

## DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL REAL DE ELETRODOS DE OURO

Cecílio Sadao FUGIVARA\*  
Assis Vicente BENEDETTI\*\*  
Tibor RABOCKAI\*\*\*

**RESUMO:** Neste trabalho, foi determinada a área superficial real de eletrodos de ouro liso e poroso pelos métodos descritos por Michri e outros, Rand e Woods e pelos autores, que introduziram modificações naqueles métodos. Os valores de área obtidos a partir das cargas de adsorção e desorção do oxigênio sobre a superfície do eletrodo concordam com aqueles determinados pelo método de Rand e Woods. Apresentam ainda a possibilidade de se estimar a área superficial real a altas velocidades de varredura de potencial. Além disso, os testes mostraram que o registro simultâneo das curvas I/E e Q/E dispensam o uso do planímetro ou de outros métodos de integração para a determinação das cargas de adsorção e desorção.

**UNITERMOS:** Área Superficial real, eletrodos de ouro.

### INTRODUÇÃO

A cinética dos processos de eletrodo ou cinética eletroquímica tem por objetivo estudar a velocidade e o mecanismo das reações de eletrodo que ocorrem devidas à passagem de corrente elétrica. As reações de eletrodo são processos heterogêneos e portanto, requerem o conhecimento da área superficial real do eletrodo envolvido na reação. Um método de determinação dessa área, baseado no volume de nitrogênio adsorvido, foi elaborado por Brunauer, Emmett e Teller — BET<sup>1</sup>. Entretanto, esse método não é conveniente para sistemas eletroquímicos porque não possibilita acompanhar as variações da área superficial durante o experimento. Além disso, esse método não é aplicável aos eletrodos lisos.

A área superficial real de um eletrodo pode também ser medida diretamente du-

rante um processo eletroquímico utilizando-se a voltametria cíclica. Nesta metodologia é possível registrar simultaneamente a corrente e a carga em função do potencial. Esta técnica está sendo adotada por um número crescente de pesquisadores, porque utiliza aparelhagem eletroquímica usual e fornece rapidamente os resultados.

A cobertura total da superfície do eletrodo de ouro por uma monocamada de oxigênio, ocorre submetendo-se o mesmo ao potencial de 1,8V vs E R H (eletrodo reversível de hidrogênio), durante 100s em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, conforme sugerido por RAND & WOODS<sup>2</sup>. A quantidade de oxigênio adsorvido pode ser determinada através da carga que passa pelo eletrodo durante a desorção desta monocamada na varredura de potencial no sentido negativo. Considerando-se que a carga correspondente à adsorção de um átomo

\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP e Instituto de Química — USP — São Paulo.

\*\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

\*\*\* Instituto de Química — USP — São Paulo.

mo de oxigênio para cada sítio superficial é  $386\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , a área superficial real do eletrodo é estimada por  $Q_0/386$ , sendo  $Q_0$  dado em  $\mu\text{C}$ .

MICHRI *et alii*<sup>3</sup> determinaram a área superficial real do eletrodo de ouro medindo a carga anódica (adsorção de oxigênio) no voltamograma cíclico até o valor mínimo de corrente (1,70 V vs ERH). Eles compararam esta carga com a área superficial obtida pelo método de BET em eletrodos porosos de ouro, e encontraram uma carga igual a  $400\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Observaram também, que a quantidade de oxigênio adsorvida não varia com a velocidade de varredura de potencial entre 0,015 e 48  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , e que este método é aplicável de 25 a 92°C.

WOODS<sup>4</sup> observou que a área determinada pelo método de MICHRI *et alii*<sup>3</sup> é 20% menor que a obtida por RAND & WOODS<sup>2</sup>. Este autor concluiu que a integração até o valor mínimo de corrente (1,70 V vs ERH) é um procedimento arbitrário, porque o oxigênio continua se adsorvendo a potenciais mais positivos que 1,70V. Portanto, a integração da carga de desorção da monocamada formada a 1,8V vs ERH, parece fornecer a melhor estimativa da área superficial real dos eletrodos de ouro.

O objetivo do presente trabalho é descrever uma técnica eletroquímica para determinar a área superficial real de eletrodos de ouro lisos e porosos, "in situ". Essa área pode ser estimada pela medida da carga elétrica necessária para a adsorção ou para a desorção de uma monocamada de oxigênio sobre o eletrodo, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a diferentes velocidades de varredura de potencial.

#### PARTE EXPERIMENTAL

As curvas potenciodinâmicas I/E foram registradas com o eletrodo em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  IN preparadas a partir de água tridestilada e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, p.a.). Todos os ensaios foram realizados a

25°C, em uma célula convencional de três eletrodos.

Os potenciais são relativos ao eletrodo Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(sat). Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio em espiral de ouro. O eletropolimento dos eletrodos brilhantes de ouro e a preparação dos eletrodos porosos de ouro (superfície rugosa) foram descritos anteriormente<sup>5</sup>.

Para as medidas de voltametria cíclica foi utilizado um sistema modular da PAR composto de: um potenciostato-galvanostato, modelo 173; um programador universal, modelo 175; um registrador XY, modelo RE 0074; um coulômetro digital, modelo 179 e um registrador digital de sinais, modelo 4102.

Inicialmente, o eletrodo foi submetido a um pré-tratamento através de uma varredura triangular repetitiva do potencial, durante 5 min a 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no intervalo de 0,0 a 1,7 V vs Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (sat.), com a finalidade de se obter condições de reprodutibilidade da resposta potenciodinâmica. Posteriormente, o eletrodo de ouro permaneceu por 1 min a -0,177V e depois; por 30s a + 0,103V, antes de cada medida, para remover o oxigênio e hidrogênio adsorvidos na superfície.

A área superficial real do eletrodo de ouro foi determinada a partir do registro simultâneo das curvas I/E e Q/E, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  IN, a diferentes velocidades de varredura, v, a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . As cargas de adsorção e desorção do oxigênio foram medidas utilizando-se o coulômetro digital, o registrador digital de sinais e o registrador XY. A necessidade do registro simultâneo da corrente e da carga deve-se ao fato que num voltamograma cíclico aparecem cargas provenientes de processos capacitivos e faradâicos. No presente caso, interessa apenas determinar as cargas devidas à adsorção e desorção do oxigênio sobre o ouro, daí a necessidade de se descontar as cargas associadas ao processo capacitivo. A sobreposição das curvas de corrente e carga vs potencial, permite determinar o valor da carga em qualquer ponto do voltamograma

cíclico, traçando uma reta perpendicular ao eixo do potencial até o ponto correspondente na curva Q vs E. A carga devida ao processo capacitivo pode ser descontada por extrapolação na curva Q/E.

O coulômetro digital, por sua vez, possui saídas analógicas para corrente e carga que podem ser registradas simultaneamente em um registrador de duplo canal. Para isso, recorre-se aos recursos disponíveis no registrador digital de sinais (PAR, mod. 4102) que possui dois canais de entrada (A e B). Através da base de tempo do aparelho é possível obter os valores de potencial, conhecendo-se a velocidade de varredura em  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ou  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  e o tempo total para o registro da curva. Uma vez determinada carga de desorção ou adsorção calcula-se a área real do eletrodo, considerando-se que a carga correspondente à adsorção de um átomo de oxigênio para cada sítio superficial é de  $386\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>4</sup>

Na obtenção do voltamograma cíclico, RAND & WOODS<sup>2</sup> mantêm o potencial em +1,6V vs Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (sat.) durante 100 s, garantindo assim, a total cobertura da superfície do eletrodo com uma monocamada de oxigênio. No presente trabalho, a cobertura da superfície do eletrodo foi obtida varrendo-se o voltamograma cíclico até +1,75V vs Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> (sat.) ou mais, evitando-se deste modo, a necessidade de manter o potencial em 1,60V durante determinado tempo.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra as curvas I/E e Q/E para os eletrodos de ouro liso e poroso, obtidas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  IN a 25°C, 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e registradas simultaneamente. Esta figura ilustra o cálculo da carga de adsorção (método de MICHRI *et alii*<sup>3</sup>), de desorção (método de RAND & WOODS<sup>2</sup>) e o método adotado neste trabalho para o cálculo de ambas as cargas. Os valores das cargas obtidos pelos diferentes métodos (Tabela 1) mostram que o

método de Michri e outros fornece uma menor área superficial, possivelmente porque no valor mínimo de corrente não há a ocupação total dos sítios superficiais. Já os valores da carga de desorção do oxigênio obtidos pelo método de Rand e Woods e pelo procedimento adotado neste trabalho são idênticos, dentro do erro experimental. Observa-se também, que as cargas de adsorção e desorção do oxigênio sobre o eletrodo de ouro são iguais, dentro do erro experimental, quando calculadas pelo método descrito neste trabalho, para o eletrodo poroso. Para o eletrodo liso a comparação fica prejudicada considerando-se sua baixa reprodutibilidade<sup>6</sup>.

A Tabela 2 mostra a área do eletrodo poroso de ouro obtida a partir da carga de adsorção e desorção, conforme sugerida neste trabalho, e a partir da carga de adsorção pelo método de Michri e outros, a diferentes velocidades de varredura. Se observa que a área obtida a partir da carga de adsorção do oxigênio é diferente, porém em ambos os métodos não sofre variação apreciável com v, conforme já demonstrado por Michri e outros. Verifica-se, ainda, que as áreas determinadas pelas cargas de desorção e adsorção são as mesmas e independentes de v até  $1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , dentro do erro experimental, quando o potencial de inversão da velocidade de varredura é deslocado para valores mais positivos conforme v cresce. Considerando-se a carga de adsorção, é possível ampliar o valor de v para  $5\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A Tabela 3 mostra que a determinação da carga a partir do registro simultâneo das curvas fornece resultados idênticos aos obtidos com o planímetro, que requer maior habilidade e tempo do pesquisador.

O ouro, contrariamente à platina, adsorve pequena quantidade de hidrogênio em potenciais anteriores ao de desprendimento de hidrogênio molecular e a adsorção de oxigênio ocorre a potenciais mais positivos que em outros metais, ampliando-se, assim, o intervalo de po-

tenciais úteis do ouro<sup>7</sup>. Este comportamento e a formação da monocamada de oxigênio sobre este metal fazem com que a adsorção de oxigênio seja utilizada na determinação da área superficial real de eletrodos de ouro.

### CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- o procedimento descrito neste trabalho fornece valores semelhantes para as cargas de adsorção e dessorção de oxigênio sobre o eletrodo poroso de ouro até  $1 \text{ V.s}^{-1}$ ;
- ampliando-se o potencial de inversão conforme cresce a velocidade de varredura, a carga de dessorção independe de  $v$  ( $v < 1 \text{ V.s}^{-1}$ );
- o método de Michri conduz a valo-

res de área inferiores aos obtidos pelo procedimento descrito neste trabalho e pelo método de Rand e Woods;

d) o procedimento aqui descrito fornece resultados que concordam com os obtidos a partir do método de Rand e Woods, e apresenta a vantagem de se poder utilizá-lo a altas velocidades de varredura de potencial;

e) o registro simultâneo de curvas I/E e Q/E dispensa o uso do planímetro ou de outros métodos de integração na determinação das cargas de adsorção ou dessorção.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Proc. n.º 82/0746-2) e ao CNPq (Proc. n.º 300.967/83) pelo auxílio e bolsa concedidos.

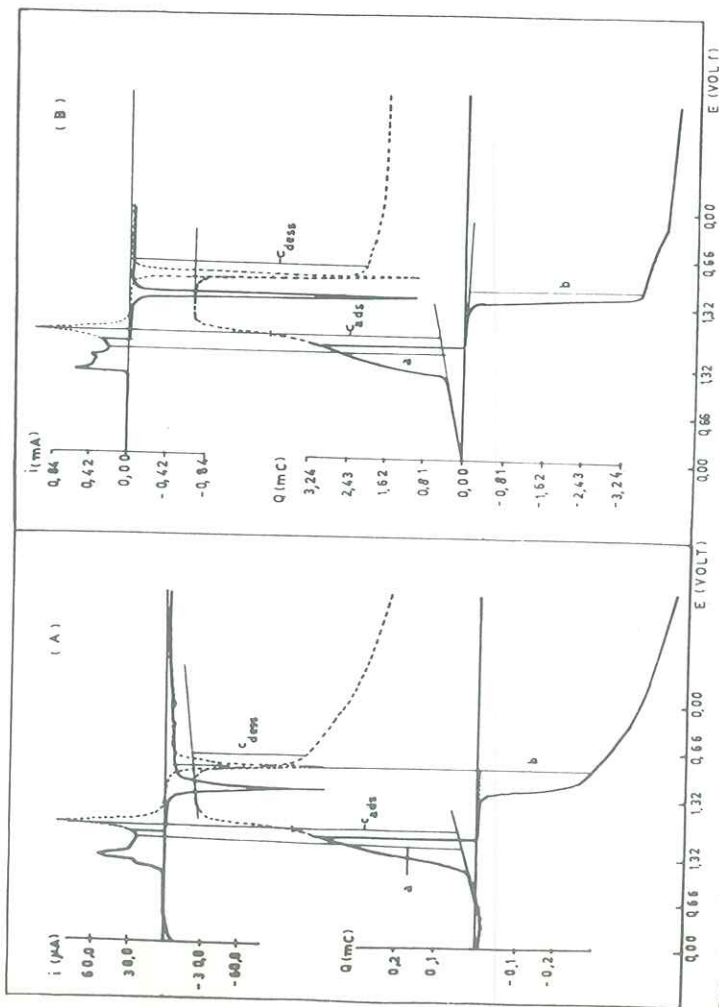


FIG. 1 — Curvas I/E e Q/E para eletrodos de ouro liso (A) e poroso (B) obtidas em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e a  $25^\circ\text{C}$ , sendo que as cargas foram calculadas pelos métodos: (a) Michri e outros; (b) Rand e Woods; (c) sugerido neste trabalho.

TABELA 1 — Cargas correspondentes a adsorção e/ou dessorção do oxigênio em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, sobre eletrodos de ouro, calculadas por diferentes métodos, a partir de varreduras a  $50$  e  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Método	Eletrodo liso ( $Q/\text{mC}$ ) $50 \text{ mV.s}^{-1}$	$100 \text{ mV.s}^{-1}$	Eletrodo Poroso ( $Q/\text{mC}$ ) * $50 \text{ mV.s}^{-1}$	$100 \text{ mV.s}^{-1}$
Michri	0,295	0,230	2,10	2,10
Rand e Woods	0,295	0,300	3,55	3,50
$Q_0/\text{dessorção} +$	0,290 (1,76V)	0,295 (1,80V)	3,55 (1,75V)	3,55 (1,76V)
$Q_0/\text{adsorção} +$	0,405 (1,76V)	0,400 (1,80V)	3,55 (1,75V)	3,60 (1,76V)

\* Os valores indicados entre parênteses correspondem ao potencial de inversão da velocidade de varredura de potencial.  
+ Procedimento sugerido no presente trabalho.

TABELA 2 — Área do eletrodo poroso de ouro obtida através da carga de adsorção e dessorção de oxigênio e pelo método de Michri, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, a diferentes velocidades de varredura do potencial.

$v$ ( $\text{V.s}^{-1}$ )	Área ( $\text{cm}^2$ ) Adsorção + Dessorção +	Método de Michri
0,05	9,20 (1,75V)	5,25
0,10	9,33 (1,76V)	5,25
0,20	9,20 (1,76V)	5,13
0,50	9,20 (1,85V)	5,00
1,00	9,10 (1,85V)	5,00
5,00	9,20 (1,90V)	5,00

+ Valores obtidos a partir das cargas determinadas conforme sugerido neste trabalho.

Tabela 3 — Cargas correspondentes a adsorção e dessorção do oxigênio sobre eletrodo poroso de ouro obtidas através do registro simultâneo de curvas e do planímetro (média de 5 medidas).

Registro simultâneo de curvas	$Q_0(\text{ads.})$ ( $\text{mC}$ ) $100 \text{ mV.s}^{-1}$	$Q_0(\text{dесс.})$ ( $\text{mC}$ ) $100 \text{ mV.s}^{-1}$	$200 \text{ mV.s}^{-1}$	$200 \text{ mV.s}^{-1}$
Planímetro	3,30	3,30	3,30	3,20
	3,3	3,3	3,3	3,2

FUGIVARA, C.S. *et alii* — Determination of real surface area of gold electrodes. *Ecl. Quim.*, São Paulo, 9:35-40, 1984.

**ABSTRACT:** The real surface area of smooth and porous gold electrodes was determined by the methods described by Michri *et alii*, Rand and Woods and by the authors, which introduced some modifications on those methods. The surface area values obtained from the adsorption and desorption charges of oxygen on the electrode surface, agree with those determined by Rand and Woods' method. These values also present the possibility of evaluation of the real surface area at high potential scanning speeds. In addition, the tests showed that simultaneous record of the I/E and Q/E curves can be done without the use of a planimeter or other integration methods, for the determination of the adsorption and desorption charges.

**KEY-WORDS:** Real surface area; gold electrodes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
2. RAND, D.A.J.; WOODS, R. — *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 31, 29; 1973, 44, 83.
3. MICHRI, A.A.; PSHCHENICHNIKOV, A.G.; BURSHEIN, R. K. — *Sov. Electrochem.*, 1972, 8, 351.
4. WOODS, R. — *In: Electroanalytical Chemistry — a series of advances*. A.J. Bard (Ed.), 1976, vol. 9, p. 125.
5. FUGIVARA, C.S.; RABOCKAI, T. — *In: Anais do IV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica*. São Carlos, São Paulo, 1984, p. 331.
6. LECOUEUR, J.; SELLA, C.; MARTIN, J.C.; TERTIAN, L.; DESCHAMPS, J. — *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, Ser. C., 1975, 281, 71.
7. WOODS, R. — *In: Electroanalytical Chemistry — a series of advances*. A.J. Bard (Ed.), 1976, vol. 9, p. 119.