-P	0,51547	6,1	0,6282	8,1	0,5649	7
L(μm)	48		93		85	

Tabela 30: Parâmetros ajustados para taxa 50 mV/s, 100 mM NaCl

100 mV/s	início	%	meio	%	pico	%
$R_1(\Omega)$			62,55	0,23	134,6	0,74
CPE1-T (μF)			159,52	0,56	67,572	3,44
CPE1-P			0,93	0,17	0,5272	0,88
$R_2(\Omega)$			3251	0,65	499,2	0,98
$C_1(\mu\text{F})$			-	-	-	-
CPE2-T (μF)			-	-	121,26	0,97
CPE2-P			-	-	1	-
$R_3(\Omega)$			-	-	2922	0,87
W-R(Ω)			123,8	31,9	-	-
W-T(s)			5,432	16,91	-	-
W-P			0,727	11,5	-	-
L(μm)			108			

Tabela 31: Parâmetros ajustados para taxa 100 mV/s, 100 mM NaCl

Vale ressaltar que, ao longo do processo de ajuste, percebe-se que vários conjuntos de parâmetros são igualmente possíveis, visto que nenhum deles ajusta os dados com exatidão. Obviamente isso decorre do grande número de parâmetros livres do modelo. Acrescenta-se a isso o fato que a resposta em alta frequência pode estar com problemas. Sendo assim, no estágio atual das possibilidades do LabSiN, há que se apreciar os parâmetros extraídos do processo de ajuste com cautela.

No entanto, mesmo que os valores de W-T devam ser considerados com muita precaução, percebe-se que os valores de caminho difusivo L derivados a partir dele situam-se, majoritariamente entre 50 e 150 μm , o que é cerca de 500 a 1500 vezes maior que a maior espessura de ITO reduzida nos processos analisados (cerca de 100 nm, se considerarmos que o processo de redução gera um depósito compacto). Portanto, pode-se considerar que a camada reduzida é, de fato, porosa, gerando longos caminhos difusivos entre partículas sólidas metálicas.

Outro resultado interessante é que o caminho difusivo não aumenta com o avanço da camada porosa, mas estaciona ou mesmo diminui, o que parece contrariar o modelo LPRM, cujo parâmetro b cresce monotonicamente com o avanço do processo de redução. No entanto, tal contradição é apenas aparente.

De fato, o parâmetro b é definido como:

$$b = \frac{L}{\kappa A^*}.$$

onde A^* é a seção reta do caminho de difusão. No trabalho de Candiotta [8], assumiu-se um modelo de meio efetivo e supôs-se A^* constante, com o intuito de estimar um caminho difusivo efetivo. Mas o que de fato deve ocorrer num sistema poroso bloqueante é o aumento de b devido ao crescente estrangulamento dos canais difusivos, o que diminui a seção reta A^* .

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada para investigar o desenvolvimento de camadas porosas metálicas em substratos de ITO, ocasionado por redução potenciodinâmica em eletrólitos aquosos de KCl e NaCl, com o intuito de corroborar resultados do modelo de camada porosa desenvolvido previamente por Candiotto.

Medidas preliminares mostraram que a interface a ser investigada evolui continuamente em presença do eletrólito, o que exigiu o desenvolvimento de um procedimento de medida que permitisse capturar o estado da interface imediatamente após sua formação.

Os resultados de espectroscopia de impedância foram analisados de acordo com o método gráfico, que fornece valores efetivos de capacitância e independe da proposição de um modelo de circuito equivalente. Os resultados de capacitância efetiva foram traduzidos em termos do aumento relativo de área da camada porosa, que mostrou que em eletrólitos de KCl o crescimento da camada porosa ocorre preferencialmente em modo bidimensional, enquanto que eletrólitos de NaCl ocasionam um crescimento mais agressivo da camada porosa, culminando num aumento de área muito maior. Esses resultados corroboram o trabalho de Candiotto.

Por outro lado, buscou-se ajustar os dados experimentais a um modelo de circuito equivalente contendo um elemento de Warburg, que modela o processo de reação limitado por difusão, com o intuito de extrair valores quantitativos para o comprimento de difusão efetivo da camada porosa. Verificou-se que esse procedimento exige a escolha adequada do potencial dc aplicado durante a medida, para garantir que o sistema se encontre efetivamente em um estado reativo, com um baixo valor de resistência de transferência de carga, a fim de que a impedância difusiva se torne mensurável. Nos sistemas onde isso foi possível (eletrólitos de NaCl) os valores de impedância de Warburg fornecem valores de caminho difusivo que variam entre 50 e 150 μm , evidenciando o caráter poroso da camada metálica.

O conjunto dos dados de impedanciometria mostra que o aumento da impedância difusiva, expresso pelo parâmetro b no modelo modificado de LPRM proposto por Candiotto ocorre, de fato, não por um aumento do comprimento efetivo de difusão, mas sim, pelo

estrangulamento da seção reta desses caminhos. No entanto, ainda será necessário confrontar os resultados acumulados a partir do modelamento por LPRM e capacitância efetiva com alguma medida direta da profundidade e morfologia da camada porosa.

Como sugestão para trabalhos futuros:

- 1) Do ponto de vista técnico, torna-se imprescindível melhorar a resposta do sistema de espectroscopia de impedância em altas frequências. Sugere-se para isso a aquisição ou montagem de um capilar de Luggin, que poderá ser testado usando as mesmas interfaces investigadas neste trabalho, para efeito de comparação.
- 2) A validação dos resultados acumulados até o momento, referentes à evolução de camadas porosas, necessita ainda, de uma comprovação mais direta. Sugere-se o exame, por microscopia eletrônica de varredura, da seção reta dos substratos.
- 3) O método gráfico para determinação da capacitância efetiva se mostrou prático e confiável, pois independe da proposição de modelos de circuitos equivalentes. Sugere-se que o mesmo método seja testado em outros sistemas modelos investigados no LabSiN, como filmes finos metálicos ou poliméricos, nanoestruturados por litografia de nanoesferas.
- 4) O método aqui desenvolvido para caracterização *in situ* de interfaces porosas, quando devidamente validado por comprovação direta, pode ser estendido a outros eletrólitos, a fim de caracterizar o poder corrosivo dos mesmos em substratos de ITO ou outros substratos de interesse tecnológico.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

Aqui apresentamos as curvas de Nyquist e Bode para os eletrólitos de 100 e 300 mM de NaCl e KCl para as taxas de varredura 10, 50 e 100 mV/s.

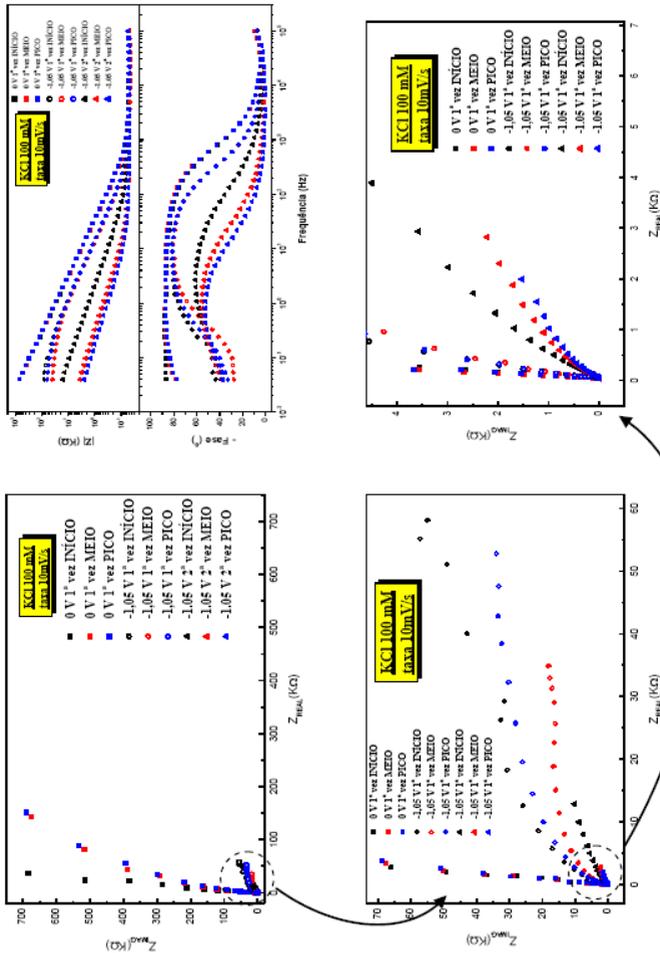


Figura A1: Gráficos de impedância para 10 mV/s e 100 mM de KCl

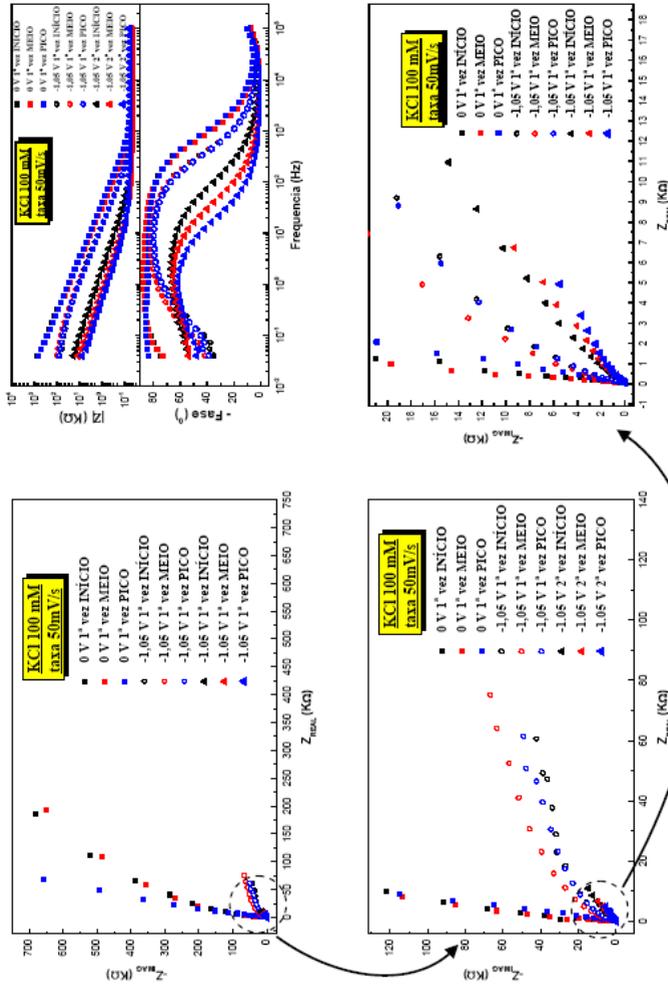


Figura A2: Gráficos de impedância para 50 mV/s e 100 mM de KCl

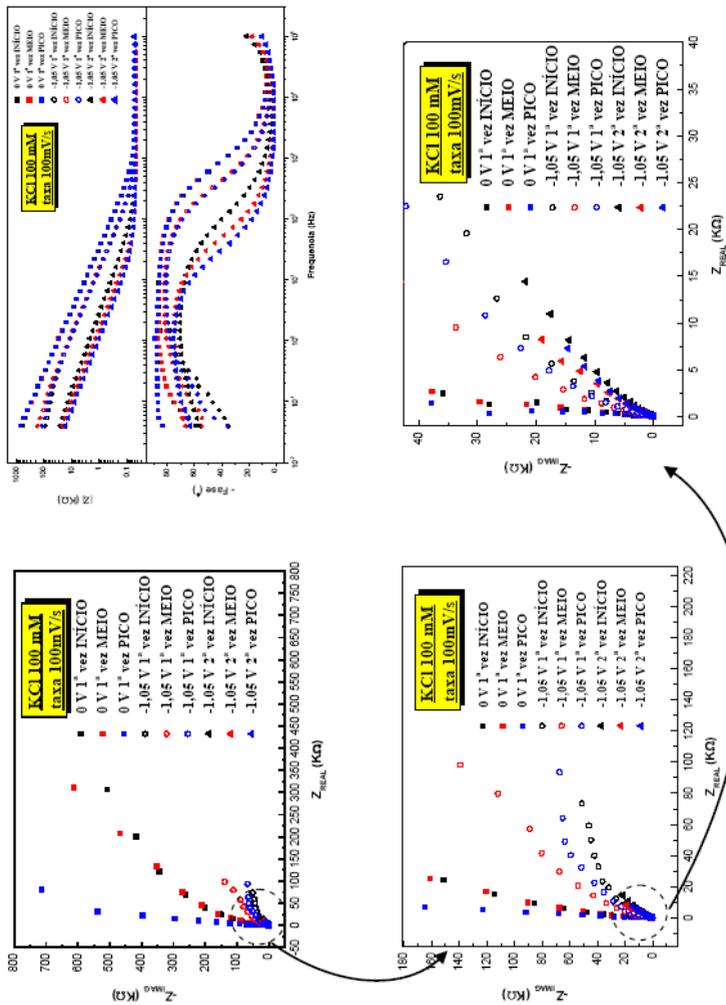


Figura A3: Gráficos de impedância para 100 mV/s e 100 mM de KCl

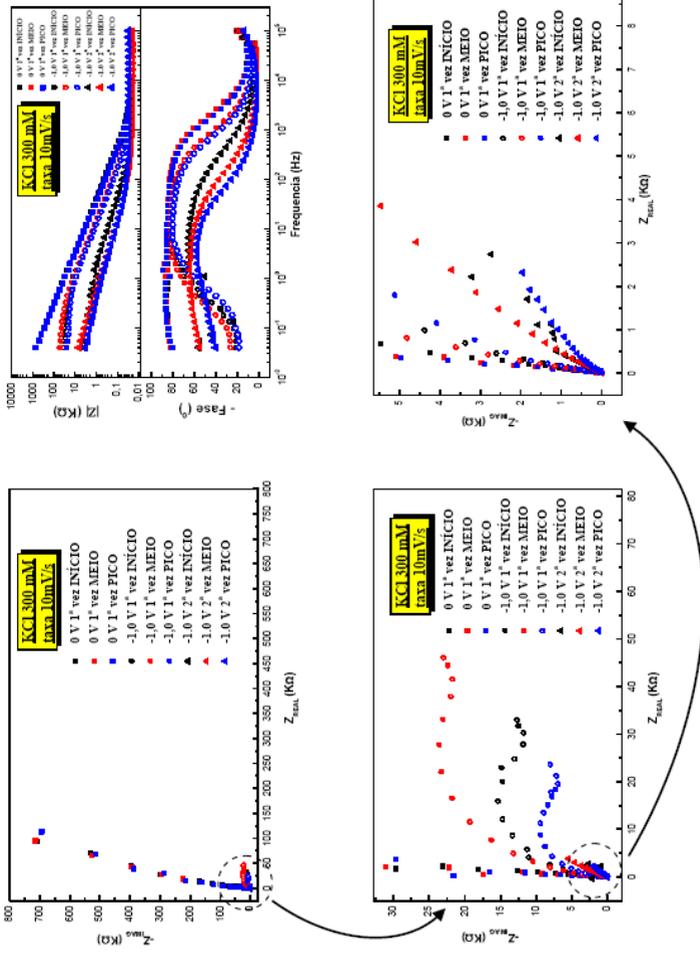


Figura A4: Gráficos de impedância para 10 mV/s e 300 mM de KCl

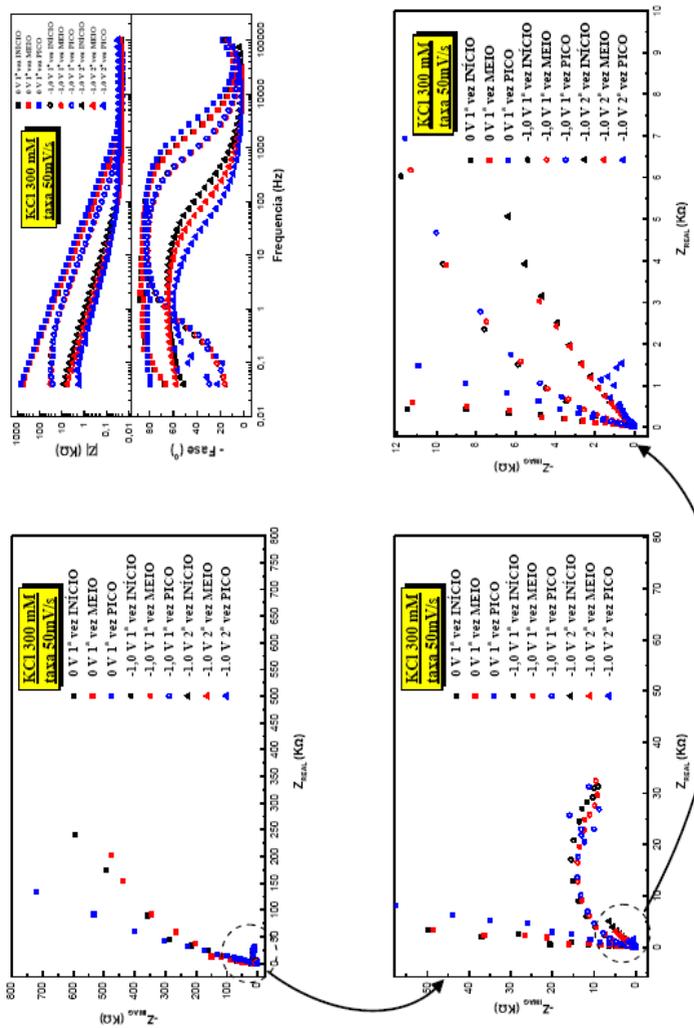


Figura A5: Gráficos de impedância para 50 mV/s e 300 mM de KCl

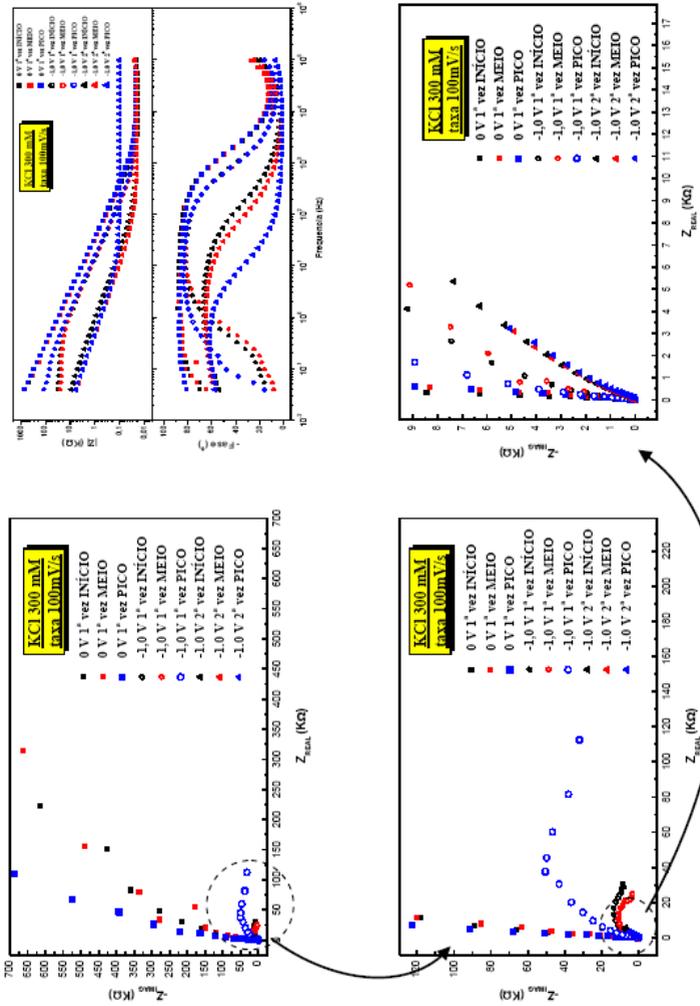


Figura A6: Gráficos de impedância para 100 mV/s e 300 mM de KCl

Gráficos de impedância NaCl

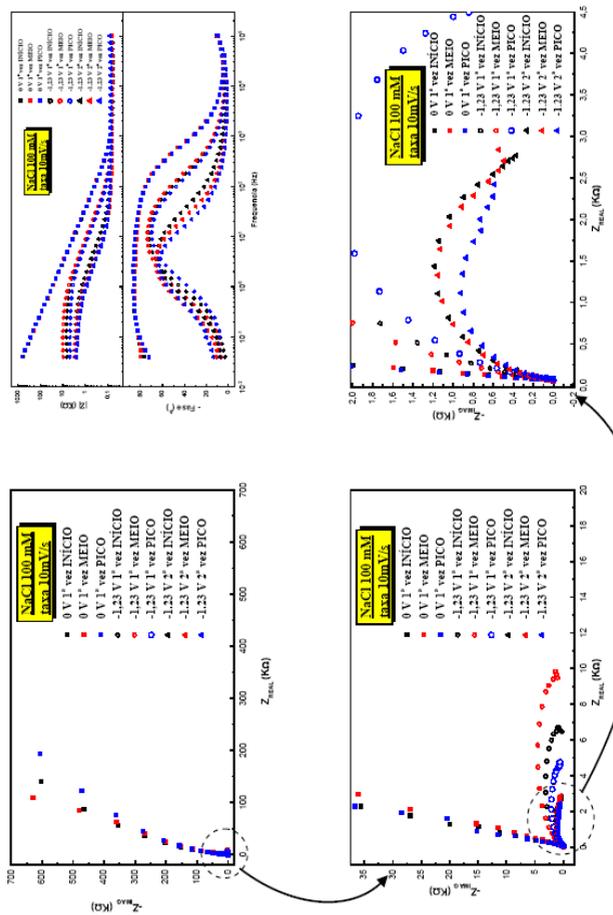


Figura A7: Gráficos de impedância para 10 mV/s e 100 mM de NaCl

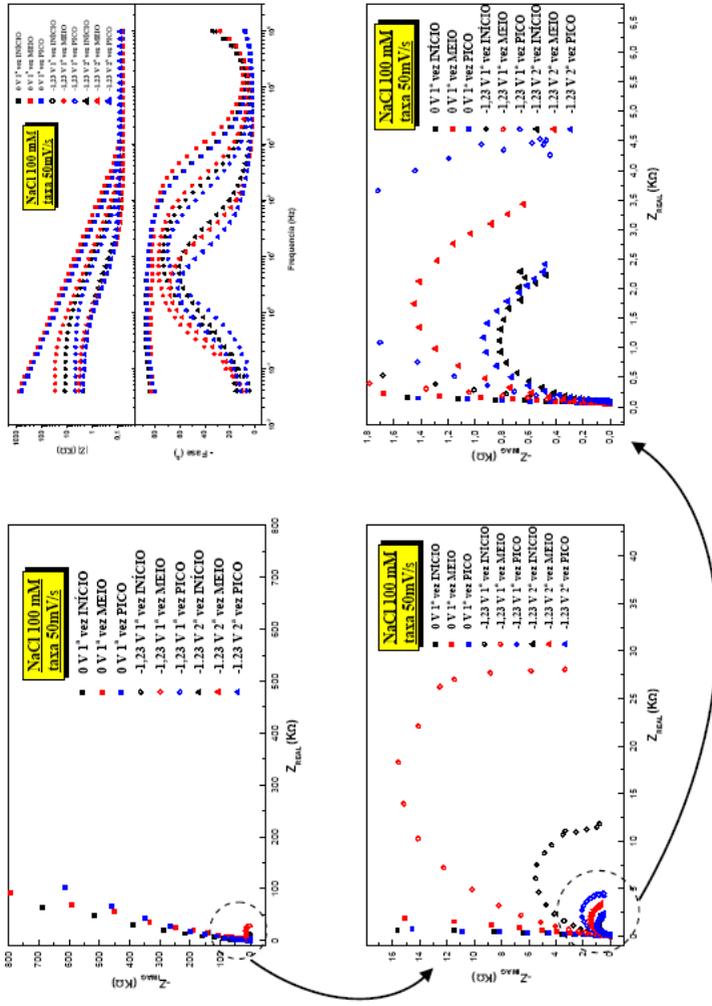


Figura A8: Gráficos de impedância para 50 mV/s e 100 mM de NaCl

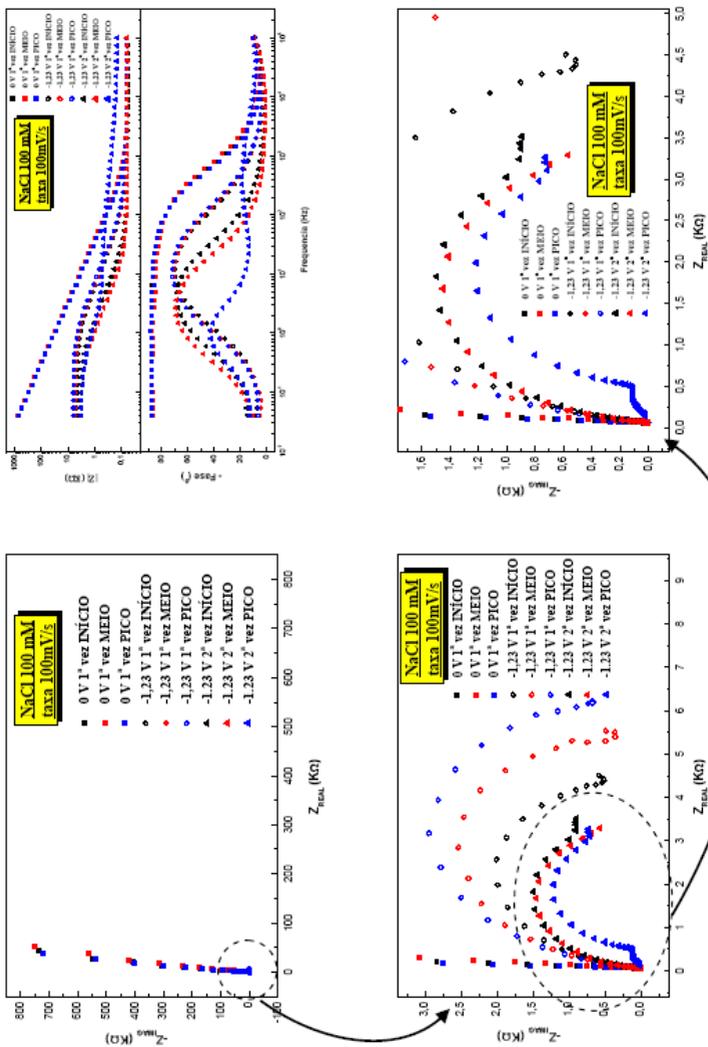


Figura A9: Gráficos de impedância para 100 mV/s e 100 mM de NaCl

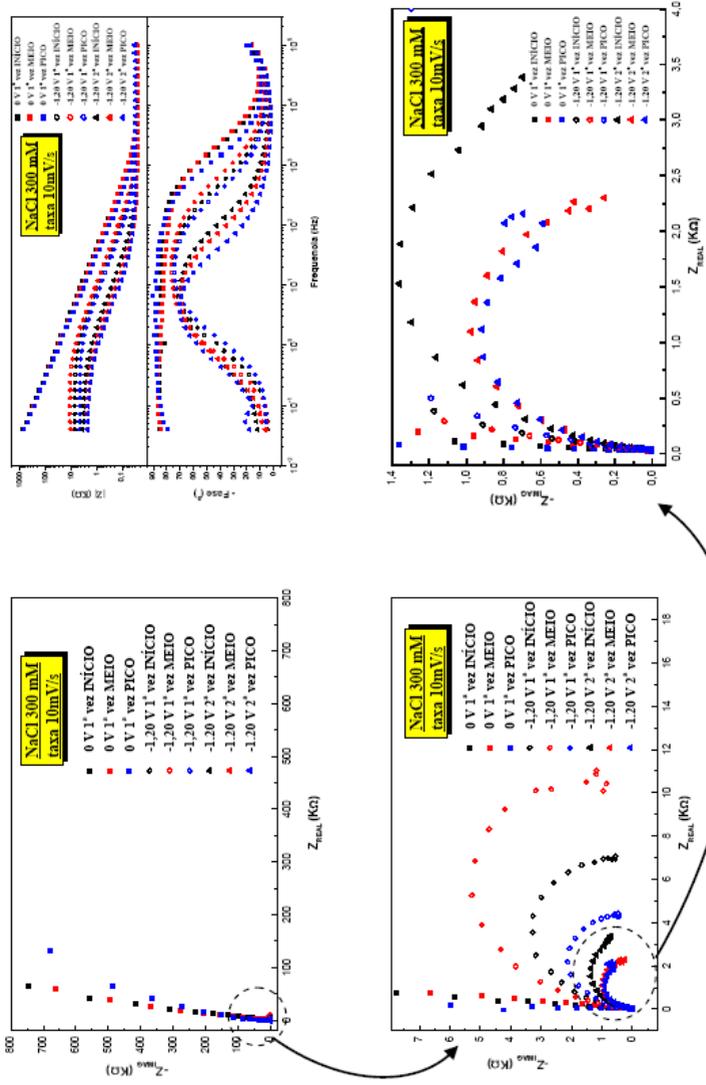


Figura A10: Gráficos de impedância para 10 mV/s e 300 mM de NaCl

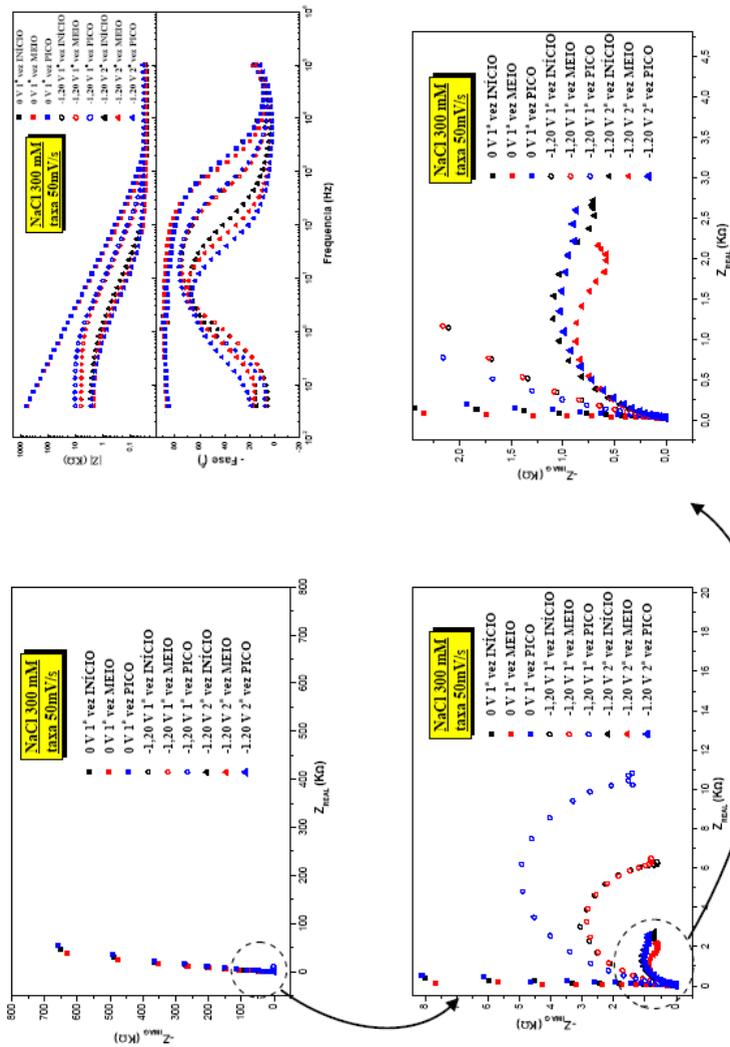


Figura A11: Gráficos de impedância para 50 mV/s e 300 mM de NaCl

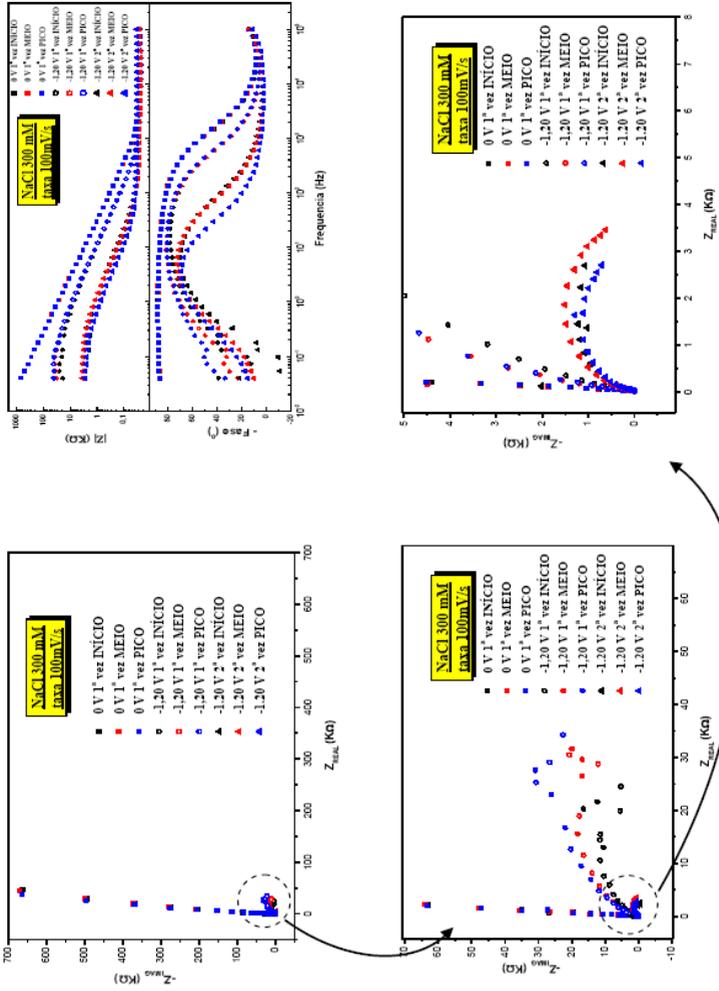


Figura A12: Gráficos de impedância para 100 mV/s e 300 mM de NaCl

APÊNDICE B – GRÁFICOS DAS MEDIDAS DE CHRONOAMPEROMETRIA

Aqui apresentamos as curvas de Chronoamperometria para os eletrólitos de 100 e 300 mM de NaCl e KCl para as taxas de varredura 10, 50 e 100 mV/s.

Gráficos de Chronoamperometria KCl

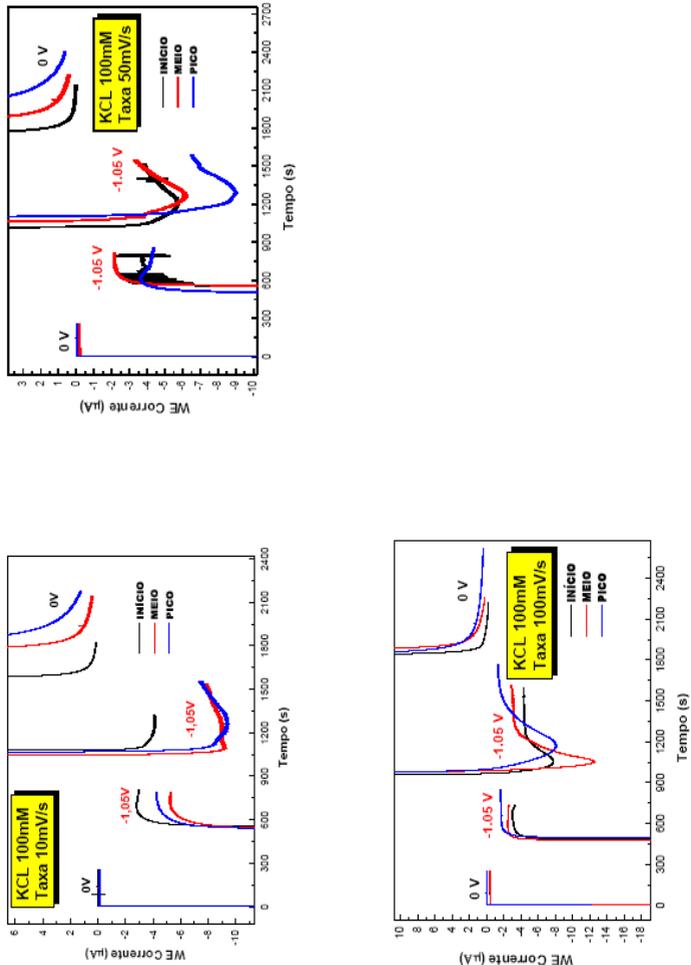


Figura B1: Gráficos de Chronoamperometria para 10, 50 e 100 mV/s em 100 mM de KCl

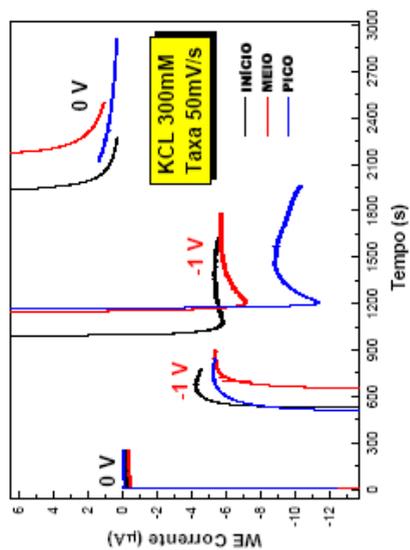
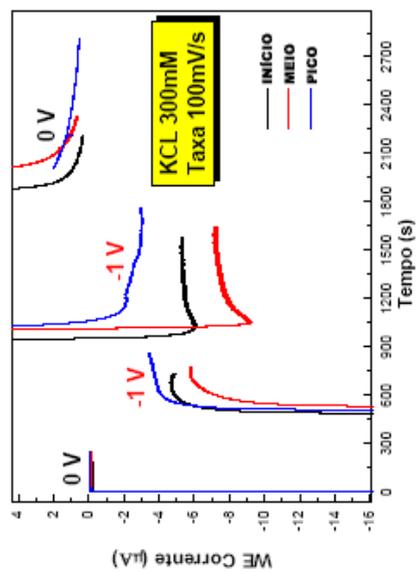


Figura B2: Gráficos de Chronoamperometria para 50 e 100 mV/s em 300 mM de KCl

Gráficos de Chronoamperometria NaCl

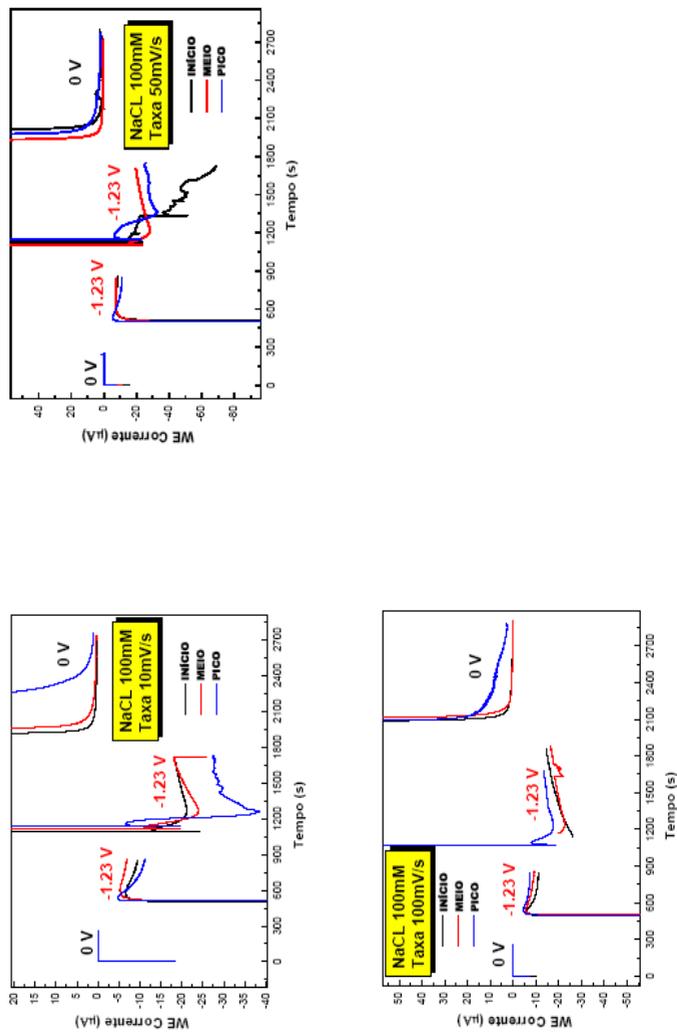


Figura B3: Gráficos de Chronoamperometria para 10, 50 e 100 mV/s em 100 mM de NaCl

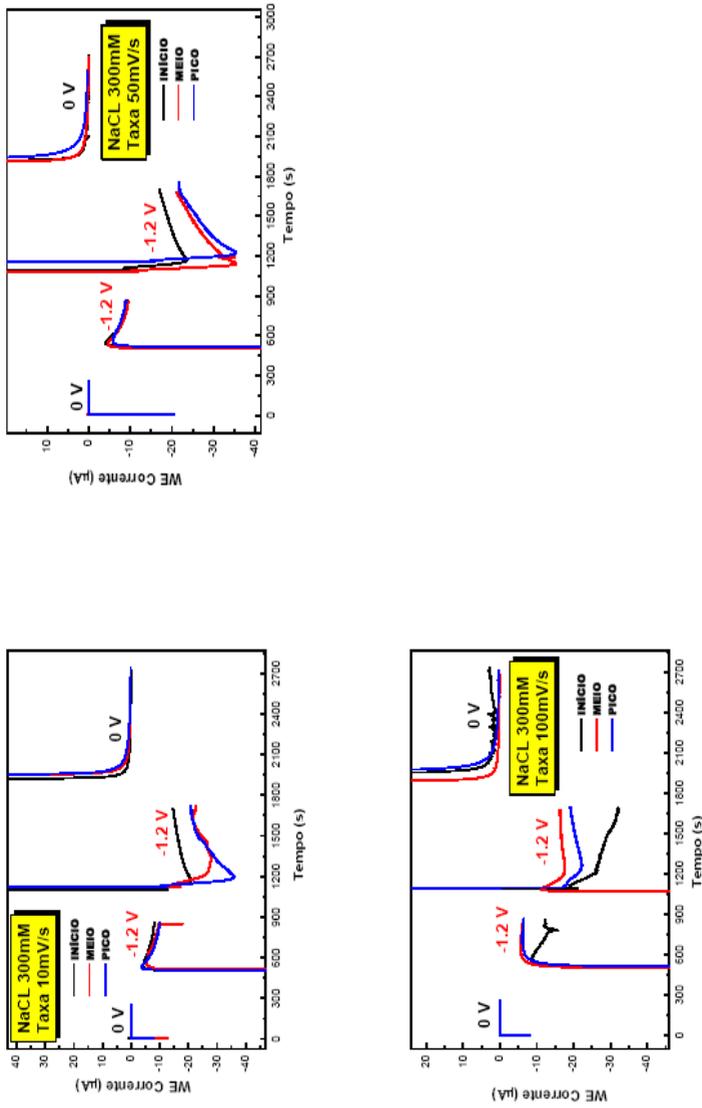


Figura B4: Gráficos de Chronoamperometria para 10, 50 e 100 mV/s em 300 mM de NaCl

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAVERO, L.N. Desenvolvimento e caracterização de plataformas nanoestruturadas de polipirrol para biossensores amperométricos não enzimáticos e enzimáticos. Departamento de Física, UFSC. Florianópolis 2013. Tese de doutorado
2. MATTOS, L. L. Membranas Nanoestruturadas de Polipirrol para Aplicação em Baterias. Departamento de Física, UFSC. Florianópolis: s.n., 2011. p.155, Dissertação de Mestrado.
3. M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey: JOHN WILEY & SONS, 2008.
4. D. D. MACDONALD. "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 1376–1388, 2006.
5. P. CÓRDOBA-TORRES, T. MESQUITA, R. NOGUEIRA. "Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior," *Electrochimica Acta*, vol. 87, p. 676–685, 2013.
6. P. CÓRDOBA-TORRES, T. J. MESQUITA, R. P. NOGUEIRA. "Toward a better characterization of constant-phase element behavior on disk electrodes from direct impedance analysis: Methodological considerations and mass transport effects," *Electrochimica Acta*, vol. 92, p. 323–334, 2013.
7. E. R. SPADA. Tese de doutorado: Viabilidade do uso de redes porosas ordenadas magnéticas em microdispositivos magnetocalóricos, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
8. G. CANDIOTTO. Tese de Mestrado: MÉTODO POTENCIODINÂMICO APLICADO AO ESTUDO DA DIFUSÃO IÔNICA LIMITADA POR CAMADA POROSA EM SUBSTRATOS DE ITO, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
9. D. DEVILLIERS, F. LANTELME, M. CHEMIA. "Surface processes: Effect of ohmic polarization on potentiodynamic V/I curves," *Electrochim. Acta*, vol. 31, p. 1235–1245, 1986.
10. F. SZABADVÁRY. "Indicators: A historical perspective," *J. Chem. Educ.*, p. 285, 1964.
11. C. A. GRIMES, OOMMAN K. VARGHESE, SUDHIR RANJAN. *Light, Water, Hydrogen. The solar Generation of Hydrogen by Water*

Photoelectrolysis., Pennsylvania: Springer, 2008.

12. D. HARVEY. *Modern Analytical Chemistry* 1st Ed, McGraw-Hill Companies, 2000.
13. S. VOYUTSKY. *Colloid Chemistry*, Moscow: Mir Publishers, Colloid Chemistry.
14. H. V. HELMHOLTZ. *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 7, pp. 337-382, 1879.
15. H. V. HELMHOLTZ. *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 89, p. 211, 1853.
16. C. W. TANG, S. A. VAN SLYKE. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, p. 913, 1987.
17. A. BARD, L. R. FAULKNER. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2ed), Wiley, 2001.
18. D. C. GRAHAME. *Chem. Rev.*, vol. 41, p. 441, 1947.
19. R. PARSONS. *Mod. Asp. Electrochem.*, vol. 1, p. 103, 1954.
20. D. M. MOHILNER. *Electroanal. Chem.*, vol. 1, p. 241, 1966.
21. I. ADESIDA, D. BALLEGEER, J. W. SEO. *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, p. 3551, 1991.
22. J. C. C. FAN, P. M. ZAURACKY. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 29, p. 478, 1976.
23. H. KIM, A. PIQUÈ, J. S. HORWITZ, H. MATTOUSSI. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 3444, 1999.
24. J. S. KIM, M. GRANSTRÖM, R. H. FRIEND. *J. Appl. Phys.*, vol. 84, p. 6859, 1998.
25. H. KIM, C. M. GILMORE, A. PIQUÈ. *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 6451, 1999.
26. <http://www.indium.com/inorganic-compounds/indium-compounds/indium-tin-oxide/>. [Acesso em 02 02 2015].
27. S. SHENG-NAN, B. MARÍ, H. L. WU, M. MOLLAR, C. HAI NING. "Morphology and photoluminescence study of electrodeposited ZnO films," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 985-989, 2010.
28. S. KARUPPUCHAMY, K. NONOMURA, T. YOSHIDA, T. SUGIURA, H. MINOURA. "Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells.," *Solid State Ionics*, vol. 151, pp. 19-27, 2002.

29. E. GÓMEZ, A. LABARTA, A. LLORENTE, E. VALLÉS. "Electrodeposited cobalt+copper thin films on ITO substrata," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 517, p. 63, 2001.
30. A. KRAFT, H. HENNIG. "Changes in electrochemical and photoelectrochemical properties of tin-doped indium oxide layers after strong anodic polarization," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 365, pp. 191-196, 1994.
31. C. HUANG, K. LI, G. TU, W. WANG. "The electrochemical behavior of tin-doped indium oxide during reduction in 0.3 M hydrochloric acid," *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 3599-3605, 2003.
32. D. M. TENCH, D. P. ANDERSON, P. KIM. "Solderability assessment via sequential electrochemical reduction analysis.," *Journal of Applied Electrochemical*, vol. 20, p. 18, 1994.
33. A. J. CALANDRA. "Potentiodynamic current/potential relations for film formation under OHMIC resistance control," *Electrochimica Acta*, vol. 19, pp. 901-905, 1974.
34. W. J. MÜLLER. "On the Passivity of Metals," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 27, pp. 737-751, 1931.
35. R. J. KLINGLER, J. K. KOCHI, "Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility," *The Journal of Physical Chemistry*, Vols. %1 de %285, n. 12, p. 1731-1741, 1981.
36. R. A. TOLEDO et al., "Estudo eletroquímico e químico-quântico da oxidação do antidepressivo tricíclico amitriptilina," *Química Nova*, vol. 28, pp. 456-461, 2005.
37. E. L. CUSSLER. *Diffusion mass transfer in fluid systems*, Minnesota: Cambridge university press.
38. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/372/2011/20120482>. [Acesso em 20 02 2015].
39. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydronium#mediaviewer/File:Hydronium-3D-balls.png>. [Acesso em 20 02 2015].
40. N. AGMON. "The Mechanis Grotthus" *Chemical Physics Letters*, vol. 244, pp. 456-462, 1995.
41. D. MARX, M. E. TUCKERMAN, J. HUTTER E M. PARRINELLO. "The nature of the hydrated excess proton in water," *Nature*, vol. 397, pp. 601-604, 1999.
42. K. TIELROOIJ, R. TIMMER, H. J. BAKKER, M. BONN. "Structure

- Dynamics of the Proton in Liquid Water Probed with Terahertz Time-Domain Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 198303, 2009.
43. M. E. TUCKERMAN, D. MARX, M. PARRINELLO. “The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution,” *Nature*, vol. 417, pp. 925-928, 2002.
 44. E. S. STOYANOV, I. V. STOYANOVA, C. A. REED. “The unique nature of H⁺ in water,” *Chem. Sci.*, vol. 2, pp. 462-472, 2011.
 45. E. WICKE, M. EIGEN, T. ACKERMANN. “Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 1, pp. 40-364, 1954.
 46. G. ZUNDEL, H. METZGER. “Energiebänder der tunnelnden Überschuß-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen H₅O₂⁺,” *Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 225-245, 1968.
 47. D. SKOOG, F. HOLLER, T. NIEMAN. “Principles of Instrumental Analysis 5. ed,” New York, 1997, p. 300–354.
 48. R. G. COMPTON, C. E. BANKS. *Understanding Voltammetry*, World Scientific, 2011.
 49. J. WANG, *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2006.
 50. J. R. MACDONALD. *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, N.Y.: John Wiley & Sons., 1987.
 51. V. F. LVOVICH. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, 2012.
 52. X. Z. YUAN, C. SONG, H. WANG, J. ZHANG. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2009.
 53. O. MARK E., B. TRIBOLLET. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2011.
 54. G. BRUG, A. VAN DEN EEDEN, S. R. M., J. SLUYTERS. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, p. 275, 1984.
 55. A. LASIA, R. WHITE, C. B.E., J. BOCKRIS. *Modern Aspects of Electro-chemistry*, Vol. 32, New York: Plenum Press, 1999.
 56. J. MACDONALD. “Frequency Response of Unified Dielectric and Conductive Systems Involving an Exponential Distribution of Activation Energies,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 1955-1970, 1985.
 57. J. MACDONALD. “Generalizations of Universal Dielectric Response and a General Distribution-of-Activation-Energies Model for Dielectric

- and Conductive Systems,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 1971-1978, 1985.
58. R. L. HURT, J. MACDONALD. “Distributed Circuit Elements in Impedance Spectroscopy: A Unified Treatment of Conductive and Dielectric Systems,” *Solid State Ionics*, vol. 20, pp. 111-124, 1986.
 59. J. MACDONALD. “Power-law Exponents and Hidden Bulk Relaxation in the Impedance Spectroscopy of Solids,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 378, pp. 17-29, 1994.
 60. B. HIRSCHORN, M. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATTEUR, M. MUSIANI. “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters,” *J. Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 6218–6227, 2010.
 61. Z. LUKACS. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 432, p. 79, 1997.
 62. Z. LUKACS. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 464, p. 68, 1999.
 63. B. KURTYKA, R. DE LEVIE. “Frequency dispersion associated with a nonhomogeneous interfacial capacitance,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 322, pp. 63-77, 1992.
 64. Z. KERNER, T. PAJKOSSY. “On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, p. 207, 2000.
 65. L. YOUNG. “Anodic Oxide Films: The interpretation of Impedance Measurements on Oxide Coated Electrodes on Niobium,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 51, pp. 1250-1260, 1955.
 66. C. A. SCHILLER, W. STRUM, “The Evaluation of Experimental Dielectric Data of Barrier Coatings by Means of Different Models,” *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3619-3625, 2001.
 67. R. JURCZAKOWSKI, C. HITZ, A. LASIA. “Impedance of Porous Au Based Electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 572, pp. 355-366, 2004.
 68. T. PAJKOSSY. “Impedance Spectroscopy at Interfaces of Metals and Aqueous Solutions - Surface Roughness, CPE and Related Issues,” *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1997-2003, 2005.
 69. Z. STOYNOV, D. VLADIKOVA. “Differential Impedance Analysis,” *Marin Drinov Publ. House*, 2005.
 70. V. HUANG, V. VIVIER, M. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET. “The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode: a global and local impedance analysis,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, p. C81, 2007.
 71. V. HUANG, V. VIVIER, M. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET.

- “The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, p. C89, 2007.
72. V. HUANG, V. VIVIER, M. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET. “The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions: a global and local impedance analysis,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, p. C99, 2007.
73. G. BRUG, A. VAN DEN EEDEN, M. S. REHBACH, J. SLUYTERS. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, p. 275, 1984.
74. P. J. F. ALMEIDA. *Aplicações Analíticas da voltametria com adsorção*, Porto: Faculdade de Ciência do Porto, 2000, Dissertação de Mestrado.
75. S.COBO, J. HEIDKAMP, P.A.JACQUES, J. FIZE, V.FOURMOND, L. GUETAZ, B.JOUSSELME, V.IVANOVA, H. DAU, S. PALACIN. “A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water,” *Nature Materials*, vol. 11, p. 802–807, 2012.
76. M. NOBIAL, O. DEVOS E O. R. MATTOS. “The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 600(1):, pp. 87-94, 2007.
77. R. B. SERPA. *Filmes de TiO₂ eletrossitetizados sobre ITO com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas*. Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Dissertação de mestrado.
78. M. REUM, S. A. FREUNBERGER, A. WOK, “Measuring the Current Distribution with Sub-Millimeter,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, pp. B301-B310, 2009.
79. J. MACDONALD, “Linear Relaxation: Distributions, Thermal Activation, Structure, and Ambiguity,” *J. Appl. Phys.*, vol. 62, pp. R51-R62, 1987.
80. MATT K. PETERSEN. [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Proton Zundel.gif](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Proton_Zundel.gif) 2007. [Acesso em 05 02 2015].
- 81 http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html
- 82 M.L. Soudjin, “Proton transport in Aqueous Ionic Solutions”, Master Thesis, University of Amsterdam, 2012.

- 83 http://www.wiley.com/college/boyer/0470003790/reviews/pH/ph_water.htm. Acessado em 05/08/2015
- 84 <http://questions.sci-toys.com/node/152>
- 85 <http://www.dynamicscience.com.au/tester/solutions1/chemistry/watr.html>. Acessado em 05/08/2015
- 86 <https://www.google.com/search?q=tetrahedral+water&tbo=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0CDQQsARqFQoTCMGZrPXFkscCFcVBkAodVi8Bog&biw=1061&bih=568#imgrc=aH6WPKiTmwjM2M%3A>. Acessado em 05/08/2015