

Caracterização de Eletrodos Modificados à Base de Carbono e/ou Platina Usando Método Eletroquímico

Letícia Lopes de Souza e Christina A. L. G. de O. Forbicini.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

Métodos eletroquímicos para avaliação de superfície de eletrodos podem também ser utilizados na determinação da superfície ativa de eletrodos modificados. O método baseia-se na determinação da corrente capacitiva de um eletrodo de carbono vítreo de área conhecida, empregando este valor na determinação da área superficial ativa de eletrodos contendo carbono poroso [1]. Este método pode ser aplicado nos eletrodos em que são utilizadas misturas de carbono e outros materiais, como nos eletrodos de troca iônica e eletrodos de células a combustível.

OBJETIVO

Desenvolver um método eletroquímico para a determinação da área superficial ativa de eletrodos de carbono a partir da medida da capacitância, comparando com o resultado obtido por BET.

METODOLOGIA

Para a determinação da área superficial (S) foram realizados vários voltamogramas cíclicos obtendo medidas da corrente capacitiva em potenciais onde nenhuma reação eletroquímica ocorre, região da dupla camada elétrica (DCE), inicialmente do carbono vítreo e depois do carbono poroso. Esta corrente capacitiva medida em velocidades de varredura (v) diferentes, entre 1 e 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, permite a determinação direta da superfície de contato entre o eletrólito e a condução eletrônica. A partir da intensidade da corrente foram feitos gráficos em função da velocidade de varredura. A relação

linear permitiu a determinação da capacitância, C_d , do carbono vítreo, segundo a equação:

$$i = C_d S v + \left[\frac{E_i}{R} - C_d S v \right] - \exp \left[- \frac{i}{R C_d S} \right] \quad (1)$$

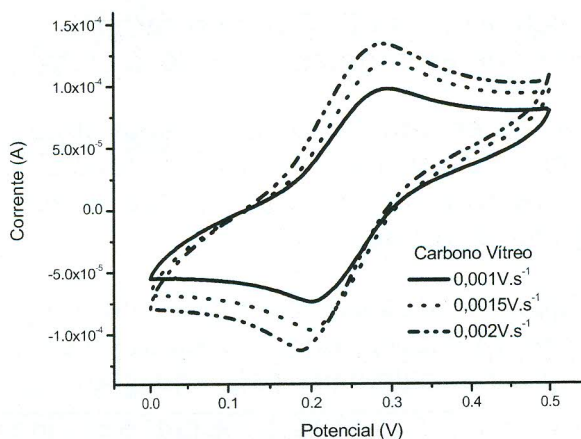
Com o valor de C_d conhecido, determinou-se a corrente capacitiva do carbono poroso aplicando a equação acima, variando-se a área ativa de 3,11 a 7,82 cm^2 , obtendo-se, assim, a área superficial real do eletrodo. Para o eletrodo de platina a equação utilizada para o cálculo de C_d foi:

$$i = C_d S v \quad (2).$$

RESULTADOS

Na figura 1 têm-se o gráfico dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo.

Figura 1: Voltametria Cíclica do eletrodo



de carbono vítreo, $S = 0,237 \text{ cm}^2$ em solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_5$ 0,01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e KCl 0,01 mol, velocidade de varredura variando de 1 a 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A região da DCE, a partir da figura 1, fica entre os potenciais de 0,22 e 0,27 V (vs Ag/AgCl) e, portanto, esta será a

região onde serão feitas as medidas da corrente capacitiva.

Determinou-se primeiramente o valor de C_d para o carbono vítreo, de área conhecida ($0,237\text{cm}^2$), segundo a equação (2), encontrando-se o valor de $7,38 \times 10^{-4} \text{F.cm}^{-2}$.

O mesmo procedimento foi realizado para o eletrodo de carbono poroso para as diferentes áreas. Na figura 2 tem-se o gráfico da corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, nos potenciais 0,22 e 0,27 V (vs Ag/AgCl) para o eletrodo de carbono poroso de área geométrica de $3,11 \text{cm}^2$. Foram feitos ajustes exponenciais segundo a equação (1), cujos resultados de R^2 foram superiores a 0,99.

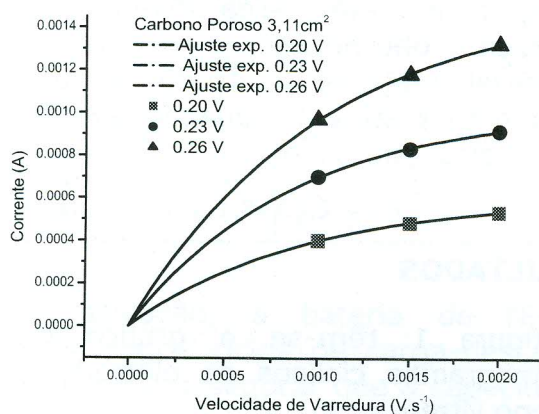


Figura 2: Corrente capacitiva em função da velocidade de varredura nos potenciais da DCE para o carbono poroso de área geométrica de $3,11\text{cm}^2$.

Para o eletrodo de platina seguiram-se os mesmos procedimentos. A tabela 1 fornece o valor médio da capacitância segundo a equação (2).

Tabela 1: Resultados obtidos para a capacitância aparente do eletrodo de platina, calculada pela equação:

Área (cm^2)	$I_c (10^{-6} \cdot \text{A})$	$C_d (10^{-6} \text{F.cm}^{-2})$
1,50	486,7	6490
2,40	840,7	7006
3,35	1290	7701
4,60	1570	6826
5,70	1930	6772
6,80	2590	7620
C_d Médio		$7069 \times 10^{-6} \text{F.cm}^{-2}$

CONCLUSÕES

O eletrodo de platina apresentou uma capacitância de $7069 \mu\text{F.cm}^{-2}$, estando de acordo com os valores citados em literatura para os eletrodos de platina com microtrincas, fato que faz aumentar os valores de C_d .

Primeiramente foi determinado o valor da capacitância do eletrodo de carbono vítreo, por possuir áreas geométrica e real iguais. O valor encontrado de $738 \mu\text{F.cm}^2$ foi utilizado na determinação da área real do eletrodo de carbono poroso.

Foram realizadas os voltamogramas cíclicos de quatro eletrodos de carbono poroso com áreas $3,11$, $4,05$, $5,94$ e $7,82 \text{cm}^2$ e de posse do valor de C_d do carbono vítreo foi calculada a área superficial ativa do carbono poroso, sendo respectivamente, $5,96$, $8,33$, $7,80$ e $10,16 \text{cm}^2$.

A análise por BET para uma área geométrica de $1,531 \text{cm}^2$ forneceu uma área superficial do carbono poroso de $3,2519 \text{m}^2/\text{g}$, o que dá uma área superficial de 9005cm^2 . Este resultado acima dos valores determinados se explica pelo fato do eletrólito não ter acesso à superfície interna da estrutura do eletrodo de carbono poroso. Contudo, o método desenvolvido apresenta resultados coerentes, mas que requer estudos com outros materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Calas-Blanchard, M. Contant, J.L. Matty, S. Mauran. Textural characterization of graphite matrices electrochemical methods. Carbon 41 (2003), 123-130.
 [2] Frackowiak E, Béguin F. Carbon Materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon 2001;39:937-50.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq, CNEN.