**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ÓTICA
DE FILMES DE ÓXIDO ESPESSO
CRESCIDOS SOBRE OURO**

LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA

Dissertação apresentada à Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

1995

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos - SP
Tel.: (0162) 726222 ramal 3548
FAX (0162) 749151

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

Prof. Dr. Carlos V. D'Alkaine

*À Deus por tornar possível este momento.
E aos meus pais pelo amor e pelo incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho, pela orientação, paciência, incentivo, confiança demonstrada e amizade sempre presente neste período em que trabalhamos juntos.

Aos amigos, técnicos e professores do Grupo de Eletroquímica, DFQ/IQSC/USP, pelo apoio, convivência e incentivo.

Aos amigos: Cristina, Marcos, Lucimara, Renato, Patricia, Ana Paola, Dorotéia, Kátia, Carlos, Jorge; e as minhas irmãs: Lourdes e Leliani, que particularmente me incentivaram e apoiaram durante o decorrer do desenvolvimento do trabalho.

À FAPESP, CNPq e FAFQ pelos auxílios financeiros concedidos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. EXPERIMENTAL	13
2.1. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAÇÃO	13
2.1.1. Voltametria Cíclica	13
2.1.2. Curvas de Polarização de Estado Estacionário para a Reação de Geração de Oxigênio	15
2.1.3. Dependência com o Tempo da Velocidade de Geração de Oxigênio em Relação aos Distintos Estados de Crescimento do Filme de Óxido	15
2.1.4. Elipsometria	16
2.2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS	19
2.3. SOLUÇÃO E CÉLULA	22
2.4. AVALIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL REAL	24

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
3.1. ANÁLISE DOS ESTADOS DOS ÓXIDOS ESPESSOS CRESCIDOS POR POLARIZAÇÃO ANÓDICA SOBRE OURO, OBSERVADOS DURANTE A REDUÇÃO DESTES, EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO	25
3.2. ESTUDO DO FILME DE ÓXIDO ESPESSO POR ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA	66
3.3. DEPENDÊNCIA COM O POTENCIAL DA VELOCIDADE DE GERAÇÃO DE O ₂ EM RELAÇÃO AOS ESTADOS DE FORMAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO	84
3.4. DEPENDÊNCIA COM O TEMPO DA VELOCIDADE DE EVOLUÇÃO DE O ₂ EM RELAÇÃO AO ESTADO DE FORMAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO	90
4. CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Programa potencial vs tempo utilizado no crescimento e redução dos filmes de óxido.* 14
- Figura 2 - Configuração ótica utilizada pelo Elipsometro Automatico Espectroscópico Rudolph S2000.* 18
- Figura 3 - Eletrodo de trabalho utilizado nas medidas eletroquímicas. (a) fio de ouro soldado a um fio condutor de prata; (b) camisa de vidro; (c) capilar; (d) tampa de Teflon; (e) mola; e, (f) ponteira de Teflon.* 21
- Figura 4 - Eletrodo de ouro utilizado nas medidas elipsométricas.* 21
- Figura 5 - Eletrodos de referência: (a) eletrodo reversível de Hidrogênio (ERH); (b) eletrodo Hg/HgO (KOH 0,5M)* 22
- Figura 6 - Célula eletroquímica construída em vidro Pyrex.* 23
- Figura 7 - Célula ótico-eletroquímica utilizada nas medidas de elipsometria, construída em Teflon.* 27
- Figura 8 - Voltamograma cíclico do Au em 0,5 M de H₂SO₄, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.* 24

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de polarização, $E_h = 2,00 \text{ V}$. (1) Perfil depois de polarização por 1800 s; (2) Perfil depois de polarização por 3600 s; e (3) Perfil depois de polarização por 14400 s.

26

Figura 10 - Densidade de carga, Q, envolvida no processo de redução de filmes de óxido de Au, em função do tempo de polarização, t_h , para diversos potenciais de polarização.

27

Figura 11 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,05 V por 86400s.

28

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,03V por : (a) 1200; (b) 3600; e (c) 12600s.

29

Figura 13 - Densidade de carga, Q, envolvida no processo de redução de filmes de óxido de Au, em função do tempo de polarização, t_h , para diversos potenciais de polarização.

30

Figura 14 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,10 V por 1800 s.

32

Figura 15 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,08 V por 1800 s.

33

Figura 16 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, entre 0,0 e 2,15 V ($t_h = 0 \text{ s}$).

35

Figura 17 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,15 V por: (1) 10 s; e, (2) 15 s. 35

Figura 18 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,15 V por 60 s. 36

Figura 19 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,15 V por 240 s. 36

Figura 20 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,13 V por 7200 s. 37

Figura 21 - Voltamograma cíclico do Au em H₂SO₄ 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,20 V por 180 s. 39

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,18 V por: (a) 240 s e (b) 600 s. 40

Figura 23 - Densidade de carga, Q, envolvida no processo de redução de filmes de óxido de Au, em função do tempo de polarização, t_h , para diversos potenciais de polarização. 41

Figura 24 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, entre 0,0 e 2,23 V ($t_h = 0 \text{ s}$). 42

Figura 25 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 80 s. 43

Figura 26 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 540 s. 43

- Figura 27 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 900 s.* 44
- Figura 28 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,33 V por 5400 s.* 44
- Figura 29 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,33 V por 420 s.* 46
- Figura 30 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,38 V por 240 s.* 47
- Figura 31 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,43 V por 120 s.* 48
- Figura 32 - Comportamento da carga do pico OC1 em função de t_h para polarizações entre 2,00 e 2,10 V, em meio ácido.* 49
- Figura 33 - Comportamento da carga do pico OC1 em função de t_h para polarizações entre 2,00 e 2,10V, em meio básico.* 50
- Figura 34 - Taxa de crescimento do pico OC1 em meio ácido em função do potencial de crescimento, E_h .* 50
- Figura 35 - Taxa de crescimento do pico OC1 em meio básico em função do potencial de crescimento, E_h .* 51
- Figura 36 - Comportamento da carga de redução do pico OC1, em função do potencial de crescimento, para óxidos crescidos por 1s.* 53

Figura 37 - Comportamento da carga total de redução, QOCT, e da carga do pico OC1, QOC1, em função de t_h para polarizações do eletrodo de ouro em meio ácido em um potencial de 2,15 V. 53

Figura 38 - Comportamento da carga total de redução, QOCT, e da carga do pico OC1, QOC1, em função de t_h para polarizações do eletrodo de ouro em meio básico em um potencial de 2,23 V. 54

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ouro em meio ácido após polarização em 2,15 V por 15 s, em diferentes velocidades de varredura. 55

Figura 40 - Comportamento do potencial de pico (E_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodo de ouro em meio ácido no potencial de 2,15 V por 30 s. 59

Figura 41 - Comportamento da corrente de pico (I_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodo de ouro em meio ácido no potencial de 2,15 V por 30 s. 59

Figura 42 - Comportamento da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodo de ouro em meio ácido no potencial de 2,15 V por 30 s. 60

Figura 43 - Curva do potencial de pico (E_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodos de ouro a 2,23V por 600s.

64

Figura 44 - Curva da corrente de pico (I_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodos de ouro a 2,23V por 600s.

64

Figura 45 - Curva da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodos de ouro a 2,23V por 600s.

65

Figura 46 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o ouro, em meio ácido, e polarizado em 0,9 V. Ângulo de incidência 65°.

67

Figura 47 - Espectros calculados (n e k) para o ouro, em meio ácido, polarizado em de 0,9 V. Ângulo de incidência 65°

68

Figura 48 - Modelo ótico assumido para a interface na análise dos resultados espectroelipsométricos: (a) em 0,9 V, (b) em 1,7 V e (c) acima de 1,7 V.

68

Figura 49 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o filme de óxido "bidimensional" α , crescido sobre ouro, em meio ácido, por polarização em 1,7 V. Ângulo de incidência 65° . 69

Figura 50 - Espectros calculados (n e k) para o filme de óxido "bidimensional" α , crescido sobre ouro, em meio ácido, por polarização em 1,7 V. Espessura calculada: 0,55 nm. 71

Figura 51 - Espectros experimentais de Ψ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos. Ângulo de incidência 65° . 72

Figura 52 - Espectros experimentais de Δ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos. Ângulo de incidência 65° . 73

Figura 53 - Espectros calculados de n para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos. 74

Figura 54 - Espectros calculados de k para para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos. 74

Figura 55 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o ouro, em meio básico, e polarizado em 0,9 V. Ângulo de incidência 65° . 76

- Figura 56 - Espectros calculados (n e k) obtidos para o ouro, em meio básico, e polarizado em 0,9 V. Ângulo de incidência 65° .* 76
- Figura 57 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o filme de óxido "bidimensional" α , crescido sobre ouro, em meio básico, por polarização em 1,7 V. Ângulo de incidência 65° .* 77
- Figura 58 - Espectros calculados (n e k) obtidos para o filme de óxido "bidimensional" α , crescido sobre ouro, em meio básico, por polarização em 1,7 V. Espessura calculada: 0,28 nm.* 77
- Figura 59 - Espectros experimentais de Ψ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos. Ângulo de incidência 65°* 78
- Figura 60 - Espectros experimentais de Δ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos. Ângulo de incidência 65°* 79
- Figura 61 - Espectros calculados de para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos de crescimento..* 80
- Figura 62 - Espectros calculados de para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos de crescimento.* 81

Figura 63 - Espessura, d , dos filmes de óxido "bidimensional", filme α , e óxido espesso, filme β , crescidos sobre eletrodos de ouro, em meio ácido, como uma função do tempo de crescimento. 83

Figura 64 - Espessura, d , dos filmes de óxido "bidimensional", filme α , e óxido espesso, filme β , crescidos sobre eletrodos de ouro, em meio básico, como uma função do tempo de crescimento. 83

Figura 65- Diagramas de Tafel para a RGO, em meio ácido, sobre eletrodo de Au previamente oxidado em 2,15 V por diferentes tempos. 85

Figura 66- Diagramas de Tafel para a RGO, em meio básico, sobre eletrodo de Au previamente oxidado em 2,23 V por diferentes tempos. 86

Figura 67- Diagramas de Tafel para a RGO, em meio básico, sobre eletrodo de Au pré- oxidado a diferentes potenciais por 60s. 88

Figura 68 - Velocidades de geração de O_2 , medidas como corrente, durante um período estendido de formação do filme de óxido (I vs t_h) para um potencial de crescimento de 2,00 V. 91

Figura 69 - Velocidades de geração de O_2 , medidas como corrente, durante um período extendido de formação do filme de óxido (I vs t_h) para um potencial de crescimento de 2,15 V.

92

Figura 70 - Velocidades de geração de O_2 , medidas como corrente, durante um período extendido de formação do filme de óxido (I vs t_h) para um potencial de crescimento de 2,23 V.

93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h$ (em monocamadas de O adsorvido/década de tempo) como uma função do potencial de crescimento, E_h , para tempos longos onde ocorrem outros processos além do OC1. 28

Tabela 2 - Valores da taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h$ (em monocamadas de O adsorvido/década de tempo) como uma função do potencial de crescimento, E_h , para tempos longos onde ocorrem outros processos além do OC1. 30

Tabela 3 - Valores da taxa de crescimento do óxido em monocamadas adsorvidas de O déc^{-1} de tempo, em função do potencial de crescimento, E_h . 41

Tabela 4 - Diferentes estágios de crescimento de filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,15V, em meio ácido, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v). 56

Tabela 5 - Cargas de redução total, mC cm^{-2} , dos filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,15V, em meio ácido, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v). 58

Tabela 6 - Diferentes estágios de crescimento de filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,23V, em meio básico, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v). 62

Tabela 7 - Cargas de redução total, $\mu\text{C cm}^{-2}$, dos filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,23V, em meio básico, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v). 63

Tabela 8 - Valores da inclinação de Tafel (b), em altos e baixos sobrepotenciais para filmes crescidos em meio ácido à diferentes potenciais por distintos tempos 85

Tabela 9 - Valores da inclinação de Tafel (b), em altos e baixos sobrepotenciais para filmes crescidos em meio básico à diferentes potenciais por distintos tempos 86

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a_0, a_2, b_2, a_4, b_4	- coeficientes dependentes da frequência e componentes de fase
d	- espessura do filme de óxido, nm
$dQ / d\log t_h$	- taxa de crescimento do óxido, $mC\ cm^{-2}\ dec^{-1}$
Δ, Ψ	- parâmetros elipsométricos, graus
E	- potencial, V
E_h	- potencial de crescimento, V
$E_{i=0}$	- potencial de corrente nula, V
$E^{(ref)}, E^{(inc)}$	- vetores campo elétrico refletido e incidente, respectivamente.
ERH	- eletrodo reversível de hidrogênio
ϕ_1	- ângulo de incidência, grau
I	- corrente, mA
i	- densidade de corrente, $mA\ cm^{-2}$
i_o	- densidade de corrente de troca, $mA\ cm^{-2}$
I_d	- intensidade de luz
k	- parte imaginária do índice de refração complexo
λ	- comprimento de onda, nm
$N(\lambda)$	- índice de refração complexo
n	- parte real do índice de refração complexo
OC1, OC2, OC3, OC4	- distintos estados dos óxidos espessos de ouro
RGO	- reação de geração de oxigênio
r_p, r_s	- coeficientes de reflexão de Fresnel
Q	- densidade de carga, $mC\ cm^{-2}$
Q_o	- densidade de carga envolvida na adsorção de uma monocamada de O, sobre ouro, $mC\ cm^{-2}$

QOC1	- densidade de carga de redução do estado OC1, mC cm^{-2}
QOCT	- densidade de carga de redução do óxido espesso, mC cm^{-2}

RESUMO

DALL'ANTONIA, L. H. *Caracterização Eletroquímica e Ótica de Filmes de Óxido Espesso Crescidos Sobre Ouro*. São Carlos, 1995, 101p. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo.

Através de polarização potencioestática de eletrodos de ouro policristalino em varios potenciais de polarização, 1,8,....., 2,4 V, ERH, por tempos de até 72 h, em meios ácido e alcalino, conduz a formação de quatro estados do óxido, OC1, OC2, OC3 e OC4, distinguíveis, durante o processo de redução pela técnica de voltametria cíclica. O estado quase-bidimensional (OC1) tende a um limite de duas monocamadas, em meio ácido, e apenas uma em meio básico, de AuO_{ads} , enquanto, o filme espesso (OC2, OC3 e OC4, " Au_2O_3 ") não atinge qualquer limite de crescimento. Os diagramas de carga catódica total (que mede o crescimento do filme de óxido) vs log tempo de polarização revelam duas regiões lineares: (a) lenta, abaixo de 1 mC cm^{-2} , (b) rápida, acima de 1 mC cm^{-2} . Este comportamento é atribuído a um novo mecanismo de crescimento do óxido. Durante o crescimento do filme de óxido em altos potenciais anódicos, passando pelo vários estágios identificáveis por voltametria cíclica, pequenas mas significantes mudanças ocorrem na cinética de geração de O_2 . Os diagramas de Tafel revelam duas regiões lineares para a reação de geração de oxigênio, R.G.O., em meios ácido e alcalino. O mecanismo da R.G.O. é preliminarmente discutido. Finalmente, estudos dos filmes espesso de óxido de ouro foram realizados *in situ* por elipsometria espectroscópica. Os espectros do filme de óxido na faixa de comprimento de onda entre 300 e 800 nm, nos vários estágios de crescimento foram obtidos. Está mostrado que, ambos, a espessura do filme e o espectro ótico podem ser calculados em cada estágio durante o crescimento do óxido assumindo a existência de um filme fino altamente absorvente, adjacente a superfície do metal, e no topo deste um segundo filme que se assemelha mais a uma forma hidratada do " Au_2O_3 ". Este último filme atinge espessuras da ordem de várias centenas de Å, quando polarizado por até 72 h.

ABSTRACT

DALL'ANTONIA, L.H. "*Electrochemical and optical characterization of thick oxide film grown on gold*". São Carlos, 1995, 101p. Master degree - Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo.

Potentiostatic polarization of polycrystalline Au electrodes at various polarization potentials, 1.8, ..., 2.4 V, RHE, for polarization times up to 72h, in acid and basic solutions, leads to formation of four oxide states, OC1, OC2, OC3 and OC4, distinguished, in reduction, using linear-sweep voltammetry. The quasi-2d state (OC1) tends to the limit of two monolayers in acid solution and one monolayer in basic solution of " AuO_{ads} ", while the quasi-3d state (OC2-OC4, " Au_2O_3 ") does not reach any limit in its extent. The cathodic total charge vs log polarization time plots reveal two linear regions: (a) slow, up to 1 mC cm⁻², and (b) fast, beyond 1 mC cm⁻². This behaviour is attributed to a new oxide growth mechanism. During growth of the oxide film at high anodic potentials through the various stages identifiable in cyclic voltammetry, small but significant changes in the kinetics of O₂ evolution arise. Tafel slopes for the oxygen evolution reaction, OER, reveal two linear region in acid and alkaline medium. The mechanism of the OER is preliminarily discussed. Finally, studies of the thick anodic oxide films on Au is done *in situ* by spectroscopic ellipsometry. The spectrum of the oxide film in the wavelength range 300 to 800 nm, at various stages of film growth is obtained. It is shown that both film thickness and optical spectrum can be solved at each stage in oxide growth assuming a highly absorbing thin film adjacent to the metal surface, and, on the top of it, a second film, which is most probably a hydrous form of Au_2O_3 . The latter film reaches thicknesses of several hundreds Å up to 72h of anodization.

1. INTRODUÇÃO

Em ouro e outros metais nobres, os estágios iniciais de formação do filme de óxido foram estudados em detalhes por proporcionarem sistemas modelos para a observação da transição de uma sub-monocamada bidimensional (arranjo ordenado de fragmentos OH adsorvidos) formada inicialmente, até o estado envolvendo multicamadas o qual corresponde eventualmente a formação de um filme de óxido em fase quase-volume. Um conhecimento pormenorizado do estado no qual o filme de óxido é formado sobre metais nobres, é da maior importância, em várias reações Faradaicas, uma vez que o mesmo determina a superfície eletrocatalítica sobre a qual reações de geração de O_2 , Cl_2 , formação de hidrocarbonetos e algumas reações redox tomam lugar. Algumas destas reações ocorrem sobre uma superfície que já possui um filme de óxido mesmo antes dos correspondentes processos atingirem correntes significativas. O estado do filme de óxido também pode se alterar com o tempo e o potencial durante o curso de tais reações. Então, as mesmas só podem ser significativamente estudadas sobre filmes de óxido que foram separadamente pré-formados, em extensão determinável, por meio de voltametria cíclica e/ou por medidas de refletividade ótica. Assim possíveis alterações de estado não ocorrem, ou só ocorram minimamente, durante o exame cinético de reações como

a geração de O_2 ou Cl_2 . Resulta claro, que para o estudo da eletrocatalise de processos anódicos, os estados e as propriedades eletroquímicas dos filmes de óxido requerem uma total caracterização.

Em recobrimento de óxidos sobre Au, Pt, Rh e Ru a níveis de sub-monocamadas, WOODS (1977), BÉLANGER & VIJH (1977), BURKE (1980 e 1986), e BURKE & O'DWYER (1990), as espécies OH que se depositam e se reduzem reversivelmente podem ser distinguidas voltametricamente e ópticamente do óxido que é irreversível na redução, depois da sua formação em altos recobrimentos e/ou depois de manter o potencial constante em um valor apropriado por tempos controlados. O processo de conversão da redução de filmes de óxido (ainda quase-bidimensionais) de reversível a irreversível, tem sido atribuído ao processo de troca de posições ("place exchange") entre as espécies OH ou O (inicialmente depositadas num arranjo ordenado bidimensional) e os átomos metálicos subjacentes.

No início deste século, quando era estudada a eletrólise de ácido nítrico, sulfúrico e ortofosfórico, com eletrodos de ouro, JEFFERY (1915) observou a formação de um filme de óxido no ânodo. A partir deste fato vários estudos foram realizados, JIRSA & BURYANEK (1922a, 1922b, 1922c e 1923), JIRSA & JELINEK (1924a, 1924b e 1924c), ARMSTRONG et al. (1933), EBORIN & ERSCHLER (1940), JEFFERY (1940), EL WAKKAD et al. (1954), na época, a fim de ser determinado a composição do óxido. HICKLING (1946) utilizando métodos oscilográficos, mostrou que o óxido formado em baixas correntes era o Au_2O_3 como um filme unimolecular na superfície do ânodo antes de iniciar a evolução de oxigênio. E EL WAKKAD & SHAMS EL DIN (1954) determinaram os potenciais dos óxidos formados galvanostaticamente em baixas correntes e compararam com os potenciais dos óxidos sintetizados

quimicamente, onde puderam observar que em meio ácido, neutro e básico, o óxido Au_2O é o primeiro a ser formado, seguido por AuO e então Au_2O_3 antes da evolução de oxigênio.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1986), ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1987) tem interpretado o crescimento da monocamada de óxido de ouro em termos do mesmo modelo da platina, isto é, quatro picos correspondentes a quatro estruturas diferentes sobrepostas. No caso do ouro policristalino, o primeiro pico ($\sim 1,2$ V vs. ERH), corresponde a formação da primeira sub-rede de OH depositada entre ânions especificamente adsorvidos, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1989).

Este pico é observado somente para uma pequena região reversível em varreduras rápidas, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), ou em soluções diluídas, como 10^{-3} M HClO_4 , como um pequeno ombro seguido por um segundo pico pontiagudo, em $\sim 1,30$ V vs. ERH em soluções de HClO_4 ou F^- e em $\sim 1,35$ V vs. ERH em H_2SO_4 , ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), e corresponde a deposição de OH acompanhada de desorção dos ânions, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1989):

Esta deposição corresponde ao desenvolvimento da primeira e da segunda sub-rede de espécies OH na submonocamada ordenada e

é seguida pelo processo de reconstrução (troca de posições), representado por:

A redução do material depositado neste pico ocorre em um pico pequeno em $\sim 1,3$ V vs. ERH na varredura catódica. O terceiro pico anódico, depositado sobre a terceira sub-rede completa a monocamada OH, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1973):

A transferência do segundo elétron se dá de acordo com o processo:

que ocorre em um quarto pico bastante largo e em um potencial mais anódico que o terceiro. Este estágio da oxidação foi descrito em termos de MO, BURSHTIN (1967), mas a segunda transferência eletrônica na oxidação deve envolver espécies $M(OH)_2$, ROSS (1984).

Na região catódica do perfil, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), o pico que somente pode ser assimilado com a redução reversível do material depositado é aquele observado em $\sim 1,30$ V vs. ERH. Os picos restantes correspondem, sobre o ouro policristalino, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1989), a redução do material reformado (reconstruído). Um ombro

observado sobre o pico em $\sim 1,30$ V vs. ERH foi associado com a redução do OH entre os ânions parcialmente desorvidos, isto é, em um ambiente diferente daquele em que foram depositados. O pico maior é observado em torno de 1,1 V vs. ERH e está associado com a redução do material reconstruído. O processo, referente a este pico, toma lugar em dois estágios, no primeiro a troca reversa:

que é rápida no ouro em condições de baixas velocidades de varredura, e temperaturas altas; o segundo, determinante da velocidade da reação, é a redução eletroquímica:

Um ombro sobre este pico é observado em potenciais menos positivos em velocidades de varredura baixas e está assimilado à redução de sub-redes de OH sobre pequenas áreas de superfície livre de ânions.

Este ponto de vista, da formação dos filmes na região de monocamadas, tem uma diferença significativa daquele dado por DICKERTMANN et al. (1973), que foram arduamente criticados por, ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1989), baseados nos insuficientes cuidados na produção e manipulação de superfícies limpas). No trabalho realizado por DICKERTMANN (1973) é atribuído aos picos, na região de formação das monocamadas OH/O adsorvidas, sobre eletrodo de ouro em meio ácido,

o efeito marcante das diferentes orientações cristalográficas da superfície do ouro policristalino.

Estudos realizados por KIRK et al. (1980) sobre a formação de monocamadas de óxido, em meio básico, mostraram que em velocidades de varredura baixas apenas três picos são observados, e se referem à formação de óxidos de ouro (III), semelhantes àqueles observados em meio ácido, porém com diferentes potenciais de pico, devido à diferença dos valores de pH, nos vários meios. Em experimentos utilizando altas velocidades de varredura três picos foram encontrados em potenciais mais negativos que a região de formação dos óxidos de ouro (III) que foram interpretados como sendo reações de adsorção. Estas reações foram mostradas como dependentes da concentração dos íons hidroxila na solução. A seguinte reação foi proposta:

Cada pico foi associado à formação de apenas uma monocamada de espécies adsorvidas, e cada pico corresponde à adsorção em um particular tipo de sítio superficial. Pela facilidade de oxidação dos átomos de ouro nos três planos cristalográficos mais comuns, os picos que aparecem entre -1,2 e -0,7 V, -0,7 e -0,3 V e -0,3 e +0,3 V vs. SCE, foram identificados como a adsorção de monocamadas de hidróxido nas faces cristalográficas (110), (100) e (111), respectivamente.

Alguns estudos utilizando a técnica de impedância a.c. foram realizados por BOURKANE et al. (1993), procurando investigar a formação das monocamadas de óxidos crescidos em meio ácido, utilizando um modelo com três reações, semelhantes àquelas propostas por ANGERSTEIN-KOZLOWSKA et al. (1979), ANGERSTEIN-

KOZLOWSKA et al. (1989), e discutidas anteriormente, onde foi proposto um circuito equivalente, a partir do qual alguns valores dos componentes puderam ser estimados. Contudo, não foi encontrado na literatura estudos através da técnica de impedância a.c. que envolvesse os filmes de óxido espesso de ouro.

BARNARTT (1959a), BARNARTT (1959b) investigou a formação de filmes mais espessos, envolvendo multicamadas, crescidos galvanostaticamente, onde observou que a taxa de formação destes óxidos em função do tempo de crescimento apresenta um comportamento linear, e em correntes em torno de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, o filme pode alcançar espessuras superiores a 5000 Å por altos tempos de polarização. De acordo com os potenciais observados durante o experimento, foi proposto que em correntes altas o filme formado era Au(OH)_3 .

DICKINSON et al. (1975) realizaram medidas de ESCA, dos filmes de óxido de ouro crescidos pela aplicação de uma determinada corrente, tanto para o sistema de monocamadas quanto àqueles que envolviam multicamadas, sendo constatado que o filme fino apresenta a composição Au_2O_3 não hidratado, enquanto que os filmes espessos apresentam uma composição Au(OH)_3 .

Os filmes de óxido espesso de ouro podem ser formados, potenciostaticamente, em potenciais superiores a 1,80 V vs. ERH resultando na formação de uma camada de óxido castanho avermelhado, GRUNEBERG (1965), que na sua redução resulta uma forma relativamente ativa de metal finamente dividido, isto é, um tipo de "ouro negro". As reações envolvidas neste processo foram investigadas utilizando-se técnicas de varredura de potencial, LOHRENGEL e SCHULTZE (1976), que observaram que um rápido crescimento do filme de óxido requer um potencial maior que 2 V vs. ERH; um filme de

multicamadas foi claramente observado e sobre estas condições foram observados, na varredura catódica, dois picos, e ocasionalmente três. Estes autores postularam que enquanto a camada interior tinha uma condução iônica/eletrônica pobre, o inverso prevalecia para os filmes externos. Também observaram que o comportamento da carga de redução do óxido, a potencial constante, é linear com o tempo de crescimento.

BURKE & McRANN (1981) mostraram que estas camadas hidratadas podem ser produzidas sobre condições potencioestáticas tanto em meio básico quanto em ácido. Eles sugeriram que desde o potencial inicial, o processo de crescimento do filme de óxido espesso é virtualmente coincidente com a reação de produção de oxigênio; mudanças no estado de coordenação dos cátions de ouro na região externa da camada compacta facilita a conversão do óxido anidro para hidratado, nesta região. A formação do óxido hidratado em meio alcalino é mais lenta que em ácido e um valor limite foi observado para polarizações em altos potenciais por longos tempos, contrário ao observado em meio ácido. Neste trabalho foi observado que a separação no potencial de pico para o processo de redução dos óxidos hidratados e anidros aumenta constantemente com o aumento do pH da solução. Os filmes de óxidos hidratados sobre ouro foram observados como sendo pouco solúveis em meio básico, BURKE et al. (1982).

Um breve relato da produção de filmes espessos de óxidos hidratados de ouro em meio ácido e básico utilizando o procedimento de ciclagem de potencial foi realizado por BURKE et al. (1984). O limite inferior do potencial de varredura ideal foi encontrado em $\sim 0,75$ V vs. ERH em meio básico e $\sim 1,0$ V vs. ERH em meio ácido. Estes valores de potenciais são menos anódicos que o potencial de redução da

monocamada de óxido. Trabalhos adicionais em meio básico, BURKE & HOPKINS (1984) sugerem que enquanto o limite inferior ideal da varredura está em 0,75 V vs. ERH, alguns óxidos hidratados crescidos por varredura de potencial nunca podem atingir valores de potencial limite inferior abaixo de 0,6 V vs. ERH, porque, o recente material hidratado formado é reduzido abaixo deste valor, BURKE et al. (1982). Este resultado também suporta a sugestão feita que em um menor pico reversível em 0,6 V vs. ERH para ouro em meio básico está associado com o óxido hidratado. Nenhum limite superior ideal foi observado em meio ácido e básico: utilizando o limite inferior ideal para o eletrólito em particular, a taxa de formação do óxido de ouro hidratado por ciclo aumenta constantemente com o aumento do potencial inferior, com valores variando de ~ 2,1 até 2,8 V vs. ERH. O crescimento dos filmes de óxido por ciclagem foi melhor estudado em meio ácido, supostamente pelo fato das espécies hidroxilas serem mais reativas em baixos pH; o filme inicialmente amorfo pode adotar uma forma mais cristalina, assim expondo o substrato subjacente para adicional ataque.

Os perfis de redução dos filmes crescidos sobre ouro pela técnica de ciclagem de potencial mostram ser complexos, com seis amplos picos, pobremente resolvidos, e estendidos em uma ampla faixa de potencial entre ~ 1,0 e 0,2 V vs. ERH. O processo em questão implica na redução de filmes anidros (internos) e hidratados (externos), sendo claramente ilustrado a total complexidade dos filmes gerados. Um relato das mudanças na superfície do ouro policristalino, incluindo micrografias eletrônicas da superfície antes e depois da redução das camadas de óxido hidratado produzido pela aplicação de onda quadrada de potencial, foi reportado por CHIALVO et al. (1984) e também por VELA et al. (1990), onde foi possível observar que no processo de redução, em primeiro

instante há a redução de uma camada interna de óxido, relativamente fina, seguida pela redução de uma outra camada de óxido espesso e hidratado, como observado para os experimentos utilizando-se uma onda triangular de potencial na varredura potenciostática. Foi constatado também que a redução do filme hidrato envolve a maior parte da carga total observada durante o processo de redução e a cinética da reação foi descrita através de um mecanismo de nucleação e crescimento em 3-D, que opera sob um controle da taxa de transferência de carga, em baixos potenciais, e sob um controle difusional, em altos potenciais. A rugosidade da superfície do ouro aumenta com o aumento do potencial, como deve ser esperado para um crescimento controlado por difusão nas submonocamadas.

De forma idêntica aos eletrodos de platina, a superfície do ouro tem sido estudada por diversas e modernas técnicas óticas, particularmente elipsometria, CHAO et al. (1971), REID & KRUGER (1964), SIROHI & GENSHAW (1969), VINNIKOV et al. (1972a), VINNIKOV et al. (1972b), CHAO et al. (1991) e métodos de reflectância, TAKAMURA et al. (1970).

VINNIKOV et al. (1972a), VINNIKOV et al. (1972b) reportaram um extensivo exame elipsométrico da formação do óxido de ouro na região de monocamadas, reproduzindo os resultados obtidos por SIROHI & GENSHAW (1969). A curva obtida para Δ vs. potencial pode ser dividida, em meio ácido, em três regiões. De 0,0 a 0,5 V vs. ERH vs. ERH, os dados elipsométricos comportam-se de uma forma inalterada mostrando que nenhum processo de oxidação da superfície metálica está ocorrendo. De 0,5 até 0,9 V vs. ERH os valores de Δ decrescem gradualmente e, finalmente, em valores acima de 1,2 V vs. ERH ocorre

um abrupto decréscimo de Δ . O comportamento Δ -potencial se assemelha muito a curva Q (carga do óxido)-potencial. O rápido decréscimo em Δ acima de 1,2 V vs. ERH claramente corresponde a formação do filme de óxido. A familiar histerese entre a formação do óxido e a redução deste é também observada elipsometricamente, SIROHI & GENSHAW (1969). As mudanças de Δ em potenciais abaixo de 1,2 V vs. ERH foi interpretada por SIROHI & GENSHAW (1969) como sendo uma contribuição do oxigênio quimisorvido na forma AuOH ou AuO .

Dos dados coulométricos e do fato de terem assumido 3 Å, como a espessura de uma monocamada, SIROHI & GENSHAW (1969), encontraram a constante ótica do filme sendo como $0,3 - 0,7i$ ($n - ki$), em λ igual a 632,8 nm. Estes valores correspondem mais a uma superfície metálica que a espécies adsorvidas. Por outro lado, VINNIKOV et al (1972b) encontraram para a parte real do índice de refração, n , um valor entre 3 e 4, enquanto que para a parte imaginária do índice de refração, k , o valor ficou entre 1,0 e 1,5. O valor exato destes parâmetros somente podem ser obtidos se a espessura do filme for conhecida. Neste caso VINNIKOV et al. (1972b) assumiram um fator de rugosidade de 5-6, que parece absurdamente alto. Eles concluíram que para explicar estes dados o filme deve se consistir de uma mistura de espécies atraídas eletrostaticamente e partículas descarregadas. SIROHI & GENSHAW (1969) concluíram que as espécies absorvidas só influenciam nas propriedades óticas do metal.

Para potenciais nas regiões da chamada, fase óxido, isto é, em torno de 1,4 a 1,45 V vs. ERH, novos valores das constantes óticas para o filme de uma monocamada de óxido com espessura 5,5 Å foram estimadas como sendo $2,7 - 0,28i$, VINNIKOV et al. (1972b). Valores

totalmente similares foram obtidos por SIROHI & GENSHAW (1969). Entretanto, os últimos autores tentaram correlacionar as mudanças de Δ com o tempo de variação do potencial durante a medida, porém, nem a lei logarítmica direta (Δ vs. $\log t$) nem a inversa ($1/\Delta$ vs. $\log t$) puderam ser aplicadas a estes dados experimentais. Isto deu razão para que se levantassem algumas dúvidas sobre a habilidade dos parâmetros óticos seguirem a cinética de formação do óxido, segundo o tratamento de dados por eles empregado.

Objetivos

Através de uma análise cuidadosa e crítica dos resultados dos trabalhos descritos acima, fica claro que os estudos realizados sobre filmes de óxido espesso crescidos sobre eletrodos de ouro, abrem uma série de dúvidas sobre o processo de sua formação, crescimento e caracterização. Assim, os objetivos do presente trabalho podem ser sumarizados em três tópicos, a saber:

- a) Realizar um estudo sistemático da sequência dos estágios de formação e crescimento anódico dos filmes de óxido espesso de ouro, por técnicas eletroquímicas.
- b) Estudar "in situ" o crescimento dos filmes espessos de óxido de ouro por elipsometria, com o intuito de se obter as propriedades dielétricas dos mesmos e associá-las aos estudos eletroquímicos.
- c) Estudar, de forma preliminar, a dependência da cinética de geração anódica de oxigênio com o estágio de desenvolvimento dos filmes de óxido de ouro.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAÇÃO

2.1.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica essencial e bastante usual para estudos eletroquímicos superficiais, especialmente na redução de óxidos finos ou espessos crescidos sobre metais nobres, pois geram perfis de densidade de corrente, i , vs. potencial, E , nos quais os distintos estados dos óxidos podem ser observados e distinguidos. Usualmente, o potencial do eletrodo de trabalho é variado linearmente com o tempo em uma velocidade de varredura constante, v , entre dois limites de potencial. Durante a varredura de potencial podem ser observadas variações na corrente referentes à formação, na varredura anódica, e à redução, na varredura catódica, dos diferentes estados dos óxidos formados. A distinção entre os vários estágios de redução do filme aparece, em parte, por razões cinéticas, TILAK et al. (1973). Tais efeitos estão envolvidos no presente trabalho onde vários estágios na redução dos filmes, previamente formados, podem ser distinguidos de forma reprodutível.

Os filmes de óxidos de ouro nos vários estágios de formação foram crescidos pela aplicação de uma varredura positiva de potencial a 50 mV s^{-1} até atingir um potencial constante e controlado, E_h , situado entre 2,00 e 2,20 V vs. ERH, em meio ácido, e 2,03 e 2,43 V vs ERH, em meio básico, por diferentes tempos de crescimento, t_h , de até 72 horas. Durante este procedimento, N_2 super-seco foi borbulhado através da solução para deslocar o O_2 anodicamente

gerado que acompanha o crescimento do óxido. O programa potencial vs. tempo empregados nestes experimentos está ilustrado na Figura 1.

Para evitar correntes catódicas devido a redução do O_2 formado durante o crescimento do óxido de ouro em E_h , a varredura catódica era parada no potencial de corrente nula ($E_{i=0}$, Figura 1) entre 1,60 e 1,75 V e mantida por 15 minutos com o borbulhamento de N_2 . Este procedimento foi essencial para que pudesse ser obtida uma avaliação precisa da carga e resolução adequada dos estados dos óxidos formados.

Para gerar os voltamogramas cíclicos em resposta ao programa de potencial controlado foi utilizado um equipamento P.A.R. 273A (Potenciostato/Galvanostato), onde o sinal de corrente e potencial foi transmitido a um registrador X-Y HP7046B. Os voltamogramas foram então digitalizados utilizando-se uma mesa digitalizadora HP Sketch Pro, acoplada a um computador PC-AT 386. Assim, as cargas dos voltamogramas puderam se calculadas pela integração dos valores de I vs. $E(t)$, utilizando o editor gráfico Origin Versão 3.0.

FIGURA 1 - Programa potencial vs. tempo utilizado no crescimento e redução dos filmes de óxido.

2.1.2. Curvas de Polarização de Estado Estacionário para a Reação de Geração de Oxigênio.

Medidas da corrente em função do potencial sob condições de "estado estacionário", para a reação de geração de oxigênio, fornecem informações úteis sobre a cinética de alguns processos eletródicos de interesse. A forma geral da relação $\log i$ vs. E , comumente chamada de diagrama de Tafel, fornece várias informações tais como: o mecanismo da reação predominante do processo eletródico; mudança mecanística que aparece durante a variação do potencial ou outras condições e, a corrente de troca, i_0 (determinada pela extrapolação da parte linear da relação $\log i$ vs. E para um sobrepotencial igual a zero) que caracteriza a cinética do processo eletródico no equilíbrio.

O procedimento utilizado, no estudo da reação de geração de oxigênio, RGO, consistia de várias etapas. Inicialmente, o eletrodo de ouro era pré-oxidado pela aplicação de um potencial anódico, E_h , durante um determinado tempo, t_h , consistentes com aqueles utilizados nas medidas voltamétricas. A seguir eram levantadas as curvas de polarização de estado estacionário, que sempre tinham início em 1,60 V ($E_{i=0}$) até o limite de 2,0 V. Neste trabalho, a RGO foi estudada sobre os diferentes estados do óxido de ouro, como revelados pelos experimentos de voltametria cíclica.

As curvas de estado estacionário foram obtidas pela aplicação de degraus de potencial de 10 mV em intervalos de 10 s, tempo suficiente para se atingir uma corrente de estado estacionário. Para estas medidas foi utilizado o software M270 desenvolvido pela P.A.R. & E.G.G. Os equipamentos utilizados foram os mesmos descritos na seção 2.1.1.

2.1.3. Dependência com o Tempo da Velocidade de Geração de Oxigênio em Relação aos Distintos Estados de Crescimento do Filme de Óxido

Durante os longos períodos de formação do filme espesso de óxido de ouro, naturalmente, ocorre de forma paralela a geração

anódica de O_2 . O comportamento da geração de O_2 como uma função do tempo é de grande interesse em relação às: mudanças que podem ocorrer nas propriedades eletrocatalíticas do filme de óxido durante o seu crescimento e; mudanças no seu estado que podem estar associadas com variações na natureza de sua superfície externa.

Nas anodizações nos diferentes E_h , as densidades de corrente totais, que englobam a densidade de corrente para a geração de O_2 e a densidade de corrente associada com o crescimento dos óxidos, foram medidas numa tentativa de relacioná-las ao curso do desenvolvimento do filme de óxido.

2.1.4. Elipsometria

Através da técnica de elipsometria se torna possível obter as propriedades dielétricas de materiais nos domínios óticos. A técnica é baseada na medida de mudanças no estado de polarização de um feixe de luz monocromática colimado causadas pela interação do feixe com o sistema físico investigado. Esta técnica é usualmente empregada analisando-se a reflexão do feixe, deste modo informações sobre as propriedades óticas de uma superfície refletora são derivadas das relações medidas entre os estados de polarização de um feixe incidente bem-definido e o feixe resultante especularmente refletido, assim esta técnica é bastante utilizada para determinação de espectros óticos de sólidos altamente absorventes, incluindo metais e fases semicondutoras. A elipsometria tem sido amplamente empregada na caracterização de filmes, se tornando uma ferramenta fundamental na eletroquímica interfacial. A técnica emprega regiões do espectro próximas ao infravermelho passando pelo visível até atingir regiões próximas ao ultravioleta. Alguns atrativos das medidas elipsométricas são:

- (a) as medidas podem ser realizadas *in situ*;
- (b) a técnica é altamente seletiva quanto a superfície;
- (c) em determinadas condições, mudanças muito pequenas no grau de recobrimento da superfície podem ser detectadas; etc.

Porém um dos obstáculos da elipsometria é a lentidão da medida frente outras técnicas espectroscópicas e também quando se

estuda submonocamadas eletroabsorvidas onde os sinais a serem analisados podem sofrer contribuições de vários fenômenos interfaciais tornando-se difíceis de serem interpretados quantitativamente

O Elipsometro Automático S2000 fabricado pela Rudolph Research (New Jersey), acoplado a um computador HP 9153C, foi empregado nas medidas realizadas neste trabalho. Este instrumento utiliza uma configuração ótica baseada em um polarizador fixo seguido de um polarizador rotatório como mostra a Figura 2. Esta configuração permite uma varredura contínua do comprimento de onda, λ , somente com ajustes automáticos na mudança da posição do compensador, evitando a baixa sensibilidade em certas regiões dos parâmetros elipsométricos. A intensidade de luz, I_d , que chega ao detector tem uma forma periódica, determinada pela velocidade angular, ω , do polarizador rotatório, dado como, MANUAL for the s2000 Spectroscopic Ellipsometer (1987):

$$I_d = a_0 + a_2 \cos 2\omega + b_2 \sin 2\omega + a_4 \cos 4\omega + b_4 \sin 4\omega \quad (8)$$

onde a_0 , a_2 , b_2 , a_4 e b_4 são coeficientes de várias frequências e componentes de fases determinados pela aplicação de uma transformada de Fourier.

Os parâmetros elipsométricos Δ e Ψ são derivados de uma transformada de Fourier dos comprimentos de onda digitalizados, de acordo com

$$\tan^2 \Psi = (a_2/K) + 1 \quad (9)$$

$$\cos \Delta = a_4 (K \tan \Psi) \quad (10)$$

onde

$$K = (b_2 + 2a_4 - a_2)/2 \quad (11)$$

FIGURA 2 - Configuração ótica utilizada pelo Elipsometro Automático Espectroscópico Rudolph S2000.

Basicamente para iniciar o processo de caracterização ótica de uma superfície por elipsometria analisa-se um feixe de luz monocromática incidindo sobre a superfície do substrato e sofrendo reflexão especular sob um ângulo ϕ_1 . A razão, r , entre os vetores campo elétrico dos raios refletido, $E^{(ref)}$ e incidente $E^{(inc)}$, é o parâmetro básico que fornece informações sobre a superfície refletora, sendo que esta razão, é dependente do estado de polarização da luz, conhecida por "coeficiente de reflexão de Fresnel". Para a luz polarizada paralelamente (p) ao plano de incidência ou perpendicularmente (s) ao plano de incidência, os coeficientes são definidos como:

$$r_p = E_p^{(ref)} / E_p^{(inc)} \quad (12)$$

$$r_s = E_s^{(ref)} / E_s^{(inc)} \quad (13)$$

Para um sistema composto por duas fases, ambiente(1)/metal(3), os parâmetros elipsométricos designados por Δ e Ψ estão relacionados aos coeficientes de reflexão pela expressão:

$$\tan \Psi \cdot \exp(-i\Delta) = r_p^{13} / r_s^{13} \quad (14)$$

Assim, para um sistema, ambiente/metal,

$$\Delta, \Psi = \Delta, \Psi [N_1(\lambda), N_3(\lambda), \lambda, \phi_1] \quad (15)$$

onde, $N_1(\lambda)$ e $N_3(\lambda)$ são os índices de refração complexo do ambiente (encontrado facilmente na literatura) e do metal como funções do comprimento de onda. Portanto as medidas experimentais de Δ e Ψ são suficientes para se obter as propriedades óticas do metal, pois $N_3(\lambda)$ é definido como sendo igual a $n_3 - ik_3$, onde n_3 é a parte real e k_3 é a componente imaginária, genericamente denominada de coeficiente de extinção.

Para um sistema de três fases ambiente(1)/filme(2)/metal(3), tem-se, que,

$$\tan \Psi \cdot \exp(-i\Delta) = r_p^{123} / r_s^{123} \quad (16)$$

onde r_p^{123} e r_s^{123} são dependentes de δ , retardação de fase devida a espessura do filme, d , sendo diretamente proporcional a esta.

Assim, para um sistema, ambiente/filme/metal,

$$\Delta, \Psi = \Delta, \Psi [N_1(\lambda), N_2(\lambda), N_3(\lambda), \lambda, \phi_1, \delta] \quad (17)$$

onde $N_2(\lambda)$ é o índice de refração complexo do filme como função do comprimento de onda. Assim, através de cálculos matemáticos pode-se determinar os parâmetros óticos n e k do filme, e também a sua espessura.

2.2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

O eletrodo de trabalho era um fio de ouro 99,99% (Goodfellow) com um diâmetro de 0,5 mm, exceto aquele utilizado nas medidas de elipsometria. A área geométrica do eletrodo utilizado foi da ordem de 0,2 cm². O eletrodo foi limpo por imersão em H₂SO₄ por 24 horas e lavado posteriormente com água em ebulição.

O eletrodo de trabalho foi montado, Figura 3, introduzindo-se um fio de ouro (Figura 3a), soldado a um fio condutor de prata, em um capilar (Figura 3c) que contém uma ponteira de Teflon (Figura 3f), com furo de 0,5 mm de diâmetro, em uma das extremidades. A quente, estrangulava-se a ponteira de Teflon entre a parede de uma camisa de vidro (Figura 3b) e o capilar, a fim de evitar a entrada de solução para o interior do eletrodo. Utilizou-se uma mola (Figura 3e) para manter a pressão do capilar sobre a ponteira de Teflon.

Quando o filme de óxido espesso, formado sobre a superfície do eletrodo, era reduzido, notou-se que a relação área real/área geométrica, aumentava significativamente, devido a superfície metálica tornar-se desordenada e o seu fator de rugosidade aumentar. Neste trabalho foi observado que a superfície de ouro pode ser regenerada ao seu estado inicial por ciclagens repetitivas, por 15 minutos, entre 0,00 e 1,75 V. Por outro lado, quando o eletrodo era anodizado em altíssimos potenciais formava-se um filme de espessura relativamente grande, que quando reduzido deixava uma camada de ouro finamente dividida, na superfície do eletrodo, de coloração marrom/preta. Nesta situação, o fator de rugosidade aumentava significativamente, sendo necessário tratar a sua superfície numa chama GLP/oxigênio, para uma completa regeneração.

Nas medidas elipsométricas o eletrodo de trabalho foi montado como mostra a Figura 4, utilizando-se um cilindro de ouro 99,99% (Johnson Matthey) com diâmetro de 0,5 cm, e área geométrica exposta da ordem de 0,8 cm². Na preparação do eletrodo foi tomado um cuidado especial a fim de evitar infiltrações nas bordas entre o metal e o corpo de Teflon. O eletrodo foi polido até alumina de granulação 0,3 µm, depois ultrassonificado em banho de água, por 10 minutos, e sobre esta superfície limpa e especular foram realizados os experimentos.

FIGURA 3 - Eletrodo de trabalho utilizado nas medidas eletroquímicas.
 (a) fio de ouro soldado a um fio condutor de prata; (b) camisa de vidro;
 (c) capilar; (d) tampa de Teflon; (e) mola; e, (f) ponteira de Teflon.

FIGURA 4 - Eletrodo de ouro utilizado nas medidas elipsométricas.

O contra eletrodo utilizado foi uma tela de Pt de área aproximadamente igual a 1 cm^2 . O eletrodo de referência adotado nas medidas, em meio ácido, foi um eletrodo reversível de hidrogênio, ERH, e em meio básico um eletrodo de Hg/HgO (KOH 0,5M), cujo potencial é de 0,926 V vs. ERH de acordo com IVES & JANZ (1961), montados de acordo com a Figura 5. No presente trabalho todos os potenciais estão referenciados ao eletrodo reversível de hidrogênio.

FIGURA 5 - Eletrodos de referência: (a) eletrodo reversível de Hidrogênio (ERH); (b) eletrodo Hg/HgO (KOH 0,5M)

2.3. SOLUÇÃO E CÉLULA

O eletrólito utilizado nas medidas experimentais foi H_2SO_4 0,5 M preparado a partir de H_2SO_4 96% (Merck, grau Suprapur) e KOH 0,5 M preparado a partir de uma solução estoque de KOH 3 M, pré-eletrolisada por 48 horas com eletrodos de platina e preparada com KOH (BDH, grau Aristar). A água utilizada na lavagem dos aparatos e

na preparação das soluções foi destilada e posteriormente purificada em um aparelho Milli-Q3. Foi utilizada uma célula eletroquímica, toda construída em vidro Pyrex, com três compartimentos, como mostra a FIGURA 6, exceto para as medidas elipsométricas que foram realizadas em uma célula construída em Teflon, com forma semicircular, com duas janelas de vidro disposta em ângulo de 65° , como mostra a FIGURA 7.

FIGURA 6 - Célula eletroquímica construída em vidro Pyrex.

FIGURA 7 - Célula ótico-eletroquímica utilizada nas medidas de elipsometria, construída em Teflon.

2.4. AVALIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL REAL

A área superficial real pode ser estimada pela carga, Q_o , medida na região de adsorção de espécies OH e/ou O, durante o processo de varredura anódica, Figura 8, até o potencial de 1,70 V. A carga calculada envolvida na adsorção de uma monocamada de O é de $386 \mu\text{C cm}^{-2}$, RAND & WOODS (1971) e LAITNEM & CHAO (1961) Então a área real é calculada pela relação: $Q_o (\mu\text{C}) / 386 (\mu\text{C cm}^{-2})$.

FIGURA 8 - Voltamograma cíclico do Au em 0,5 M de H_2SO_4 , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ entre 0,0 e 1,75 V.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISE DOS ESTADOS DOS ÓXIDOS ESPESSOS CRESCIDOS POR POLARIZAÇÃO ANÓDICA SOBRE OURO, OBSERVADOS DURANTE A REDUÇÃO DESTES, EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO.

Os filmes de óxido espessos sobre ouro foram crescidos em meio ácido e básico, assim os resultados serão convenientemente apresentados de forma comparativa numa seleção de voltamogramas cíclicos que ilustram os principais aspectos do comportamento, em ambos meios, porém os potenciais de crescimento são diferentes, devido às medidas terem sido realizadas com diferentes eletrodos de referência, mas serão comparados em seus valores mais próximos. Os picos de corrente catódica (ou ombros) estão nomeados na ordem em que estes aparecem durante a varredura catódica, assim eles serão denominados OC1, OC2, OC3, etc.

A seguir, será apresentado o comportamento geral observado para o óxido frente a sua redução, após oxidação superficial durante vários t_h , de até 72 horas, em valores selecionados E_h , entre 2,00 e 2,43 V, nos meios ácido e básico.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,00 V (meio ácido).

Neste potencial para, filmes crescidos em meio ácido, em tempos de crescimentos, t_h , menores que 3600 s (1 h), apenas um pico catódico (OC1) é observado, com potencial de pico de 1,1 V. Após 3600 s de polarização, observou-se nos perfis de i vs E , o aparecimento de um ombro, junto ao pico OC1, porém em potenciais

menos positivos ($\sim 1,0$ V). A tendência do ombro é crescer e definir-se, quando o tempo de crescimento aumenta. Na Figura 9 apresenta-se o comportamento dos diferentes estágios dos óxidos crescidos a 2,00 V, em t_h entre 1800 e 14400 s, frente à redução em meio ácido.

Para a condição em que só o pico OC1 aparece ($t_h < 3600$ s), sua carga aumenta linearmente com o logaritmo de t_h . Para tempos de crescimento mais longos, onde o ombro acima mencionado surge, observa-se que a lei de crescimento da densidade de carga total de redução, Q , em função do logaritmo de t_h , Figura 10 (Tabela 1), muda, indicando que o processo eletrodico que está ocorrendo é diferente daquele que acontece no pico OC1. A taxa de crescimento do óxido, neste caso, aumenta e é de $dQ/d\log t_h \sim 2,33 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (o que corresponde a 6 monocamadas equivalentes de átomos de O por década de tempo, considerando que cada monocamada de O adsorvido equivale a uma carga de $0,386 \text{ mC cm}^{-2}$).

FIGURA 9 - Voltamogramas cíclicos do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, potencial de polarização, $E_h = 2,00$ V. (1) Perfil depois de polarização por 1800 s; (2) Perfil depois de polarização por 3600 s; e (3) Perfil depois de polarização por 14400 s.

Neste potencial, não foram realizadas medidas em meio básico.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,05 V (meio ácido) e 2,03 V (meio básico).

Para tempos de crescimento inferiores a 300s apenas o pico OC1 é observado, em $\sim 1,1$ V, para os filmes crescidos em meio ácido. Quando o tempo de crescimento é superior a 300 s observa-se a formação de um ombro em potenciais menos positivos ($\sim 1,0$ V) e que, com o aumento do tempo de crescimento do óxido, se transforma em um segundo pico (OC2) que desloca-se para potenciais menos positivos com o aumento do tempo, podendo alcançar um potencial de pico de até 0,9 V. Na Figura 11 apresenta-se um voltamograma para t_h igual a 86400s, em um potencial de polarização igual a 2,05V.

FIGURA 10 - Densidade de carga, Q , envolvida no processo de redução de filmes de óxido de Au, crescidos em meio ácido, em função do tempo de polarização, t_h , para diversos potenciais de polarização.

TABELA 1 - Valores da taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h$ (em monocamadas de O adsorvido/década de tempo) como uma função do potencial de crescimento, E_h , para intervalos de tempos onde ocorrem outros processos além do OC1.

E_h / V	taxa de crescimento/ monocamadas de O déc.^{-1}	intervalos de tempo/ s
2,00	6	3600 - 100000
2,05	24,6	1000 - 40000
2,10	90,7	500 - 1000
2,15	124,3	100 - 300
2,20	139,9	40 - 100

FIGURA 11 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,05 V por 86400s.

A carga envolvida no processo de redução em função do tempo, na condição em que OC2 está presente, obedece a um comportamento quase linear, como mostra a Figura 10, apresentando uma taxa de crescimento $dQ/d\log t_h \sim 9,5 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (correspondendo a 24,6 monocamadas de O por década de tempo, vide Tabela 1).

Em meio básico, os filmes crescidos por polarizações em 2,03 V, para tempos de crescimento, t_h , menor que 300 s apenas o pico OC1 é observado, com potencial de pico em torno de 1,0 V. Para t_h da ordem de 300 s observa-se a formação de um ombro em potenciais menos positivos e com o aumento de t_h observa-se uma melhor definição de um segundo pico (OC2), que se desloca a potenciais menos positivos, partindo de 0,7 V e deslocando-se até 0,6 V. Na Figura 12 apresenta-se o comportamento durante a redução de diferentes estágios do óxido crescido a 2,03 V, em t_h iguais a 1200 e 12600 s.

Numa análise da carga total de redução observa-se inicialmente ($t_h < 300 \text{ s}$) um comportamento linear da carga, Q , em função do logaritmo de t_h , Figura 13. Por outro lado, na situação em que surge o pico OC2, a inclinação do gráfico aumenta, apresentando uma taxa de crescimento de $0,37 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (ou seja, 0,95 monocamadas de átomos de O por década de tempo, vide Tabela 2).

FIGURA 12 - Voltamogramas cíclicos do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,03V por : (a) 1200; (b) 3600; e (c) 12600s.

FIGURA 13 - Densidade de carga, Q , envolvida no processo de redução de filmes de óxido de Au, em função do tempo de polarização, t_h , para diversos potenciais de polarização.

TABELA 2 - Valores da taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h$ (em monocamadas de O adsorvido/década de tempo) como uma função do potencial de crescimento, E_h , para intervalos de tempo onde ocorrem outros processos além do OC1.

E_h / V	taxa de crescimento / monocamadas de O déc. ⁻¹	intervalo de tempo/ s
2,03	0,95	300 - 70000
2,08	1,75	100 - 70000
2,13	1,91	20 - 70000

Através de uma comparação entre as medidas realizadas nos dois meios pode-se observar que o estado do óxido referente ao pico OC1, tanto em meio ácido como em meio básico, são bastante semelhantes por apresentarem valores de potencial de pico próximos, porém o estado referente ao pico OC2, difere consideravelmente quanto aos valores do potencial de pico, sendo que em meio básico os picos OC1 e OC2 estão bastantes afastados um em relação ao outro quando comparado com os picos equivalentes em meio ácido (vide Figuras 11 e 12). Isto mostra que o óxido formado em altos tempos de polarização (OC2) é muito mais estável em meio básico, uma vez que apresenta um potencial de pico menos anódico que o seu equivalente em meio ácido. Por outro lado, para um mesmo tempo de crescimento, a carga total de redução é muito maior se o óxido for formado em meio ácido (compare Figuras 10 e 13). Isto conduz a uma maior taxa de crescimento do óxido espesso em meio ácido, vide Tabelas 1 e 2.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,10 V (meio ácido) e 2,08 V (meio básico)

Neste potencial em tempos de crescimento menores que 20 s, para os filmes crescidos em meio ácido, observa-se apenas o pico de redução OC1, cujo potencial de pico está em $\sim 1,1$ V. Em $t_h = 20$ s aparece um segundo pico OC2 ($\sim 1,05$ V) e em tempos maiores que 20 s observa-se o deslocamento do pico OC2 para potenciais menos positivos, atingindo valores de até 0,95 V ($t_h = 1800$ s), porém em $t_h \sim 150$ s, há o aparecimento de um ombro, OC3 ($E_p \sim 0,99$ V), que aumenta quando aumenta-se o t_h e desloca-se a potenciais menos positivos, atingindo 0,89 V. Inicialmente este pico está sobreposto ao pico OC2. Contudo estes picos se definem claramente em tempos de crescimento maiores que 1800 s, onde é observado também um ombro em potenciais menos positivos ($\sim 0,84$ V) denominado como um novo estado OC4. Na Figura 14, apresenta-se um voltamograma cíclico para polarização em 2,10 V por 1800 s.

No intervalo de t_h entre 0 e 300 s, o perfil de carga do processo de redução em função do $\log t_h$, Figura 10, obedece a um comportamento linear, com uma taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h \sim 14$ mC cm⁻² década⁻¹ (correspondendo a 36,3 monocamadas de O por década de tempo). Entretanto para t_h entre 600 s e 1200 s observa-

se um aumento da taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h \sim 35 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (correspondendo a 90,7 monocamadas de O por década de tempo, vide Tabela 1), sendo esta a região de definição do pico OC3.

FIGURA 14 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,10 V por 1800 s.

Nos filmes crescidos em meio básico em 2,08 V por $t_h < 20\text{s}$, apenas o pico catódico OC1 aparece, durante a redução do óxido, tendo um potencial de pico, $E_p = 1,04 \text{ V}$. Para $t_h > 20 \text{ s}$ um ombro (OC2) é notado em potenciais menos positivos ($\sim 0,78 \text{ V}$) sendo que se define como um pico e sua corrente cresce com o aumento em t_h . Paralelamente o potencial destes picos é deslocado progressivamente

para potenciais menos positivos, atingindo valores de até 0,97 V e 0,59 V, respectivamente. Na figura 15, apresenta-se um voltamograma cíclico para polarização em 2,08 V por 1800 s.

Inicialmente, a carga envolvida no processo de redução, antes do aparecimento do pico OC2, em função do logaritmo do tempo de crescimento obedece a um comportamento linear, como mostra a Figura 13. Por outro lado, após o surgimento do pico OC2, o comportamento deixa de ser linear e apresenta uma taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h \sim 0,677 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (o que corresponde a 1,75 monocamadas de O por década de tempo, vide Tabela 2).

FIGURA 15 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,08 V por 1800 s.

Comparando-se o comportamento dos filmes crescidos em meios ácido e básico, nestes potenciais, distingue-se vários estados do óxido espesso em meio ácido, enquanto que em meio básico aparece apenas o estado OC2, vide Figuras 14 e 15. Adicionalmente, a diferença entre as cargas de redução e conseqüentemente a taxa de crescimento do óxido é da ordem de 50 vezes o que é o dobro comparado aos potenciais anteriores, vide Tabelas 1 e 2. Este efeito

parece estar associado ao fato de que em meio ácido surgiu vários estados do óxido espesso.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,15 V (meio ácido) e 2,13 V (meio básico).

Nos filmes crescidos em meio ácido, para tempos de crescimento abaixo de 1 s apenas o pico OC1, em $\sim 1,08$ V, aparece, Figura 16. Foi observado que em tempos maiores que 1 s, há o aparecimento de um ombro em potenciais menos positivo ($\sim 1,05$ V) que se definirá melhor como um segundo pico, OC2, em $t_h = 3$ s. Na Figura 17 é apresentado o voltamograma cíclico para $t_h = 10$ e 15 s, onde nota-se claramente os picos OC1 e OC2. Em $t_h \sim 30$ s observa-se que o pico OC2 está sobreposto por um outro pico, OC3, que aparece em potenciais menos positivos (0,97 V) e há também o aparecimento de um ombro, OC4, que cresce acentuadamente para se apresentar bem definido em ~ 120 s. Na Figura 18 é possível notar o aparecimento de OC3 e o aparecimento do pico OC4, para $t_h = 60$ s, e na Figura 19 apresenta-se um voltamograma para $t_h = 240$ s, de onde se observa que o pico OC3 se deslocou para potenciais menos anódicos redefinindo o pico OC2. As correntes de pico crescem até $t_h \sim 300$ s; a partir deste tempo o eletrodo apresentou-se com coloração marrom/preta após a sua redução, sendo necessário tratá-lo na chama GLP/oxigênio, para regeneração.

Através do perfil carga de redução vs $\log t_h$, Figura 10, nota-se que para $t_h < 20$ s, o comportamento linear do perfil leva a uma taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h \sim 13 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (o que corresponde a 33,7 monocamadas de O por década de tempo). E para $t_h > 20$ s nota-se um acentuado aumento na taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h \sim 48,0 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (correspondendo a 124,3 monocamadas de O por década de tempo, vide Tabela 1).

FIGURA 16 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50\text{ mV s}^{-1}$, entre 0,0 e 2,15 V ($t_h = 0\text{ s}$).

FIGURA 17 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50\text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,15 V por: (1) 10 s; e, (2) 15 s.

FIGURA 18 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,15 V por 60 s.

FIGURA 19 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,15 V por 240 s.

Para os filmes crescidos em meio básico por polarizações em 2,13 V observa-se apenas o pico de redução OC1 ($\sim 1,03$ V) em $t_h < 5$ s. Quando $t_h > 5$ s aparece um segundo pico OC2 ($\sim 0,80$ V) e em tempos maiores observa-se o deslocamento dos picos para potenciais menos positivos, atingindo até 0,95 V e 0,61 V ($t_h = 50400$ s), respectivamente, não sendo observado outros "estados" do óxido espesso além do OC2. Na Figura 20, apresenta-se um voltamograma cíclico para polarização em 2,13 V por 7200 s.

No intervalo entre 0 e 20 s, o perfil de carga do processo de redução em função do $\log t_h$, Figura 13, obedece a um comportamento linear, com uma taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h \sim 0,106$ mC cm⁻² década⁻¹ (= 0,27 monocamadas de O por década de tempo). Entretanto para t_h entre 20s e 50400s observa-se um aumento da taxa de crescimento do óxido para $dQ/d\log t_h \sim 0,737$ mC cm⁻² década⁻¹ (= 1,91 monocamadas de O por década de tempo, vide Tabela 2), sendo que nesta região é notada uma melhor definição do pico OC2.

FIGURA 20 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50$ mV s⁻¹, polarizado em 2,13 V por 7200 s.

Quando se compara o comportamento dos filmes crescidos nos dois diferentes meios, observa-se, como no caso anterior, que em meio ácido aparecem vários "estados" do óxido espesso (OC2, OC3 e OC4), enquanto que em meio básico só o "estado" OC2 surge, vide Figuras 19 e 20. A diferença entre as cargas é de 65 vezes, o que é da mesma ordem de grandeza do valor anteriormente mencionado, vide Tabela 2. Estas diferenças também devem estar associadas ao fato de em meio ácido surgir vários "estados" do óxido espesso e em meio básico só um "estado" está presente.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,20 V (meio ácido) e 2,18 V (meio básico).

Quando $t_h = 0$ s, o voltamograma, referente ao filme crescido em meio ácido, já apresenta dois picos de redução, OC1 e OC2, em 1,07 e 1,03 V, respectivamente, sendo que a corrente do pico OC2 aumenta e o E_p se desloca para potenciais menos positivos quando t_h aumenta, atingindo um valor de até $\sim 1,0$ V. Em $t_h \sim 15$ s observa-se um novo pico, OC3 (0,98 V), em potenciais menos positivos, sobreposto ao pico OC2. Em $t_h \sim 30$ s um ombro, OC4, aparece em potenciais menores e os picos OC2 e OC3 começam a se separar devido a um deslocamento do pico OC3 para potenciais menos positivos, atingindo $\sim 0,84$ V, enquanto que os potenciais e as correntes de pico de OC1 e OC2, permanecem praticamente constantes. Na Figura 21 pode ser observado um voltamograma cíclico para polarização em 2,20 V por 180 s.

O perfil de carga vs $\log t_h$, Figura 10, apresenta um comportamento linear para $t_h > 40$ s, sendo que a taxa de crescimento do óxido nesta condição é igual a $dQ/d\log t_h \sim 54,0 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ (correspondendo a 139,9 monocamadas de O por década de tempo).

FIGURA 21 - Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,20 V por 180 s.

No potencial de 2,18 V, em $t_h = 1 \text{ s}$ apenas o pico OC1 (1,02 V) é observado durante a redução do filme crescido em meio básico. Em $t_h = 5 \text{ s}$ há o aparecimento de um ombro em potenciais menos positivo (0,71 V) que se definirá melhor como o segundo pico, OC2, em tempos de crescimento maiores ($t_h = 30 \text{ s}$), e o potencial de pico tende a ser deslocado para potenciais menos positivos, atingindo valor de até 0,54 V ($t_h = 3600 \text{ s}$). Em $t_h \sim 1800 \text{ s}$ nota-se o aparecimento de um largo pico, OC3 ($E_p \sim 0,50 \text{ V}$), sobreposto ao pico OC2, e um ombro em potenciais menos positivo ($\sim 0,21 \text{ V}$). Todos os picos deslocam-se para potenciais menos positivo com o aumento do t_h . Na Figura 22 é apresentado os voltamogramas cíclicos do ouro polarizado em 2,13 V por: 240 e 600 s, de onde se observa a presença dos picos OC1 e OC2.

FIGURA 22 - Voltamogramas cíclicos do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,18 V por : (a) 240 s e (b) 600 s.

Através de uma análise da carga total de redução em função do logaritmo de t_h , observou-se que para $t_h < 200 \text{ s}$ a relação obedece a um comportamento linear, com uma taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h \sim 460 \mu\text{C cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 1,19$ monocamadas de O por década de tempo), Figura 23, Tabela 3. Porém para t_h entre 200s e 3600s observa-se um aumento na taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h \sim 3500 \mu\text{C cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 9,07$ monocamadas de O por década de tempo), Figura 23 (Tabela 3).

Comparando-se o comportamento do óxido formado nos diferentes meios, nota-se que em meio ácido, para $t_h = 0 \text{ s}$ se observa os picos OC1 e OC2 enquanto que em meio básico o pico OC2 surge em $t_h = 5 \text{ s}$. A razão entre as cargas totais de redução nos dois meios é de aproximadamente 15, valor que é da mesma ordem de grandeza daquele obtido para um potencial de crescimento de 2,05 V. Isto aparentemente deve estar associado ao fato de que nestes potenciais se formam os mesmos "estados" do óxido espesso de ouro.

FIGURA 23 - Densidade de carga, Q , envolvida no processo de redução de filmes de óxido de Au, em função do tempo de polarização, t_h , para diversos potenciais de polarização.

Tabela 3 - Valores da taxa de crescimento do óxido em monocamadas adsorvidas de O déc^{-1} de tempo, em função do potencial de crescimento, E_h , para determinados intervalos de tempo.

E_h / V	taxa de crescimento / monocamadas de O déc^{-1}	intervalo de tempo / s
2,18	1,19 - 9,07	0 - 200; 200 - 10000
2,23	0,864 - 10,0	0 - 100; 100 - 1000
2,33	1,14 - 23,0	0 - 10; 10 - 200
2,38	1,30 - 27,2	0 - 5; 5 - 200
2,43	2,85 - 37,8	0 - 3; 3 - 100

Comportamento dos filmes crescidos em 2,23 V (meio básico).

Neste potencial em $t_h = 0$ s o voltamograma, para o filme crescido em meio básico, apresenta o pico OC1 (1,01 V) e um ombro OC2 (0,82 V), Figura 24. Com o aumento do tempo de crescimento o pico OC2 torna-se mais definido, Figura 25, e é deslocado para potenciais menos positivos, podendo atingir valor de até 0,47 V em altos tempos de crescimento. Em $t_h \sim 540$ s observa-se que o pico OC2 está sobreposto por um largo pico OC3 ($\sim 0,52$ V), Figura 26, e torna-se mais evidente enquanto aumenta-se o tempo de crescimento, Figura 27. Em $t_h \sim 5400$ s observa-se o aparecimento de um outro pico OC4, Figura 28, a partir deste tempo o eletrodo apresentou-se com coloração marrom/preta, após a sua redução, sendo necessário tratá-lo na chama de GLP/oxigênio, para regeneração.

FIGURA 24 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50$ mV s^{-1} , entre 0,0 e 2,23 V ($t_h = 0$ s).

FIGURA 25 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 80 s.

FIGURA 26 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 540 s.

FIGURA 27 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 900 s.

FIGURA 28 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,23 V por 5400 s.

Através do perfil carga de redução vs $\log t_h$, Figura 23, nota-se que para $t_h < 100$ s o comportamento linear do perfil leva a uma taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h = 0,333 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 0,864$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3). E para $t_h > 100$ s nota-se um acentuado aumento na taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h = 3,92 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 10$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3).

À partir deste potencial, não foram realizadas medidas em meio ácido devido a uma violenta oxidação superficial do ouro em curtos períodos de tempo de crescimento.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,33 V (meio básico).

Para os filmes crescidos em meio básico, quando $t_h = 0$ s o voltamograma cíclico já apresenta dois picos de redução OC1 e OC2, em 0,97 e 0,63 V, respectivamente, sendo que OC2 aumenta e se desloca a potenciais menos positivos quando t_h aumenta. Em $t_h \sim 60$ s observa-se que aparece um novo pico OC4 ($\sim 0,24$ V). Em $t_h \sim 90$ s um novo ombro, OC3, aparece em um potencial de 0,43 V e sobreposto ao pico OC2. Os picos OC2, OC3, e OC4 deslocam-se para potenciais menos positivos quanto maior o tempo de crescimento, atingindo 0,47, 0,33 e 0,17 V, respectivamente. Na Figura 29 apresenta-se um voltamograma cíclico para o ouro polarizado em 2,33 V por 420 s onde pode ser observado nitidamente os picos OC1-OC4.

O perfil de carga em função do $\log t_h$, Figura 23, apresenta um comportamento linear para $t_h < 10$ s, sendo que a taxa de crescimento do óxido é igual a $dQ/d\log t_h = 0,438 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 1,14$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3). Para $t_h > 10$ s nota-se um acentuado aumento na taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h = 8,87 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 23$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3).

FIGURA 29 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,33 V por 420 s.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,38 V (meio básico).

Neste potencial em $t_h = 0 \text{ s}$ os picos OC1 e OC2 são observados, nos voltamogramas obtidos para filmes crescidos em meio básico, com potenciais de pico iguais a 0,96 e 0,61 V, respectivamente. Em $t_h \sim 60 \text{ s}$ nota-se o aparecimento de um pico, OC3, em potenciais menos positivo ($\sim 0,46 \text{ V}$). Com o aumento de t_h os picos deslocam-se para potenciais menos positivos sendo este efeito mais significativo para o pico OC3. Finalmente, surge o pico OC4, em $t_h \sim 240 \text{ s}$ ($\sim 0,22 \text{ V}$). A partir do tempo de crescimento igual a 360 s o eletrodo, após sua redução, apresentou-se com coloração marrom/preta sendo necessário tratá-lo em chama de GLP/oxigênio, para regeneração. Na figura 30 é apresentado um voltamograma cíclico para o ouro polarizado em 2,38 V por 240 s, de onde se observa os quatro picos bem como o início de sobreposição de OC2 e OC3.

Em uma análise da carga total de redução em função do logaritmo de t_h , observou-se que para $t_h < 5 \text{ s}$ a relação obedece a um

comportamento linear, FIGURA 23, com uma taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h \sim 0,50 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 1,3$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3). Porém, para $t_h > 5 \text{ s}$ observa-se um aumento pronunciado da taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h \sim 10,5 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 27,2$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3), Figura 23.

FIGURA 30 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,38 V por 240 s.

Comportamento dos filmes crescidos em 2,43 V (meio básico).

Quando $t_h = 0$ s o voltamograma cíclico já apresenta dois picos de redução OC1 ($\sim 0,97$ V) e OC2 ($\sim 0,58$ V), sendo que OC2 aumenta e se desloca a potenciais menos positivos quando t_h cresce, podendo atingir até 0,49 V. Em $t_h \sim 50$ s observa-se que aparece um novo pico OC3 ($\sim 0,44$ V). Em $t_h \sim 90$ s novo ombro, OC4, aparece em potenciais menos positivos ($\sim 0,41$ V). Os picos OC3, e OC4 deslocam-se para potenciais menos positivos quanto maior o tempo de crescimento, sendo que os picos OC3 e OC4 tende a desaparecer, e podendo atingir potenciais de até 0,21 e 0,16 V respectivamente. Na FIGURA 31 é apresentado um voltamograma cíclico para o ouro polarizado em 2,43 V por 120 s, onde se observa em forma bem definida os picos OC1 e OC2 e os picos OC3 e OC4 se mostram como uma leve ondulação.

O perfil de carga em função do $\log t_h$, Figura 23, apresenta um comportamento linear para $t_h < 3$ s, sendo que a taxa de crescimento do óxido é igual a $dQ/d\log t_h = 1,10 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 2,85$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3). Para $t_h > 3$ s nota-se um acentuado aumento na taxa de crescimento do óxido $dQ/d\log t_h = 14,6 \text{ mC cm}^{-2} \text{ década}^{-1}$ ($= 37,8$ monocamadas de O por década de tempo, Tabela 3).

FIGURA 31 - Voltamograma cíclico do Au em KOH 0,5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, polarizado em 2,43 V por 120 s.

Comportamento do estado OC1.

A fim de melhor elucidar o crescimento do filme fino de óxido de ouro, referente ao pico OC1, realizou-se uma investigação quanto ao seu crescimento em pequenos tempos de polarização ($t_h < 10^3$) e em baixos potenciais (2,00 a 2,10 V), ou seja, onde apenas o estado OC1 pode ser observado. Os resultados mostram que a carga do pico OC1 é linearmente dependente com o logaritmo do tempo de crescimento, tanto em meio ácido como básico, Figuras 32 e 33, respectivamente. Os estudos foram realizados em potenciais entre 2,00 e 2,10V e foi observado, também, que a taxa de crescimento $dQ/d\log t_h$, apresenta um comportamento linear quando graficada como uma função do potencial de crescimento do óxido, Figuras 34 e 35, para meios ácido e básico, respectivamente.

FIGURA 32 - Comportamento da carga do pico OC1 em função de t_h para polarizações entre 2,00 e 2,10 V, em meio ácido.

FIGURA 33 - Comportamento da carga do pico OC1 em função de t_h para polarizações entre 2,00 e 2,10V, em meio básico.

FIGURA 34 - Taxa de crescimento do pico OC1 em meio ácido em função do potencial de crescimento, E_h .

FIGURA 35 - Taxa de crescimento do pico OC1 em meio básico em função do potencial de crescimento, E_h .

GILROY (1976 e 1977) estudando os filmes, referentes ao estado de monocamadas de óxido crescidos sobre platina por polarizações anódicas e assumindo que estes crescem formando núcleos cilíndricos, determinou uma lei de crescimento dada por:

$$Q/C\eta + (1/6) \log Q = \log t_h + \log A \quad (18)$$

onde, η é o sobrepotencial, Q a carga de redução do óxido, C é uma constante dependente do número de elétrons, carga transferida por molécula, volume molecular e da energia livre da superfície curva de um cilindro; e A uma constante dependente de um fator de frequência relacionado com a taxa de crescimento dos núcleos cilíndricos.

Assim um gráfico de Q em função do $\log t_h$ para diferentes potenciais de crescimento deve apresentar um comportamento linear (vide Figuras 32 e 33), se interceptam no ponto de carga igual a zero.

Adicionalmente, uma reta, também, deve ser esperada como resultado do gráfico da taxa de crescimento do óxido, $dQ/d\log t_h$, em função do potencial de crescimento, E_h (vide Figuras 34 e 35). Ainda, de acordo com a equação (18), é previsto uma dependência ligeiramente convexa entre a carga de redução do óxido e o seu potencial de crescimento, para um tempo fixo de crescimento (vide Figura 36). A convexidade da curva se acentua quando a redução do óxido se torna incompleta.

Através de uma observação cuidadosa dos voltamogramas cíclicos do ouro apresentado nas seções anteriores pode-se notar que a carga de redução do pico OC1 inicialmente cresce e para longos t_h parece atingir um limite, independentemente do potencial de crescimento. Assim, com o intuito de se verificar este fato foi calculado, de forma independente dos outros estados do óxido de ouro, a carga associada ao pico OC1 e graficadas como uma função do $\log t_h$. Nesta análise foram escolhidos os potenciais de 2,15 V (meio ácido) e 2,23 V (meio básico), onde os vários estados do filme de óxido de ouro podem surgir. As Figuras 37 e 38 ilustram este comportamento. Em ambos os casos, pode-se observar que a carga associada apenas ao pico OC1 atinge um valor constante (1,1 mC cm⁻² em meio ácido e 0,38 mC cm⁻² em meio básico), o que equivale à formação de 2,8 monocamadas de oxigênio adsorvido em meio ácido, enquanto que em meio básico está associada à formação de apenas uma monocamada. O limite de crescimento do óxido bidimensional (OC1) de 2,8 monocamadas, em meio ácido, coincide aproximadamente com o valor encontrado para a platina, TREMILIOSI-FILHO, et. al. (1992). Por outro lado, o valor encontrado de uma monocamada, em meio básico, é inédito e surpreendente. Isto parece indicar que o óxido bidimensional de ouro crescido em meio alcalino deve ser estruturalmente mais bem formado que em meio ácido.

FIGURA 36 - Comportamento da carga de redução do pico OC1, em função do potencial de crescimento, para óxidos crescidos por 1 s.

FIGURA 37 - Comportamento da carga total de redução, QOCT, e da carga do pico OC1, QOC1, em função de t_h para polarizações do eletrodo de ouro em meio ácido em um potencial de 2,15 V.

FIGURA 38 - Comportamento da carga total de redução, QOCT, e da carga do pico OC1, QOC1, em função de t_h para polarizações do eletrodo de ouro em meio básico em um potencial de 2,23 V.

Significado da Distinção dos Estados de Redução dos Filmes Espessos: Efeitos Cinéticos.

A distinção entre o estado OC1 e os outros estados, OC2, OC3 e OC4, parece fácil de se fazer qualitativamente. Isto, porque as "espécies" referentes ao estado OC1 tem características de um filme quimicamente adsorvido ("bidimensional"), alcançando um limite na sua extensão de formação, enquanto que os outros crescem quase que independente deste e se comportam como fase volume ("tridimensional").

Assim, para examinar a possibilidade de que os distintos estados OC2, OC3 e OC4 se originem de efeitos cinéticos, os perfis de redução, i vs E , foram obtidos em seis velocidades de varreduras entre 5 e 500 $mV\ s^{-1}$ para filmes formados sobre ouro em 2,15 V, em meio ácido, e em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos de crescimento.

Os diferentes estágios de formação dos filmes crescidos em 2,15 V, em meio ácido, nas diferentes velocidades de varredura, podem ser observados na Figura 39. Na Tabela 4, também estão

mostrados os diferentes estágios de formação do óxido em função do tempo de crescimento e da velocidade de varredura.

FIGURA 39 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ouro em meio ácido após polarização em 2,15 V por 15 s, em diferentes velocidades de varredura.

TABELA 4 - Diferentes estágios de crescimento de filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,15V, em meio ácido, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v).

$v / \text{mV s}^{-1}$	t_h / s						
	0	2	15	30	60	120	240
5	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3,OC4
10	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3,OC4
25	OC1	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3,OC4
50	OC1	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3,OC4
100	OC1	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
200	OC1	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
500	OC1	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC3,OC4	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3

Em baixas velocidades de varredura e tempos curtos de crescimento é possível observar uma dependência dos estágios de crescimento com as velocidades de varredura, vide Tabela 4.

Uma análise da carga total de redução em função das diferentes velocidades de varredura e dos diferentes tempos de crescimento está apresentado na Tabela 5, onde pode ser notado que em baixos tempos de crescimento, quando apenas o estado OC1 está presente, a carga de redução é muito maior em baixas velocidades do que em altas, com diferença da ordem de 50%. Quando os estados OC2, OC3 e OC4 estão presentes as diferenças entre as cargas são pequenas, da ordem de 10%, nas diferentes velocidades de varredura. Deste modo pode ser suposto, de um ponto de vista cinético, que o estado OC1 é bastante lento quanto a sua redução, pois as diferenças entre as cargas de redução, nas distintas velocidades de varredura, é bastante acentuada, e quando aumenta-se a contribuição na carga de redução total pelos outros estados, OC2, OC3 e OC4, as diferenças se tornam menores, indicando que os mesmos apresentam uma maior facilidade de redução nos seus respectivos potenciais.

Os modelos cinéticos para o crescimento de filmes sobre metais podem ser sumarizados em dois modelos de maior importância: o modelo de migração iônica por saltos, proposto inicialmente por VERWEY (1935) e generalizado posteriormente por MOTT & CABRERA (1943), onde de uma forma bastante resumida, este modelo considera que o crescimento dos filmes ocorre via migração iônica os íons metálicos, oriundos da interface metal/filme (ou os íons de oxigênio, para o caso de crescimento de óxidos, oriundos da solução), nos interstícios da rede espacial do filme; outro modelo é o modelo ôhmico desenvolvido por D'ALKAINE & CORDEIRO (1984), cuja idéia central consiste no fato de algumas estruturas de filmes anódicos poderem ser considerados como sendo do tipo gel devido ao seu alto grau de hidratação, sendo que o movimento dos íons na estrutura gelatinosa assemelha-se ao movimento de íons na solução.

TABELA 5 - Cargas de redução total, mC cm^{-2} , dos filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,15V, em meio ácido, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v).

$v / \text{mV s}^{-1}$	t_h / s						
	0	2	15	30	60	120	240
5	1,553	1,728	2,380	2,516	5,877	14,29	18,00
10	1,237	1,554	1,923	2,401	5,790	13,11	17,78
25	1,147	1,457	1,821	2,298	5,590	13,07	17,61
50	1,033	1,287	1,705	2,294	5,371	13,10	17,06
100	0,9182	1,233	1,618	2,154	5,286	13,62	17,34
200	0,7205	1,250	1,591	2,095	5,443	13,88	17,45
500	0,6186	1,281	1,585	2,076	5,373	13,48	-

Nas figuras 40 a 42, são mostrados o comportamento do potencial de pico e da corrente de pico em função das diferentes velocidades de varredura, para os filmes crescidos por 30 s em 2,15 V. As correntes de pico para os estágios que se apresentam muito próximos um dos outros não estão apresentadas, nestas figuras.

Da representação de E_p em função de v (Figura 40), para os picos OC1, OC2 e OC3, observa-se que E_p se desloca continuamente para valores menos positivos com o aumento de v , tendendo a um limite. A corrente de pico, i_p , para os picos OC1 e OC2, aumenta linearmente com a velocidade de varredura (Figura 41), enquanto que a dependência de i_p com $v^{1/2}$ apresenta um afastamento da linearidade. Este afastamento é no sentido de correntes maiores, o que de certa forma indica que não deve haver acúmulo de cargas, no interior do filme (provável ausência de cargas espaciais), MOTT & CABRERA (1943) e D'ALKAINE & CORDEIRO (1984).

FIGURA 40 - Comportamento do potencial de pico (E_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodo de ouro em meio ácido no potencial de 2,15 V por 30 s.

FIGURA 41 - Comportamento da corrente de pico (I_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodo de ouro em meio ácido no potencial de 2,15 V por 30 s.

FIGURA 42 - Comportamento da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodo de ouro em meio ácido no potencial de 2,15 V por 30 s.

De forma geral, o comportamento dos parâmetros E_p e i_p em função da velocidade de varredura, se deve a um compromisso entre a variação do potencial do eletrodo, a velocidade de variação da espessura do filme durante a varredura voltamétrica e as propriedades de resistências ao transporte iônico no interior do filme.

Analogamente ao meio ácido, uma análise da redução de filmes de óxido espesso crescidos em função da velocidade de varredura foi realizada para o meio básico. Na Tabela 6 são mostrados os diferentes estágios de formação em função do tempo de crescimento e da velocidade de varredura.

Uma análise da carga total de redução em função das diferentes velocidades de varredura e dos diferentes tempos de crescimento está apresentada na Tabela 7, onde pode ser notado que em baixos tempos de crescimento, quando apenas os estados OC1 e OC2 estão presentes, a carga de redução é muito maior em baixas velocidades do que em altas, da ordem de 50%. Quando os estados OC2, OC3 e OC4 estão presentes as diferenças entre as cargas é pequena, menores do que 10%, nas diferentes velocidades de varredura. Deste modo pode ser suposto, aparentemente, que o estado OC1 apresenta uma cinética de redução bastante lenta, e quando aumenta-se a contribuição na carga de redução total pelos outros estados, OC2, OC3 e OC4, as diferenças se tornam menores.

Nas figuras 43 a 45, está mostrado o comportamento do potencial de pico e da corrente de pico em função das diferentes velocidades de varredura, para os filmes crescidos em 2,23 V por 30 s. As correntes de pico para os estágios que se apresentam muito próximos um dos outros não estão apresentadas.

O comportamento dos parâmetros E_p e i_p em função de v , aparentemente, exibe o mesmo tipo de dependência apresentada em meio ácido.

TABELA 6 - Diferentes estágios de crescimento de filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,23V, em meio básico, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v).

$v / \text{mV s}^{-1}$	t_h / s				
	0	80	240	600	1200
5	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
10	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
25	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
50	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
100	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
200	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3
500	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2	OC1,OC2,OC3	OC1,OC2,OC3

TABELA 7 - Cargas de redução total, mC cm^{-2} , dos filmes de óxidos espessos de ouro crescidos por polarização anódica em 2,23V, em meio básico, em diferentes tempos de crescimento (t_h) e diferentes velocidades de varredura (v).

$v / \text{mV s}^{-1}$	t_h / s				
	0	80	240	600	1200
5	1,12	2,13	2,96	3,42	11,73
10	0,989	1,99	2,78	3,40	11,54
25	0,897	1,82	2,74	3,34	11,47
50	0,783	1,66	2,68	3,30	11,35
100	0,776	1,51	2,45	3,26	11,23
200	0,590	1,33	2,03	3,14	11,15
500	0,504	1,21	1,92	3,03	11,09

FIGURA 43 - Curva do potencial de pico (E_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodos de ouro a 2,23V por 600s.

FIGURA 44 - Curva da corrente de pico (I_p) em função das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodos de ouro a 2,23V por 600s.

FIGURA 45 - Curva da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura para filmes de óxidos espessos crescidos sobre eletrodos de ouro a 2,23V por 600s.

3.2. ESTUDO DO FILME DE ÓXIDO ESPESSO POR ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA.

Com o objetivo de se fazer uma melhor caracterização dos filmes espessos de óxido de ouro, crescidos nos diferentes meios estudados, foram realizadas medidas elipsométricas dos mesmos, de onde foi possível obter as suas propriedades dielétricas. Nesta seção estão mostrados apenas os resultados obtidos para o crescimento do óxido de ouro em 2,15 V (meio ácido) e 2,23 V (meio básico), que apresentam-se bastante representativos.

Meio ácido.

Inicialmente, foi realizada uma medida dos parâmetros elipsométricos da superfície do eletrodo de ouro na ausência de filmes de óxido, ou seja, no potencial de 0,9 V (região da dupla camada elétrica, vide Figura 8). Estes espectros serviram de base para a modelagem dos dados elipsométricos coletados durante o crescimento do óxido em um determinado potencial, E_h . Na Figura 46 observa-se os parâmetros elipsométricos Δ e Ψ medidos no potencial de a 0,9 V, e na Figura 47 está mostrado o comportamento dos parâmetros n , índice de refração, e k , coeficiente de extinção, em função do comprimento de onda, λ , calculados a partir dos espectros obtidos experimentalmente (Δ e Ψ). Esta rotina de cálculo é feita pela aplicação direta da equação (14) que envolve duas variáveis obtidas experimentalmente, Δ e Ψ , e outras duas incógnitas, n e k do metal, o que é feito por um software comercial fornecido pela Rudolph Research.

A seguir, o potencial é varrido até 1,7 V, nesta condição há a formação de espécies OH/O adsorvidas na superfície do eletrodo, o filme crescido nestas condições tem dimensões da ordem de uma monocamada (filme "bidimensional") e é totalmente independente do filme espesso de óxido que será formado posteriormente no topo deste. Uma medida dos parâmetros elipsométricos, neste potencial, foi realizada e a dependência destes com o comprimento de onda está mostrada na Figura 48.

Toda modelagem feita neste trabalho foi realizada com um software comercial fornecido pela Rudolph Research que é baseado na

rotina de minimização Marquardt, AZZAM & BASHARA (1977). Nesta rotina de cálculo, para cada etapa do crescimento do filme, o índice de refração, o coeficiente de extinção e a espessura, d , foram determinados, com auxílio da equação elipsométrica (16), que envolve duas variáveis experimentais (Δ e Ψ) e três incógnitas (n , k e d do filme). Na modelagem dos resultados foi assumido o esquema apresentado na Figura 49, ou seja, o filme espesso de óxido de ouro, β , referente aos "estados" OC2, OC3 e OC4, observados durante as medidas eletroquímicas (vide seção 3.1), cresce sobre o filme "bidimensional", α , referente ao "estado" OC1 (vide seção 3.1), que por sua vez está diretamente sobre a superfície metálica.

Assim, através de modelagem como acima descrito, os parâmetros n e k foram calculados como uma função do comprimento de onda (Figura 50). Os valores encontrados para n e k mostram que o filme "bidimensional" é altamente absorvente, pouco hidratado e conseqüentemente bastante denso. Neste processo de cálculo foi encontrado que a espessura da camada do filme "bidimensional" era de 0,55 nm, valor coerente com aquele proposto na literatura, VINNIKOV, et al. (1972a), VINNIKOV, et al. (1972b).

FIGURA 46 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o ouro, em meio ácido, polarizado em 0,9 V. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 47 - Espectros calculados (n e k) para o ouro, em meio ácido, polarizado em de 0,9 V. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 48 - Modelo ótico assumido para a interface na análise dos resultados espectroelipsométricos: (a) em 0,9 V, (b) em 1,7 V e (c) acima de 1,7 V.

FIGURA 49 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o filme de óxido “bidimensional” α , crescido sobre ouro, em meio ácido, por polarização em 1,7 V. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 50 - Espectros calculados (n e k) para o filme de óxido “bidimensional” α , crescido sobre ouro, em meio ácido, por polarização em 1,7 V. Espessura calculada: 0,55 nm.

Nos potenciais acima de 1,7 V, além da formação do filme espesso de óxido de ouro há uma significativa produção de oxigênio gasoso o que impossibilita medir os parâmetros elipsométricos nestes potenciais. Assim, adotou-se o seguinte procedimento para se obter confiavelmente os mesmos. Inicialmente o filme foi crescido por um certo tempo t_h , em um dado potencial $E_h > 1,7$ V. A seguir, o potencial foi decrescido cuidadosamente até um valor da ordem de 1,7 V, potencial de corrente nula, onde além do filme se manter estável não há geração de oxigênio sobre o mesmo. Após, era necessário borbulhar N_2 sobre a superfície do eletrodo para deslocar as bolhas de O_2 que ainda se mantivesse agarradas à superfície eletródica. Depois desta etapa, os parâmetros elipsométricos foram obtidos. As medidas elipsométricas duram cerca de 90 minutos. Em sequência, o potencial do eletrodo foi aumentado cuidadosamente ao seu valor original de crescimento, E_h , para que o óxido pudesse continuar crescendo nas condições anteriores. Periodicamente, o procedimento acima era repetido quantas vezes fosse necessário, para se obter os parâmetros elipsométricos nos diversos estágios de crescimento dos filmes, em um mesmo potencial.

Os parâmetros elipsométricos medidos durante o crescimento dos filmes de óxido espesso de ouro no potencial de 2,15 V, em diversos t_h , em meio ácido, estão mostrados nas Figuras 51 e 52. Nenhum significado físico pode ser obtido dos mesmos, mas pode-se observar que em 90 s há uma mudança brusca nos perfis dos espectros. As Figuras 53 e 54 ilustram os espectros calculados de n e k , respectivamente. Pode ser visto das mesmas que os valores dos parâmetros n e k diminuem com o aumento no tempo de crescimento do filme de óxido (entre 0 e 45 s, intervalo que revela principalmente os "estados" OC1 e OC2), contudo a forma dos espectros não se alteram significativamente. Para tempos de crescimento acima de 90 s (após o aparecimento completo dos "estados" OC3 e OC4) a forma dos espectros se modificam sendo que o pico, inicialmente observado em torno de 500 nm, se desloca no sentido de comprimento de onda maiores, e a faixa de variação de n e k permanece praticamente independente do tempo de crescimento. O comportamento observado para o parâmetro n é compatível com a formação inicial de um filme de óxido de ouro que está crescendo de forma bastante hidratada,

consequentemente sua densidade está diminuindo (entre 0 e 45 s), e após longo tempo de crescimento (entre 45 e 360 s) parece que o grau de hidratação se estabiliza. O pico que aparece por volta de 500 nm e se desloca na direção de λ maiores pode estar associado com uma reestruturação interna do filme.

FIGURA 51 - Espectros experimentais de Ψ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos: (a) 5s, (b) 45s, (c) 90s, (d) 180s, e (e) 360s. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 52 - Espectros experimentais de Δ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos: (a) 5s, (b) 45s, (c) 90s, (d) 180s, e (e) 360s. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 53 - Espectros calculados de n para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos de crescimento: (a) 5s, (b) 10s, (c) 45s, (d) 90s, (e) 180s, e (f) 360s.

FIGURA 54 - Espectros calculados de k para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,15 V, em meio ácido, por diferentes tempos de crescimento: (a) 5s, (b) 10s, (c) 45s, (d) 90s, (e) 180s, e (f) 360s.

Meio básico.

As medidas elipsométricas para os filmes crescidos em meio básico foram realizadas de modo semelhante àquelas feitas em meio ácido. Na Figura 55 observa-se os espectros experimentais para Δ e Ψ coletados em 0,9 V, e a Figura 56 ilustra o comportamento de n e k calculados a partir do espectro obtido experimentalmente.

Na modelagem dos resultados foi assumido o mesmo modelo esquematizado e representado na Figura 50.

Os parâmetros elipsométricos experimentais obtidos no potencial de anodização de 1,7 V estão mostrados na Figura 56 e os correspondentes espectros calculados (n e k) estão ilustrados na Figura 57. Aqui também, foi encontrado que os valores para n e k são altos, o que mostra que o filme "bidimensional" é altamente absorvente, pouco hidratado e consequentemente bastante denso. Nestes cálculos foi encontrado que a espessura do filme "bidimensional" era de 0,28 nm, metade do correspondente valor assumido em meio ácido (0,55 nm), o que mostra uma total coerência com os dados de carga voltamétrica para o "estado" OC1 (vide seção 3.1).

Os espectros experimentais obtidos durante o crescimento do filme de óxido espesso no potencial de 2,23 V, em meio básico estão mostrados nas Figuras 58 e 59, de onde pode ser observado que em 600 s, após o aparecimento do "estado" OC3, há uma mudança brusca na forma dos mesmos. Os espectros calculados para n e k estão ilustrado nas Figuras 60 e 61. Destas figuras se observa, em geral, que os parâmetros n e k diminuem com o aumento no tempo de crescimento do óxido. O decréscimo do parâmetro n mostra, de maneira semelhante ao meio ácido, que o filme cresce de forma bastante hidratada.

FIGURA 55 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o ouro, em meio básico, e polarizado em 0,9 V. Ângulo de incidência 65°.

FIGURA 56 - Espectros calculados (n e k) para o ouro, em meio básico, polarizado em de 0,9 V. Ângulo de incidência 65°.

FIGURA 57 - Espectros experimentais (Δ e Ψ) obtidos para o filme “bidimensional” α crescido sobre ouro, em meio básico, por polarização em 1,7 V. Ângulo de incidência 65°.

FIGURA 58 - Espectros calculados (n e k) para o filme “bidimensional” α crescido sobre ouro, em meio básico, por polarização em 1,7 V. Espessura calculada: 0,28 nm.

FIGURA 59 - Espectros experimentais de Ψ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos: (a) 0s, (b) 30s, (c) 80s, (d) 240s, (e) 900s, e (f) 1200s. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 60 - Espectros experimentais de Δ obtidos para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos: (a) 0s, (b) 30s, (c) 80s, (d) 240s, (e) 900s, e (f) 1200s. Ângulo de incidência 65° .

FIGURA 61 - Espectros calculados de n para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos de crescimento tempos: (a) 0s, (b) 30s, (c) 80s, (d) 240s, (e) 600s, (f) 900s, e (g) 1200s.

FIGURA 62 - Espectros calculados de k para os filmes de óxido espesso de ouro, crescidos em 2,23 V, em meio básico, por diferentes tempos de crescimento tempos: (a) 0s, (b) 30s, (c) 80s, (d) 240s, (e) 600s, (f) 900s, e (g) 1200s.

Os espectros das Figuras 54 e 61 mostram um decréscimo nos valores de k , na região de λ próxima ao ultravioleta, sendo que com o aumento da espessura do óxido, este decréscimo no perfil de k tende a atenuar-se, sugerindo que deve haver um deslocamento do perfil para valores de λ cada vez menores (região do UV), proporcionada pela protonação de átomos O no óxido e/ou pela adição de água de hidratação na estrutura do óxido em crescimento. Assim, o decréscimo observado em k na região do UV, suporta as conclusões de que o filme de óxido espesso, está associado a uma grande quantidade de água de hidratação.

Os coeficientes de extinção relativamente altos na região visível sugerem que há um número significativo de defeitos de "estado" no interior do óxido. Tais defeitos de "estado" podem contribuir significativamente para a condutividade eletrônica por vários mecanismos, incluindo, por exemplo, tunelamento ressonante. A presença destes defeitos que em alguns casos se concentram em valores de energia bem definidas, explicam o porque do filme de óxido espesso (β) não ser muito isolante a temperatura ambiente, como poderia ser esperado para um óxido semiconductor.

Através de uma análise das espessuras dos filmes crescidos tanto em meio ácido quanto em meio básico, em função do tempo de crescimento do óxido, mostradas nas Figuras 63 e 64, é possível notar que o crescimento do óxido espesso (β) aumenta linearmente com o tempo de crescimento. Este comportamento sugere que o processo de crescimento não é determinado pelo transporte de íons ou defeitos através deste filme externo (β), uma vez que o mesmo é altamente hidratado, mas podendo ser determinado exclusivamente pela quebra da taxa de passividade na camada fina "bidimensional" α .

FIGURA 63 - Espessura, d , dos filmes de óxido "bidimensional", filme α , e óxido espesso, filme β , crescidos sobre eletrodos de ouro, em meio ácido, como uma função do tempo de crescimento.

FIGURA 64 - Espessura, d , dos filmes de óxido "bidimensional", filme α , e óxido espesso, filme β , crescidos sobre eletrodos de ouro, em meio básico, como uma função do tempo de crescimento.

3.3. DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE DE GERAÇÃO DE O_2 COM O POTENCIAL EM RELAÇÃO AOS ESTÁGIOS DE DESENVOLVIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO DE OURO.

Com o objetivo de se verificar o efeito dos distintos estados dos filmes de óxido espesso de ouro sobre um processo eletrocatalítico, escolheu-se pesquisar, de forma preliminar, a reação de geração de oxigênio (R.G.O.) como um sistema teste. Assim, este processo foi estudado tanto em meio ácido como básico sobre os diversos filmes de óxido espesso de ouro, através da técnica de polarização de estado estacionário.

Meio ácido.

A Figura 65 ilustra os correspondentes diagramas de Tafel ($\log i$ vs E) para a reação de geração de O_2 , sobre eletrodos de ouro previamente polarizado em 2,15 V por diferentes tempos de crescimento e a Tabela 8 traz os valores da inclinação de Tafel (b) para diversos E_h . Os diagramas de Tafel exibem até duas inclinações, uma para baixos e outra para altos sobrepotenciais, esta última por sua vez depende de t_h . Em geral, pode ser visto que a corrente em um dado potencial constante diminui com o aumento no tempo de crescimento do filme de óxido. Acredita-se que isto deve ocorrer devido a dois processos combinados, ou seja, o crescimento do óxido deve provocar uma diminuição nos valores da corrente de troca, i_0 , relacionado ao aumento da espessura do óxido. O segundo processo, que está sobreposto ao anterior, e tem um efeito inverso e menos pronunciado, está associado ao aumento de área superficial que ocorre durante o crescimento do filme espesso. Outro fato observado, é que após o aparecimento do pico OC3, há uma mudança no valor da inclinação de Tafel, na região de altos sobrepotenciais.

Meio básico.

Em geral, os diagramas de Tafel para a R.G.O. sobre os filmes de óxido de ouro, previamente crescidos em meio básico, apresentam duas inclinações, uma em baixos e outra em altos potenciais, como ilustrado na Figura 66. A inclinação de Tafel, na região de altos potenciais, tem um valor alto, entre 170 e 390 mV

dec⁻¹, enquanto que em baixos potenciais a inclinação é muito menor, apresentando um valor de aproximadamente 15 mV dec⁻¹, vide Tabela 9. De maneira semelhante ao meio ácido, o valor da corrente em um dado potencial diminui com o aumento no tempo de crescimento do óxido.

FIGURA 65 - Diagramas de Tafel para a R.G.O., em meio ácido, sobre eletrodo de Au previamente oxidado em 2,15V por diferentes tempos.

Tabela 8 - Valores da inclinação de Tafel (b), em altos e baixos sobrepotenciais para filmes crescidos em meio ácido à diferentes potenciais por distintos tempos.

E _h / V	b / mV dec ⁻¹	
	Alto E	Baixo E
2,00	97* -90**	170*, **
2,05	92* - 90**	170*, **
2,10	95* - 82***	145* - 120***
2,15	90*,** - 82****	136* - 125****
2,20	95** - 88****	145* - 135****

Estados presentes: (*) OC1; (**) OC1 e OC2; (***) OC1 - OC3 e (****) OC1 - OC4.

FIGURA 66 - Diagramas de Tafel para a R.G.O., em meio básico, sobre eletrodo de Au pré-oxidado em 2,23V por diferentes tempos.

TABELA 9 - Valores da inclinação de Tafel (b), em altos e baixos sobrepotenciais para filmes crescidos em meio básico em diferentes potenciais e a distintos tempos.

E_h / V	$b / mV\ dec^{-1}$	
	Alto E	Baixo E
2,03	391* - 168**	17*, **
2,08	184* - 250**	17*, **
2,13	350* - 243**	16* - 5**
2,18	330* - 260**	12* , **
2,23	337** - 221***	16** - 10***
2,33	300** - 255****	14** , ****
2,38	228** - 301****	12** - 8***
2,43	297** - 274****	8** - 11****

Estados presentes: (*) OC1; (**) OC1 e OC2; (***) OC1 - OC3 e (****) OC1 - OC4

Através de uma comparação dos diagramas de Tafel obtidos a diferentes potenciais de crescimento mas, mantendo-se constante o tempo de crescimento do filme de óxido, em meio básico, Figura 67, é possível observar claramente que a resistividade do óxido aumenta com o aumento do potencial. O comportamento observado para o meio ácido foi analogo.

Figura 67 - Diagramas de Tafel para a R.G.O. sobre eletrodo de Au pré-oxidado, em meio básico, a diferentes potenciais por 60 s.

Mecanismos.

Vários mecanismos tem sido propostos para a R.G.O., BOCKRIS & KHAN (1993). Um deles está exemplificado a seguir, em meio ácido (mecanismo I):

ou

Sendo Mox um sítio ativo superficial. Na primeira reação (19) há a formação do radical hidroxila adsorvido sobre o óxido como um intermediário, com um coeficiente de Tafel, quando etapa determinante da velocidade, de 120 mV dec⁻¹.

Na segunda reação (20 ou 20') é formado o radical oxigênio adsorvido (também como intermediário), com um coeficiente de Tafel, quando etapa determinante da velocidade, de 40 e 30 mV dec⁻¹, para as reações 20 e 20', respectivamente, estas etapas são alternativas, a ocorrência de uma ou de outra etapa, depende da força de adsorção do intermediário. Na terceira e última reação (21) observa-se a recombinação de duas espécies oxigênio radiculares para formação de uma molécula de oxigênio, e apresenta um coeficiente de Tafel, quando etapa determinante da velocidade, de 15 mV dec⁻¹.

Um outro mecanismo foi proposto por CONWAY et al. (1992), para a Pt em meio ácido, quando trabalha-se em alto potencial que é mostrado a seguir (mecanismo II).

ou

Onde MoxM^{z+} é um intermediário gerado sobre alta polarização anódica, Mox é o sítio ativo do óxido e M^{z+} íons do metal

sobre este sítio num alto estado de oxidação. Na reação redox (22) tem se sobre o sítio ativo a formação do radical hidroxila adsorvido, levando a um coeficiente de Tafel $\sim 60 \text{ mV dec}^{-1}$, quando etapa determinante da velocidade. A espécie $\text{MoxM}^{(z-1)+}$ pode ser regenerada ao estado de oxidação inicial por uma subsequente reação redox (23)

Para os valores encontrados para as inclinações de Tafel iguais a $120\text{-}145 \text{ mV dec}^{-1}$, em meio ácido, pode-se propor que a R.G.O. ocorre segundo o mecanismo I, com a etapa (19) sendo a determinante da velocidade de reação. E para a região de inclinação de Tafel entre 80 e 95 mV dec , duas hipóteses são levantadas: (a) há uma competição das etapas (19) e (20) ou (20'), do mecanismo I em relação a etapa determinante da velocidade da reação; ou (b) há uma competição da etapa (19) do mecanismo I, e da etapa (22) do mecanismo II, em relação a etapa determinante da velocidade da reação, gerando inclinações da ordem de 90 mV dec^{-1} .

Analogamente ao meio ácido, vários mecanismos tem sido propostos para a R.G.O. em meio básico (mecanismo III, similar ao mecanismo I), porém em meio básico.

ou

Sendo Mox um sítio ativo superficial. Na primeira reação (24) há a formação do radical hidroxila adsorvido sobre o óxido como um intermediário, este processo tem um coeficiente b de 120 mV dec^{-1} .

Na segunda reação (25 ou 20') é formado o radical oxigênio adsorvido (também como intermediário), e o correspondente coeficiente de Tafel é de 40 e 30 mV dec^{-1} , respectivamente. Na terceira e última reação (21) observa-se a recombinação de duas

espécies oxigênio radicalares para formação de uma molécula de oxigênio, e apresenta um coeficiente de Tafel de 15 mV dec^{-1} .

Para os valores encontrados para as inclinações de Tafel de aproximadamente 17 mV dec^{-1} , em baixos potenciais e em meio básico, pode-se propor que a etapa (21) é a etapa determinante da velocidade da reação. E para a região de altos potenciais, em meio básico, onde as inclinações de Tafel está entre 180 e 300 mV dec^{-1} , não pode ser associado uma etapa determinante entre as reações acima listadas, contudo, uma vez que a corrente tende a um valor limite, ela pode estar relacionada com processos difusionais, ou a cinética pode estar diretamente determinada pela barreira imposta pelo filme de óxido, MACDONALD & CONWAY (1961). Este fenômeno deverá ser melhor explorado em uma próxima etapa.

3.4. DEPENDÊNCIA COM O TEMPO DA VELOCIDADE DE GERAÇÃO DE O_2 EM RELAÇÃO AOS ESTADOS DE CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO.

Durante as anodizações nos diferentes E_h , as densidades de corrente totais, que englobam as densidades de corrente para geração de O_2 , e para o crescimento dos filmes de óxido, foram medidas numa tentativa de relacioná-las ao curso do desenvolvimento do filme de óxido. Em meio ácido, para polarizações em até $2,05 \text{ V}$ a corrente diminui quase que exponencialmente com o tempo até atingir valores muito pequenos. A Figura 68 ,mostra o comportamento de i vs t_h , para o potencial $2,00 \text{ V}$.

O efeito eletrocatalítico frente ao desprendimento de O_2 devido a mudança do estado do óxido formado em $2,10$, $2,15$ e $2,20 \text{ V}$ depois do aparecimento dos picos OC3 e OC4 parece ser importante uma vez que a corrente aumenta (como mostra a Figura 69, para polarização em $2,15 \text{ V}$). Contudo, um decréscimo na energia de ativação de só $\sim 5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, a 298K , seria o suficiente para produzir o aumento de i até atingir os máximos observados. Ou seja, só mudanças tênues no estado do filme de óxido são requeridas para

produzir variações substanciais na atividade eletrocatalítica TREMILIOSI-FILHO et al. (1992).

Em meio básico nenhum efeito catalítico substancial foi observado apenas o fato da diminuição da corrente quase que exponencialmente com o tempo até atingir valores muito pequenos, Figura 70.

Figura 68 - Velocidades da geração de O_2 , medidas como corrente, durante um período estendido de formação do filme de óxido (i vs t_h) para um potencial de crescimento de 2,00 V

Figura 69 - Velocidades da geração de O_2 , medidas como corrente, durante um período estendido de formação do filme de óxido (i vs t_h) para um potencial de crescimento de 2,15 V

Figura 70 - Velocidades da geração de O_2 , medidas como corrente, durante um período estendido de formação do filme de óxido (i vs t_h) para um potencial de crescimento de 2,15 V

4. CONCLUSÕES

1. A anodização potencioestática de eletrodos de Au conduz a formação de um filme de óxido que exhibe até quatro estados distintos (OC1 - OC4) na sua redução. A sequência de desenvolvimento dos vários estágios depende de E_h e t_h .

2. A extensão de formação do filme total de óxido sobre Au não alcança qualquer limite; contudo, o estado OC1 atinge um limite equivalente a 2,8 monocamadas de O, em meio ácido, e 1 monocamada de O, em meio básico.

3. A formação do filme de óxido espesso, em ambos os meios de crescimento, altera o comportamento da carga de redução do óxido, provavelmente devido ao início de um novo processo de crescimento do filme envolvendo a injeção de íons Au no filme de óxido inicialmente formado por troca de posições.

5. As medidas elipsométricas revelaram que o filme "bidimensional" de óxido crescido sobre ouro, não é hidratado e se apresenta como altamente absorvente. Porém, o filme de óxido espesso que é formado sobre o mesmo é bastante hidratado e menos absorvente.

4. Os diagramas de Tafel, em meio ácido e básico, revelam duas características: (a) apresentam duas regiões lineares, uma para baixos e outra para altos potenciais; e (b) mostram um deslocamento de todo o gráfico na direção de correntes menores, como resultado, possivelmente, do aumento na resistência ôhmica interna do filme, dificultando o transporte de cargas ou íons através do mesmo e consequentemente a corrente da R.G.O. diminui com o aumento da espessura do óxido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., et. al. The Real Condition of Electrochemically Oxided Platinum Surfaces. Part I - Resolution of Component Processes. *J. Electroanal. Chem.*, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H, et. al. The Role of Ion Adsorption in Surface Oxide Formation and Reduction at Noble Metals: General Features of the Surface Process. *J. Electroanal. Chem.*, v. 100, p. 417-446, 1979.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., et. al. Elementary Steps of Electrochemical Oxidation of Single-Crystal Planes of Au - I. Chemical Basis of Process involving Geometry of Anions and the Electrode Surfaces. *Electrochimica Acta*, v. 31, n. 8 , p. 1051-1061, 1986.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., et. al. Elementary Steps of Electrochemical Oxidation of Single-Crystal Planes of Au - II. A Chemical and Structural Basis of Oxidation of the (111) Plane. *J. Electroanal. Chem.*, v. 228, p. 429-453, 1987.

- ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., et. al. Stochastically-gaated Surface Processes Involving Anions in Oxidation of Au: Time-resolution of Processes Down to 0,25% Coverages and 50 μ s Time-scales. *Electrochimica Acta*, v. 34, n. 8 , p. 1045-1056, 1989.
- ARMSTRONG, G., HIMSWORTH, F. R., e BUTLER, J. A. V.. The Kinectics of Electrode Processes. III - The Behaviour of Platinum and Gold Electrodes in Sulfuric Acid and Alkaline Solutions Containing Oxygen. *Proc. Roy. Soc.*, v. A143, p. 89-103, 1933.
- BARNARTT, S.. The Oxigen-Evolution Reaction at Gold Anodes - I. Accuracy of Overpotential Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, v. 106, n. 8, p. 722-729, 1959a.
- BARNARTT, S.. The Oxigen-Evolution Reaction at Gold Anodes - II. Overpotential Measurements and Reaction Mechanism in Sulfuric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v. 106, n. 11, p. 991-994, 1959b.
- BÉLANGER, G., VIJH, A. K.. Anodic Oxides on Noble Metals. *Oxide and Oxide Films*. Vijh, A. K., Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, v. 5, p. 1-104, 1977.
- BOURKANE, S., et. al.. Investigation of Gold Oxidation in Sulfuric Medium - I. Electrochemical Impedance Techniques. *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 7, p. 1023-1028, 1993.
- BOCRIS, J. O'M., KHAN, S. U. M.. *Suface Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1993.

- BURKE, L. D.. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part A; Trassati, S., Ed.; Elsevier; New York, 1980.
- BURKE, L. D., McRANN, M.. Thick Oxide Growth on Gold in Base. *J. Electroanal. Chem.*, v. 125, p. 387-399, 1981.
- BURKE, L. D., LYONS, M. E., WHELAN, D. P. Influence of pH on the Reduction of Thick Anodic Oxide Film on Gold. *J. Electroanal. Chem.*, v. 139, p. 131, 1982.
- BURKE, L. D., McCARTHY, M. M., ROCHE, M. B. C.. "Influence of Solution pH on Monolayer and Multilayer Oxide Formation Processes on Gold and Palladium." *J. Electroanal. Chem.*, v. 167, p. 291, 1984.
- BURKE, L. D., HOPKINS, G. P. Hydrous Oxide Formation on Gold in Base Under Potential Cycling Conditions. *J. Appl. Electrochem.*, v. 14, p. 679, 1984.
- BURKE, L. D.. Electrochemistry of Hydrous Oxide Films. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Bockris, J. O'M., Conway, B. E., Eds.; Plenum Press: New York, v. 18, p. 168-248, 1986.
- BURKE, L. D., O'DWYER, K. J.. Application of the Hydrous Oxide Mediation Model of Electrocatalysis to Reactions at Noble Metal Anodes in Base - II. Au, Ru and Ir. *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 11/12, p. 1829-1835, 1990.
- BURSHTAIN, R. K.. *Elektrokhimiya*, v. 3, p. 349, 1967.

CHAO, F., COSTA, M., TADJEDDINE, A.. *Bull. Soc. Chim. France*, p. 2465, 1971.

CHAO, F., COSTA, M., LECOEUR, J. In Situ Ellipsometry on Noble Metals Electrodes. A Way of Testing Theoretical Microscopic Parameters. *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 11/12, p. 1839-1847, 1991.

CHIALVO, A. C., TRIACA, W. E., ARVIA, A. J. Changes in the Polycrystalline Gold Electrode Surface Produced by Square Wave Potential Perturbations. *J. Electroanal. Chem.*, v. 171, n. 1/2, p. 303-316, 1990.

CONWAY, B. E., TREMILOSI-FILHO, G., JERKIEWICZ, G.. Development of Thick Oxide Films at Pt and the Dependence of Kinetics of Anodic O₂ Evolution on the State of Oxide. *Oxides Films on Metal & Alloys*. Eds. B. R. MacDougall, R. S. Aiwitt e T. A. Ramanarayanan. The Electrochemical Society, Inc., Proc. Vol. 92-22, p.165, 1992.

D'ALKAINE, C. V. e CORDEIRO, J. M.. Advances in Lead Acid - Batteries. Eds. D. Pavlov e K. Bullock. *Eletroch. Soc.*, p. 190, 1984.

DEBORIN, G., ERSHLER. B. The Polarization Capacity of a smooth Gold Electrode. *Acta Physicochem. U.S.S.R.*, v. 13, p. 347-60, 1940.

DICKERTMANN, D., SCHULTZE, J. W., VETTER, K. J.. Electrochemical Formation and Reduction of Monomolecular Oxide Layers on (111) and (100) Planes of Gold Single Crystals. *J. Electroanal. Chem.*, v. 55, p. 429-443, 1973.

DICKINSON, T., POVEY, A. F., SHERWOOD, P. M. A.. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Oxide Films on Platinum and Gold Electrodes. *Faraday Trans I*, v. 71, p.298-311, 1975.

EL WAKKAD, S.E.S., SHAMS EL DIN, A.M. The Anodic Oxidation of Metals at Very Low Current Density. Part V. Gold. *J. Chem. Soc.*, p. 3098-3102, 1954.

GILROY, D.. Oxide Growth at Platinum Electrodes in H_2SO_4 at Potentials Below 1.7 V. *J. Electroanal. Chem.*, v. 71, p. 257-277, 1976.

GILROY, D.. Oxide Formation in the Oxygen Evolution Region at Pt Electrodes in $M \text{H}_2\text{SO}_4$. *J. Electroanal. Chem.*, v. 83, p. 329-339, 1977.

GRUNEBERG, G.. *Eletrochimica Acta*, v. 10, p. 339, 1965.

HICKLING. *Trans. Faraday Soc.*, v. 42, p. 518, 1946.

HOARE, J. P.. Adsorption of Oxygen on Gold Electrodes in Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, v. 9, p. 1289-1294, 1964.

IVES, D.J.G.; JANZ, G.J.. *Reference Electrodes*. New York, Academic Press, 1961.

JEFFERY, The electrolysis of Nitric, Sulfuric and Orthophosphoric Acids Using a Gold Anode. *Trans. Faraday Soc.*, v. 11, p.9, 1915.

JEFFERY . *Trans. Faraday. Soc.*, v. 42, p. 518, 1940.

JIRSA, BURYANEK. The Anode Oxidation of Gold. I - Anode Oxidation of Gold in Sulfuric Acid. *Chem. Listy*, v. 16, p. 189, 1922a.

JIRSA, BURYANEK. Anodic Oxidation of Gold. *Chem. Listy*, v. 16, p. 299, 1922b.

JIRSA, BURYANEK. *Chem. Listy*, v. 16, p. 328, 1922c.

JIRSA, BURYANEK. Anodic Oxidation of Gold. *Z. Elektrochem.*, v. 29, p. 123, 1923.

JIRSA, JELINEK. Anodic Oxidation of Gold. II - Properties of Auric Sulfate. *Chem. Listy*, v. 18, p. 1, 1924a.

JIRSA, JELINEK. Anodic Oxidation of Gold. II - Properties of Auric Sulfate. *Z. Elektrochem.*, v. 30, p. 286, 1924b.

JIRSA, JELINEK. Anodic Oxidation of Gold. III - Properties of Auric Nitric. *Z. Elektrochem.*, v. 30, p. 534, 1924c.

KIRK, D. W., FOULKERS, F. R., GRAYDON, W. F.. The Electrochemical Formation of Au(I) Hydroxide on Gold in Aqueous Potassium Hydroxide. *J. Electrochem. Soc.*, v. 127, n. 5, p. 1069-1076, 1980.

LAITINEM, H.A.; CHAO, M.S. The Anodic Surface Oxidation of Gold. *J. Electrochem. Soc.*, v. 108, p. 726, 1961.

LOHRENGEL, M. M., SCHULTZE, J. W.. Electrochemical Properties of Anodic Gold Oxide Layers - I. Potenciostatic Oxide Growth and Double Layer Capacity. *Electrochimica Acta*, v. 21, p. 957-965, 1976.

MacDONALD, J. J., CONWAY, B. E.. The Role of Surface Films in the Kinetics of Oxygen Evolution at Pd+Au Alloy Electrodes. *Proc. Roy. Soc.*, A269, p. 419, 1962.

MOTT, N. F. e CABRERA, N.. *Rep. Prog. Phys.*, v. 12, p. 12, 1943.

RAND, D.A.J.; WOODS, R. *J. Electroanal. Chem.*, v. 31, p. 29, 1971.

REID, W. E., KRUGER, J.. *Nature*, v. 203, p. 402 , 1964.

ROSS, P. N.. Proceedings of 187th A. C. S. Meeting in St. Louis, 1984.

RUDOLPH RESEARCH. *Manual for the Automatic s2000 Ellipsometer*. New Jersey, 1987.

SCHULTZE, J. W., VETTER, K. J.. Kinetik der Elektrochemischen Bildung und Reduktion von Monomolekularen Oxidschichten auf Gold. *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 75, n. 5, p. 470-481, 1971.

SIROHI, R. S., GENSHAW, M. A., Electrochemical Ellipsometric Study of Gold. *J. Electrochem. Soc.*, v. 116, n. 7, 910- 914, 1969.

TAKAMURA, T., et. al. *J. Electrochem. Soc.*, v. 117, p. 626, 1970.

TILAK, B.V. et al. The Real Condition of Oxidized Pt Electrodes. Part III. Kinetic Theory of Formation and Reduction of Surface Oxides. *J. Electroanal. Chem.*, v. 48, n. 1, p. 1-23, 1973.

TREMILIOSI-FILHO, G., JERKIEWICZ, G. CONWAY, B. E.. Characterization and Significance of The Sequence of Stages of Oxide Films Formation at Platinum Generated by Strong Anodic Polarization, *Langmuir*, v. 8, n. 2, p. 658-667, 1992.

VELA, M. E., SALVAREZZA, R. C., ARVIA, A. J.. The Electroreduction Kinetics of the hydrous Gold Oxide Layers and Growth Modes and Roughness of the Electroreduced gold Overlayers. *Eletrochimica Acta*, v. 35, n. 1, p. 117-125, 1990.

VERWEY, J. W.. *Physica*, vol. 2, p. 1059, 1935.

VINNIKOV, Y. Y., SHEPELIN, V. A., VESELOVSKII, V. I.. Elliptosometric and Electrochemical Investigation of the Au Electrode - I. Qualitative Assessment of Optical and Coulometric Data. *Elektrokhim.*, v. 8, p. 1201-1204, 1972.

VINNIKOV, Y. Y., SHEPELIN, V. A., VESELOVSKII, V. I.. Elliptosometric and Electrochemical Investigation of the Au Electrode - II. Assessment of the Thickness and the Optical Parameters of Coatings. *Elektrokhim.*, v. 8, p. 1352-1354, 1972.

WOODS, R.. Chemisorption at Electrodes: Hydrogen and Oxygen on Noble Metals and Theirs Alloys. *Electroanalytical Chemistry*, Bard, J., Ed.; Marcel Dekker; New York, v. 9, p. 1-162, 1977.