

Jean Michel Pernaut e Tullio Matencio

Departamento de Química - ICEx - UFMG - Campus da Pampulha - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 12/8/98; aceito em 9/1/99

THIN LAYER ELECTROCHEMICAL CELLS, PRINCIPLE AND APPLICATION. Theoretical and practical aspects concerning construction and use of a thin layer electrochemical cell are presented. Construction was realized by a simple technic and geometry was optimized in order to minimize the problems of electrical resistance. A well known redox system was studied ((Fe(III)(CN)₆³⁻/Fe(II)(CN)₆⁴⁻) using two experimental methods, cyclic voltammetry and pulse chronopotentiometry. A numerical integration based-program was developed to calculate the voltammetric current in case of nernstian and non-nernstian behaviours and a diffusional model was used to treat the chronopotentiometric data. Thermodynamic (potential, concentration) and kinetic parameters (diffusion coefficient) were successfully determined for the redox system studied in this work.

Keywords: thin layer; electrochemical cell; chronopotentiometry.

INTRODUÇÃO

Curiosamente, poucos trabalhos vêm sendo publicados na área de eletroquímica em camada delgada desde os artigos clássicos de Hubbard et al.^{1a-e} nos anos sessenta. O interesse dessas técnicas eletroquímicas reside no fato que, dimensionando apropriadamente a célula de medidas (espessura inferior a 100 µm), torna-se possível dosar reagentes em quantidade mínima, usando-se volume de solução extremamente reduzidos (alguns microlitros), assim como obter condições estacionárias no eletrodo, eliminar o controle difusional nas reações, aplicando-se baixas velocidades de varredura de potencial, ou paradoxalmente criar regimes controlados de difusão linear para se obter informações sobre o transporte das espécies eletroativas.

O primeiro tipo de célula de camada delgada (CCD) reportado na literatura, denominado "chamber electrodes", foi construído por E. Schmidt et al.² para estudar reações de deposição metálica. Outros tipos de células, mais ou menos sofisticadas, foram desenvolvidas posteriormente; pode-se citar o eletrodo "capilar-fil"^{1d}, o eletrodo micrométrico^{1a}, o eletrodo de mercúrio em camada delgada^{1c} ou os eletrodos constituídos de placas finas de vidro metalizado^{3,4}.

Existe, no entanto, uma limitação importante na utilização das células de camada delgada, relacionada aos efeitos resistivos^{1 e 3}: a resistência entre o eletrodo de trabalho e de referência (resistência não compensada) e a resistência não homogênea da solução entre os eletrodos auxiliar e de trabalho.

Outro aspecto notável relacionado às células em camada delgada, é que os conceitos desenvolvidos para essas condições experimentais também se aplicam aos eletrodos modificados por filmes de espécies eletroativas, como de polímeros redox⁵, polímeros condutores⁶ ou ainda de óxidos metálicos⁷. Acreditamos que os modelos desenvolvidos para os filmes de materiais eletroativos acima mencionados podem ser testados e aperfeiçoados com as CCD.

O presente trabalho teve por objetivo a construção de uma célula de camada delgada de concepção simples mas com geometria otimizada, e o estudo termodinâmico e cinético de um sistema redox padrão, o ferri/ferrocianeto de potássio, empregando-se 2 métodos eletroquímicos, a voltametria cíclica com varredura lenta de potencial⁸ e a cronopotenciometria com pulso de corrente^{9,10}.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e instrumentação

As soluções de ferricianeto de potássio foram preparadas com água destilada e reagentes (K₃Fe(CN)₆, e KCl) comprados da Aldrich (pureza 99%). O vidro condutor (óxido de estanho dopado com flúor / FTO) utilizado na montagem da célula foi uma cortesia de Polyvision/França. As camadas de prata (eletrodo de referência) e de ouro (eletrodo de trabalho) foram realizadas com um pulverizador catódico ("Sputter coater") da empresa Kurt J. Lesker Co./USA. Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente (22°C±1°C), empregando um equipamento eletroquímico potenciostato/galvanostato Autolab/Ecochemie modelo 20, programado por um computador 486 DX2 PC.

Construção da célula de camada delgada (CCD)

O dispositivo experimental desenvolvido neste trabalho baseou-se num sistema de placas finas de vidro. O interesse desse tipo de célula, além da simplicidade de construção e do baixo custo, é a facilidade de acoplamento das medidas eletroquímicas com outros tipos de medidas, por exemplo espectroscópicas. A célula mais simples compreende duas placas de vidro paralelas e espaçadas, de uma distância inferior à 100 µm, de maneira a formar uma camada delgada entre elas, preenchida com a solução de estudo. Uma das placas é metalizada (Au, Pt) e funciona como eletrodo de trabalho, os eletrodos auxiliar e de referência são mergulhados, junto às duas placas, na solução de estudo. Devido à posição relativa dos diferentes eletrodos, a resposta durante a polarização elétrica da célula é sensivelmente influenciada pela queda ohmica^{1e}. A fim de minimizar esse efeito, pode-se modificar a configuração geométrica da célula incluindo os eletrodos de referência e auxiliar na própria camada delgada.

Neste trabalho foi usada esta última configuração, o esquema correspondente é apresentado na Figura 1. Foram empregadas duas placas de vidro, uma delas recoberta de FTO, onde foram dispostos os eletrodos da célula: eletrodo auxiliar (3.5 cm²), constituído pelo próprio FTO, eletrodo de referência (0.5 cm²) e de trabalho (2 cm²), correspondendo respectivamente a depósitos de Ag e de Au sobre o FTO. Os filmes metálicos foram

crescidos por pulverização catódica até uma espessura de aproximadamente 150nm, monitorada com microbalança de quartzo. A montagem da célula foi finalizada com a utilização de espaçadores plásticos (poliéster) de 13µm de espessura, que determinaram a espessura da camada delgada, selados com cola epoxi de secagem rápida. O preenchimento da célula com a solução de estudo foi efetuado por capilaridade.

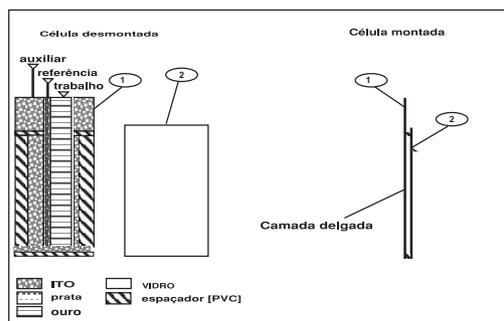


Figura 1. Esquema da célula de camada delgada desenvolvida neste trabalho.

O comportamento eletroquímico da célula foi testado com uma solução aquosa de ferricianeto de potássio, 0.1 M $K_3Fe(CN)_6$ e 1 M KCl, empregando-se, como mencionado anteriormente, os métodos de voltametria cíclica e de cronopotenciometria com pulsos de corrente.

PARTE TEÓRICA

Apresentamos a seguir uma breve revisão dos fundamentos teóricos relativos aos dois métodos, e as ferramentas computacionais, baseadas em resoluções numéricas, que foram desenvolvidas neste estudo para tratar os dados experimentais.

Voltametria cíclica em camada delgada

Reação reversível

Consideremos a reação reversível esquematizada na equação (1), onde as formas oxidada (O) e reduzida (R) da espécie eletroativa são solúveis:



A combinação das equações de Fick e Nernst leva diretamente à expressão da corrente farádica⁸:

$$i_f = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot S \cdot l \cdot (-v) \cdot C_T \exp[X]}{R \cdot T \cdot (1 + \exp[X])} \quad (2)$$

onde $X = \frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0)$, $C_T = [O] + [R]$ e as demais variáveis têm o significado habitual.

A Figura 2 dá uma representação da evolução da corrente farádica num processo monoelétrônico para diferentes velocidades de varredura de potencial.

Reação irreversível

Neste caso, pode-se mostrar que a corrente farádica para o processo anódico tem por expressão⁸:

$$i_f = n \cdot F \cdot S \cdot K^0 \cdot C_T \cdot \exp\left(-\frac{X}{\alpha}\right) + \frac{R \cdot T \cdot K^0}{a \cdot n \cdot F \cdot l \cdot v} \exp(-X) \quad (3)$$

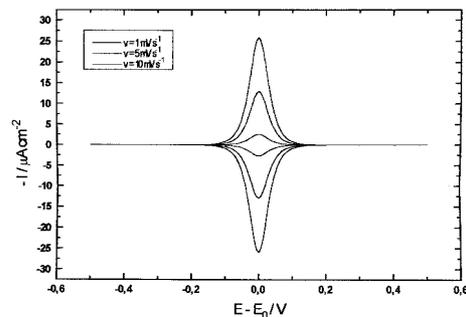


Figura 2. Voltamogramas para uma reação reversível monoelétrica. As correntes são calculadas usando a relação (2) com $C_T = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$, $l = 0,27 \text{ mm}$, $T = 298 \text{ K}$.

onde K^0 é a constante padrão de velocidade da transferência de carga e α o coeficiente de transferência cinética habitual.

O efeito do coeficiente α sobre a forma dos voltamogramas é ilustrado na Figura 3.

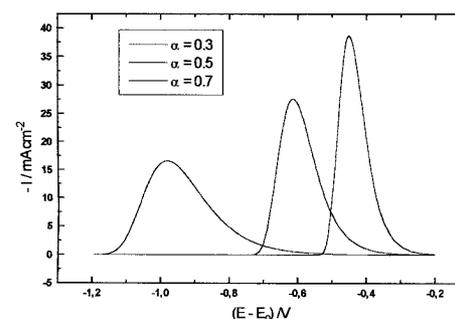


Figura 3. Efeito de α sobre os voltamogramas com $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (processo anódico) simulados para uma reação irreversível monoelétrica. As correntes são calculadas usando a relação (3) com $K^0 = 1 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, $l = 80 \text{ mm}$, $C_T = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$.

Reação quase-reversível

Neste caso, tanto a corrente anódica como a catódica devem ser consideradas no processo global, o que leva à seguinte equação diferencial:

$$\frac{dY}{dX} = \frac{R \cdot T \cdot i_0}{n \cdot F \cdot v} \left(1 - \frac{Y}{Q_{fm}} \cdot (1 + \exp(-X)) \right) \cdot \exp(\alpha \cdot X) \quad (4)$$

onde $Q_{fm} = n \cdot F \cdot S \cdot L \cdot C_T$, $Y = Q_F$ e $i_0 = n \cdot F \cdot S \cdot K^0 \cdot C_T$

Essa equação, do tipo $\frac{dY(X, Y)}{dt} = f(X, Y)$, pode ser resolvida por integração numérica, baseando-se no princípio do *previsor-corretor* de 4ª ordem dado por Adams et al.¹¹.

Desenvolvendo-se o método¹², chega-se à seguinte equação:

$$Y_{n+1}^j = Y_n + \frac{h}{24} \cdot (9 \cdot f(X_{n+1}, Y_{n+1}^j) + 19f_n - 5f_{n-1} + f_{n-2}) \quad (5)$$

onde j representa o número de iteração, tal que:

$$\frac{|Y_{n+1}^j - Y_{n+1}^{j-1}|}{|Y_{n+1}^j|} \leq \epsilon \quad (6)$$

sendo ϵ o erro permitido para o cálculo.

Ilustra-se a seguir, na Figura 4, o efeito de K^0 sobre a reversibilidade de um processo quasi-reversível.

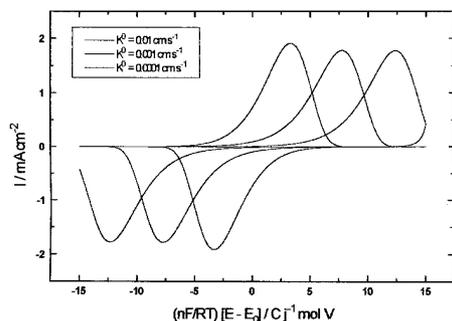


Figura 4. Efeito do valor de K^0 sobre os voltamogramas ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) no caso de uma reação quasi-reversível monoelétrica com $a = 0.5$, $l = 10 \text{ nm}$, $C_T = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$. A corrente foi calculada utilizando um programa baseado no algoritmo descrito anteriormente.

Caso difusivo

Deve ser notado que numa célula eletroquímica de tamanho macroscópico, ou usando-se uma velocidade de varredura de potencial elevada, é possível, a princípio, criar um gradiente de concentração durante a reação redox, que permite a determinação do coeficiente de difusão aparente das espécies (D_{ap}). Assim, escolhendo-se por exemplo, a corrente de pico I_p do voltamograma como critério, a expressão deste parâmetro permitirá a obtenção de D_{ap} ; para um processo reversível¹³:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \text{ n}^{3/2} \text{ A } D_{ap}^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (7)$$

Cronopotenciometria com pulso

Este método permite uma determinação precisa de D_{ap} durante os processos redox e é particularmente adequado ao estudo dos filmes eletroativos^{9,10}. As vantagens do método decorrem de que, além de induzir apenas pequenas perturbações no sistema químico, as medidas são efetuadas em circuito aberto, eliminando-se assim qualquer possibilidade de haver uma contribuição migracional no fluxo das espécies.

Lembramos que o método consiste em efetuar inicialmente uma microeletrólise da solução à corrente constante e a acompanhar em seguida a evolução do potencial da célula em circuito aberto até se chegar ao estado de equilíbrio. Os cronopotenciogramas resultantes traduzem a velocidade de transferência de carga na camada delgada. Para um processo redox reversível ocorrendo numa camada delgada, a variação da concentração na superfície do eletrodo em função do tempo é dada pela equação (8)⁹:

$$C(0,t) = C_\infty + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D_{ap} n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \int_0^L C(x,\tau) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (8)$$

onde

$$C(x,\tau) = 2 \frac{I_p}{nF} \left(\frac{\tau}{\pi D_{ap}}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{ap}\tau}\right) - \frac{I_p x}{nFD_{ap}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(D_{ap}\tau)^{1/2}}\right) \quad (9)$$

$$e \quad C_\infty = I_p \tau / FL$$

onde, L é a espessura da camada fina, D_{ap} o coeficiente aparente de difusão, τ o tempo de duração do pulso de corrente; no caso da difusão linear semi-infinita, o perfil inicial $C(x,\tau)$ é equivalente à evolução da concentração no filme durante o pulso.

Deduzindo a curva de calibração potencial-concentração a

partir dos dados voltamétricos obtidos à baixa velocidade de varredura de potencial¹⁴, os dados cronopotenciométricos podem ser ajustados usando-se as equações acima, o que permite a determinação de D_{ap} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema redox estudado neste trabalho pode ser equacionado como a seguir:



Usando-se a célula em camada delgada e a ferramenta metodológica descritas anteriormente, algumas propriedades termodinâmicas (E^0 , n , C^*) e cinéticas (D_{ap}) desse sistema foram investigadas.

Dados voltamétricos

Voltamogramas típicos do sistema Fe(III)/Fe(II) são apresentados na Figura 5. Verifica-se que, nessa faixa de varredura de potencial, as curvas têm uma forma em "pseudo-sino" revelando um transporte quasi-desprezível das espécies eletroativas durante a reação. Este comportamento é evidenciado também pela variação da carga eletroquímica Q (obtida da integração da corrente) em função do potencial, representada na Figura 6; apesar da ligeira histerésis devido ao pequeno desvio à reversibilidade da reação, observa-se a saturação da carga (reação completa) que permite determinar a quantidade total de espécies eletroativas participando do processo redox, usando-se a relação de Faraday:

$$Q = n F S L C^* \quad (11)$$

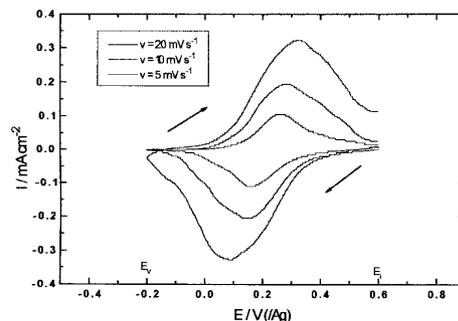


Figura 5. Voltamogramas obtidos em célula de camada delgada ($l = 13 \text{ nm}$) com uma solução H_2O , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.05 M, KCL 0.1 M.

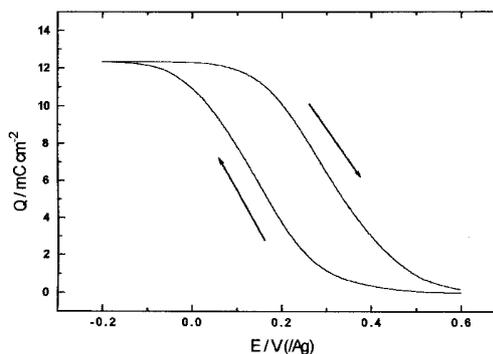


Figura 6. Variação de carga eletroquímica relativo ao sistema Fe(III)/Fe(II) durante uma varredura em potencial de 2 mV s^{-1} .

Por outro lado, observa-se, como previsto teoricamente⁸, uma dependência linear de I_p com v nas baixas velocidades, tanto para a parte anódica como catódica (I_p (mA cm^{-2}) = $1,5 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2} v$ (mV s^{-1})); para as velocidades maiores, a dependência torna-se com $v^{1/2}$, possivelmente devido à contribuição difusiva e/ou da

transferência eletrônica na cinética da reação. De fato, o processo redox não é perfeitamente ideal mesmo à baixa velocidade (compare com os voltamogramas das figuras 2 e 4), como atesta, por exemplo, o critério $\Delta E_{p/2} \sim 200$ mV acima do valor esperado para um sistema monoelétrônico⁸. Certos autores já interpretaram este fato como resultante das interações eletrostáticas superficiais entre as espécies¹⁵; no entanto, a dependência do potencial de pico E_p com v (Figura 7) é mais favorável aqui à existência de uma resistência elétrica (eletrônica e/ou iônica). É notável que, apesar deste desvio em relação à idealidade, deduz-se, a partir do valor da carga farádica dos voltamogramas obtidos à baixa velocidade, um valor para a concentração em espécie bastante razoável ($Q_F = 12,500$ mC cm⁻² e $C^* = 0,099$ M, desvio 1%), o que aparentemente mantém a validade do método para a análise química quantitativa.

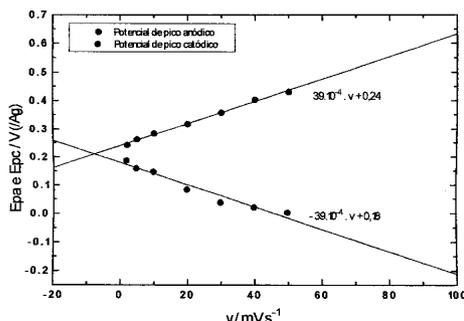


Figura 7. Evolução dos potenciais de picos anódicos e catódicos em função de v .

Finalmente, o potencial redox aparente foi medido nos voltamogramas à baixa v : $E^0 = 1/2 (E_{pa} + E_{pc}) \sim 220$ mV / Ag; este valor está perfeitamente de acordo com os encontrados na literatura¹⁶, sendo o eletrodo de referência usado neste meio calibrado de forma que: $E^0 / Ag = E^0 / ENH - 0,24V$.

Dados cronopotenciométricos

A Figura 8 mostra os resultados obtidos com a solução de hexaferrocianeto de potássio, usando-se um potencial de condicionamento inicial de $E_i = 0,5$ V, um pulso de corrente de 100ms de duração e valores diferentes de densidade de corrente; os melhores ajustes deram um valor médio de $D_{ap} = (4 \pm 1) 10^{-6}$ cm² s⁻¹.

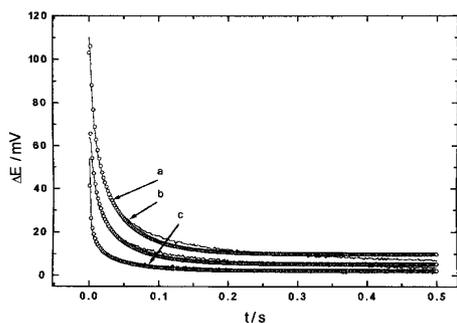


Figura 8. (-) Cronopotenciogramas obtidos em uma solução H₂O, K₃Fe(CN)₆ 5 10⁻² M, KCL 0.1 M: $E_i = 500$ mV, $t = 100$ ms, $I_p = 10$ (a), 50 (b) e 80 (c) mA cm⁻². (o) curvas teóricas obtidas com o modelo apresentado na parte teórica usando $D_{ap} = 4 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹.

Achamos interessante avaliar também, a título de comparação, D_{ap} a partir dos dados voltamétricos. A fim de minimizar os eventuais problemas de reversibilidade na célula de camada delgada, usamos dados obtidos numa célula convencional. A linearização de $I_p \cdot v^{-1/2}$ deu um valor médio de $(7 \pm 3) 10^{-7}$ cm² s⁻¹ para velocidades abaixo de 50 mV s⁻¹. Os valores obtidos por cronopotenciometria são bem mais próximos aos dados

derivados da literatura, que dão acesso ao coeficiente à diluição “infinita”¹⁷, (aplicando a lei de Nernst-Einstein¹⁸, obtém-se um valor médio de aprox. $7 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹ para a espécie Fe(CN)₆). Para os coeficientes calculados a partir dos dados voltamétricos, além dos efeitos de concentração, há possibilidades de erros devidos às contribuições capacitivas, resistivas, etc. que tornam o método pouco confiável.

CONCLUSÃO

Apresentamos, neste trabalho, aspectos teóricos e práticos relativos à construção e o uso de uma célula eletroquímica de camada delgada. A elaboração foi realizada com técnicas simples e a geometria foi otimizada para minimizar os problemas resistivos.

Testamos um sistema redox bem conhecido (Fe(III)(CN)₆³⁻/Fe(II)(CN)₆⁴⁻) empregando dois métodos experimentais, a voltametria cíclica e a cronopotenciometria com pulso. Foi desenvolvido um programa de integração numérica para calcular a corrente voltamétrica em regime quasi-reversível e apreciar melhor os desvios em relação à idealidade dos comportamentos experimentais. Apesar de um certo grau de não idealidade na resposta da célula, conseguimos determinar com sucesso parâmetros termodinâmicos (potencial e concentração) e cinéticos (coeficiente de difusão das espécies) relativos ao sistema simples (Fe(III)/(II)) estudado neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro, e ao Prof. J.M.A Figueiredo do DF/UFMG pelas discussões e pelo apoio experimental.

REFERÊNCIAS

1. a) Hubbard, A. T.; Anson, F. C.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 723. b) Hubbard, A. T.; Anson F. C.; *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 615. c) Hubbard, A. T.; *Chem. Interfacial. Electrochem.* **1969**, *22*, 165. d) Cushing, J. R.; Hubbard, A. T.; *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *23*, 183. e) Hubbard, A. T.; Anson F. C.; Em *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; M. Dekker: New York, 1970, Vol. 4, 129.
2. Schmidt, E.; Gyax, H. R.; *Chimia* **1962**, *16*, 165.
3. Christensen, C. R.; Anson, F. C.; *Anal. Chem.* **1968**, *35*, 205.
4. Yildiz, A.; Kissinger, P. T.; Reilley, C. N.; *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1018.
5. Murray, R. W.; Lenhard, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7870.
6. Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129*, 115.
7. Conway, B. E.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138/6*, 1539.
8. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications*, Wiley, New York, 1981 p. 406-413.
9. Penner, R. M.; Van Dyke, L. S.; Martin, C. R.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5275.
10. Pernaut, J. M.; Matencio, T.; *Synth. Met* **1999** (submetido)
11. Conte, S. D.; de Boor, C.; *Elementary Numerical Analysis and Algorithmic Approach*, McGraw-Hill, New York, 1981.
12. Ruggiero, M. A. G. e Lopes, V. L. da R., “Cálculo Numérico: aspectos teóricos e computacionais”, McGraw-Hill, São Paulo 1988, p. 255.
13. *Ibid* ref. p.222
14. Pernaut, J. M.; Soares, C. S.; Belchior, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8/2*, 175.
15. Laviron, E.; Roullier L.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *115*, 65.
16. Kissinger, P. T.; Heineman W. R.; *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 702.
17. *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed. 1985, D-168.
18. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 4th ed. 1990, p.765