



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

RELATÓRIO 1

ÁREA ELETROATIVA DE ELETRODO DE PT,PD E AU

Vinícius dos Passos de Souza · 23202330859

CTQ-012 – Eletroquímica e Eletroanalítica
Docente · Mauro Coelho dos Santos

Santo André
6 de março de 2025

Resumo

A área eletroativa de eletrodos é fundamental para a caracterização de sistemas eletroquímicos. Este relatório apresenta teorias e métodos baseados na voltametria cíclica para seu cálculo, com foco em eletrodos de Pt, Pd e Au. Dados experimentais e procedimentos detalhados são discutidos, comparando os resultados com referências da literatura. Observa-se que a área eletroativa é maior que a área geométrica do eletrodo, devido à rugosidade superficial. Esse efeito justifica o uso de nanopartículas para maximizar a eficiência em processos eletroquímicos.

1 Introdução

Em estudos eletroquímicos, diversos parâmetros devem ser considerados ao realizar uma medida experimental. Dentre eles, um dos mais importantes é a área ativa do eletrodo, pois está diretamente relacionada à eficiência das reações que ocorrem na interface eletrodo/solução. Isso se deve ao fato de que a área efetiva disponível para as reações não corresponde à área geométrica do material. Em escala microscópica, a superfície do eletrodo apresenta irregularidades, como poros, rugosidades e defeitos, que fazem com que nem todos os pontos da superfície sejam igualmente acessíveis ou ativos para as reações eletroquímicas. Para ilustrar essa ideia, a Figura 1 apresenta uma representação esquemática da superfície de um eletrodo em diferentes escalas, evidenciando que a área real disponível para as reações é significativamente diferente da área geométrica observada macroscopicamente.

No caso de eletrodos de platina (Pt), a determinação da área eletroativa é particularmente relevante devido às suas propriedades únicas. O Pt é amplamente utilizado em aplicações eletroquímicas, como células a combustível, sensores, eletrólise da água e processos catalíticos, graças à sua alta condutividade elétrica, estabilidade química e excelente atividade catalítica. No entanto, para otimizar o desempenho desses dispositivos, é essencial quantificar a área ativa do eletrodo, uma vez que ela influencia diretamente a corrente elétrica medida e a eficiência dos processos eletroquímicos. Além disso, o estudo da área eletroativa permite monitorar a degradação do eletrodo

ao longo do tempo, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais duráveis e eficientes.

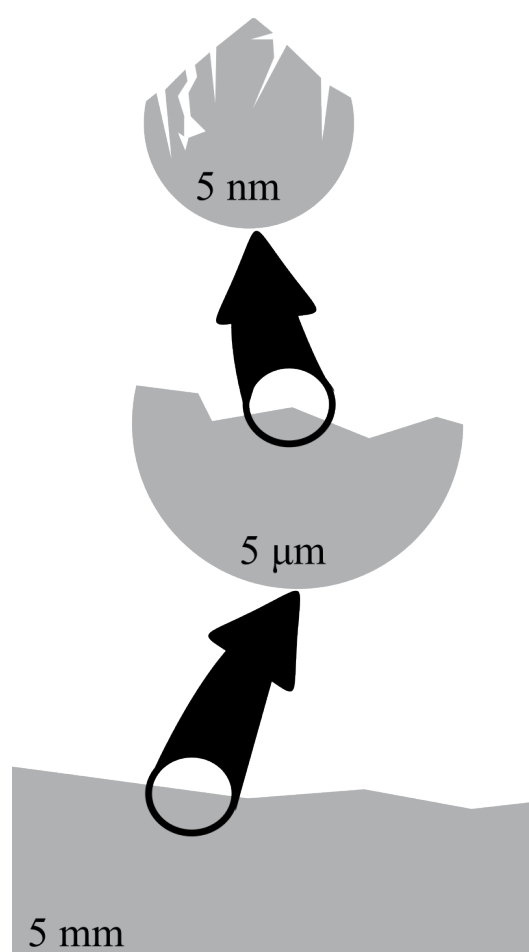


Figura 1: Ilustração da superfície do material a diferentes escalas. Autoria Própria.

Neste relatório, serão apresentados modelos teóricos para o cálculo da área eletroativa de eletrodos de Pt, com foco em técnicas eletroquímicas amplamente utilizadas, como a voltametria cí-

clica e a cronoamperometria. Esses métodos permitem estimar a área ativa com base em parâmetros eletroquímicos, como a carga envolvida em processos de adsorção/desorção de espécies químicas (por exemplo, hidrogênio ou monóxido de carbono) ou a integração de picos de corrente em voltamogramas. Em seguida, serão discutidos experimentos realizados para a medição da área eletroativa, aplicando as equações e modelos teóricos propostos. Dessa forma, este trabalho busca fornecer uma base sólida para a determinação da área ativa de eletrodos, desde a fundamentação teórica até a aplicação prática.

2 Base Teórica

Para calcular a área ativa de um eletrodo, é fundamental compreender os processos que ocorrem em sua superfície e como eles podem ser quantificados experimentalmente. Para isso, inicialmente será feita uma apresentação da técnica de Voltametria Cíclica e o que pode ser observado em perfis voltamétricos e, em seguida, serão apresentados três modelos teóricos para a determinação da área ativa, cada um baseado em diferentes abordagens e princípios eletroquímicos.

2.1 Voltametria Cíclica

Essa técnica eletroquímica consiste em variar o potencial de forma linear ao longo do tempo, partindo de um potencial inicial V_0 até um potencial final V_f e, em seguida, retornando a V_0 . Como ilustrado na Figura 2, essa variação induz processos eletroquímicos na solução, resultando em uma corrente que é registrada e analisada.

Assim, obtemos dados de corrente (em amperes) em função do potencial (em volts). Esses dados formam o que chamamos de voltamograma, que nos informa como a aplicação de um potencial gera corrente na solução. A corrente pode ser de oxidação (valores positivos) ou redução (valores negativos), seguindo a convenção usual. Como o gráfico geralmente apresenta a varredura do menor para o maior potencial, os picos na região de

corrente positiva indicam processos de oxidação ocorrendo no eletrodo, enquanto os picos na região negativa correspondem a processos de redução.

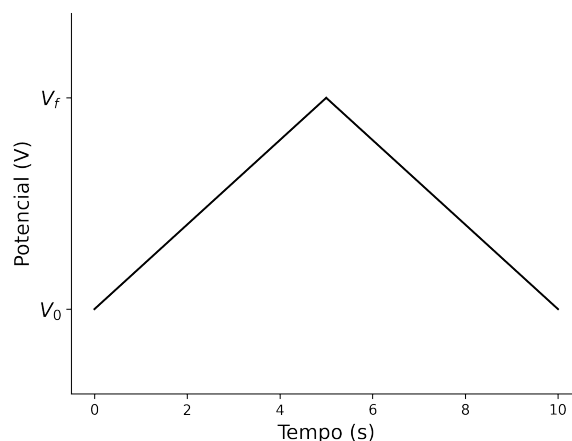


Figura 2: Gráfico de como potencial varia em uma medida de voltametria cíclica. Autoria Própria.

A Figura 3 apresenta alguns exemplos de voltametrias com perfis distintos. No traço azul, observamos um comportamento praticamente linear, indicando a ausência de reações significativas, já que o eletrodo de carbono vítreo está em uma atmosfera inerte, sem espécies eletroativas para participar do processo. No traço vermelho, começam a surgir picos, que representam a oxidação e redução de espécies presentes na solução. No traço verde, esses picos tornam-se mais evidentes, e no traço laranja observa-se um padrão ainda mais complexo, com múltiplos picos e formas menos definidas.

Essas diferenças nos voltamogramas refletem as reações que ocorrem ao aplicar um potencial. No caso do traço azul, a ausência de corrente significativa se deve à falta de espécies eletroativas no meio. Quando a atmosfera muda para ar (traço vermelho), há um aumento na atividade eletroquímica, evidenciado pelos picos mais nítidos. Esse mesmo efeito pode ser observado nas curvas verde e laranja, demonstrando como o voltamograma pode variar de acordo com o ambiente e as condições experimentais.

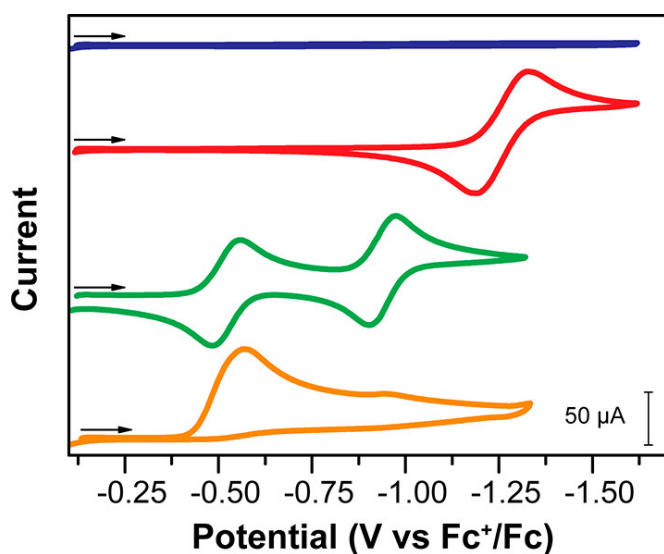


Figura 3: Voltamogramas de exemplo nos quais em azul temos para eletrodo de carbono vitreo sob nitrogênio; em vermelho para eletrodo de carbono vitreo sob ar; em verde temos $\text{CoCp}(\text{dppe})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ sob nitrogênio; em laranja temos $\text{CoCp}(\text{dppe})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ sob ar. Figura retirada de [1].

Muito mais pode ser discutido sobre voltametria, porém para as discussões feitas aqui essas informações são o necessário para começarmos a modelar o que acontece na reação e como calcular área eletroativa. Porém, caso queira saber mais sobre voltametria, existem artigos que discutem-na de maneira aprofundada e inclusive possuem anexos nos quais são feitos cálculos de área eletroativa e outras constantes [1].

2.2 Carga de adsorção de Hidrogênio

Uma das formas de calcular a área ativa de um eletrodo é por meio da adsorção de moléculas gasosas, como o hidrogênio, em sua superfície. Esse processo pode ocorrer de duas maneiras distintas [2]:

- **Adsorção Física:** Neste caso, as moléculas são adsorvidas na superfície do eletrodo por meio de forças de van der Waals, formando uma camada molecular. A área

eletroativa, A_{EA} , pode ser calculada por:

$$A_{\text{EA}} = n_a N_a a_a, \quad (1)$$

onde n_a é o número de mols de gás adsorvidos, N_a é o número de Avogadro e a_a é a área ocupada por cada partícula;

- **Adsorção Química:** Aqui, as moléculas de gás formam ligações covalentes com sítios ativos na superfície do eletrodo. A área eletroativa é dada por:

$$A_{\text{EA}} = \frac{n_a \cdot N_a}{d_m}, \quad (2)$$

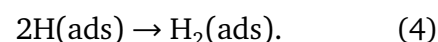
onde d_m é a densidade superficial de átomos metálicos na superfície.

No caso de eletrodos de platina (Pt) e de Paládio (Pd), a dessorção de hidrogênio é particularmente relevante. Durante uma voltametria cíclica, em potenciais mais negativos, ocorre a redução e adsorção de átomos de hidrogênio na superfície da Pt seguida de sua liberação. Esse processo pode ser descrito em três etapas principais:

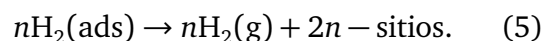
1. Adsorção de H^+ :



2. Formação de uma camada de hidrogênio, seguida pela adsorção de H_2 :



3. Liberação das moléculas de hidrogênio:



Estes vão se repetindo, nos informando que temos uma adsorção química, nos permitindo usar a Eq. 2 para o cálculo da área eletroativa.

Analisando as variáveis, sabemos que:

- N_a é $6.022 \cdot 10^{23}$;
- d_m é apresentado na literatura para cada material [3],

no entanto, n_a é um número que pode variar como o momento que estamos, já que o número de partículas adsorvidas depende do momento em que estamos na reação. Por isso, considerando o transporte de carga que esta acontecendo ao ser retirado eletro para adsorção de hidrogênio, pode-se calcular:

$$n_a = \frac{Q_m}{F}, \quad (6)$$

onde F é a constante de Faraday (96485.33121 C/mol) e Q_m é a carga associada a formação da monocamada, a qual pode ser medida em uma voltametria cíclica, medida de corrente (i) por potencial (V),

$$i = \frac{dQ}{dt} \Rightarrow Q = \int i dt, \quad (7)$$

como em voltametrias definimos velocidade de varredura de potencial, ν , conseguimos calcular tempo a partir da variação de potencial

$$t = \frac{V_0 - V}{\nu} \Rightarrow dt = \frac{dV}{\nu}, \quad (8)$$

assim, a carga total do sistema é

$$Q = \frac{1}{\nu} \int i dV, \quad (9)$$

porém, queremos o valor de Q_m o qual é a carga devido a correntes catódicas, sem contar com as de dupla camada, assim, se descontarmos a carga de região de dupla camada Q_{dc} , definimos

$$Q_m = \frac{1}{\nu} \int i dV - Q_{dc}. \quad (10)$$

Com isso, podemos por fim calcular a área ao substituir as Eqs. 6 e 10 na Eq. 2, fornecendo

$$A_{EA} = \frac{N_A}{F \cdot d_m} \left(\frac{1}{\nu} \int i dV - Q_{dc} \right). \quad (11)$$

Em muitos casos, em vez de subtrair a contribuição da dupla camada, a área eletroativa pode ser estimada considerando apenas a carga associada à dessorção em eletrodos de Pt ou Pd.

Neste trabalho, buscamos também calcular a área eletroativa para eletrodos de ouro (Au), e essa mesma abordagem pode ser aplicada. Isso porque, na voltametria cíclica do ouro, observa-se um pico de redução associado à deposição e dessorção de espécies adsorvidas, como o oxigênio ou ânions específicos presentes na solução. Esse processo ocorre exclusivamente na superfície do eletrodo, tornando a carga associada ao pico de redução um parâmetro confiável para estimar a área eletroativa, assim como é feito para Pt e Pd.

2.3 Equação de Randles-Sevick

Outra forma de calcular a área de reação no eletrodo é usando a Equação de Randles-Sevick. Nesta modelagem consideramos uma reação do tipo



no qual O é espécie que oxidada e R que reduzida. Supondo que esse sistema inicial tem um potencial V_0 , quando não tem reação acontecendo. Assim, se começarmos a aplicar um potencial dada uma velocidade de varredura (ν), temos que o potencial em qualquer instante do tempo é

$$V(t) = V_0 - \nu \cdot t. \quad (13)$$

Caso a transferência de elétrons ocorra rápido o suficiente para que as espécies O e R estejam na proporção esperada assim que reação acabar, podemos modelar esse sistema usando a equação de Nernst, nos possibilitando descrever a concentração de espécies O e R em uma posição fixa para cada instante por

$$\frac{C_O(t)}{C_R(t)} = \exp\left(\frac{n \cdot F}{R \cdot T}(V_0 - \nu \cdot t - V^0)\right), \quad (14)$$

onde V^0 é o potencial padrão do eletrodo. Resolvendo essa equação, feita em passagens em [4], conseguimos descrever

$$C_O(t) = C_O^* - (n \cdot F \cdot A(\pi \cdot D_O)^{1/2})^{-1} \int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau, \quad (15)$$

no qual D_O é o coeficiente de difusão da espécie O , n é o número de elétrons transferidos na reação

e C_0^* é a concentração da espécie O dividido pela densidade do fluido usado. Esse resultado por si só já trás muitos resultados, porém a partir dele é possível obter informações sobre a corrente ao rearranjar a equação e aplicar equações de difusão linear sobre essa concentração de espécies. Assim nos possibilitando descrever a corrente do sistema como

$$i = n \cdot F \cdot A_{EA} \cdot C_0^* \cdot \left(\pi \cdot D_0 \cdot \frac{nF}{RT} \nu \right)^{1/2} \cdot \chi(\nu t), \quad (16)$$

sendo $\chi(\nu t)$ um numero puro, o qual é obtido durante a conversão de concentração de espécies para corrente. Este número foi calculado de diferentes formas, desde numericamente[5] até analiticamente[6], possibilitando um mapeamento do mesmo em termos de uma diferença de potencial, apresentado na Figura 4, na qual é apresentado um valor pico de potencial atingido quando

$$\pi^{1/2} \cdot \chi = 0.4463.$$

Assim, podemos obter equação de máximo da corrente, pico, ao invés de corrente em todos os pontos. A qual à 25 °C e para cálculo de área em cm^2 temos

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_{EA} \cdot C_0^* D_0^{1/2} \nu^{1/2}. \quad (17)$$

A qual nos possibilita visualizar que a corrente do pico em uma voltametria deve ser proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura do mesmo. Assim nos permitindo calcular a área de reação uma vez que calculemos o coeficiente angular de uma curva de pico de corrente pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

Para podermos utilizar essa equação para modelar picos é necessário que

1. **Difusão Linear:** Deve ter excesso de eletrólito de suporte para que tenhamos mínimo efeito de migração iônica;
2. **Ausência de adsorção:** Não devemos ter espécies redox sendo adsorvida na superfície do eletrodo, pois assim não teremos apenas corrente difusional;

3. **Potencial Adequado:** Devemos ter intervalo de potenciais que possibilite visualizar a oxidação e redução as espécies, podendo o processo ser reversível ou semi-reversível.

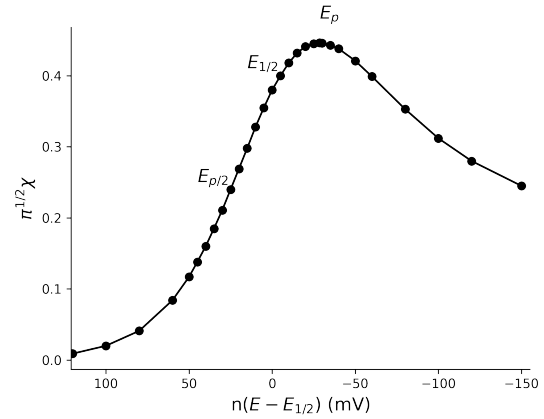


Figura 4: Gráfico de relação entre diferença de potencial e $\pi^{3/2} \cdot \chi$. Adaptado de [4], com dados da simulação numérica de [5].

2.4 Equação de Cottrell

Nessa modelagem, assim como na última, podemos considerar uma reação em que inicialmente temos espécies oxidadas (O) as quais geram espécies (R). No entanto, agora supomos um sistema em que ocorre uma mudança instantânea no potencial, passando de um valor onde ocorre a eletrólise para outro onde o transporte de massa é controlado pela difusão. Resolvendo a equação de difusão linear para as espécies oxidadas sob essas condições, obtemos a equação de Cottrell:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A_{EA} \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^*}{\pi^{1/2}} \cdot t^{-1/2}. \quad (18)$$

Essa equação descreve o comportamento da corrente em um experimento de cronoamperometria, onde a corrente decai com o inverso da raiz quadrada do tempo. A partir de dados experimentais, é possível calcular a área ativa do eletrodo (A_{EA}) por meio do coeficiente angular de um gráfico de corrente (i) em função do inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$).

Eletrodo	Região da voltametria	Processo eletroquímico	d_m (mol/cm ²)
Platina (Pt)	Dessorção de hidrogênio	$H_{ads} \rightarrow H^+ + e^-$	$1.30 \cdot 10^{15}$
Paládio (Pd)	Dessorção de hidrogênio	$H_{ads} \rightarrow H^+ + e^-$	$2.53 \cdot 10^{15}$
Ouro (Au)	Pico de Redução	$Au_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2Au + 3H_2O$	$2.37 \cdot 10^{15}$

Tabela 1: Regiões da voltametria analisadas e processos eletroquímicos utilizados para calcular a área eletroativa de eletrodos de Pt, Pd e Au. Em alguns artigos usam ao invés de região de dessorção, a de adsorção [7], isso se dá pois em um arranjo ótimo todos os átomos de hidrogênio adsorvidos serão liberados, por isso áreas das duas regiões devem ser iguais.

Porém, essa equação não modela o comportamento em qualquer condição, para modelar é necessário:

1. **Difusão Linear:** Que o transporte de massa ocorra somente por difusão, para isso solução deve estar sem agitação e deve ter excesso do eletrólito de suporte para minimizar efeitos de migração iônica;
2. **Eletrodo plano:** Ao aplicar condições de contorno é pressuposta uma superfície plana e grande;
3. **Corrente capacitiva desprezível:** Temos que analisar corrente em tempos mais longos após aplicação do potencial para ter carga devido a dupla camada elétrica ser desprezível.

2.5 Pontos Gerais

Após apresentar tantas técnicas pode parecer difícil escolher qual delas usar dada uma medição. Porém nem todas elas são usualmente aceitas, principalmente o uso da Eq. de Randles-Sevcik, devido a alguns motivos

1. **Foco em efeitos difusivos:** Ela não está associada a processos superficiais, sendo modelada usando transferência de elétrons difusivos.
2. **Depende com Reversibilidade da reação:** Para que ela seja aplicável é necessário ter processo quase reversível.

Sendo assim mais utilizado para sistemas em *bulk* [4]. Por esse motivo, neste relatório focaremos no uso do primeiro método para o cálculo da área eletroativa. Porém, para seu uso correto é necessário definir de maneira correta a região do gráfico, no qual está acontecendo um processo. Na Tabela 1 estes estão apresentados, em conjunto com os valores de d_m .

Assim, utilizando a Eq. 11, obtemos cálculo de área eletroativa, em cm² (ao usar i em Ampere, V em Volts e ν em Volts por segundo) para:

• **Pt:**

$$A_{EA}^{Pt} = \frac{1}{210 \cdot 10^{-6}} \left(\frac{1}{\nu} \int_S i dV \right) \quad (19)$$

• **Pd:**

$$A_{EA}^{Pd} = \frac{1}{405 \cdot 10^{-6}} \left(\frac{1}{\nu} \int_S i dV \right) \quad (20)$$

• **Au:**

$$A_{EA}^{Au} = \frac{1}{380 \cdot 10^{-6}} \left(\frac{1}{\nu} \int_S i dV \right). \quad (21)$$

Nas fórmulas S representa limite da integral na região apresentada na Tabela 1.

Para ilustrar o comportamento eletroquímico esperado de um eletrodo de platina (Pt), foi realizada uma revisão da literatura, permitindo a obtenção de gráficos que representam o perfil típico desse material, como mostrado na Figura 5. Nessa

figura, é possível observar as diferentes regiões de interesse ao longo da varredura de potencial. Em potenciais mais negativos, ocorre a evolução de hidrogênio, seguida por uma região de dupla camada elétrica, onde não há reações significativas. À medida que o potencial aumenta, observa-se a formação de óxidos na superfície do eletrodo. Posteriormente, durante a varredura reversa, os óxidos são reduzidos, retornando à região de dupla camada elétrica e, finalmente, à adsorção de hidrogênio na superfície.

Um aspecto interessante a ser destacado é a presença de dois picos distintos na região de desorção de hidrogênio. Essa característica está relacionada à natureza policristalina do material, onde diferentes planos cristalinos do Pt (como os planos (111) e (100)) apresentam energias de adsorção e dessorção de hidrogênio ligeiramente distintas. Como resultado, o hidrogênio é liberado em potenciais diferentes, gerando picos separados no voltamograma. Esse comportamento é um exemplo clássico da influência da estrutura cristalina nas propriedades eletroquímicas de materiais policristalinos.

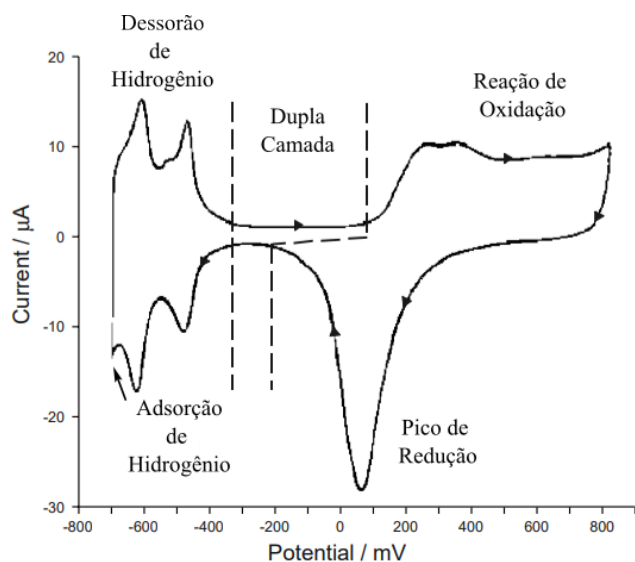


Figura 5: Dado experimental de voltametria cíclica para eletrodo de Pt/C em 0.5 mol/L de H_2SO_4 , com eletrodo de Mercurio de referencia. Adaptado de [8].

O mesmo comportamento poderia ser descrito

para o paládio, cujo perfil eletroquímico é bastante semelhante ao da platina apresentado anteriormente. Por essa razão, não há muito a acrescentar em termos de discussão, uma vez que as regiões de interesse (evolução de hidrogênio, dupla camada elétrica, formação e redução de óxidos) são análogas às observadas na platina. No entanto, para quem deseja explorar mais detalhes, a literatura oferece estudos com voltamogramas bem caracterizados do Pd, onde essas regiões podem ser claramente identificadas, assim como demonstrado aqui [9].

Além da platina e paládio, também foram analisados voltamogramas de eletrodos de ouro, como mostrado na Figura 6. Nesse caso, é possível observar nitidamente um pico de redução próximo a 0.8 V, característico da redução de óxidos de ouro formados durante a varredura anódica. Diferentemente do Pt, o Au apresenta uma região de adsorção e dessorção de hidrogênio muito menos pronunciada, o que reflete sua menor afinidade por essa espécie química. Em vez disso, o comportamento eletroquímico do Au foca-se principalmente na formação e redução de óxidos, que dominam o perfil do voltamograma.

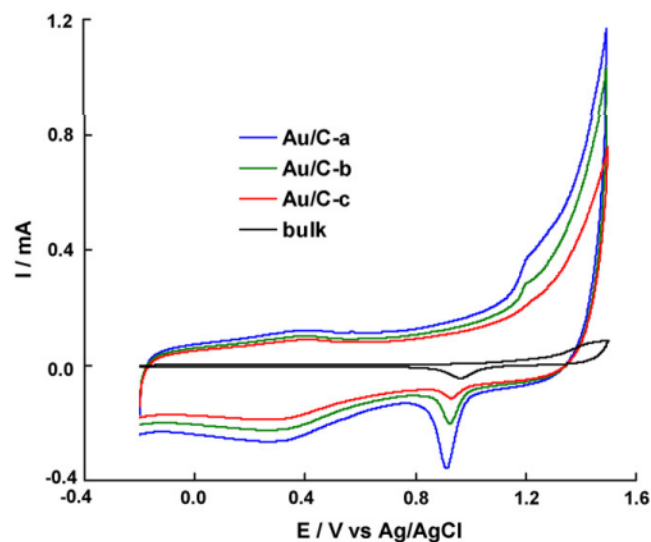


Figura 6: Dado experimental de voltametria cíclica para eletrodo de Au/C em 0.5 mol/L de H_2SO_4 , com eletrodo de Mercurio de referencia. Retirado de [10].

Com isso vemos que no cálculo da área eletroativa a região é conhecida, porém não é estritamente definida e pode variar dependendo do quão precisa e bem feita foi a medida. Por isso, o uso dessa técnica para cálculo de área eletroativa não é exato, porém é uma boa aproximação que nos possibilita comparar dados ao olhar não para corrente gerada, mas para a densidade de corrente (ampere por centímetro quadrado).

Agora que definimos a forma mais adequada de estimar a área eletroativa e discutimos todos os fatores envolvidos em seu cálculo, poderíamos partir diretamente para a análise dos dados experimentais e a aplicação desses conceitos. No entanto, antes de prosseguirmos, é importante destacar que existem outras abordagens para o cálculo da área eletroativa, além das técnicas já apresentadas.

Uma dessas abordagens, embora não seja prática, traz bastante aprendizado: o uso de simulações de Voltametria Cíclica para ajustar uma curva aos dados experimentais [11]. Quando a curva simulada se ajusta aos dados experimentais, é possível extrair diversas informações, incluindo a área eletroativa. Apesar de não ser um método prático para análise de grandes volumes de dados, o processo de dedução e implementação de uma simulação de Voltametria Cíclica proporciona um profundo entendimento dos princípios eletroquímicos envolvidos. Para aqueles que desejam explorar essa abordagem, desenvolvi um código em Python que implementa uma simulação de Voltametria Cíclica e demonstra algumas de suas aplicações. O código está disponível no GitHub.

3 Metodologia

Para a medição da área Eletroativa iremos fazer medidas de Voltametria Cíclica. Para realizar estas medidas é necessário primeiro ter um aparato em que possamos realizar a reação, para isso devemos ter:

- **Eletrodo de trabalho:** Um eletrodo de Carbono Vítreo.

- **Contra Eletrodo:** Um eletrodo de Pt.
- **Eletrodo de Referência:** Um eletrodo de Ag/AgCl.
- **Eletrólito:** Solução 0.5 mol/L de H_2SO_4 .
- **Recipiente:** Uma célula eletroquímica de vidro com três compartimentos, permitindo separação adequada dos eletrodos e minimização de contaminação.

Juntando esses elementos, temos uma célula de três eletrodos, representada na Figura 7. Nela é importante notar a posição entre os eletrodos, em especial o fato de que o eletrodo de referência, responsável por fornecer o potencial base para as medições, é posicionado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Essa disposição garante que ele permaneça equidistante de ambos, minimizando erros de medição causados pela resistência da solução (iR drop). Além disso, é essencial manter uma distância adequada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo para evitar acoplamento capacitivo, que poderia comprometer a precisão das medições eletroquímicas [1].

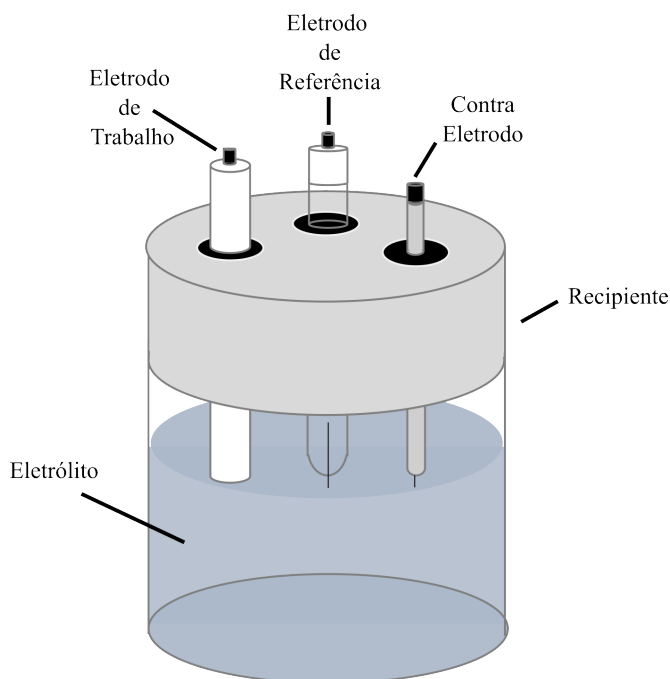


Figura 7: Ilustração de uma célula com elementos presentes. Autoria Própria.

Uma vez montada a célula para serem feitas as medidas, são necessários equipamentos:

- **Potenciostato Autolab PGSTAT302N:** Instrumento base para realização das medições o qual irá fornecer potencial ao sistema e medir corrente.
- **Computador:** Computador conectado ao potenciostato para possibilitar medição dos experimento utilizando software Nova.
- **Tanque com gás inerte:** Bombeado no eletrólito para diminuir concentração de H_2 na solução, já que ele reage nas janelas de potencial usadas, podendo assim gerar sinais de fundo.

Com todos esses equipamentos e célula à disposição, podemos realizar voltametria cíclica ao seguir as etapas:

1. Bombear Gás Inerte na célula;
2. Limpeza do eletrodo de trabalho ao realizar algumas voltametrias;
3. Medição.

É importante dizer que a voltametria cíclica é uma técnica muito importante na eletroquímica. Para realizar uma medição, é essencial determinar previamente a janela de potencial a ser utilizada na reação e a velocidade de varredura desejada. A definição desses parâmetros requer uma pesquisa na literatura para identificar os valores mais comumente adotados. Principalmente, pois dependendo do eletrodo de referência que você possui podem existir outras janelas de potencial. No entanto, alguns artigos podem servir como guia, auxiliando na escolha dos parâmetros ideais para a sua reação [1].

Assim, seguindo as etapas experimentais conseguimos medições para um eletrodo de platina. Como ele é um eletrodo muito usado já existem lugares fornecendo os intervalos desejados para sua medição [4]. No nosso caso, utilizamos o intervalo de -0.2 V até 1.1 V. Além disso, foi definida a velocidade de varredura de 20 mV/s.

Todos os dados experimentais e análises feitas estão disponíveis para acesso no GitHub.

4 Resultados e Discussão

No laboratório foram realizadas medidas de um eletrodo de platina, apresentadas na Figura 8. Nela é possível ver o perfil já discutido na Seção 2.5. Dentre as regiões presentes focaremos nossa análise na região de desorção de hidrogênio, apresentada em zoom. Desta maneira, podemos utilizar métodos numéricos de integração, como por exemplo o de trapézio, nos possibilitando calcular a área de

$$\int idV = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{V},$$

assim, utilizando a Eq. 19 podemos calcular uma área eletroativa de

$$A_{EA} = 0.6 \text{ cm}^2.$$

Assim, conseguimos calcular a área eletroativa do eletrodo. No entanto, um aspecto interessante a ser discutido é a discrepância entre esse valor e a área geométrica do eletrodo, que foi medida como 0.2 cm^2 . Essa diferença significativa pode ser explicada pela rugosidade superficial e pela presença de nanopartículas na superfície do eletrodo, como ilustrado na Figura 1.

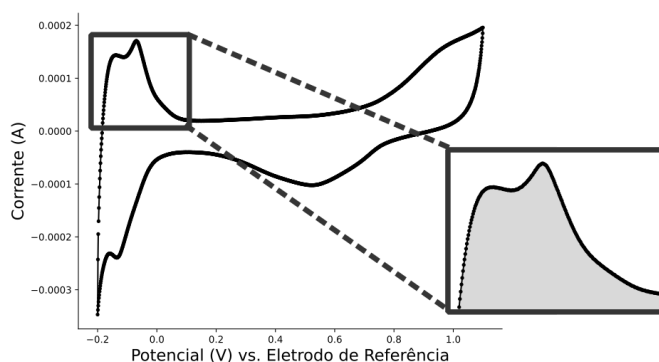


Figura 8: Dado experimental de voltametria cíclica para um eletrodo de Pt/C. Feito em meio de 0.5 mol/L de H_2SO_4 , numa velocidade de varredura de 20 mV/s.

Em escala microscópica, a superfície do eletrodo não é lisa, mas sim composta por irregularidades, poros e nanoestruturas que aumentam drasticamente a área superficial efetiva. Esse aumento é ainda mais significativo devido à presença de nanopartículas, que possuem uma relação superfície-volume extremamente alta. Em outras palavras, embora as nanopartículas sejam extremamente pequenas, sua grande área superficial em relação ao seu volume proporciona um número muito maior de sítios ativos para reações eletroquímicas.

A alta área superficial proporcionada pelas nanopartículas é um tema de grande interesse na ciência de materiais e na eletroquímica [12][13]. Demonstrando que o uso de nanopartículas não apenas aumenta a área de reação, mas também melhora a atividade catalítica, a seletividade e a estabilidade de eletrodos em aplicações como células a combustível, sensores eletroquímicos e processos de eletrólise. No experimento realizado, observamos claramente esse efeito, com a área eletroativa sendo mais que o dobro da área geométrica, evidenciando o impacto das nanopartículas na ampliação da capacidade de reação da superfície.

5 Conclusão

Neste relatório, foram discutidos os voltamogramas e as reações características de eletrodos de platina, paládio e ouro, com base na literatura e em medidas experimentais. A análise dos voltamogramas permitiu identificar processos como a evolução de hidrogênio, a formação de óxidos e a dupla camada elétrica, enquanto os experimentos possibilitaram calcular a área eletroativa e compará-la com a área geométrica. Essa comparação revelou uma discrepância significativa, explicada pela rugosidade superficial e pela presença de nanoestruturas, que aumentam a área efetiva disponível para reações.

Os resultados obtidos destacam a importância da nano estruturação na ampliação da área superficial e na melhoria da eficiência catalítica de eletrodos, justificando o grande interesse em estudos sobre nanopartículas. Além disso, reforçam a relevância da caracterização eletroquímica para otimizar o desempenho de materiais em aplicações práticas, como células a combustível e sensores. Este trabalho contribui para uma compreensão mais profunda dos fatores que influenciam a atividade eletroquímica, abrindo caminho para futuras investigações nessa área.

Referências

- [1] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2):197–206, 2018.
- [2] Molecular theory of gases and liquids. j. o. hirschfelder, c. f. curtiss, and r. b. bird. wiley, new york, 1954. xxvi + 1219 pp., \$20.00. *Journal of Polymer Science*, 17(83):116–116, 1955.
- [3] T. Biegler, D.A.J. Rand, and R. Woods. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 29(2):269–277, 1971.
- [4] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, New York, USA, 2nd edition, 2001.
- [5] R. S. Nicholson and I. Shain. Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 36(6):706–723, 1964.
- [6] Y. P. Gokhshtein. Some thermodynamic aspects of the work function of metals. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 126:598–601, 1959.
- [7] Yao Liu, Yachao Zeng, Ran Liu, Hongbin Wu, Guiling Wang, and Dianxue Cao. Poisoning of acetone to pt and au electrodes for electrooxidation of 2-propanol in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 76:174–178, 2012.
- [8] José M. Doña Rodríguez, José Alberto Herrera Melián, and Jesús Pérez Peña. Determination of the real surface area of pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 77(9):1195, 2000.
- [9] Dara S. Santos, Caio V.S. Almeida, Katlin I.B. Eguiluz, and Giancarlo R. Salazar-Banda. Selectivity and catalytic performance of pdx@pty/c nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 467:143018, 2023.
- [10] Takeshi Inasaki and Shū Kobayashi. Particle size effects of gold on the kinetics of the oxygen reduction at chemically prepared au/c catalysts. *Electrochimica Acta*, 54(21):4893–4897, 2009.
- [11] Tim Tichter, Jonathan Schneider, Dirk Andrae, Marcus Gebhard, and Christina Roth. Universal algorithm for simulating and evaluating cyclic voltammetry at macroporous electrodes by considering random arrays of microelectrodes. *ChemPhysChem*, 21(5):428–441, 2020.
- [12] Andrzej Wieckowski, Elena R. Savinova, and Constantinos G. Vayenas. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. CRC Press, 1st edition, 2003.
- [13] Qiaoqiao Zhang and Jingqi Guan. Applications of single-atom catalysts. *Nano Research*, 15(1):38–70, 2022.