

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

(UNICAMP)

*Este exemplar  
corrobora a redação  
do defendido da tese de mestrado  
Maurício Urban Kleinke e aprova  
do pela comissão julgadora.  
Mário Bica de Moraes*

"ELETRODOS DE SUPERFÍCIE MICROTTEXTURIZADA PARA  
A OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO"

Aluno: MAURÍCIO URBAN KLEINKE

Orientador: Mário Antonio Bica de Moraes

Esta tese foi apresentada perante o  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
como um dos pré requisitos necessá-  
rios à obtenção do título de Mestre  
em Física.

Campinas

Dezembro - 1984

Dedico à Chris, Mainha, Paiegui  
e Marcello, e a todas as outras  
pessoas queridas.

"... nem Flash Gordon, nem Blade Runner,  
nem Flash Gordon, nem Blade Runner ..."  
(Arrigo Barnabè, "Tubarões Voadores",  
lado A, faixa 5, Ariola (1984)).

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Mário A. Bica de Moraes, pelas sugestões apresentadas, discussões sobre os sistemas de vácuo envolvidos no trabalho, discussão e revisão da minha tese.

Ao Prof. Omar Teschke, pelas discussões na área de eletrólise e eletroquímica.

Ao Prof. David M. Soares, pelas discussões sobre o que realmente os instrumentos estavam medindo, sugestões, consertos, conversas e cafezinhos.

Ao Prof. M. Tenan, por sugestões sobre o comportamento das bolhas.

Ao Júlio César, Luís e José Roberto, sem a ajuda de vocês, a tese ainda não estaria pronta.

À Rita Helena Buso Jacon, pela paciência e disponibilidade em relação às fotografias do microscópio eletrônico e ao Prof. Resende Gomes dos Santos, pela autorização da utilização do mesmo.

À Chris, pela grande ajuda na revisão, cópia das fotos, desenhos, etc. Valeu.

Ao Rogério, ao Carlos, ao Jorjão e a todas as outras pessoas que estiveram próximas e deram uma força.

Agradecimentos especiais ao CNPq, à CESP e à FINEP pelo suporte financeiro.

ABSTRACT

Electrodes for hydrogen and oxygen evolution for water electrolysis have been prepared and characterized. The nickel electrodes were covered with a microtextured polytetrafluoroethylene (PTFE) film. The textured film were obtained by etching the PTFE layer, previously deposited on the electrode, by a radio-frequency oxygen plasma, using a tin globular film mask. The resulting electrode structure is a nickel surface covered by a very large density of PTFE "hills" (or "fingers") pointing perpendicularly to the electrode surface. The PTFE fingers have shown to reduce both cathodic and anodic electrode overvoltages (with respect a polished nickel electrode). The morphology of the textured film is observed by means of scanning electron microscopy and the electrochemical performance of the electrodes is characterized by their Tafel plots. A correlation between electrolytic activity and electrode surface structure was observed. The problem of gas bubble formation and its effect on reduction of the electrode active surface area is discussed and evaluated.

RESUMO

Foram preparados e caracterizados eletrodos para a reação de evolução de hidrogênio e oxigênio a partir da eletrólise da água. Os eletrodos utilizados foram de níquel recoberto por um filme de politetrafluoretileno (PTFE) microtexturizado. O filme de PTFE, previamente depositado no eletrodo, foi texturizado através de um plasma reativo de oxigênio formado por rádio-frequência, utilizando como máscara um filme globular de estanho. O resultado da corrosão é a formação de uma estrutura de "dedos" de PTFE normais à superfície do eletrodo de níquel. Os eletrodos com uma estrutura texturizada em sua superfície apresentam uma diminuição nos valores dos sobrepotenciais anódicos e catódicos (quando comparados aos obtidos no caso do eletrodo de níquel polido). A morfologia dos eletrodos texturizados foi observada através de microscopia eletrônica de varredura e a caracterização eletroquímica dos eletrodos feita através do estudo das curvas de Tafel. Foi observada uma correlação entre a eficiência dos eletrodos e a estrutura morfológica de sua superfície. A questão da redução da área efetiva dos eletrodos devido à formação de bolhas na superfície foi discutida e calculada.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Considerações Iniciais.....	01
1.2. Nucleação e Crescimento de Filmes Finos.....	02
1.2.1. Estágios de Crescimento dos Filmes Finos..	04
1.2.1.1. Nucleação e Estágio de Ilhas.....	04
1.2.1.2. Estágio de Coalescência.....	05
1.2.1.3. Estágio de Redes ou Canais.....	06
1.2.1.4. Filme Contínuo.....	07
1.2.2. Teorias de Nucleação.....	07
1.2.2.1. O Modelo Capilar.....	07
1.2.2.2. O Modelo Atômico ou Estatístico..	10
1.2.3. Comparação entre os Modelos.....	11
1.3. Plasma Reativo.....	12
1.3.1. Introdução ao Plasma Reativo.....	12
1.3.2. Princípios Fundamentais.....	13
1.3.2.1. Corrosão do Si por $CF_4$ .....	14
1.3.2.2. A Dissociação do Gás.....	15
1.3.2.3. A Razão F/C.....	16
1.3.2.4. Efeito de Cobertura.....	20
1.3.2.5. Fluxo Gasoso.....	21
1.3.3. Alguns Exemplos de Corrosão por PR.....	21
1.3.4. Anisotropia.....	24
1.4. Eletroquímica.....	25
1.4.1. A Dupla Camada Elétrica.....	26
1.4.2. Movimentação dos Íons no Interior da Solu- ção.....	27

1.4.3. Movimentação dos Íons em uma Reação Eletroquímica.....	27
1.4.4. A Corrente no Interior da Célula.....	29
1.4.5. A Equação de Buttler-Volmer.....	29
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
2.1. Esquema Básico de Preparação dos Eletrodos.....	33
2.2. Sinterização do PTFE.....	34
2.3. O Sistema de Evaporação.....	34
2.4. O Sistema de Plasma Reativo.....	37
2.5. O Processo de Niquelação Pulsada.....	40
2.6. O Processo de Caracterização dos Eletrodos.....	41
2.6.1. A Célula Eletroquímica.....	41
2.6.2. Fonte Galvanostática Pulsada.....	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
3.1. Filmes Globulares.....	45
3.2. Corrosão do PTFE por Plasma Reativo.....	50
3.3. Caracterização dos Eletrodos.....	54
3.3.1. Eletrodos com Cobertura de PTFE Microtexturizada.....	61
3.3.2. Eletrodos com Cobertura de PTFE Microtexturizada Niquelados.....	78
4. CONCLUSÕES.....	93
5. PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO.....	94
6. BIBLIOGRAFIA.....	96

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações Iniciais

O hidrogênio é utilizado nas indústrias química, metalúrgica, de processamento de carvão, de produção de alimentos, no transporte e armazenamento de energia e como combustível (1). A queima de hidrogênio é interessante do ponto de vista energético e também a nível ecológico, pois sua oxidação produz apenas calor e água. O processo inverso de oxidação do hidrogênio é a eletrólise da água. A maior parte do hidrogênio utilizado hoje em dia é proveniente de células eletrolíticas que utilizam energia elétrica para a produção de hidrogênio e oxigênio. A tensão aplicada na produção de hidrogênio (e oxigênio) é muito maior que a prevista teoricamente, sendo esta diferença relacionada a perdas resistivas da solução e da célula eletrolítica, características catalíticas do material empregado nos eletrodos, bloqueio dos eletrodos por gases, etc.

Um eletrodo pode apresentar maior eficiência devido à sua capacidade catalítica e/ou morfologias especiais. Algumas ligas ou compostos possuem propriedades catalíticas (em soluções básicas) muito importantes, principalmente relativas à evolução de oxigênio, como é o caso de  $TiCu$ ,  $LaNi_5$  e outros compostos (2). Eletrodos de níquel preto depositados por evaporação à vácuo apresentam uma maior eficiência catalítica em relação ao hidrogênio relacionada também com sua morfologia (3). Microglóbulos de politetrafluoretileno (Teflon, (PTFE)) vaporizados sobre a superfície possuem propriedades importantes a nível de favorecer a saída de bolhas de hidrogênio em altas densidades de corrente (4).

Esta tese versará sobre a preparação e caracterização de eletrodos de níquel para a evolução de hidrogênio em altas densidades de corrente, utilizando técnicas de deposição de filmes globulares e corrosão por plasma reativo para



a alteração da morfologia superficial dos eletrodos.

Inicialmente são descritos os conceitos fundamentais envolvidos em nucleação e crescimento de filmes finos, corrosão por plasma reativo e eletroquímica. Nos tópicos subsequentes são apresentadas as etapas de preparação dos eletrodos e os resultados obtidos, bem como sua discussão.

## 1.2. Nucleação e Crescimento de Filmes Finos

A formação de um filme fino através de evaporação à vácuo ou por pulverização catódica ("sputtering") possui as mesmas características nas etapas iniciais de crescimento.

O crescimento de um filme inicia-se com a adsorção de um átomo ou molécula do material a ser depositado na superfície do substrato. Após adsorver no substrato o átomo passa a se difundir superficialmente, sendo o seu comportamento característico do estado em que se encontra a superfície do substrato e da natureza dos materiais envolvidos no processo.

O átomo que atinge a superfície do substrato e é adsorvido passa a se chamar de adátomo, entrando rapidamente em equilíbrio térmico com o substrato. A nível energético, o adátomo percebe na superfície poços de potencial onde a adsorção é favorecida, sendo essas regiões chamadas de sítios de adsorção. Devido à agitação térmica, o adátomo pode migrar entre os sítios de adsorção, saltando as barreiras dos poços de potencial. Depois de algum tempo, ou o adátomo colide com outro adátomo e ocorre a captura mútua, iniciando a formação de um "cacho" de átomos; ou colide com um "cacho" de átomos já formado e é incorporado; ou ainda é reevaporado abandonando a superfície.

Iniciando a nucleação, este "cacho" de átomos (ou núcleo) pode crescer e tornar-se estável. Quando um núcleo

se encontra na iminência de se tornar estável é chamado de núcleo crítico. No caso de se encontrar em um estágio anterior ao de núcleo crítico, é chamado de núcleo subcrítico ou embrião. O núcleo crítico pode capturar um adátomo e se tornar um núcleo estável, ou se desfazer em adátomos e núcleos subcríticos.

Ao se tornar estável, o núcleo cresce capturando outros núcleos ou adátomos, até atingir o estágio no qual é chamado de ilha. Essas ilhas tem um comportamento "do tipo líquido" durante seu crescimento, apresentando normalmente formas chatas, mais largas do que altas. As ilhas crescidas se encontram e coalescem, originando patamares que formam um sistema de redes e canais.

Com o fechamento dos canais forma-se um filme contínuo.

Todo esse processo de formação é resumido na figura 1.1., sendo discutido em mais detalhes no decorrer deste capítulo (5, 6 e 7).

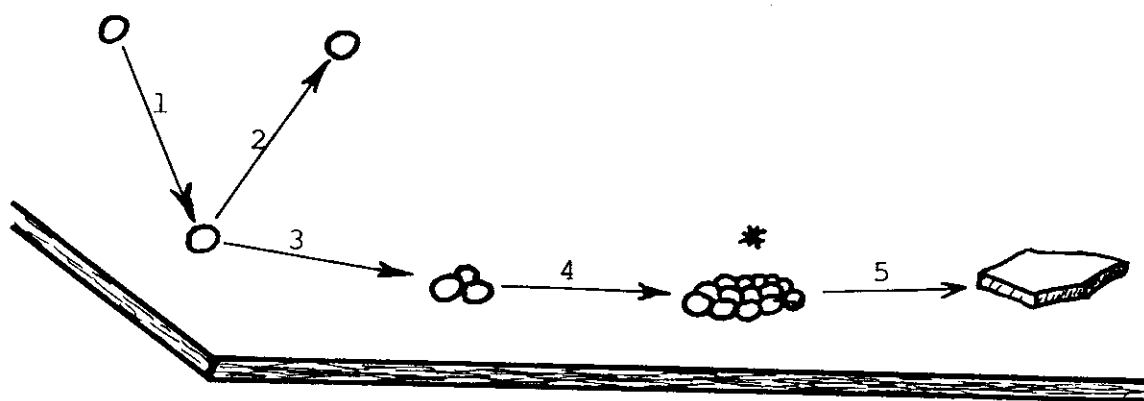


Figura 1.1. Etapas de crescimento de um filme fino: (1) Adsorção, (2) Dessorção, (3) Formação do núcleo subcrítico, (4) Formação do núcleo crítico e (5) Crescimento dos patamares.

### 1.2.1. Estágios de Crescimento dos Filmes Finos

Pashley (8) distingue quatro estágios no processo de crescimento de um filme fino: Nucleação e estrutura de ilhas, coalescência das ilhas, formação de redes ou canais e o filme contínuo, podendo os diversos estágios serem observados na figura 1.2.

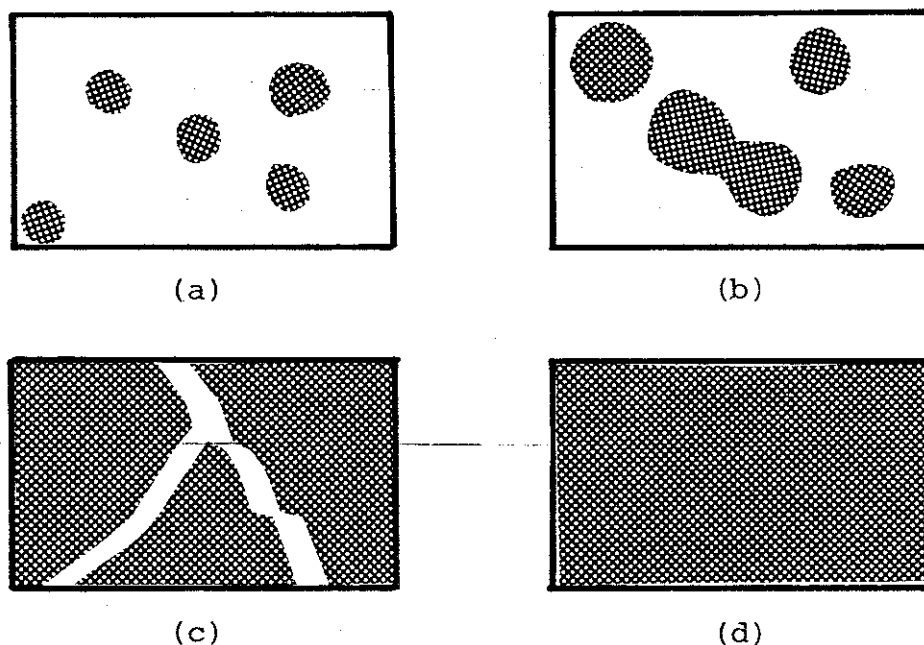


Figura 1.2. Estágios de crescimento de um filme fino: (a) Nucleação e crescimento das ilhas, (b) Coalescência, (c) Formação de redes ou canais, (d) Filme contínuo.

#### 1.2.1.1. Nucleação e Estágio de Ilhas

A nucleação principia pela captura mútua de adátomos, formando núcleos subcríticos ou embriões. Tanto os núcleos subcríticos como os adátomos são de difícil observação direta, devido a seu reduzido tamanho.

Os núcleos formados são tridimensionais, com velo-

cidade de crescimento normal menor que a paralela à superfície, devido ao fato do crescimento ocorrer principalmente pela captura de adátomos. Podem ocorrer casos de crescimento tipo monocamada por monocamada, onde o filme segue a estrutura cristalográfica do material (crescimento epitaxial); sendo bastante comum sua observação no caso do silício. Algumas deposições em condições de alta supersaturação apresentam um movimento muito pequeno dos adátomos, depositando patamares ou placas de grandes dimensões, muito semelhantes a monocamadas. Este comportamento foi observado nas deposições de chumbo sobre Ag (111) e em auto-deposições de sais alcalinos binários (6).

A presença de defeitos na superfície (degraus,quinas, vacâncias) tende a aumentar a taxa de nucleação na ordem de  $10^2$  vezes nestas regiões. O bombardeamento por elétrons energéticos ou irradiação por cargas elétricas afetam a barreira de nucleação e o processo de difusão superficial, favorecendo a nucleação. Esta desigualdade na nucleação "decora" a superfície, sendo que o estudo desta "decoreção" pode elucidar detalhes sobre a situação da superfície.

#### 1.2.1.2. Estágio de Coalescência

Durante o crescimento dos núcleos pode ocorrer o contato entre dois núcleos. No ponto de contato destes dois núcleos é formado um gargalo, um escoadouro, através do qual os núcleos rearranjam o seu material, formando um único núcleo através da coalescência.

O processo de coalescência é iniciado quando as ilhas tem um diâmetro da ordem de  $1.000 \text{ \AA}$ , e apesar de seu aspecto ser "do tipo líquido", as ilhas não são líquidas, como se observa por difração de raio X.

A área coberta pelas ilhas antes da coalescência é maior que a área coberta pela ilha final, segundo a figura

1.3. (8).

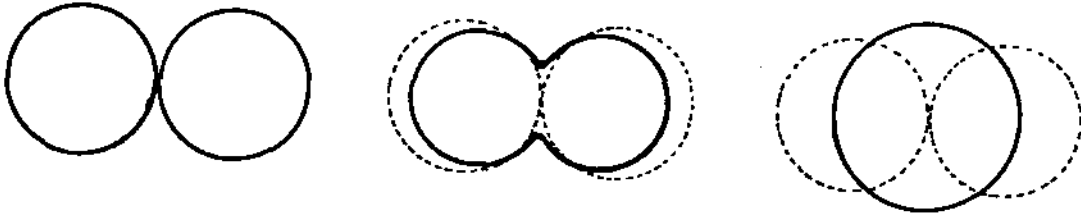


Figura 1.3. Processo de coalescência

O formato das ilhas durante a coalescência é bastante próximo do esférico, porém após se encerrar o processo, a nova ilha assume o formato que minimiza a sua energia livre, uma vez que todo o processo de coalescência tem por objetivo final reduzir a energia livre do núcleo.

#### 1.2.1.3. Estágio de Redes ou Canais

A partir de uma certa densidade superficial de ilhas, várias delas coalescem e formam grandes ilhas que por sua vez podem formar patamares. O processo de coalescência dos patamares apresenta um comportamento distinto do observado para as ilhas, pois não há diminuição da área coberta do substrato. Os patamares são separados por canais, longos e estreitos (50 a 200 Å de largura e alguns microns de comprimento) no interior dos quais continua a ocorrer a nucleação secundária. A formação de ilhas no interior dos canais através da nucleação secundária e "movimentos" de coalescência dos patamares acabam por preencher todo o substrato, atingindo assim o estágio de filme contínuo.

#### 1.2.1.4. Filme Contínuo

O crescimento de um filme depende da quantidade de material que atinge a superfície. O estágio final de filme contínuo não necessariamente é atingido, podendo o filme ser interrompido em uma etapa anterior.

No caso de se atingir o estágio de filme contínuo, o mesmo carrega consigo a história do substrato e de como o filme foi crescido, pois fatores tais como a limpeza ou temperatura do substrato, taxa de evaporação do material a ser depositado, limpeza da atmosfera (vácuo), gás residual, etc. deixam marcas bastante fortes no filme contínuo, seja em sua uniformidade, tensão interna, propriedades elétricas, etc.

#### 1.2.2. Teorias de nucleação

As teorias sobre nucleação desenvolvem modelos que visam explicar a formação, comportamento e estabilidade dos núcleos, principalmente nos primeiros estágios de sua formação. Os principais modelos existentes são o modelo capilar e o modelo estatístico.

##### 1.2.2.1. O Modelo Capilar

O modelo capilar utiliza leis termodinâmicas (macroscópicas) para discutir o comportamento da nucleação, interpretando a criação de um núcleo analogamente à formação de uma gota.

A energia livre de Gibbs necessária para a criação de uma gota ( $\Delta G_0$ ) é dada pela soma das energias livres utilizadas na criação da superfície e na condensação do material, sendo expressa por

$$\Delta G_o = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{vc} + \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G_v \quad (1.1)$$

onde  $r$  é o raio da gota,  $\sigma_{vc}$  é a energia livre por unidade de área da interface vapor-condensado e  $\Delta G_v$  é a energia livre para a condensação do material por unidade de volume, sendo expressa por

$$\Delta G_v = - \frac{kT}{v} \cdot \ln S \quad (1.2)$$

onde  $v$  é o volume molar,  $S$  é a supersaturação,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a cte. de Boltzman. A supersaturação é dada pela razão entre a pressão de vapor do material na região de formação da gota e a pressão de vapor do material à temperatura da gota. O gráfico da energia livre (eq.1.1) em função do raio indica a existência de um raio crítico  $r^*(1)$ , acima do qual a gota é estável, conforme a figura 1.4.

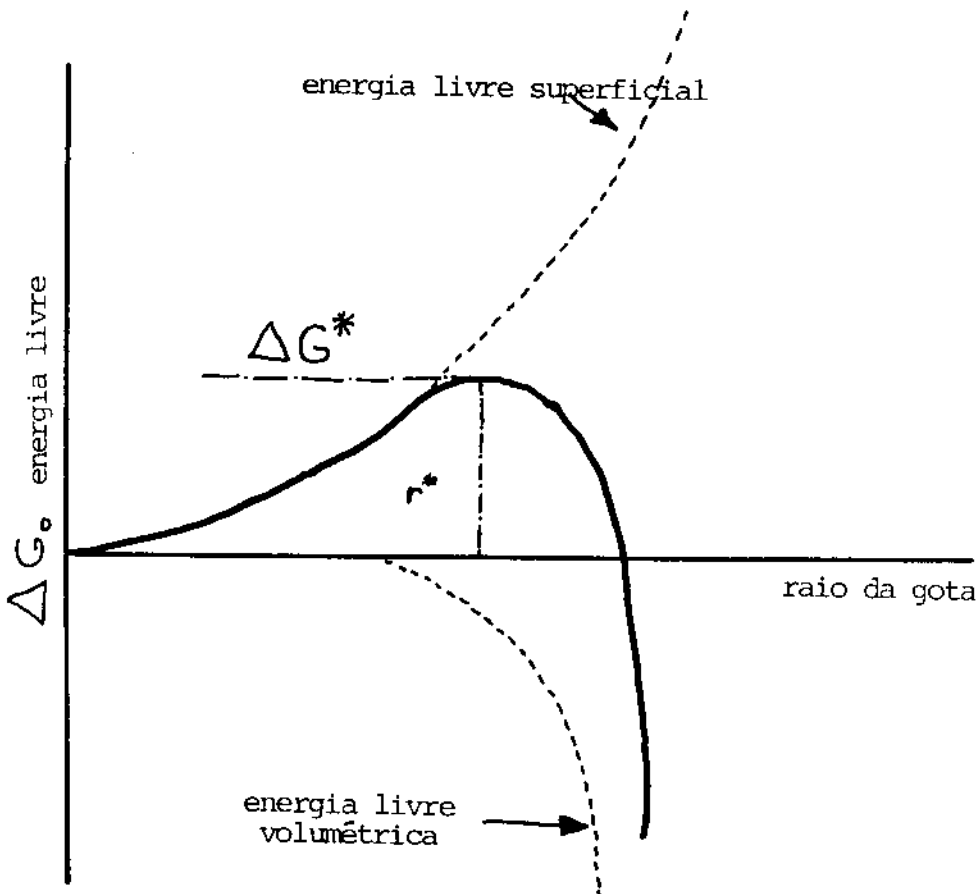


Figura 1.4. Gráfico da energia livre de formação de uma gota em função do seu raio.

O raio crítico calculado através da equação (1) é

$$r^* = - \frac{2 \sigma_{vc}}{\Delta G_v} \quad (1.3)$$

As diferenças fundamentais entre a formação de uma gota e a formação de um núcleo sobre um substrato estão relacionadas com o número de interfaces existentes no sistema vapor-condensado-substrato e com o abandono da simetria esférica da gota. A energia livre necessária para a criação de um núcleo sobre a superfície de um substrato (6) é dada por

$$\Delta G_o = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \sigma_{vc} + a_2 r^2 (\sigma_{sc} - \sigma_{sv}) \quad (1.4)$$

onde  $r$  é o raio médio do núcleo;  $a_3 r^3$  indica o volume do núcleo,  $a_2 r^2$  a área da interface substrato-condensado;  $a_1 r^2$  a área da interface vapor-condensado;  $\Delta G_v$  a energia livre volumétrica de condensação e  $\sigma_{vc}$ ,  $\sigma_{sc}$ ,  $\sigma_{sv}$  são as energias livres interfaciais entre vapor-condensado, substrato-condensado e substrato-vapor, respectivamente.

O núcleo possui um ângulo de contato com o substrato que depende das energias livres interfaciais (9), seguindo a equação de Young

$$\sigma_{cv} \cos\theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sc} \quad (1.5)$$

que pode ser melhor compreendida pela figura 1.5.

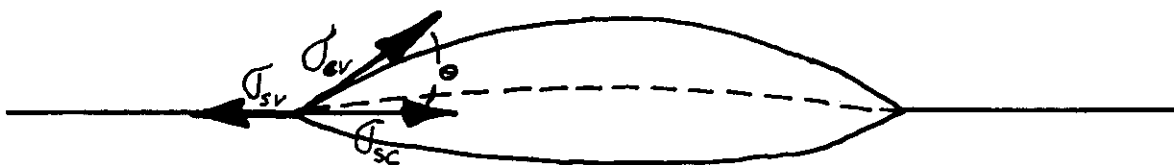


Figura 1.5. Ângulo de contato de um núcleo depositado sobre a superfície do substrato.



A taxa de nucleação (número de núcleos críticos formados por unidade de área por unidade de tempo) segundo o modelo capilar ( $J_{ic}^*$ ) é expressa por

$$J_{ic}^* = R a_o^2 n_o \cdot \frac{R}{v_o n_o} \exp \left( \frac{2 \cdot E_a - E_d - \Delta G^*}{kT} \right) \quad (1.6)$$

onde R é a taxa de chegada dos átomos à superfície,  $a_o$  é a distância média entre os núcleos,  $n_o$  é a densidade superficial de sítios de adsorção,  $v_o$  é a frequência de vibração de um átomo na superfície ( $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ );  $E_a$  e  $E_d$  são, respectivamente, as energias de adsorção de um átomo à superfície e a energia de difusão superficial de um adátomo e  $\Delta G^*$  é a energia livre de formação de um núcleo crítico.

#### 1.2.2.2. O Modelo Atômico ou Estatístico

Esse modelo utiliza propriedades atômicas (energia de ligação entre os átomos que constituem o núcleo) para discutir a nucleação.

Ao variar o grau de supersaturação, varia o número de átomos existentes em um núcleo crítico. Uma diminuição da supersaturação faz com que um núcleo anteriormente crítico passe a subcrítico, aumentando o número de átomos necessários para que o núcleo se torne estável. O modelo atômico propõe uma energia de ligação entre os átomos para a formação do núcleo crítico ( $E_i^*$ ), que é a função do número de átomos existentes no núcleo e de como estes átomos estão situados em relação à superfície.

A taxa de nucleação para núcleos críticos com  $i^*$  átomos ( $J_{ia}^*$ ) é dada por

$$J_{ia}^* = R \cdot a_o^2 \cdot n_o \cdot \left( \frac{R}{v_o n_o} \right)^{i^*} \exp \left( \frac{(i^*+1)E_a - E_d + E_i^*}{kT} \right)$$

(1.7)

O número de átomos existentes em um núcleo crítico segundo o modelo atômico é fortemente definido pela temperatura do substrato, sendo a temperatura na qual um núcleo crítico troca sua quantidade de átomos chamada temperatura de transição. A temperatura de transição entre dois núcleos críticos com  $i$  e  $j$  átomos é dada por

$$T_{ij} = \frac{-1}{\ln(R/v_o n_o)} \cdot \frac{1}{k} \cdot E_a + \frac{(E_i^* - E_j^*)}{(i - j)} \quad (1.8)$$

A energia de ligação de um núcleo crítico, segundo o modelo proposto por Lewis (10), depende do formato do núcleo (quantos átomos do núcleo crítico estão apoiados na superfície) e da natureza do material depositado (representada pela energia envolvida nas ligações interatômicas,  $E_b$ ). A energia de ligação nesse modelo é expressa por

$$E_i^* = X_i E_b - h E_a \quad (1.9)$$

onde  $X_i$  é o número de ligações interatômicas existentes e  $h$  o número de átomos em contato com o substrato.

### 1.2.3. Comparação entre os Modelos

A principal diferença entre os modelos está na previsão do comportamento do núcleo crítico em função da temperatura. No modelo atômico o núcleo crítico só altera o seu tamanho variando o número de átomos existentes no núcleo, e o faz em uma temperatura de transição bem definida; enquanto no modelo capilar a variação do tamanho do núcleo crítico depende basicamente da supersaturação, que varia continuamente com a temperatura.

Experimentalmente se observa a existência de temperaturas de transição (10), o que é um argumento muito forte a favor do modelo atômico de nucleação.

### 1.3. Plasma Reativo

#### 1.3.1. Introdução ao Plasma Reativo

As técnicas de texturização ou gravação por plasma são produtos diretos da indústria microeletrônica, pois a necessidade de resoluções da ordem de microns (ou menos) nas gravações e um controle apurado da profundidade e perfil da gravação impossibilitou a utilização dos processos químicos convencionais de corrosão.

A corrosão por plasma reativo (PR) consiste em se imergir o material a ser corroído no interior de um plasma ("glow discharge") reativo, isto é, um plasma cujos íons e/ou radicais reajam com o material formando um novo composto. Normalmente se busca uma combinação entre o gás e o material a ser corroído tal que o produto da reação seja um composto volátil passível de ser removido por bombeamento do sistema de vácuo, onde se encontra a amostra e o plasma é formado.

Os gases mais utilizados em sistemas de PR são os haletos, principalmente clorados e fluorados ( $CF_4$ ,  $NF_3$ ,  $SF_6$ ,  $CCl_4$ ,  $CHBr_3$ , etc.) puros ou em misturas com outros gases. Os materiais comumente corroídos são materiais de interesse em microeletrônica (Si,  $SiO_2$ ,  $SiN_3$ , etc.) ou que apresentam características desfavoráveis à erosão por bombardeamento iônico, como os refratários (W, Ta, Nb, Mo) (11).

Os sistemas de PR se dividem em sistemas de PR indutivo e de PR capacitivo.

Num sistema de PR indutivo o plasma é formado por um campo de rádio frequência (RF) que é acoplado ao plasma de maneira indutiva, por meio de uma bobina, através de um vidro ou dielétrico qualquer, sendo a amostra mergulhada no interior do plasma (12), conforme a figura 1.6.

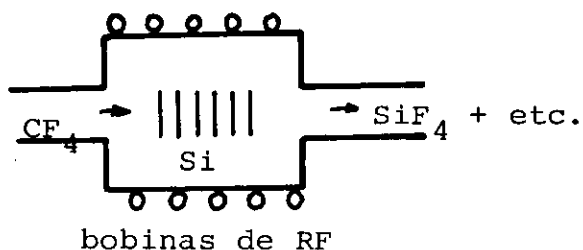


Figura 1.6. Exemplo de sistema PR indutivo

Em sistemas de PR capacitivo o acoplamento da fonte de rádio frequência é feito através de eletrodos, normalmente situados no interior do sistema de vácuo e a amostra presa ao cátodo (12), conforme a figura 1.7.

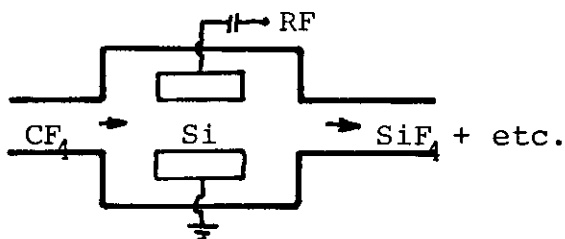


Figura 1.7. Exemplo de Sistema de PR capacitivo

### 1.3.2. Princípios Fundamentais

A chave para a compreensão do processo de PR são as reações entre a superfície do material a ser corroído e as moléculas ou íons do gás. Apesar de sistemas específicos apresentarem características próprias, os princípios envolvidos não se alteram em demasia.

Como o maior desenvolvimento de tecnologia de PR se deve à microeletrônica, o par gás reativo - amostra mais estudado é o  $\text{CF}_4$ -Si. Outros pares apresentam comportamentos

análogos, justificando a utilização deste par como modelo.

#### 1.3.2.1. Corrosão do Si por CF<sub>4</sub>

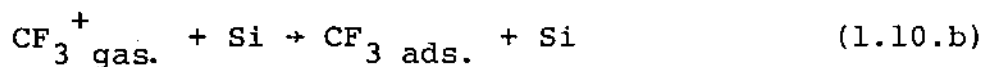
O CF<sub>4</sub> é inserido no sistema de vácuo e ao atingir a região em que a rádio-frequência atua (região do plasma) se dissocia. A sua dissociação é necessária para que a reação química envolvida na corrosão por PR se processe de maneira eficiente. O Si é mantido no cátodo (em sistemas de PR capacitivo) ou submetido à uma tensão negativa (em sistemas de PR indutivo), visando atrair os íons positivos. A adsorção do íon positivo pela superfície desencadeia dois processos distintos:

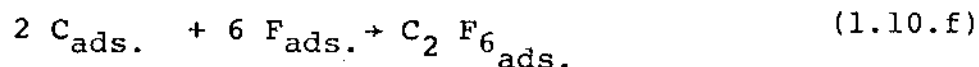
- Os átomos de flúor adsorvidos se ligam ao silício, formando moléculas voláteis de SiF<sub>4</sub>, que são arrastadas do sistema de vácuo por bombeamento.

- Os átomos de carbono (quando existentes no íon adsorvido) permanecem sobre a superfície, diminuindo a área aparente de Si e utilizando átomos de flúor para abandonarem a superfície, formando moléculas voláteis de, p.e., C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. A utilização dos átomos de flúor para arrastar o carbono adsorvido implica em uma diminuição da velocidade de corrosão.

A área aparente do substrato e a vazão de gás no interior do sistema, bem como a capacidade do plasma dissociar o gás são outros fatores importantes na análise da corrosão, pois a presença de maior ou menor número de íons reativos na superfície é que vai definir a velocidade da corrosão.

Toda esta discussão (13, 14, 15) pode ser reescrita de maneira esquemática como





#### 1.3.2.2. A Dissociação do Gás

É importante que a molécula de gás reativo esteja dissociada para que ocorra o processo de corrosão. Isso foi demonstrado por Coburn (16) em um experimento de bombardeamento iônico assistido ("ion beam etching") em que um filme fino de Si é colocado sobre o braço de uma micro-balança no interior de um sistema de vácuo e submetido a bombardeamentos diversos. A amostra é bombardeada, inicialmente, por um feixe de  $\text{Ar}^+$ , então passa a ter agindo conjuntamente um fluxo muito baixo de cloro. No início o cloro é adsorvido pela superfície, para depois iniciar o processo de reação química que arrasta átomos de Si da superfície aumentando a taxa de corrosão em aproximadamente três vezes, mostrando o efeito da dissociação do gás (figura 1.8).

Em uma montagem semelhante (17), foi analisada a corrosão de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{XeF}_2$ . Foi depositado um filme de  $\text{SiO}_2$  sobre o prato de uma micro-balança no interior de um sistema de vácuo com uma pressão residual de  $\text{XeF}_2$ . Enquanto não foi ativado nenhum processo que ionizasse a molécula a corrosão foi nula, só passando a ocorrer a partir da existência de um bombardeamento eletrônico sobre o filme.

Winters (13) expôs amostras de vários materiais a gases reativos em condições distintas: sem qualquer tipo de radiação dentro da câmara e com um canhão de elétrons bombardeando as amostras. Observando os espectros Auger e em ambos

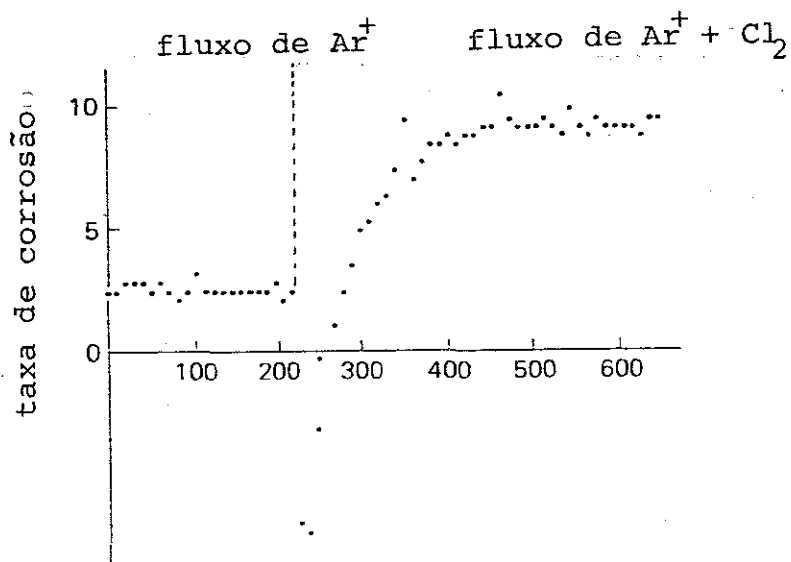


Figura 1.8. Corrosão do Si por cloro e  $Ar^+$  conjugados.

os casos percebeu uma razão entre a probabilidade de adsorção dos compostos neutros pela dos compostos ionizados da ordem de  $10^{-4}$ .

As experiências descritas indicam que a eficiência do PR depende fundamentalmente do gás atingir a superfície na forma iônica, favorecendo as reações de quimissorção. A dissociação do gás reativo no interior do plasma resulta basicamente do impacto de elétrons nas moléculas do gás, sendo os outros mecanismos de dissociação desprezados por necessitarem de energias de ativação muito elevadas para serem eficientes.

#### 1.3.2.3. A Razão F/C

A razão F/C pode ser compreendida de uma forma mais ampla como a razão entre os átomos reativos e os átomos iner

tes na composição do gás reativo. Os átomos inertes (representados pelo C) permanecem adsorvidos sobre a superfície, necessitando a inclusão de um gás que reaja preferencialmente com os mesmos ou utilizando átomos reativos para formarem compostos voláteis, a fim de abandonarem a superfície. No caso de utilizar átomos reativos para a sua recombinação, o átomo inerte diminui a quantidade de átomos que seriam utilizados na corrosão, diminuindo a velocidade da mesma. Quanto maior for a razão F/C (átomos reativos/átomos inertes) maior será a velocidade de corrosão.

É comum a ocorrência de polimerização ao se decompor um gás, sendo um dos problemas dos sistemas de PR evitá-la. A polimerização do gás ocorre devido a quebras em suas cadeias e recombinação de seus íons radicais e moléculas na fase gasosa, formando cadeias longas e estáveis que se depositam em todas as superfícies próximas ao plasma. O predomínio de átomos inertes no plasma favorece a polimerização, porém o aumento da tensão negativa da amostra a ser corroída diminui a polimerização sobre a mesma.

Coburn et al (18) analisaram a corrosão do Si por diversos gases fluorados, na presença ou não de bombardeamento iônico sobre a amostra (tensão negativa 200 V), obtendo os resultados apresentados na tabela 1.1.

	F/C	SEM BOMB.	COM BOMB.
C F <sub>4</sub>	4	CORROSÃO	CORROSÃO
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	3	≈ 0	CORROSÃO
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	2.67	POLIMERIZAÇÃO	CORROSÃO
i C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	2.5	POLIMERIZAÇÃO	CORROSÃO
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	2.0	POLIMERIZAÇÃO	POLIMERIZAÇÃO

Tabela 1.1. Corrosão do Si em situações distintas



Para a corrosão do Si ou do  $\text{SiO}_2$  a variação da razão F/C está relacionada ao processo de corrosão ou de polimerização, sendo o comportamento da corrosão do  $\text{SiO}_2$  distinto do comportamento do Si (no caso de corrosão por compostos fluorcarbonados) devido à possibilidade de ligações do C com o O, formando moléculas voláteis de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . (18), conforme exemplifica a figura 1.9.

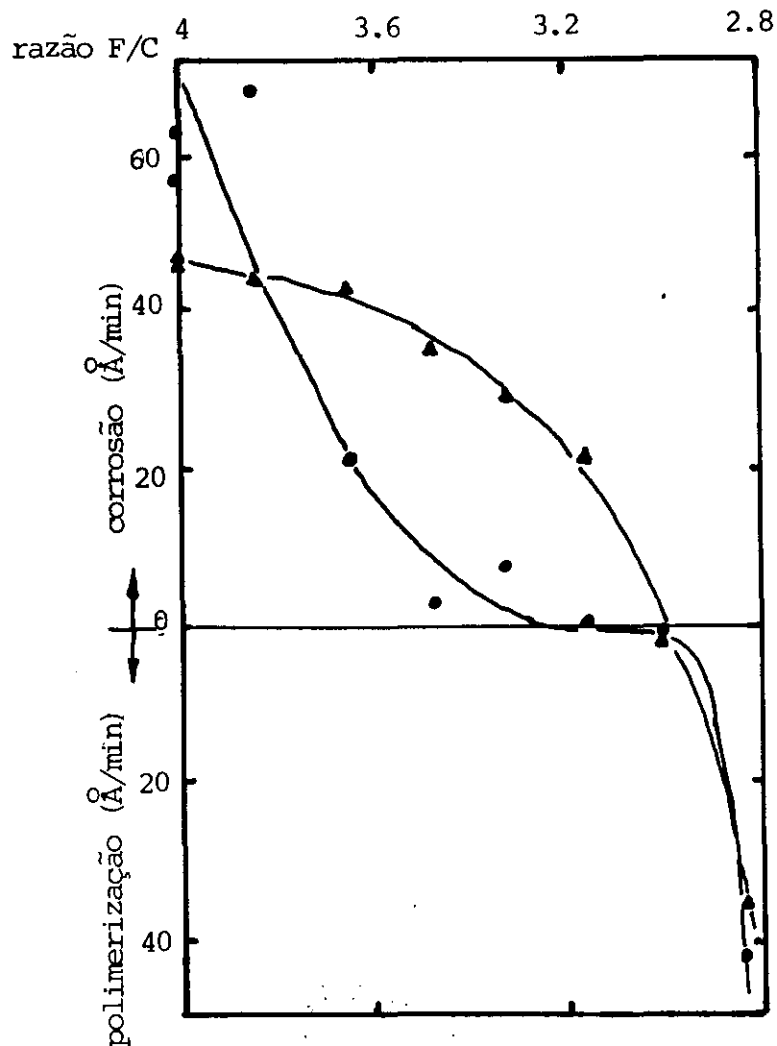


Figura 1.9. Variação entre polimerização e corrosão de  $\bullet$ Si e  $\blacktriangle$  $\text{SiO}_2$  devido à variação da razão F/C.

Hidrogênio e oxigênio são os gases mais utilizados como auxiliares nos processos de PR. O hidrogênio liga-se preferencialmente ao flúor, não sendo interessante sua presença no caso de corrosão do silício pois diminuiria a densidade de flúor no plasma. Já no caso da corrosão do  $\text{SiO}_2$  ele passa a ter um papel importante, pois reage com o excesso de oxigênio formado na superfície, facilitando a formação de  $\text{SiF}_4$ . O oxigênio foi muito utilizado nos processos de corrosão de fotorresistes para a confecção de máscaras e continua tendo este papel até hoje, contando porém com o auxílio de alguns gases orgânicos para evitar a formação de resíduos(19). Existem várias maneiras do oxigênio participar dos processos de PR (20), sendo as mais importantes a oxidação de polímeros fluorcarbonados e a reação com o C adsorvido no caso da corrosão do Si, formando moléculas voláteis.

Um resumo dos efeitos da razão F/C, da adição de gases ( $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ ), da tensão aplicada e da área do material exposto à corrosão (16) pode ser visto na figura 1.10.

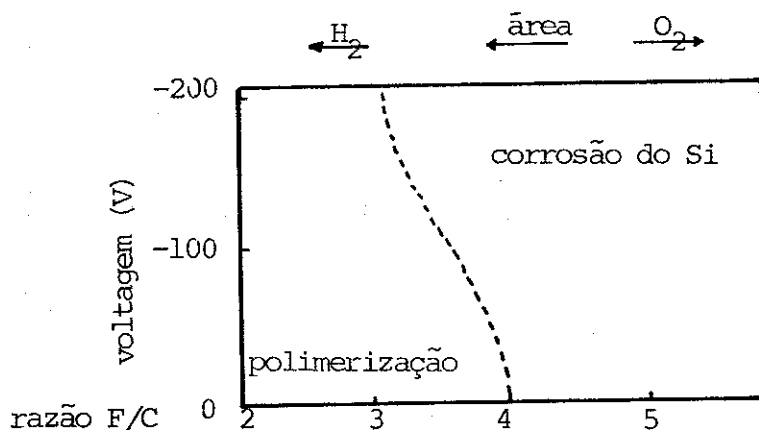


Figura 1.10. Resumo do efeito da razão F/C e outras características.

Os dados apresentados na tabela 1.1. e na figura 1.9. apresentam um resultado bastante compatível com o esquema proposto. O mesmo tipo de raciocínio pode ser utilizado em outras corrosões, desde que se tenha em mente qual é o papel de cada um dos radicais, átomos e íons envolvidos no pro

cesso, bem como os outros parâmetros importantes.

#### 1.3.2.4. Efeito de Cobertura

A corrosão por PR depende do contato do íon reativo com a superfície. Como o número de íons reativos dissociados no interior do plasma é limitado, o número de átomos do material a ser corroído também é limitado. Devido à essa limitação, quanto maior a área exposta do material menor será a velocidade de corrosão na direção normal à mesma para um mesmo fluxo de gás reativo. Este é o chamado efeito de cobertura.

Um experimento onde se percebe claramente o efeito de cobertura foi realizado por Schaible et al (21) onde foi analisada a variação da taxa de corrosão em função do número de discos de alumínio submetidos à um PR de  $\text{CCl}_4$ , sendo o resultado observado na figura 1.11.

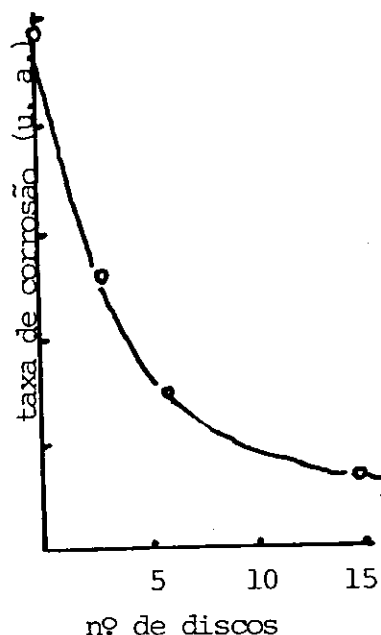


Figura 1.11. Efeito de cobertura em corrosão de Al por  $\text{CCl}_4$ .

#### 1.3.2.5. Fluxo Gasoso

A taxa de corrosão do material em função do fluxo gasoso normalmente cresce até um pico e então decai (19). O crescimento da taxa de corrosão pode ser explicado através do aumento da quantidade de moléculas ionizáveis no sistema. Porém, no caso do fluxo de moléculas aumentar muito, ele vai provocar o arraste das moléculas dissociadas impossibilitando que as mesmas reajam com a amostra.

A corrosão não depende da quantidade de moléculas presentes, mas sim da probabilidade de dissociação e de que o íon reativo atinja a amostra. Um aumento da potência da rádio-frequência aumenta o grau de dissociação das moléculas existentes na região do plasma, aumentando a taxa de corrosão.

Observa-se que a taxa de corrosão em função do fluxo gasoso aumenta com o aumento da potência aplicada na RF. Se a potência fosse suficientemente alta e se todas as moléculas dissociadas entrassem em contato com a superfície, a relação entre a corrosão e o fluxo gasoso seria linear, conforme a figura 1.12.

#### 1.3.3. Alguns Exemplos de Corrosão por PR

Existe uma gama enorme de combinações possíveis entre gases reativos e materiais a serem corroídos. Serão citados apenas alguns exemplos visando dar uma noção da ordem de grandeza das variáveis envolvidas. A figura 1.13 indica a corrosão de Si e  $\text{SiO}_2$  por  $\text{SF}_6$  (22) que apresenta a vantagem de não deixar resíduos sobre os materiais e apresentar uma grande diferença entre a taxa de corrosão do Si e do  $\text{SiO}_2$ .

A comparação de materiais distintos em um mesmo

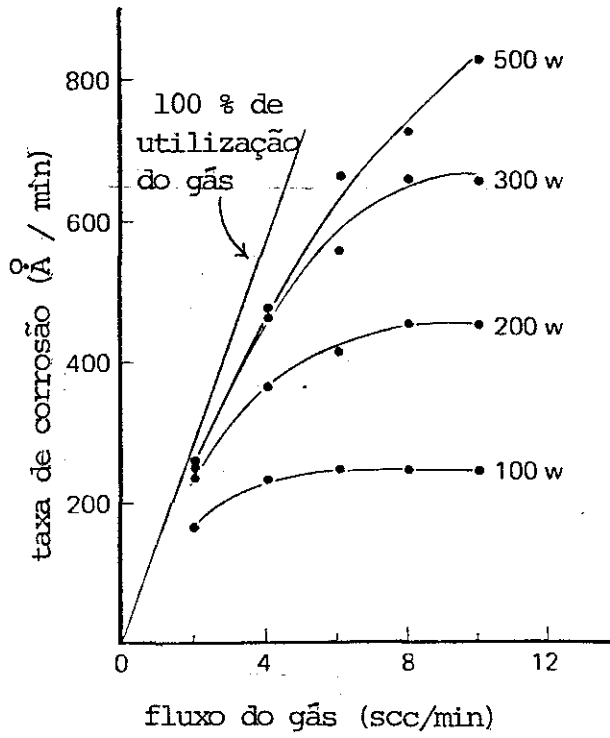


Figura 1.12. Aumento da corrosão a partir do aumento da potência transmitida ao plasma.

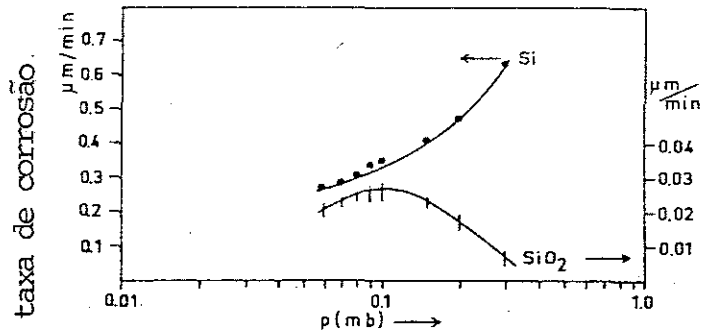


Figura 1.13. Corrosão por  $\text{SF}_6$  de Si e  $\text{SiO}_2$ .

sistema de PR indica as qualidades principais do PR, que é uma grande diferença na taxa de corrosão de materiais distintos, possibilitando a confecção de máscaras adequadas (23). A figura 1.14 indica a corrosão de  $\text{SiO}_2$ , Si, Al e Cr por  $\text{CF}_4$ .

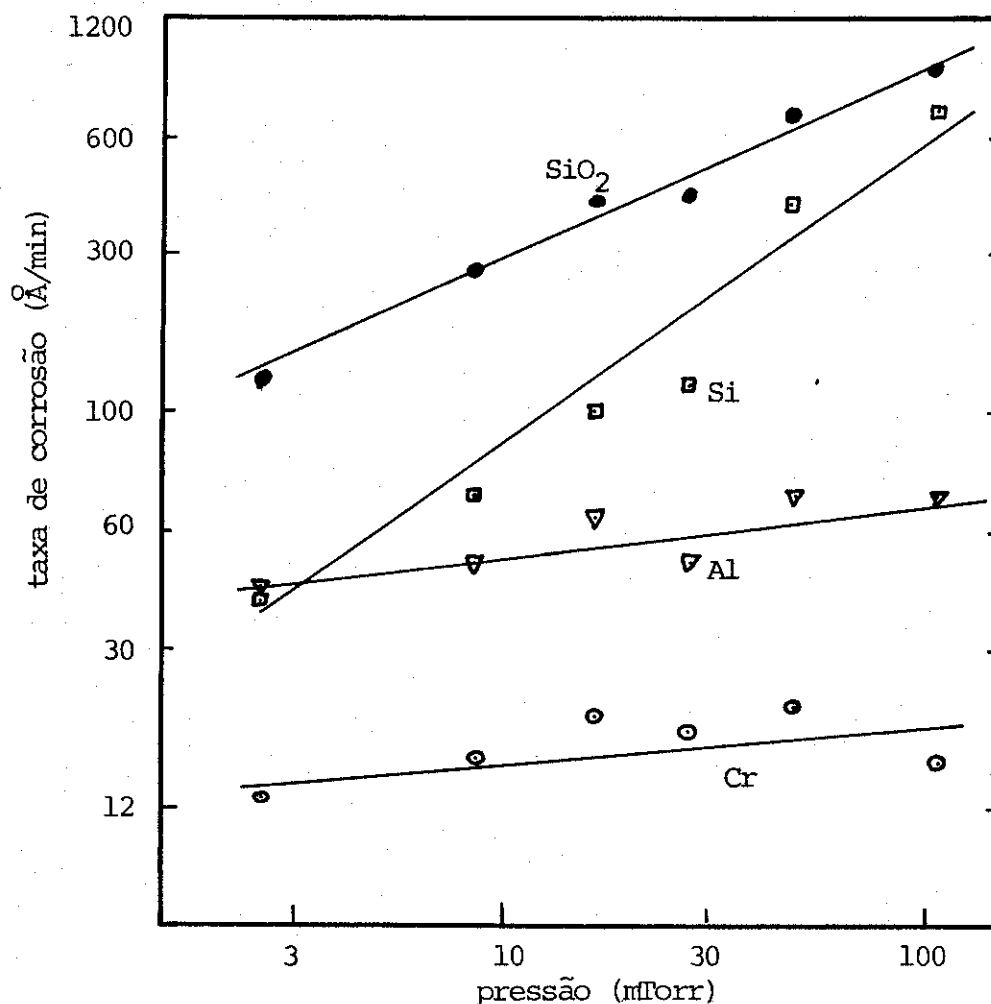


Figura 1.14. Taxa de corrosão de  $\text{SiO}_2$ , Si, Cr e Al por  $\text{CF}_4$

A corrosão de Nb por PR de  $\text{CBrF}_3$  e  $\text{CF}_4$  (24) comparada com a taxa de corrosão para o Al e o Cr nas mesmas condições, indica uma grande facilidade em se definir estruturas supercondutoras microscópicas através de PR, utilizando máscaras de Al ou Cr, como se pode concluir através da tabela 1.2.

Material	$\text{CbrF}_3$ Å/min	$\text{CF}_4$ Å/min
Nb	1.500	1.200
Al	30	50
Cr	30	60

Tabela 1.2.

#### 1.3.4. Anisotropia

Grande parte das aplicações de PR se utilizam da corrosão diferenciada entre a máscara e o substrato. O fato da corrosão por PR ser uma reação química torna a corrosão isotrópica, isto é, todos os pontos da superfície em contato com o plasma são corroídos igualmente. Nessa situação a definição na impressão da máscara é prejudicada, pois o seu perfil desaparece do substrato. O degrau da corrosão no substrato se torna irregular, dificultando, muitas vezes, a utilização do elemento corroído no processo para o qual havia sido projetado.

Normalmente o que se pretende é uma corrosão com direção preferencial, ou seja, uma corrosão anisotrópica. A anisotropia é obtida normalmente por uma tensão auxiliar aplicada na amostra ou uma mistura adequada de gases (15, 24). Além da anisotropia, é interessante que a velocidade de corrosão normal seja a mais rápida possível, de forma que o resultado possa ser alcançado em menor tempo (15, 16).

A figura 1.15 indica uma corrosão de Si por  $\text{CF}_4$  e um fluxo de  $\text{O}_2$  variável (25), onde são indicadas as taxas de corrosão normal e paralela ao substrato.

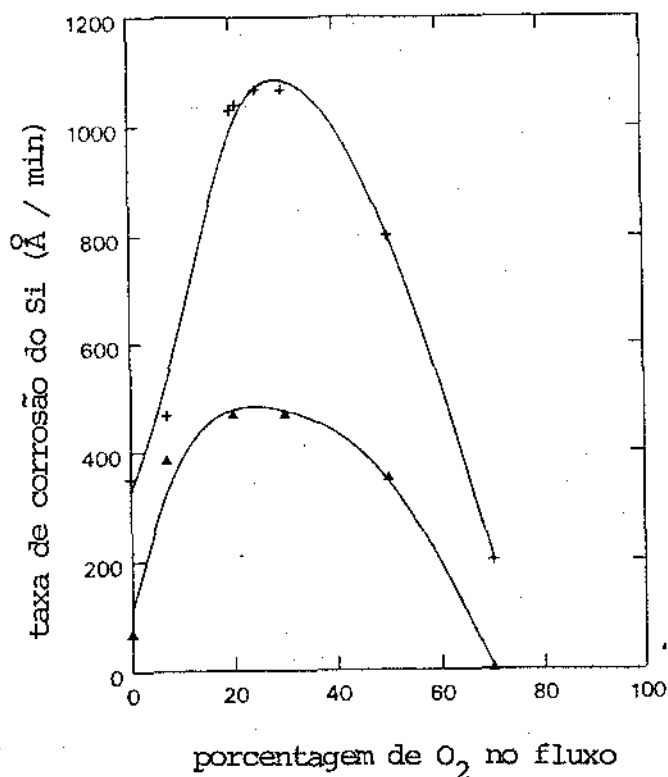


Figura 1.15. Taxas de corrosão do Si por  $CF_4$  em função de um fluxo auxiliar de  $O_2$ : + taxa de corrosão normal, ▲ taxa de corrosão paralela.

#### 1.4. Eletroquímica

A eletroquímica dedica-se à compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo-solução devido à passagem de corrente elétrica. A corrente elétrica pode ser resultante de uma reação eletroquímica ocorrida no interior da célula ou gerada externamente, visando a alteração dos compostos no interior da célula.

A célula eletroquímica normalmente é composta de uma solução com três eletrodos mergulhados em seu interior:

- O eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo que está sendo analisado.



- O eletrodo de referência (ER), um eletrodo que submetido à uma diferença de potencial em relação a outro, não permite a passagem de corrente elétrica em sua interface metal-solução. Esta característica possibilita a medida dos potenciais envolvidos nas reações dos outros eletrodos em relação ao eletrodo de referência, pois o mesmo se mantém em um potencial constante durante o processo em estudo.

- O contra eletrodo (CE), o eletrodo com o qual o eletrodo de trabalho estabelece a passagem de corrente elétrica.

Junto à célula eletroquímica costumam existir sistemas externos que permitem medir a corrente ou a voltagem produzidas pela célula, forçar a passagem de correntes ou tensões controladas entre os eletrodos, controle da temperatura e/ou pressão sobre a solução, da movimentação dos eletrodos, etc.

#### 1.4.1. A Dupla Camada Elétrica

A solução isolada não apresenta nenhum campo elétrico resultante apesar da existência de íons (solvatados ou não) e dipolos elétricos em seu interior. Ao ser mergulhado na solução o eletrodo provoca um desequilíbrio de cargas na interface eletrodo-solução (mesmo sem a passagem de corrente elétrica), devido à diferença de potenciais químicos existente entre o eletrodo e a solução. Ocorre um reordenamento dos íons e das moléculas de água no interior da solução e dos elétrons no eletrodo, buscando uma situação de equilíbrio.

Moléculas de água e íons (geralmente negativos e não solvatados) são adsorvidos sobre a superfície do eletrodo, com o centro dos íons definindo um plano paralelo ao eletrodo chamado de plano interno de Helmholtz (PIH) (26). Logo após o PIH é formado um segundo plano, composto normalmente por íons positivos solvatados, chamado de plano externo de

Helmholtz (PEH). A diferença de potencial existente entre o eletrodo e o PEH é da ordem de 1 V, porém como a separação entre ambos é pequena se forma na região um grande campo elétrico ( $10^7$  V/cm). Essa região passa a ter um comportamento análogo ao de um capacitor de placas paralelas, sendo chamada de dupla camada elétrica ou de dupla camada (figura 1.16). É na dupla camada que ocorrem as reações eletroquímicas.

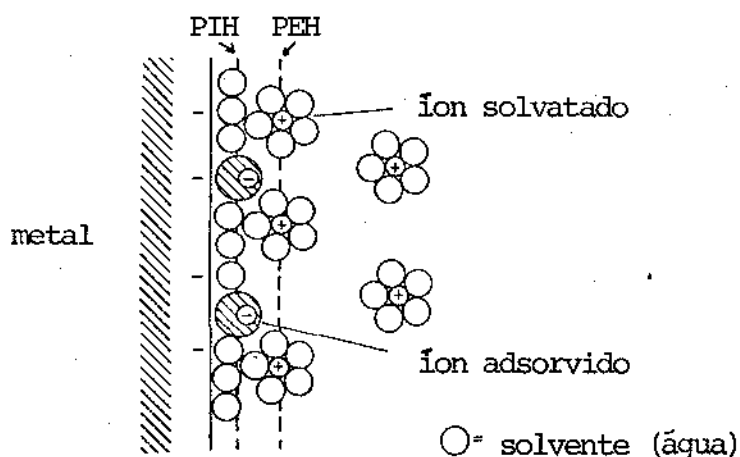


Figura 1.16. A dupla camada e sua analogia com um capacitor

#### 1.4.2. Movimentação dos Íons no Interior da Solução

A movimentação de um íon na solução na ausência de campo elétrico externo se dá através de saltos entre barreiras de potenciais. O salto de um poço de potencial para outro depende de uma energia de ativação, sendo que o movimento dos íons tem o sentido da diminuição da sua energia potencial (27) (figura 1.17).

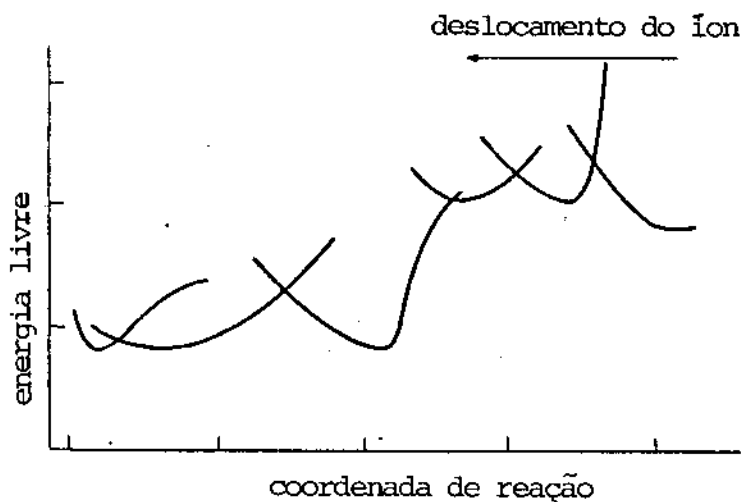


Figura 1.17. A movimentação de um íon em uma solução

#### 1.4.3. Movimentação dos íons em uma Reação Eletroquímica

Uma reação eletroquímica pode ser descrita genericamente como



onde  $k_R$  e  $k_O$  são taxas de formação dos compostos R (espécie reduzida) e O (espécie oxidada), respectivamente. Essas taxas se relacionam com a energia de ativação necessária para atingir o estágio ativado antes de se completar a reação. Arrhenius definiu a taxa de formação de um composto,  $k_c$ , como

$$k_c = A' \cdot \exp\{-\Delta G_0/RT\} \quad (1.12)$$

onde  $A'$  é um fator de frequência de saltos (definido pela mecânica estatística como  $\kappa T/h$ , onde  $\kappa$  e  $h$  são as constantes de Boltzman e Planck, respectivamente) e  $\Delta G_0$  é a energia livre de ativação para que o evento ocorra. Quando a reação atinge um estágio de equilíbrio,  $k_R = k_O$ .

#### 1.4.4. A Corrente no Interior da Célula

A reação eletroquímica implica em uma troca de elétrons, logo existe uma corrente elétrica. A corrente elétrica no eletrodo pode ser devida à perda de elétrons (corrente catódica) ( $i_c$ ) ou ao ganho de elétrons (corrente anódica) ( $i_a$ ), sendo as correntes dadas por

$$i_c = A \cdot n \cdot F \cdot c_o \cdot k_r \quad (1.13)$$

e

$$i_a = A \cdot n \cdot F \cdot c_r \cdot k_o \quad (1.14)$$

onde  $A$  é a área do eletrodo,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday (96500 coulomb/equivalente químico),  $c_o$  e  $c_r$  são as concentrações das espécies  $O$  e  $R$ , respectivamente.

Em equilíbrio na ausência de campo elétrico externo, a reação apresenta uma corrente de equilíbrio. Como em eletroquímica a densidade de corrente é a medida consagrada na caracterização dos eletrodos, é possível se definir uma densidade superficial de corrente de troca ( $i_o$ ) que é dada por

$$i_o = \frac{i_{a,eq}}{A} = \frac{i_{c,eq}}{A} \quad (1.15)$$

Visando uma analogia com circuito elétrico, é possível se definir densidade superficial de corrente em eletroquímica ( $i$ ) como a densidade de corrente anódica resultante

$$i = (i_a - i_c)/A \quad (1.16)$$

#### 1.4.5. A Equação de Butler-Volmer

A equação (1.11) indica o comportamento de uma reação eletroquímica, sendo o comportamento da energia livre envolvida no processo indicado na figura 1.18., na ausência de

campo elétrico.  $\Delta G_{\text{O}}^{\text{O}}$  e  $\Delta G_{\text{O}}^{\text{R}}$  indicam respectivamente as energias livres de ativação para o processo de oxidação e redução.

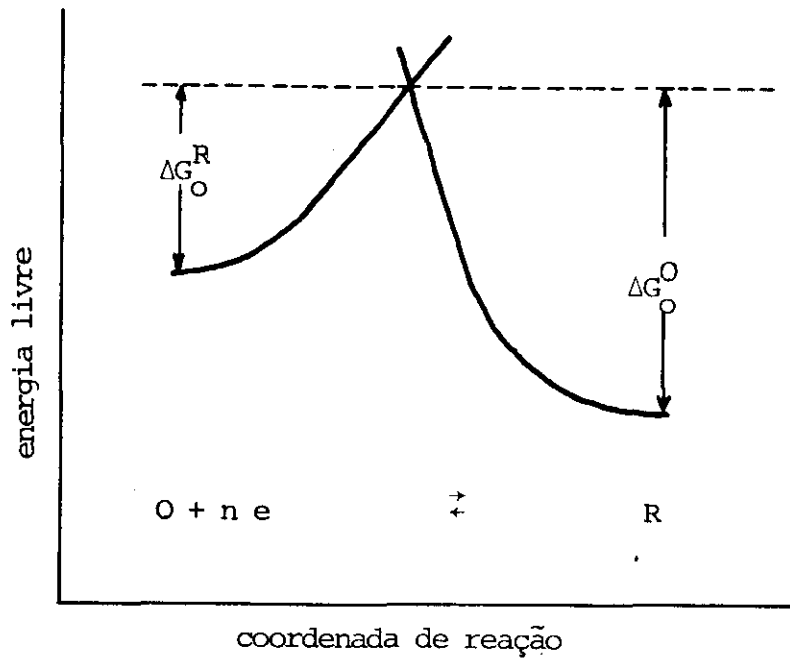


Figura 1.18. Gráfico da energia livre contra coordenada de reação na ausência de potencial aplicado ao eletrodo

No caso do eletrodo ser submetido a uma diferença de potencial ( $\Delta\phi$ ), os elétrons passarão a perceber este novo potencial do eletrodo sofrendo uma alteração em sua energia livre. A alteração da energia livre dos elétrons provoca uma alteração nas energias livres de ativação envolvida no processo, conforme se pode perceber na figura 1.19.

As novas energias de ativação do processo podem ser escritas como

$$\Delta G_{\text{O}}^{\text{O}'} = \Delta G_{\text{O}}^{\text{O}} - (1 - \beta) nF \Delta\phi \quad (1.17)$$

e

$$\Delta G_{\text{O}}^{\text{R}'} = \Delta G_{\text{O}}^{\text{R}} + \beta nF \Delta\phi \quad (1.18)$$

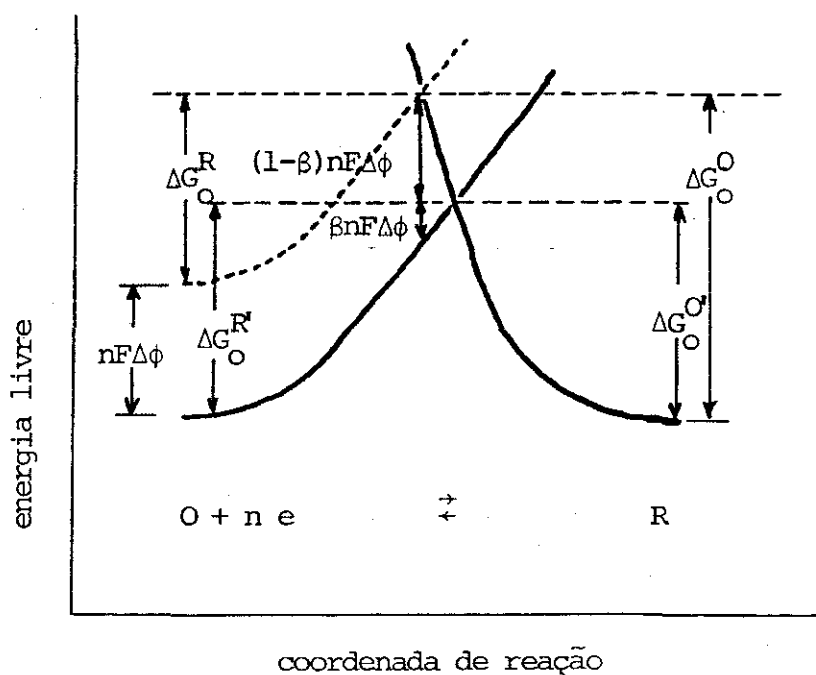


Figura 1.19. Gráfico da energia livre contra coordenada de reação na presença de um potencial  $\Delta\phi$  aplicado ao eletrodo.

onde  $\beta$  é o coeficiente de transferência, relacionado à simetria que os poços de potencial apresentam. Esse coeficiente pode variar entre 0 e 1, sendo normalmente considerado como .5 para efeito de cálculos teóricos.

Quando um eletrodo se encontra em equilíbrio na ausência de campo elétrico ele define uma corrente de troca, que por sua vez possui um potencial de equilíbrio ( $\phi_e$ ). Qualquer variação de potencial pode ser descrita como uma soma entre o potencial de equilíbrio e um potencial efetivamente aplicado no deslocamento do equilíbrio, entre o eletrodo e a solução e que é chamado de sobrepotencial ( $\eta$ ). A diferença de potencial  $\Delta\phi$  aplicada ao eletrodo pode ser reescrita como

$$\Delta\phi = \eta + \phi_e \quad (1.19)$$

Utilizando as equações (1.12), (1.13), (1.14), (1.16), (1.17) e (1.18) é possível escrever a corrente eletroquímica em função da diferença de potencial como

$$i = n.F. \frac{kT}{h} \cdot c_r \cdot \exp[-(\Delta G_o^O/RT - (1-\beta)nf\Delta\phi)] - \\ - c_o \cdot \exp[-(\Delta G_o^R/RT + \beta nf\eta)] \quad (1.20)$$

onde  $f = F/RT$ . Utilizando (1.20) e (1.19)

$$i = \left\{ nF \frac{kT}{h} \cdot c_r \cdot \exp[-(\Delta G_o^O/RT - (1-\beta)nf\phi_e)] \right\} \cdot e^{(1-\beta).n.f.\eta} - \\ - \left\{ nF \frac{kT}{h} \cdot c_o \cdot \exp[-(\Delta G_o^R/RT + \beta nf\phi_e)] \right\} \cdot e^{-\beta nf\eta} \quad (1.21)$$

onde os termos entre chaves representam a densidade de corrente de equilíbrio,  $i_o$ , pois o potencial  $\phi_e$  é o potencial de equilíbrio. Reescrevendo (1.21)

$$i = i_o (e^{(1-\beta).n.f.\eta} - e^{-\beta.n.f.\eta}) \quad (1.22)$$

sendo esta equação conhecida como a equação de Buttler-Volmer. Existem outras maneiras de se demonstrar essa equação, porém as idéias principais são bem apresentadas por este modelo simplificado. Uma aproximação possível para a equação de Buttler-Volmer no caso de um sobrepotencial alto é dada por (supondo  $\eta \ll \phi_e$ )

$$\log i = \log i_o + \frac{\beta nf\eta}{2.303} \quad (1.23)$$

onde a equação (1.23) é conhecida como equação de Tafel, sendo utilizada para a caracterização dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Esquema Básico de Preparação dos Eletrodos

Neste tópico serão apresentadas e discutidas as principais etapas da preparação dos eletrodos.

A escolha do níquel como material para base dos eletrodos se deve à resistência do níquel ao ataque por KOH, sua eficiência catalítica e utilização em eletrolisadores industriais. As bases dos eletrodos para a evolução de hidrogênio foram confeccionados utilizando-se níquel (99.9% de pureza), tendo sido todos recortados da mesma chapa e polidos da mesma maneira, apresentando uma área de  $10 \text{ cm}^2$ . Após o polimento, os eletrodos são recobertos por um filme de PTFE sinterizado. O eletrodo com o filme sinterizado é colocado no aquecedor no interior de um sistema de vácuo e então é evaporado sobre sua superfície um filme globular de estanho. Esse filme será utilizado como máscara para o processo de corrosão por PR de oxigênio do PTFE, sendo o eletrodo fixado no catodo do sistema de PR. O processo de texturização gera "dedos" de PTFE sobre a superfície do eletrodo, alterando o comportamento da superfície para reações de evolução de hidrogênio. O processo de preparação dos eletrodos pode ser resumido pela figura 2.1.

O processo de preparação descrito acima foi utilizado na preparação dos eletrodos testados na célula eletroquímica e das amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura.



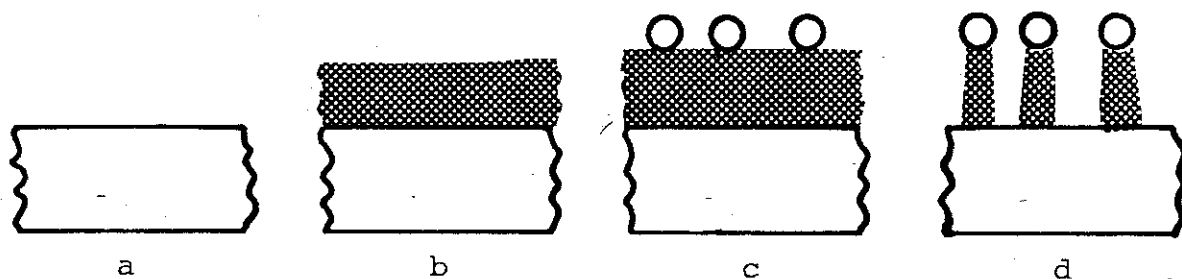


Figura 2.1. Preparação do eletrodo microtexturizado. (a) Eletrodo polido; (b) Eletrodo polido com o filme de PTFE sinterizado sobre a superfície; (c) Sobre o PTFE, o filme globular de estanho e (d) Formação dos dedos de PTFE após a corrosão por PR de oxigênio.

## 2.2. Sinterização do PTFE

A solução de PTFE utilizada foi PTFE T30 Teflon, fabricada pela Du Pont, diluída a 10% em volume de água destilada. A formação do filme se inicia com o gotejamento da solução sobre o eletrodo polido e desengraxado com sabão químico, sendo o mesmo submetido a um movimento de rotação e os excessos de PTFE das extremidades retirados com auxílio de um lenço de papel. Após essa etapa, o eletrodo é levado a um forno até a temperatura de 370 C durante 15 min para a sinterização do material. A espessura dos filmes de PTFE assim obtidos foi em torno dos 10  $\mu$ .

## 2.3. O Sistema de Evaporação

O sistema de vácuo utilizado na evaporação dos filmes globulares é composto por uma bomba rotativa de dois estágios, bomba difusora de duas polegadas, armadilha de nitrogênio líquido e uma campânula. A base da campânula possui passadores de corrente (suportam baixas tensões) para o ele-

trodo de evaporação térmica, a alimentação do porta substrato aquecido e o termopar (fig. 2.2 e 2.3)

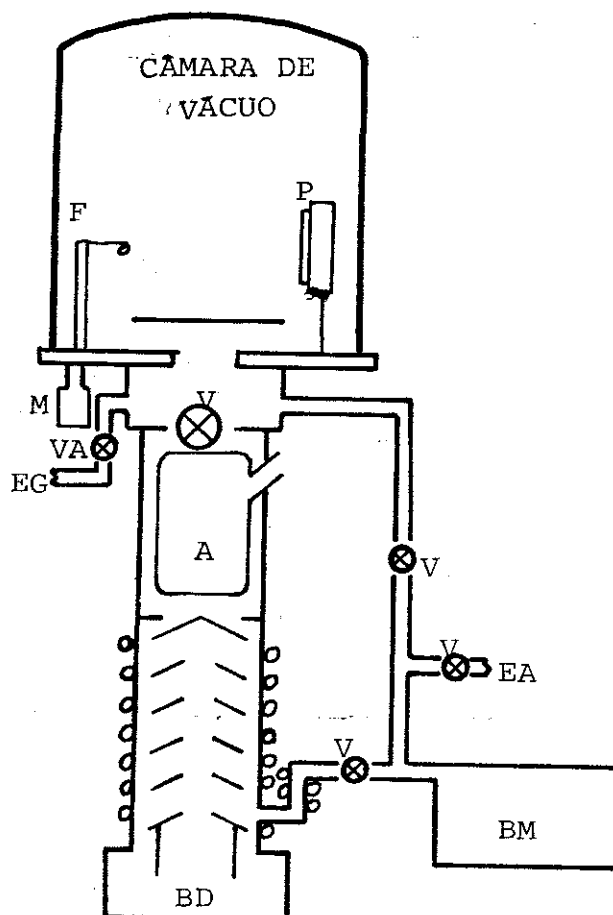


Figura 2.2. Sistema de Evaporação. (BM) Bomba Mecânica; (BD) Bomba Difusora; (A) Armadilha de Nitrogênio Líquido; (F) Filamento; (P) Porta - Substrato Aquecido; (M) Medidor de pressão; (V) Válvulas; (VA) Válvula Agulha, (EG) Entrada de Gases e (EA) Entrada de Ar.

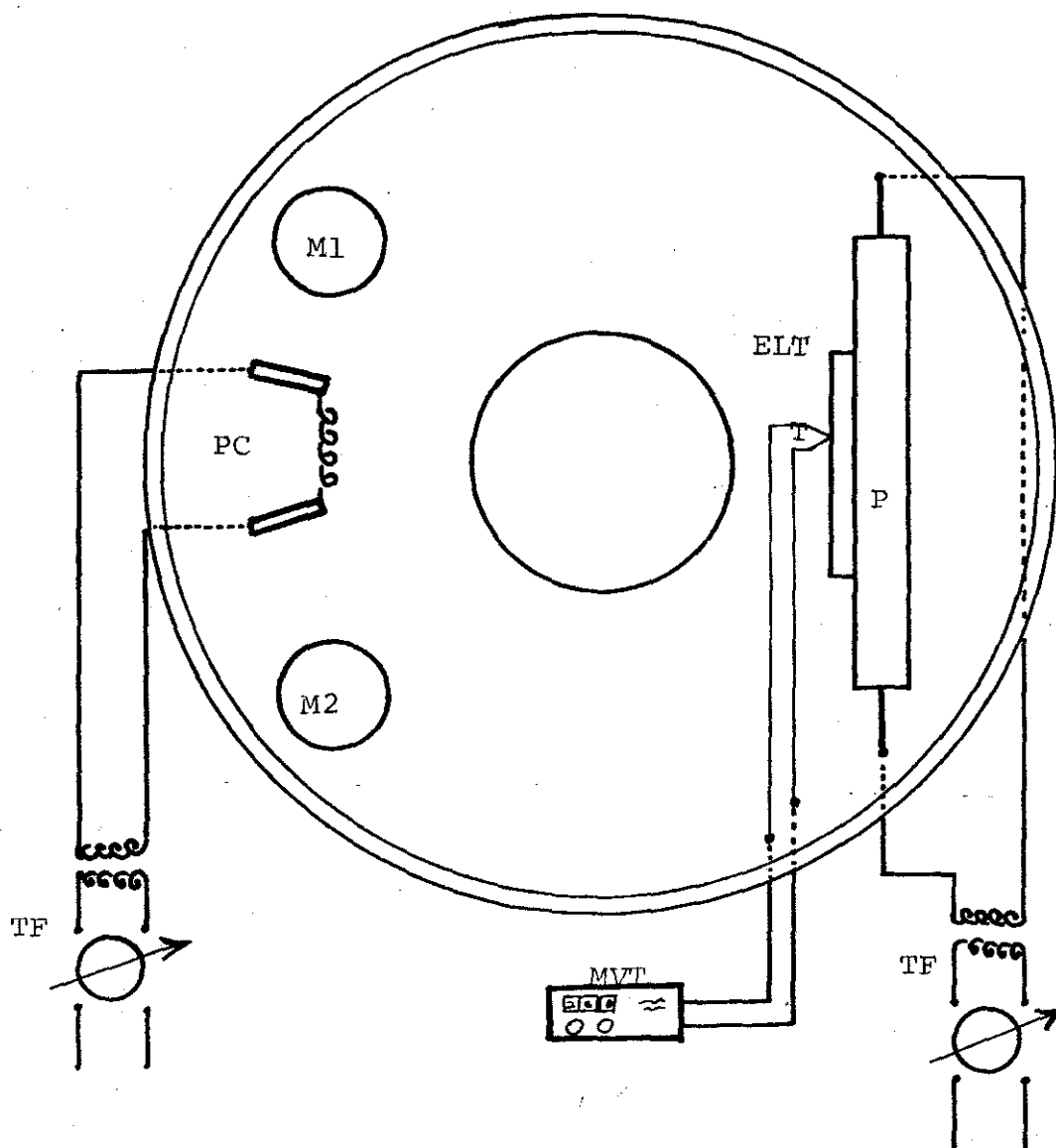


Figura 2.3. Sistema de evaporação. (TF) Transformador variável; (T) Termopar; (P) Porta-Substrato Aquecido; (ELT) Eletrodo de níquel; (M1) Medidor de Pressão Tipo Pirani; (M2) Medidor de Pressão tipo Penning; (MVT) Milivoltímetro e (PC) Passadores de corrente.

A pressão no interior da câmara é controlada através de dois medidores de pressão, um medidor tipo Parani (M1) e um medidor tipo Penning (M2). O porta substrato aquecido (por efeito Joule) consiste em uma caixa de alumínio com uma resistência de Ni-Cr em seu interior e uma garra para pressionar o substrato contra a sua superfície. A temperatura do substrato é controlada através de um termopar de Chromel - Al<sub>1</sub>lumel soldado a ponto na superfície do porta substrato. O controle da temperatura e da evaporação é feito manualmente através de um transformador variável. O porta substrato começa a ser aquecido quando é aberta a válvula que liga a bomba difusora à câmara de vácuo. A evaporação só é feita após se manter a temperatura desejada durante aproximadamente 10 minutos. A pressão de trabalho durante as evaporações variou entre  $10^{-5}$  Torr e  $3.10^{-6}$  Torr (presença ou não de nitrogênio líquido na armadilha). O tempo de evaporação foi em torno de um minuto. Os filamentos utilizados nas evaporações foram de tungstênio, tântalo e nióbio, sendo que os filamentos de Nb apresentaram problemas de formação de ligas muito rapidamente com o material a ser evaporado. As evaporações foram feitas com controle da espessura média do filme depositado, sendo a massa a ser evaporada calculada através da espessura média desejada e distância do filamento ao eletrodo. Para se efetuar esse cálculo foi suposto também que a fonte de material (filamento) fosse pontual e que a densidade do material em bloco ou no filme fosse a mesma. A distância entre o porta-substrato e o filamento variou entre 7 e 12 cm.

#### 2.4. O Sistema de Plasma Reativo

A corrosão por plasma reativo de oxigênio do PTFE depositado sobre o eletrodo de níquel se utiliza do mesmo sistema de vácuo descrito para a evaporação, sendo um dos passadores de corrente substituídos por um passador de alta tensão ligado a um porta-alvos para a pulverização catódica ("sputtering") que permite a troca do alvo de uma forma rápida e simples (figuras 2.4. e 2.5.).

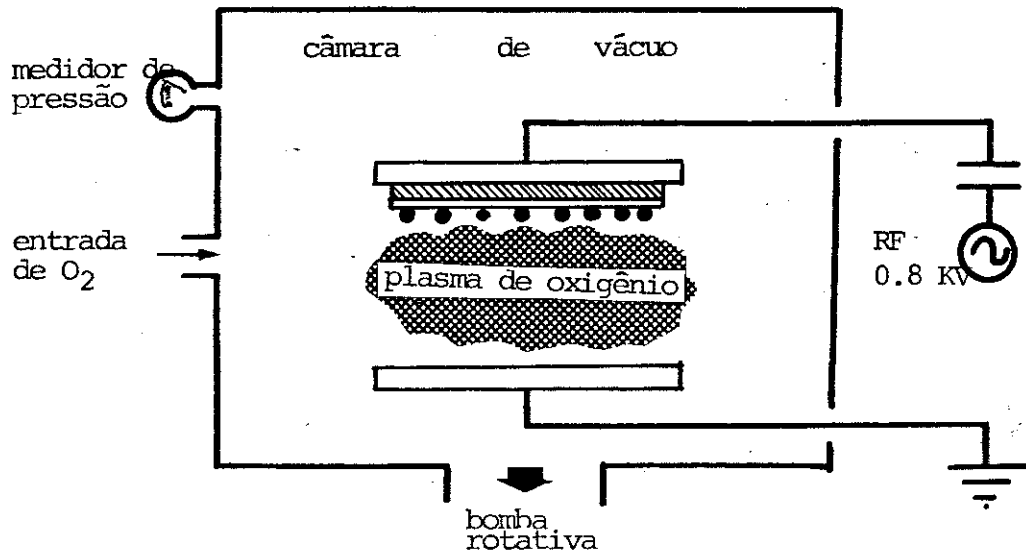


Figura 2.4. Visão esquemática do processo de corrosão por plasma reativo.

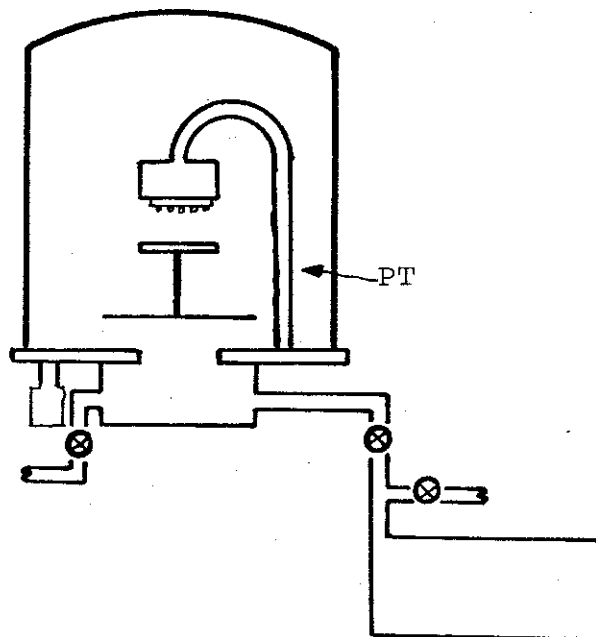


Figura 2.5. O sistema de plasma reativo. (PT) Passador de alta tensão ligado a um sistema de suporte de alvos para pulverização catódica.

Um dos problemas encontrados na texturização dos eletrodos (com área de  $10 \text{ cm}^2$ ), foi a dificuldade de se evitar efeitos de pontas que geram corrosão desigual na amostra ou ainda interrompem o plasma através de fagulhas elétricas (acionando os sistemas de defesa da fonte de tensão para evitar corrente excessiva), sendo desenhado um suporte que diminuiu os problemas, dificultando porém a eficiente transmissão de potência para o plasma (fig. 2.6).

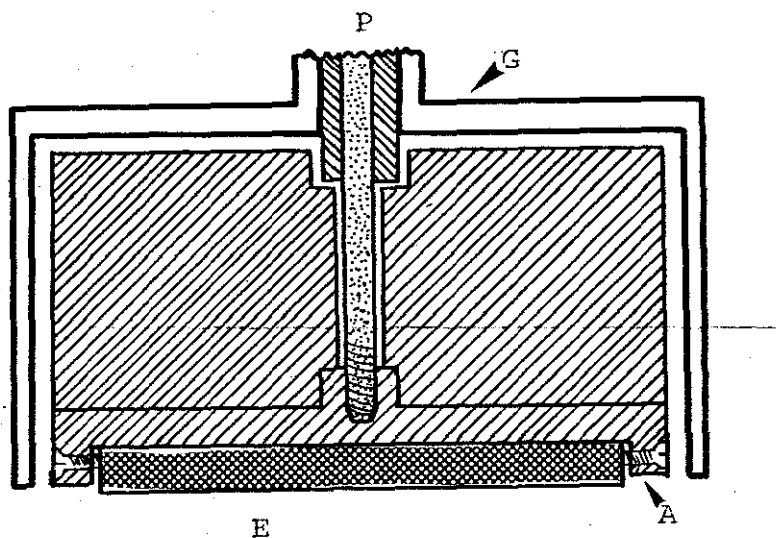


Figura 2.6. Porta-alvos e o porta-eletrodo. (P) Passador de alta tensão; (G) Grade aterrada; (A) Alvo intercambiável ou porta eletrodos, (E) Eletrodo.

O sistema elétrico utilizado na formação do plasma consiste de uma fonte de alta tensão (0-4 KV) de corrente contínua, com saída positiva ou negativa (pode ser utilizada para pulverização catódica dc); um conjunto de fontes estabilizadas que regulam as tensões nas placas das válvulas de rádio frequência (13.6 Mhz) e outras válvulas envolvidas no processo de acoplamento da tensão ao cátodo (alvo). Todo o siste

ma foi desenvolvido no laboratório.

O eletrodo recoberto por um filme de PTFE e mascarado por um filme globular de estanho é colocado no suporte e conectado como alvo no sistema de plasma reativo. A câmara é bombeada somente através da bomba mecânica, até atingir uma pressão de  $10^{-3}$  Torr, sendo a seguir admitido oxigênio (99,5%) no interior da mesma até uma pressão de  $10^{-1}$  Torr, com uma vazão correspondente de aproximadamente  $1.6 \times 10^{18}$  moléculas/s. A tensão aplicada no eletrodo é de -800 V., sendo a potência transmitida ao alvo difícil de ser calculada, pois o equipamento utilizado se encontra em fase final de montagem. O tempo empregado em cada corrosão é de aproximadamente 45 minutos, sendo a quantidade de PTFE corroída parcialmente controlada pela cor emitida pela descarga luminosa. A corrosão do PTFE por um PR de oxigênio produz uma descarga luminosa com uma cor branco-azulada, passando a um tom fortemente avermelhado no final da corrosão do PTFE.

## 2.5. O Processo de Niquelação Pulsada

O processo de niquelação pulsada se utiliza de uma célula galvânica comum e de soluções normalmente utilizadas em niquelação, sendo a diferença fundamental o comportamento da corrente durante a niquelação.

A niquelação pulsada (28) consiste em submeter a amostra a pulsos alternados de tensão negativa e positiva, não somente à tensão negativa como ocorre normalmente. A aplicação de um pulso de tensão positiva diminui a formação de "pontas" no níquel depositado, permitindo uma cobertura uniforme inclusive em locais de difícil acesso.

Após ter sido texturizado, retirou-se a camada de óxido formada na superfície do níquel através da polarização catódica da amostra (contra um eletrodo de chumbo) em uma solução diluída de ácido sulfúrico (20% em peso) com uma densidade de corrente de aproximadamente  $150 \text{ mA/cm}^2$  durante 5 minutos. A seguir o eletrodo foi lavado em água destilada e mergulhado em um banho eletrolítico para niquelação. Foi uti

lizada solução de Watts mantida à temperatura de 55 C, com uma tensão entre os eletrodos (constante em módulo) de aproximadamente 2 V, uma densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup> durante um tempo total de 5 minutos sendo os pulsos de tensão positiva e negativa simétricos aplicados em intervalos de tempo de 1 e 4s, respectivamente. O eletrodo foi novamente lavado em água destilada e colocado em solução de KOH 30% em peso até o momento de sua caracterização.

## 2.6. O Processo de Caracterização dos Eletrodos

As medidas de corrente e tensão necessárias para a caracterização dos eletrodos através de uma curva de Tafel foram realizadas se utilizando de uma célula eletroquímica e uma fonte de corrente pulsada especialmente projetadas para medidas de reação de evolução de hidrogênio (ou oxigênio) em altas densidades de corrente, existentes no laboratório.

### 2.6.1. A Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica consiste de um cilindro oco com encaixes para três suportes, sendo o corpo e os suportes confeccionados em PTFE. O esquema da célula pode ser visto nas figuras 2.7. e 2.8. Os dois eletrodos situados nas extremidades são o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A solução utilizada no interior da célula é uma solução aquosa de KOH 30% em peso. Entre os eletrodos existe uma membrana separadora que tem como função isolar os gases produzidos em cada um dos eletrodos, sendo permeável aos íons. A distância entre os eletrodos é de 4 cm. A temperatura no interior da célula é mantida à temperatura desejada utilizando-se um recipiente com água e um aquecedor no qual a célula está mergulhada. A temperatura utilizada nos experimentos foi de 80 C, sendo a variação da temperatura de  $\pm 2$  C. Como contra eletrodo foi utilizada uma tela de aço inox niquelada. Próximo ao eletrodo de trabalho se encontra a extremidade do tubo de Luggin, que liga o eletrodo de referên



cia à solução. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Hg/HgO/sol. aquosa de KOH 30% em peso, cujo potencial em relação ao eletrodo normal de hidrogênio é de aproximadamente 920 mV.

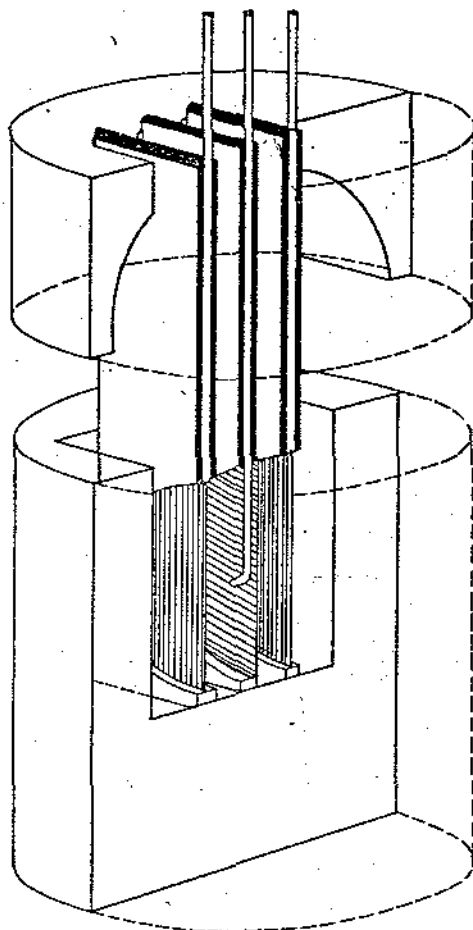


Figura 2.7. Visão esquemática da célula

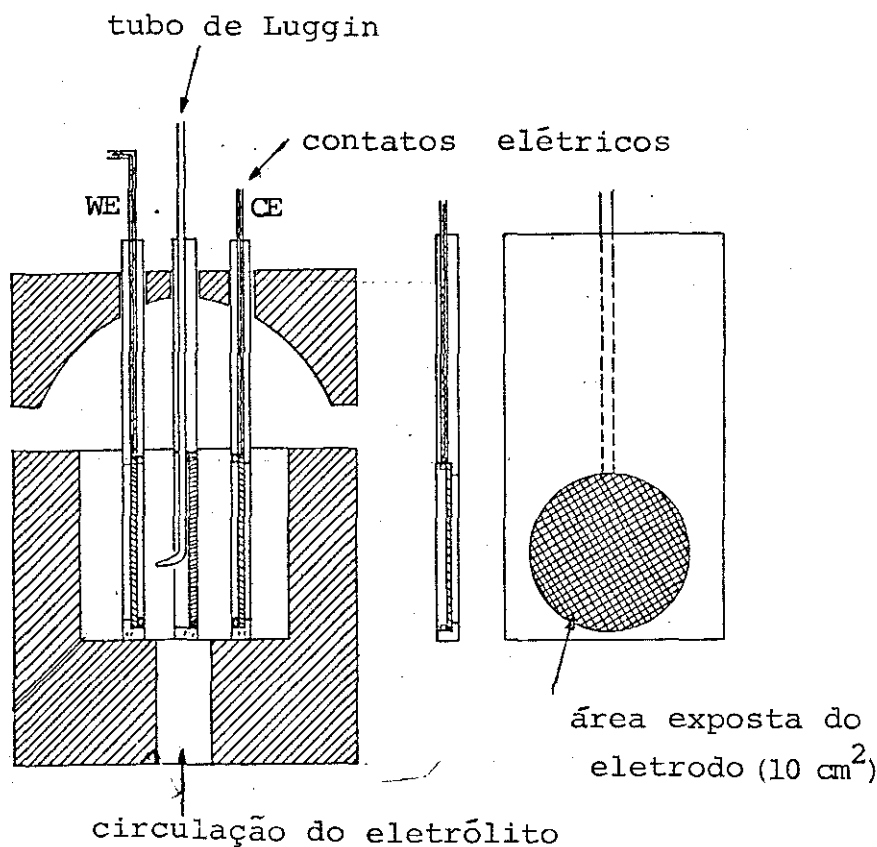


Figura 2.8. A célula vista em corte

### 2.6.2. Fonte Galvanostática Pulsada

Em medidas galvanostáticas, é forçada a passagem de uma corrente conhecida entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho, sendo normalmente medida a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência através de um multímetro de alta impedância. Essas medidas possibilitam a caracterização dos eletrodos através das curvas de Tafel. A resistência elétrica dos contatos da célula eletroquímica, da solução e da membrana não são desprezíveis quando se trabalha com altas densidades de corrente, pois geram potenciais espúrios nas medidas dos potenciais devidos à interface eletrodo-solução. A solução para isso é a medida do potencial imediatamente após a interrupção da passagem da corrente elétrica. A fonte de corrente

pulsada (desenvolvida no laboratório) gera interrupção na corrente durante um intervalo de tempo de  $150\mu\text{s}$ . a cada 3.6 ms. O tempo do pulso e sua periodicidade foram escolhidos de forma a não alterar a estrutura da dupla camada.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Filmes Globulares

Os materiais escolhidos para formarem filmes globulares foram o Índio (In) e o estanho (Sn). A escolha recaiu sobre os mesmos devido a seu baixo ponto de fusão (156 C e 232 C para o Índio e estanho, respectivamente) e bibliografia já existente. Foram obtidos filmes globulares em superfícies de vidro, níquel e PTFE.

Os filmes globulares foram analisados (30, 31, 32, 33, 34) e utilizados por vários autores em montagens distintas, como superfícies seletivas óticas (35, 36) ou como máscara para texturização de superfície com aplicações diversas (37, 38).

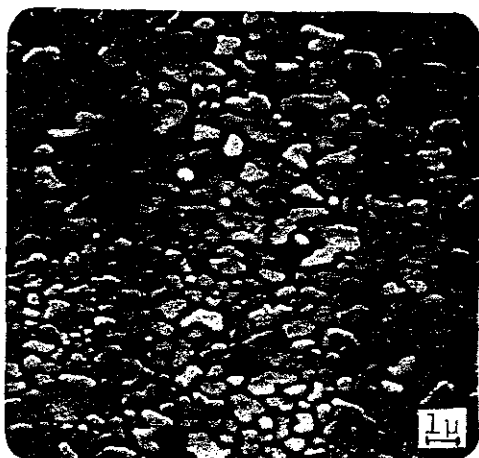
A estrutura globular do filme resulta da interrupção do processo de crescimento do filme no estágio de coalescência, com as ilhas assumindo um formato globular. A formação de ilhas globulares depende da existência de energias disponíveis para o rearranjo do material durante o processo de coalescência; normalmente parte desta energia é cedida através de aquecimento do substrato a 2/3 da temperatura de fusão do material depositado (em K).

A prancha 1 apresenta fotos obtidas por microscopia eletrônica de varredura de filmes globulares de Índio, com uma espessura média de 470 Å depositado sobre vidro em temperaturas distintas. A comparação entre as fotos la - lbe lc - ld apresenta claramente a diferença do processo de coalescência devido a efeitos de temperatura. As fotos la e lc são de um filme depositado à temperatura ambiente ( $T = .69 T_f$ , onde  $T_f$  é a temperatura de fusão do In, 429 K), mostrando a formação de ilhas alongadas e algumas ilhas globulares. As ilhas globulares apresentam um tamanho menor, o que permitiu

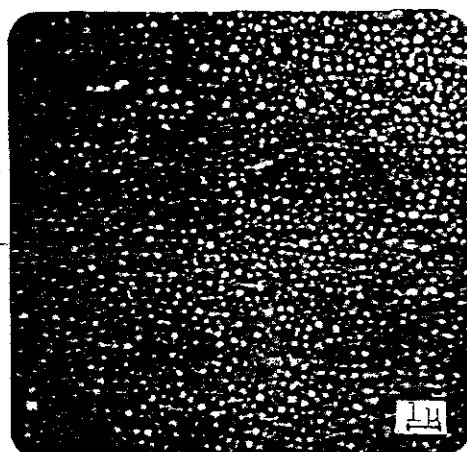
a fusão do material durante o processo de coalescência. As fotos 1b e 1d mostram claramente o formato globular do filme depositado à temperatura de 90 C ( $.85 T_f$ ), sendo possível se perceber as regiões onde se inicia a nucleação secundária de vidro à abertura de espaço no substrato causada pela coalescência.

PRANCHA I

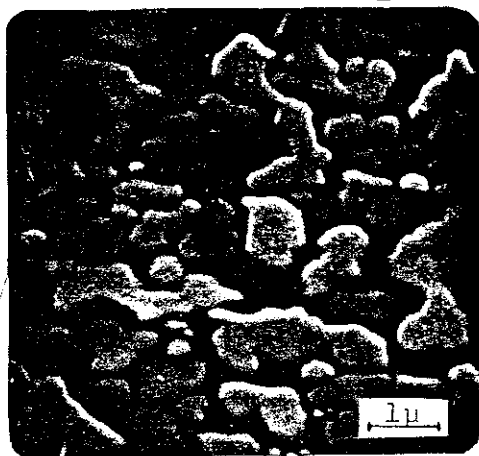
Filme globular de In sobre vidro,  $\bar{E}=470 \text{ \AA}$



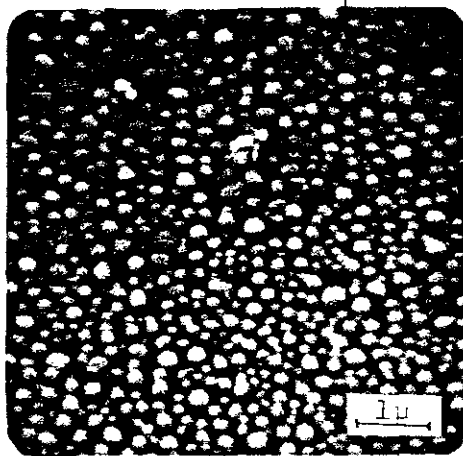
a) T=24 C ( $.69 T_f$ )



b) T=90 C ( $.85 T_f$ )



c) T=24 C ( $.69 T_f$ )

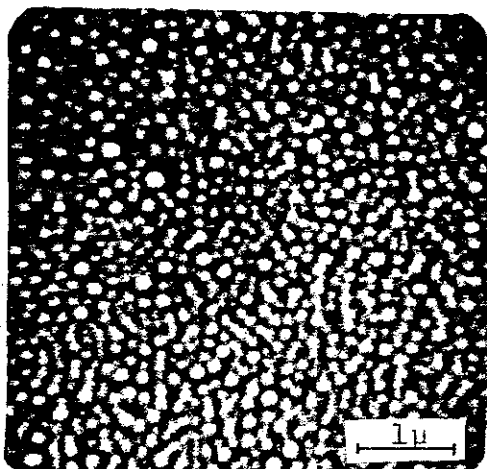
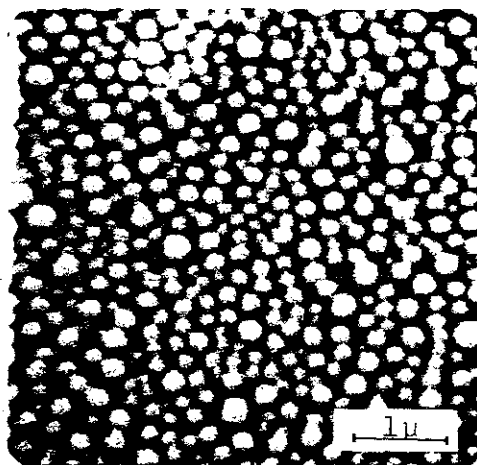
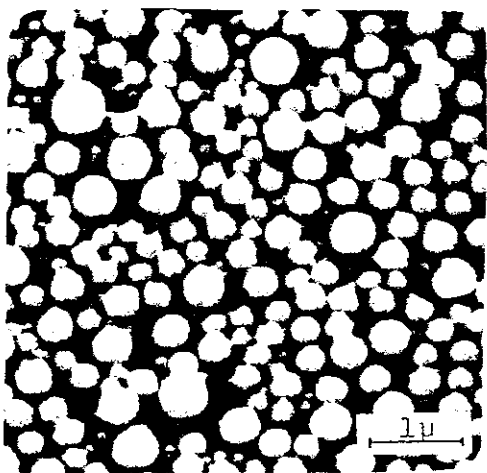
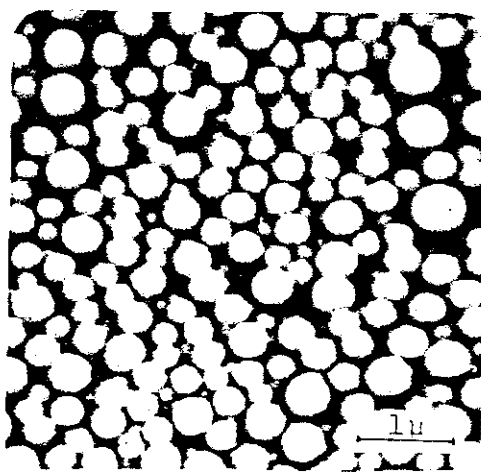


d) T=90 C ( $.85 T_f$ )

A prancha II indica o comportamento de filmes de estanho depositados a temperaturas distintas (entre .7 e .81  $T_f$ , onde  $T_f$  agora é a temperatura de fusão do Sn, 505 K) sobre substrato de vidro com espessuras médias distintas. Se percebe que os filmes de estanho apresentam um comportamento globular bem marcante e regiões de nucleação secundária em torno dos glóbulos maiores.

## PRANCHA II

## Filme globular de Sn sobre vidro

a)  $\bar{E}=290 \text{ \AA}$ ,  $T=90 \text{ C}$  ( $.71 T_f$ )b)  $\bar{E}=500 \text{ \AA}$ ,  $T=116 \text{ C}$  ( $.77 T_f$ )c)  $\bar{E}=920 \text{ \AA}$ ,  $T=138 \text{ C}$  ( $.81 T_f$ )d)  $\bar{E}=1000 \text{ \AA}$ ,  $T=133 \text{ C}$  ( $.8 T_f$ )

A comparação da deposição de índio a  $.69 T_f$  com a deposição de estanho a  $.71 T_f$  indica que o comportamento "do tipo líquido" do estanho é mais acentuado que o do índio tendo sido o mesmo comportamento observado experimentalmente em filmes globulares mais espessos (entre 2000 e 3000 Å) e relatado por Singh (30).

Pallatnik observou (32) a existência de um diagrama de fase "bi-dimensional" (semelhante ao diagrama de fase do material em bloco), na deposição de bismuto por evaporação térmica em um substrato de vidro (submetido a um gradiente de temperatura paralelo à superfície). As fases "bi-dimensionais" se caracterizam pela forma com que a condensação ocorre, não tendo sido acompanhada de um estudo cristalográfico do material depositado, o que prejudica um pouco qualquer afirmação sobre o estado do material (fig. 3.1).

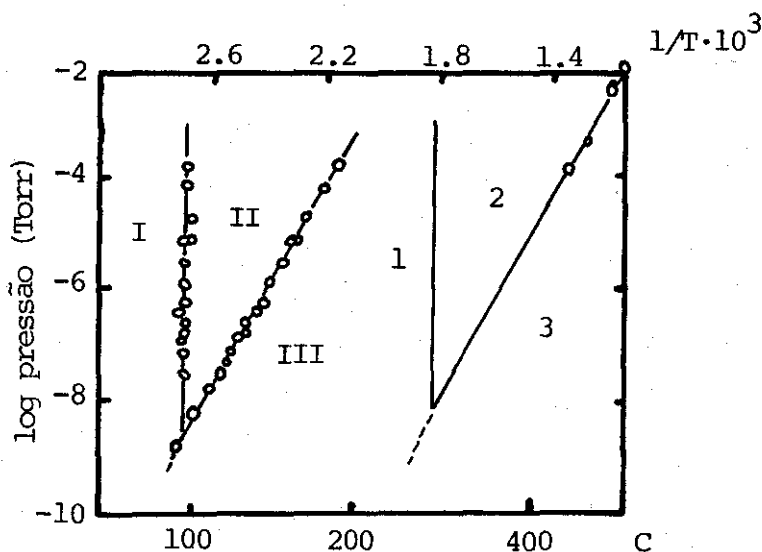


Figura 3.1. Diagrama de fase "bi-dimensional" segundo o modelo de Pallatnik. I- Sólido "bi-dimensional"; II- Líquido "bi-dimensional"; III- Vapor "bi-dimensional"; 1 - Sólido; 2 - Líquido; 3 - Vapor.

Pozca (33) realizou observações in situ (utilizando microscopia eletrônica) da evaporação de Índio sobre carbono, estudando também a orientação cristalográfica dos núcleos, e definindo regiões distintas de formação de glóbulos (líquido, líquido superresfriado, sólido com orientação randômica e sólido orientado), dependentes da limpeza do substrato (pressão na camara) e do tamanho do glóbulo (fig. 3.2).

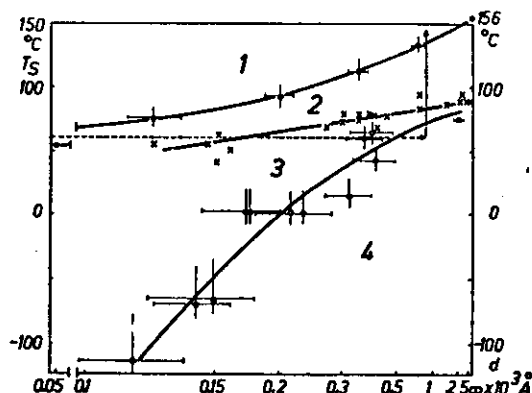


Figura 3.2. Regiões de nucleação segundo Pozca; 1 - Líquido; 2 - Líquido superresfriado; 3 - Sólido randômico; 4 - Sólido orientado.

O processo de nucleação do filme é iniciado por uma nucleação em forma líquida; os núcleos "líquidos" crescem até se tornarem "ilhas sólidas". Ao coalescerem, as ilhas "ganham" energia através da minimização da energia livre superficial. Essa energia liberada somada à energia térmica cedida pelo substrato (normalmente aquecido) pode ser suficiente para que (dependendo do tamanho da ilha) ocorra a fusão do material, favorecendo seu comportamento "do tipo líquido" (o que é ressaltado por seu formato globular). Ilhas globulares maiores assumem um formato semi-esférico, com uma interface substrato-condensado de área não desprezível em relação à área da ilha, sendo seu ângulo de contato com



o substrato definido pela equação de Young (eq. 1.5).

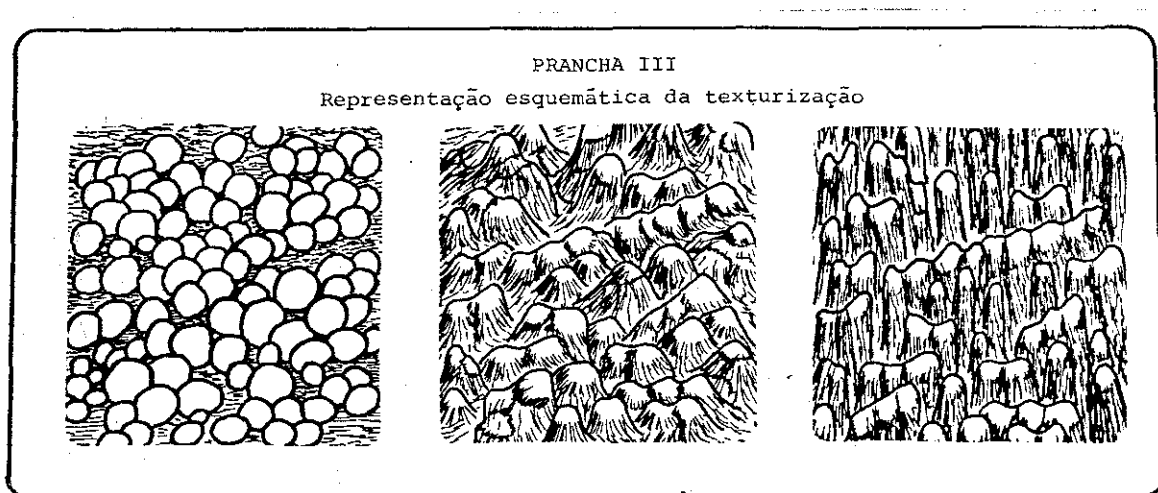
### 3.2. Corrosão do PTFE por Plasma Reativo

A corrosão por PR de oxigênio do PTFE resulta da formação de compostos voláteis através da recombinação dos átomos do PTFE com os íons de oxigênio que atingem o alvo com uma grande energia cinética, favorecendo a anisotropia do processo.

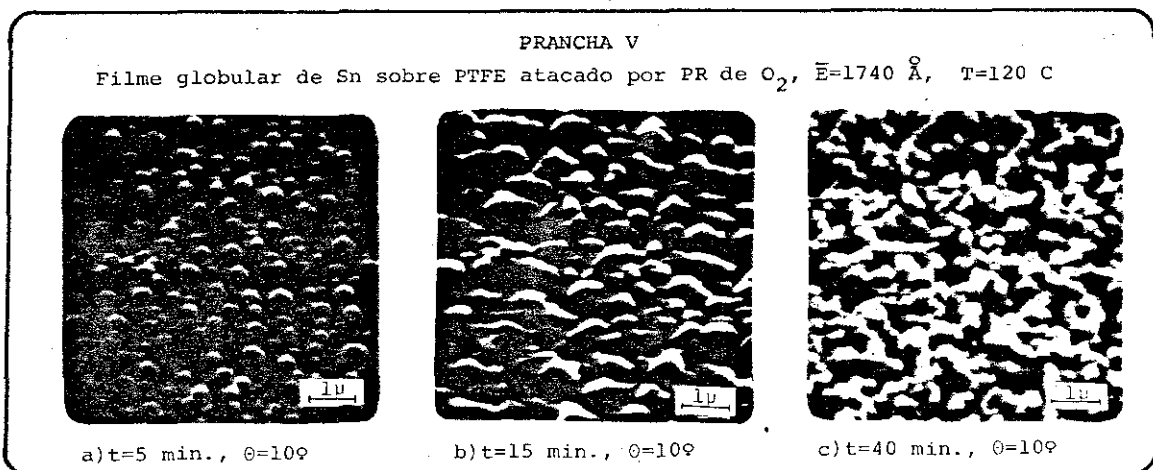
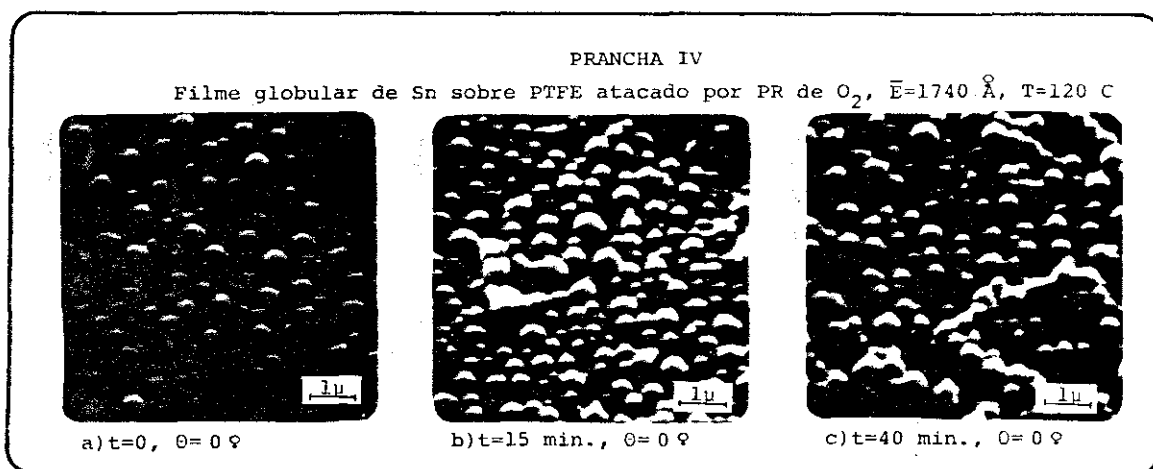
A texturização por plasma reativo de oxigênio de um filme de poliestireno utilizando como máscara um filme globular de estanho já foi observada por Craighead (38).

É necessário que a corrosão do material utilizado como máscara seja muito inferior à corrosão do material a ser texturizado. Os óxidos metálicos costumam não ser voláteis, alterando a característica da superfície do material da máscara porém mantendo uma grande diferença entre a taxa de corrosão da máscara e do substrato.

A prancha III indica uma visão esquemática do processo de corrosão do PTFE mascarado por filmes globular, onde se percebe a forma com que os dedos vão sendo criados.



As pranchas IV e V indicam a corrosão de um filme de PTFE recoberto por um filme globular de estanho de  $1740 \text{ \AA}$  de espessura média, visto de dois ângulos distintos (normal à superfície e  $10^\circ$ ). Nota-se na foto V-c a formação de uma rede disforme de dedos de PTFE.

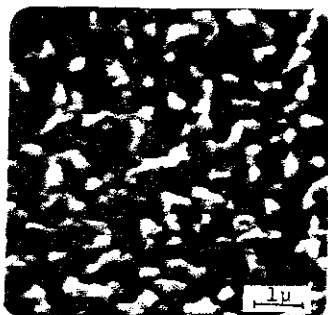


As pranchas VI e VII indicam a corrosão de um filme de PTFE recoberto por um filme de estanho com espessura média de  $990 \text{ \AA}$ . É interessante se perceber que um filme mais fino é corroído mais rapidamente, sobrando menos material sobre a extremidade dos dedos, além de uma quantidade muito maior de "dedos" do que os resultantes de uma máscara globu-

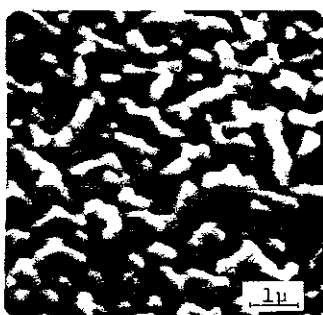
lar com maior espessura média.

PRANCHA VI

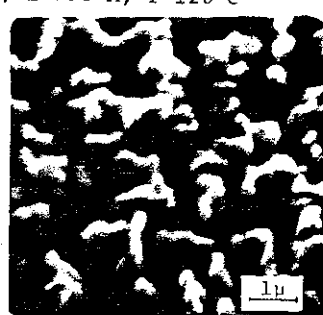
Filme globular de Sn sobre PTFE atacado por PR de  $O_2$ ,  $\bar{E}=990 \text{ \AA}$ ,  $T=120 \text{ C}$



a)  $t=5 \text{ min.}$ ,  $\theta=0^\circ$



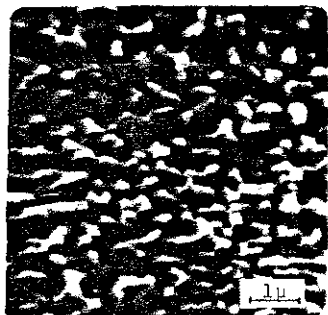
b)  $t=15 \text{ min.}$ ,  $\theta=0^\circ$



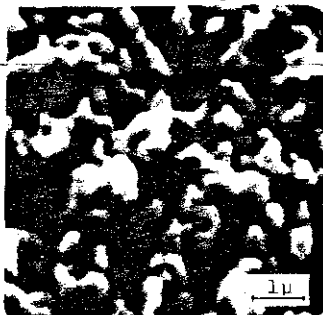
c)  $t=40 \text{ min.}$ ,  $\theta=0^\circ$

PRANCHA VII

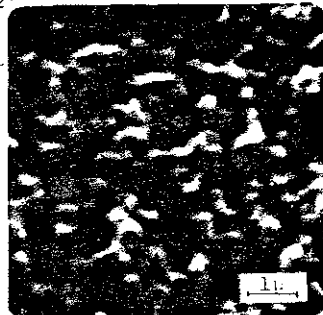
Filme globular de Sn sobre PTFE atacado por PR de  $O_2$ ,  $\bar{E}=990 \text{ \AA}$ ,  $T=120 \text{ C}$



a)  $t=5 \text{ min.}$ ,  $\theta=10^\circ$



b)  $t=15 \text{ min.}$ ,  $\theta=10^\circ$



c)  $t=40 \text{ min.}$ ,  $\theta=10^\circ$

O plasma de oxigênio ataca de forma acentuada o PTFE. A corrosão de um eletrodo de PTFE por plasma de oxigênio gera uma série de gases fluor-carbonados sendo este efeito utilizado na indústria microeletrônica visando a corrosão do silício (18). Uma análise por espectrometria de massa dos gases existentes no plasma formado pela descarga de oxigênio, realizada por Coburn et al (18) em eletrodos de PTFE pode ser vista na tabela 3.1.

## Intensidade relativa dos picos

Íon	Intensidade
$C^+$	15
$O^+$	18
$OH^+$	3.5
$H_2O^+$	16
$F^+$	3.1
$HF^+$	26
$CO^+$	100
$CF^+$	6.5
$O_2^+$	21
$CO_2^+$	42
$COF^+$	30
$CF_2^+$	5.9
$COF_2^+$	8.1
$CF_3^+$	69

Tabela 3.1.

Goldstein (39) analisou a corrosão por PR de oxigênio de diversos polímeros, observando taxas de corrosão maiores que 2500 Å/min e uma anisotropia bastante acentuada (corrosão direcional de 30 para 1) quando as amostras eram presas ao alvo do sistema de PR capacitivo.

A escolha do estanho como material a ser utilizado como máscara para o processo de texturização foi baseada nos fatores discutidos a seguir:

- O estanho além de apresentar um baixo ponto de fusão, apresenta um comportamento "do tipo líquido" mais acentuado que o índio, facilitando a formação de glóbulos maiores com um formato ainda esférico.

- O estanho apresenta uma maior resistência que o índio a ataques por bombardeamento iônico de argônio (40). No caso do oxigênio, supondo que não houvesse alteração química (oxidação) do metal, calculou-se o ganho (quantos átomos são ejetados do material por íon incidente) para um ataque por íons de oxigênio com uma energia de 800 eV, segundo o modelo proposto por Sigmund (41). Apesar do cálculo ser aproximado para o caso do oxigênio, pois as condições superficiais do material se alteram com o bombardeamento, os valores obtidos (12.1 e 8.3 para o índio e o estanho, respectivamente) indicam uma corrosão mais lenta para o estanho.

- Durante a corrosão de fotorresistes por PR de oxigênio, Hugues (42) observou a formação de resíduos formados por compostos de estanho, o que é uma indicação de resistência do material ao ataque.

### 3.3. Caracterização dos eletrodos

A caracterização dos eletrodos em sistemas eletroquímicos nem sempre apresenta resultados de fácil interpretação, necessitando discussões mais profundas sobre a significação dos conceitos eletroquímicos utilizados em cada reação. Serão discutidas em detalhes as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio com um enfoque que permita a construção de um "ferramental" adequado à análise dos resultados experimentais obtidos.

Na introdução aos conceitos de eletroquímica considerou-se a reação eletroquímica como uma única etapa onde ocorreria a transferência de elétrons



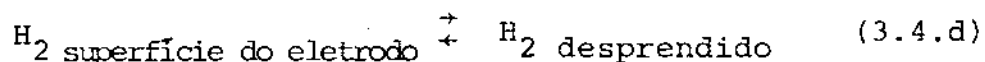
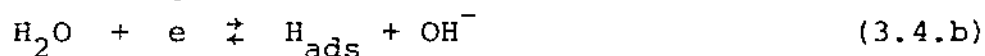
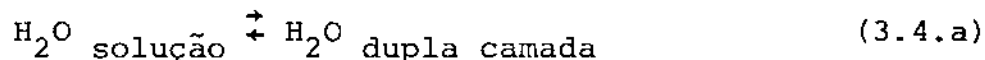
sendo a equação de Buttler-Volmer demonstrada a partir dessa premissa como

$$i = i_0 (e^{(1-\beta)n.f.\eta} - e^{-\beta.n.f.\eta}) \quad (3.2)$$

Segundo essa linha de raciocínio, a reação de evolução de hidrogênio (REH) em um meio básico seria descrita por



tendo uma probabilidade de ocorrência muito pequena, pois necessitaria do tunelamento de dois elétrons no mesmo instante de tempo. A compreensão dos fenômenos envolvidos em uma reação eletroquímica completa é facilitada pelo desdobramento da mesma em suas várias etapas intermediárias. No caso da REH em um meio básico, uma das possíveis seqüências de etapas é descrita abaixo



Se a reação eletroquímica completa for considerada como uma única etapa, a inclinação de Tafel (coeficiente angular da curva  $\log(i)$  vs.  $\eta$ ) irá depender do número total de elétrons transferidos na reação eletroquímica. Como na realidade a reação eletroquímica completa possui várias etapas, a taxa da reação vai depender da taxa de produção do composto intermediário de cada etapa. A etapa intermediária com taxa de produção mais lenta irá definir a taxa de produção final da reação eletroquímica completa. A etapa mais lenta da reação eletroquímica completa é chamada de etapa determinante na produção (EDP). A inclinação de Tafel vai depender do comportamento da EDP, não mais do número total de elétrons transferidos na reação completa. Visando facilitar o tratamento de reações em várias etapas, a reação de Buttler-Volmer pode ser reescrita como (26)

$$i = i_0 (e^{\vec{\alpha} \cdot f \cdot \eta} - e^{-\vec{\alpha} \cdot f \cdot \eta}) \quad (3.5)$$

onde  $\vec{\alpha}$  e  $\vec{\alpha}$  são respectivamente os coeficientes de transferência para as reações de oxidação e de redução, sendo definidos como

$$\vec{\alpha} = \frac{\vec{\delta}}{\nu} + r - r\beta \quad (3.6)$$

e

$$\vec{\alpha} = \frac{\vec{\delta}}{\nu} + r\beta \quad (3.7)$$

onde  $\vec{\delta}$  representa o número de elétrons trocados até a etapa anterior à EDP,  $\nu$  é o coeficiente estequiométrico que indica quantas vezes a EDP é repetida até a reação ser completada,  $r$  é o número de elétrons transferidos na EDP e  $\beta$  é o coeficiente de transferência definido anteriormente (ver Eletroquímica 1.4). Esse coeficiente de transferência ( $\beta$ ) é correto na análise dos casos onde uma única reação está envolvida no processo, sendo útil para o estudo de cada etapa em separado. No caso de se discutir um conjunto completo de etapas é mais cômodo serem utilizadas diretamente as equações (3.6) e (3.7). Mais adiante será provado que os processos de análise por ambos os métodos indicam (em algumas situações) os mesmos resultados.

Um exemplo de como seria a análise de uma equação eletroquímica com várias etapas através das equações (3.6) e (3.7) é exposto abaixo, supondo que a EDP na equação (3.4) seja a etapa (3.4.b)



essa equação indica a transferência de um elétron, então  $r=1$ . Não existe nenhum elétron transferido antes dela, então  $\vec{\delta}=0$ . O coeficiente estequiométrico da etapa é conhecido através da análise das outras etapas da reação. No caso a etapa subsequente é dada por



sendo necessária a formação de dois hidrogênios adsorvidos, então  $\nu=2$ . Utilizando os valores calculados para as constantes, é possível se afirmar que o valor do coeficiente de transferência (eq. (3.7)) é dado por

$$\vec{\alpha} = \frac{\vec{\alpha}}{\nu} + r\beta = \frac{0}{2} + 1.\beta = \beta \quad (3.10)$$

supondo o valor de  $\beta=0,5$  (normalmente utilizado em cálculos teóricos)  $\vec{\alpha}$  assume o valor 0.5.

A curva de Tafel (para a REH) passa a ser dada por

$$\ln i = \ln i_0 + \vec{\alpha}.f.\eta \quad (3.11)$$

e no caso da reação de evolução de oxigênio (REO)

$$\ln i = \ln i_0 + \vec{\alpha}.f.\eta \quad (3.12)$$

O grande número de estudos sobre a REH em vários materiais fez com que as EDP para o caso do hidrogênio possuam designações próprias que podem ser utilizadas em discussões de outros processos eletroquímicos com etapas semelhantes. Devido à estudos iniciais em meio ácido, a etapa de formação do hidrogênio adsorvido ficou conhecida como a etapa de descarga, pois o íon de  $H_3O^+$  "descarregava" um  $H^+$  no eletrodo. A segunda etapa seria a dessorção do hidrogênio adsorvido pelo eletrodo. A EDP analisada no parágrafo anterior é conhecida como descarga lenta seguida de dessorção eletródica rápida. A tabela 3.2 apresenta os caminhos mais comuns para as REH em meio básico, a nomenclatura para as diferentes EDP, as constantes envolvidas no cálculo do coeficiente de transferência e o valor dos coeficientes de transferência calculados supondo  $\beta = 0,5$  ( $\vec{\alpha}_T$ ).

A adsorção de hidrogênio pelo eletrodo desempenha um papel importante na análise das EDP (44, 46), sendo discutida a seguir utilizando definições de corrente catódica e anódica para cada etapa do processo em separado.



Mecanismos Possíveis para as Etapas da REH em Meio Básico (26, 43, 44, 45)

ETAPAS DA REAÇÃO	EDP	$\delta$	v	r	$\alpha$	$\alpha_T$
I. $H_2O + e \xrightarrow{\beta} H_{ads} + OH^-$ (Volmer)	Descarga lenta seguida de recombinação química rápida (DL-RQR)	0	2	1	$\beta$	0,5
II. $H_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{\beta} H_2$ (Tafel)	Descarga rápida seguida de recombinação química lenta (DR-RQL)	2	1	0	2	2,0
III. $H_2O + e \xrightarrow{\beta} H_{ads} + OH^-$ (Volmer)	Descarga lenta seguida de dessorção eletroquímica rápida (DL-DER)	0	1	1	$\beta$	0,5
IV. $H_2O + e + H_{ads} \xrightarrow{\beta} H_2 + OH^-$ (Heyrovski)	Descarga rápida seguida de dessorção eletroquímica lenta (DR-DEL)	1	1	1	1+ $\beta$	1,5

Tabela 3.2

No caso da etapa I (ou III) (Tabela 3.2) ser a EDP



a corrente catódica pode ser escrita como

$$i_{cI} = i_{oI} \cdot (1 - \theta_H) \cdot e^{-\beta \cdot n \cdot f \cdot \eta} \quad (3.14)$$

onde  $(1 - \theta_H)$  representa a probabilidade de que uma molécula de água possa atingir a superfície do eletrodo onde sofrerá o processo de redução.  $\theta_H$  é a fração da superfície coberta por hidrogênio adsorvido ( $0 < \theta_H < 1$ ). O modelo proposto para a adsorção de hidrogênio sobre a superfície é de que o hidrogênio não possa ser adsorvido em um sítio onde já exista uma molécula adsorvida, definindo como cobertura máxima da superfície uma monocamada de hidrogênio adsorvido (indicada por  $\theta_H=1$ ). Como só existe a troca de um elétron nesta etapa,  $n_I = 1$ .

$$\frac{\partial \ln i_I}{\partial \eta} = \beta f \quad (3.15)$$

o que define um coeficiente de transferência  $\alpha = \beta$ .

Se a EDP for a etapa II



é possível se afirmar que a etapa I está em equilíbrio, então a corrente catódica é igual à corrente anódica

$$i_{cI} = i_{aI} \quad (3.17)$$

$$i_{oI} \cdot (1 - \theta_H) \cdot e^{-\beta \cdot f \cdot \eta} = i_{oI} \cdot \theta_H \cdot e^{(1-\beta) \cdot f \cdot \eta} \quad (3.18)$$

onde  $\theta_H$  representa a probabilidade de que uma hidroxila na solução encontre um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo para que ocorra a reação. É possível se rearranjar a equação (3.18) como

$$\frac{\theta_H}{(1 - \theta_H)} = e^{-f \cdot \eta} \quad (3.19)$$

e finalmente isolando o termo  $\theta_H$

$$\theta_H = e^{-f \cdot \eta} / (1 + e^{-f \cdot \eta}) \quad (3.20)$$

que é uma isoterma de adsorção do tipo Langmuir, com dependência em relação ao sobrepotencial aplicado. A corrente catódica da etapa II é dada por

$$i_{cII} = i_{oII} \cdot \theta_H^2 \cdot e^{-\beta \cdot n_{II} \cdot f \cdot \eta} \quad (3.21)$$

onde  $\theta_H^2$  representa a probabilidade de que dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície se encontrem. Como não há transferência de elétrons,  $n_{II} = 0$ . No caso de  $\theta_H \rightarrow 0$

$$i_{cII} \simeq i_{oII} \cdot e^{-2 \cdot f \cdot \eta} \quad (3.22)$$

de onde

$$\frac{\partial \ln i_{II}}{\partial \eta} = 2 f \quad (3.23)$$

definindo um coeficiente de transferência  $\alpha^{\ddagger} = 2$ . Para altas coberturas de hidrogênio adsorvido ( $\theta_H \rightarrow 1$ )

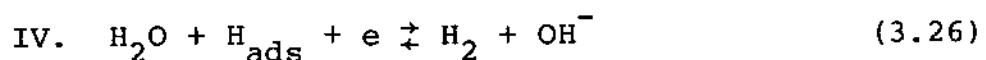
$$i_{cII} \simeq i_{oII} \quad (3.24)$$

então

$$\frac{\partial \ln i_{II}}{\partial \eta} = 0 \quad (3.25)$$

e conseqüentemente  $\alpha^{\ddagger} = 0$ , pois como a superfície está saturada de hidrogênio adsorvido, a variação do sobrepotencial  $\eta$  não irá provocar variação na cobertura de hidrogênio adsorvido.

No caso da etapa IV ser a EDP



a corrente catódica é dada por

$$i_{cIV} = i_{oIV} \cdot \theta_H \cdot e^{-\beta \cdot n_{IV} \cdot f \cdot \eta} \quad (3.27)$$

onde  $\theta_H$  é definido através da etapa III de maneira análoga à

descrita anteriormente e  $n_{IV} = 1$ . Para  $\theta_H \rightarrow 0$

$$i_{cIV} \cong i_{oIV} \cdot e^{-(1+\beta) \cdot f \cdot \eta} \quad (3.26)$$

logo

$$\frac{\partial \ln i_{IV}}{\partial \eta} = (1 + \beta) f \quad (3.27)$$

definindo  $\vec{\alpha} = (1+\beta)$ ; e no caso de  $\theta_H \rightarrow 1$

$$i_{cIV} \cong i_{oIV} \cdot e^{-\beta \cdot f \cdot \eta} \quad (3.28)$$

definindo um coeficiente de transferência  $\vec{\alpha} = \beta$ .

Os valores para os coeficientes de transferência obtidos através da equação (3.7) demonstrada por Bockris ( 26 ) coincidem com os obtidos nas demonstrações acima no caso de baixas coberturas de hidrogênio adsorvido.

Quanto à reação de evolução de oxigênio em meio básico existem diferentes propostas para os mecanismos da reação, sendo os mais aceitos apresentados na tabela 3.3. Supondo que cada uma das diferentes etapas seja a EDP e que as etapas ocorram associadas "em série", a tabela 3.3 indica ainda as constantes envolvidas no cálculo dos coeficientes de transferência para as diversas etapas do processo segundo a equação (3.6) e o valor do coeficiente de transferência teórico ( $\vec{\alpha}_T$ ) obtido utilizando o valor de  $\beta = 0,5$ .

### 3.3.1. Eletrodos com Cobertura de PTFE microtexturizado

Neste tópico será discutida a caracterização de eletrodos de níquel polido, com e sem cobertura por filme de PTFE microtexturizado. A diferença entre os eletrodos microtexturizados se dá através da variação da espessura média do filme globular de estanho utilizado como máscara. Para comparação do efeito da camada microtexturizada é analisado um eletrodo polido.

Mecanismos Possíveis para as Etapas do REO em Meio Básico (44, 47)

ETAPAS DA REAÇÃO	$\delta$	$\nu$	$r$	$\alpha$	$\alpha_T$
V. $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{ads}} + e$	0	4	1	$(1-\beta)$	0,5
VI. $\text{OH}_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	4	2	0	2	2
VII. $\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{O}_2$	4	1	0	4	4
VIII. $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{ads}} + e$	0	2	1	$(1-\beta)$	0,5
IX. $\text{OH}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_{\text{ads}} + e + \text{H}_2\text{O}$	2	2	1	$(2-\beta)$	1,5
X. $\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{O}_2$	4	1	0	4	4

Tabela 3.3

Os eletrodos envolvidos neste trabalho tem uma área geométrica de  $10 \text{ cm}^2$  com objetivo de simular o comportamento de um sistema comercial de eletrólise, com convecção, fluxos de gás e/ou solução próximos à superfície do eletrodo, grande taxa de formação de bolhas, etc. De um modo geral em trabalhos de eletroquímica são empregados eletrodos com áreas da ordem de  $0,1 \text{ cm}^2$  (48, 42, 46) apresentando efeitos de borda, o abandono rápido da bolha da superfície, pequena existência de fluxos sobre a superfície do eletrodo e outras características distintas de um eletrodo de maior área.

Os eletrodos foram ativados no interior da célula eletrolítica durante 60 minutos a  $80 \text{ C}$  com uma corrente de  $8 \text{ A}$  em uma solução aquosa de  $\text{KOH}$  30% em peso (7 M). Essa corrente implica em uma densidade de corrente aparente de  $800 \text{ mA/cm}^2$ . A densidade de corrente é classificada como aparente porque a região do eletrodo efetivamente envolvida na transferência de elétrons é menor que a área geométrica do eletrodo, pois a superfície do mesmo possui regiões recobertas por bolhas e/ou dedos de PTFE onde não ocorre a transferência de elétrons.

As curvas de Tafel para esse conjunto de eletrodos são apresentadas na figura 3.3 (sendo os valores do potencial expressos em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (49)).

A observação das curvas de Tafel indica a existência de uma separação distinta entre os eletrodos texturizados (agrupados em uma região do gráfico) e do eletrodo polido. Essa separação indica um aumento da produção de hidrogênio, ou seja, um aumento na eficiência, pois o potencial aplicado aos eletrodos texturizados é menor do que o aplicado ao eletrodo polido para a produção de uma mesma quantidade de hidrogênio (uma mesma corrente aplicada).

A eficiência dos eletrodos está relacionada ao efeito de formação de bolhas de hidrogênio na sua superfície.

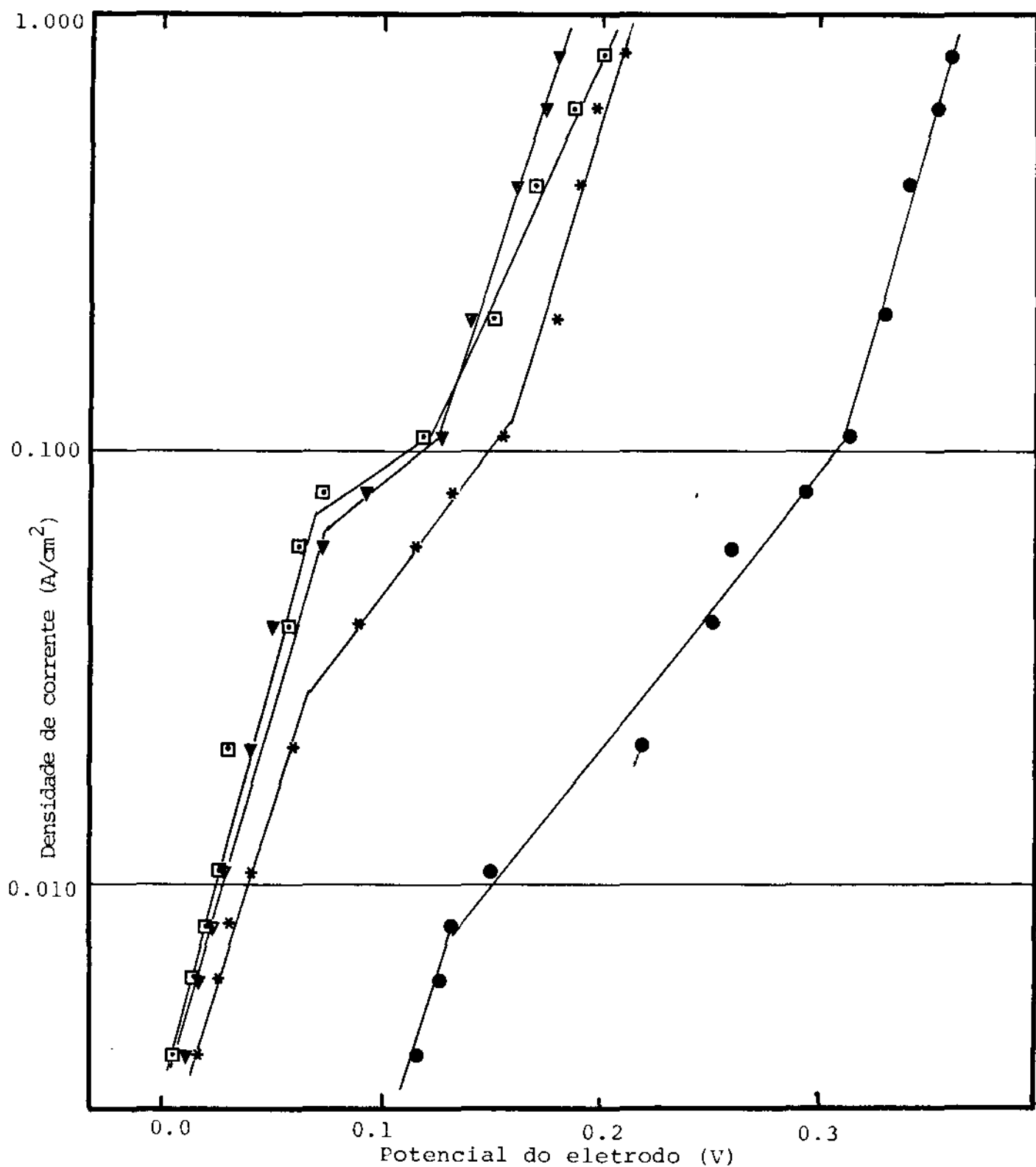


Figura 3.3. Curvas de Tafel para a REH com 90 min de ativação em eletrodos polidos (●) e texturizados com 3200 Å (\*), 2200 Å (▼) e 1200 Å (□).

As bolhas de hidrogênio formadas na superfície de um eletrodo diminuem a área de contato do eletrodo com a solução, reduzindo conseqüentemente a taxa de produção desse gás. Os eletrodos texturizados apresentam "dedos" de PTFE em sua superfície que favorecem o "escoamento" das bolhas de hidrogênio da superfície para a solução, acelerando a liberação da superfície recoberta pelas bolhas para a reação de adsorção de hidrogênio (passo fundamental na eletrólise). No caso do eletrodo polido é necessário um tempo muito maior para que ocorra a liberação de uma bolha de hidrogênio da superfície, o que faz com que a área do eletrodo em contato com a solução seja menor que no caso dos eletrodos texturizados.

A variação do potencial para uma mesma densidade de corrente aparente entre os eletrodos texturizados e o eletrodo polido é em torno de 150 mV. A reação completa de produção de hidrogênio e oxigênio envolve um potencial entre os eletrodos (descontadas as perdas resistivas) da ordem de 2.3 V (para a mesma célula eletrolítica, utilizando eletrodos niquelados com uma área aparente de  $10 \text{ cm}^2$ , densidade de corrente de  $800 \text{ mA/cm}^2$  temperatura de 80 C e o mesmo eletrólito). O potencial previsto teoricamente para essa produção é em torno de 1.2 V (1). A diferença entre os valores experimental e teórico se deve principalmente a fatores como a adsorção do hidrogênio na superfície do cátodo, a difusão do mesmo no interior do material do eletrodo, a oxidação do ânodo, problemas de eficiência catalítica do material para promover a recombinação dos átomos adsorvidos e a formação de bolhas. Esse último aspecto é muito importante nas regiões de altas densidades de corrente onde este estudo é realizado, pois uma corrente de 1 A, por exemplo, produz aproximadamente 0.23 ml de hidrogênio gasoso por segundo, o que implica em uma enorme quantidade de bolhas.

De um modo geral, observa-se nas curvas de Tafel da figura 3.3 a existência de três regiões com inclinações distintas. Essas diferentes inclinações de Tafel coincidem (aproximadamente) com regiões de alta, média e baixa densidade de



corrente. Como a densidade de corrente aumenta com o sobrepotencial aplicado ao eletrodo (equação de Tafel), as regiões de alta, média e baixa densidade de corrente serão denominadas regiões de alto, médio e baixo  $\eta$ .

A curva de Tafel é expressa por (eq. 3.11)

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha \cdot f \cdot \eta}{2.303} \quad (3.28)$$

A inclinação de Tafel se relaciona com o valor de  $f$  e de  $\alpha$ . A única dependência de  $f$  ( $f = F/RT$ ) é relacionada à temperatura. Como as medidas experimentais são feitas à uma temperatura praticamente constante as variações na inclinação de Tafel implicam uma variação no coeficiente de transferência. Essa conclusão é correta do ponto de vista teórico, supondo o eletrodo ideal, isto é, um eletrodo que é perfeitamente representado pela equação de Butler-Volmer. Na verdade, os eletrodos utilizados possuem uma área de contato com a solução muito menor que a sua área geométrica, pois a formação de bolhas e outros problemas da superfície fazem com que a reação do eletrodo não seja tão eficiente como se esperaria. Neste trabalho será assumido que as variações do coeficiente de transferência experimentais irão depender da alteração da EDP, como é normalmente discutida em trabalhos eletroquímicos (26, 44, 48) somada às alterações na área superficial exposta à solução devido a efeitos de bolhas.

Supondo que o eletrodo é um eletrodo ideal, é possível utilizar a equação da curva de Tafel para caracterizá-lo. Utilizando métodos de mínimos quadrados é possível se calcular os coeficientes cinéticos experimentais envolvidos na curva de Tafel ( $\log i_0$  e  $\alpha_E$ , onde  $\alpha_E$  representa o coeficiente de transferência calculado a partir dos pontos experimentais), e a partir da comparação dos valores obtidos experimentalmente com os valores teóricos, discutir qual o mecanismo que rege o comportamento do eletrodo em cada região e situação específica.

A tabela 3.4 indica os coeficientes cinéticos exper

Coeficientes Cinéticos Experimentais para a REH dos Eletrodos Polido e Texturizados

Espessura Média do Filme Globular usada como Máscara	$\alpha_E$			$-\log i_o$			Coeficiente de Correlação		
	baixa	média	alta	baixa	média	alta	baixa	média	alta
Nula	1.10	0.45	1.33	4.2	3.0	6.9	(.93)	(.98)	(.99)
3200 Å	1.15	0.45	1.17	2.6	2.0	3.6	(.98)	(1.0)	(.96)
2200 Å	1.45	0.30	1.07	2.5	1.5	2.8	(.97)	(.99)	(.99)
1200 Å	1.43	0.24	0.80	2.4	1.4	2.4	(.94)	(.88)	(.98)

Tabela 3.4

rimentais obtidos a partir da aproximação dos resultados experimentais mostrados na fig. 3.3 à curva de Tafel. O coeficiente de correlação indica qual o grau de correlação entre o modelo teórico proposto e o comportamento dos dados experimentais.

Uma síntese dos possíveis coeficientes de transferência e de como os mesmos variam com o efeito de cobertura da superfície por hidrogênio adsorvido pode ser vista na tabela 3.5, onde o coeficiente de transferência teórico  $\vec{\alpha}_T$  é calculado considerando o valor de  $\beta = 0.5$ .

Variação de  $\vec{\alpha}$  em função de  $\theta_H$  (Isoterma de Langmuir)

Etapa Determinante do Processo	$\theta_H \rightarrow 0$		$\theta_H \rightarrow 1$	
	$\vec{\alpha}$	$\vec{\alpha}_T$	$\vec{\alpha}$	$\vec{\alpha}_T$
I (ou III) $H_2O + e \rightleftharpoons H_{ads} + OH^-$	$\beta$	0.5	$\beta$	0.5
II. $H_{ads} + H_{ads} \rightleftharpoons H_2$	2	2.0	0	0.0
IV. $H_2O + H_{ads} + e \rightleftharpoons H_2 + OH^-$	$1+\beta$	1.5	$\beta$	0.5

Tabela 3.5.

A seguir será realizada uma análise detalhada dos valores obtidos experimentalmente de  $\vec{\alpha}_E$  para o eletrodo polido, visando discutir quais são as EDP nas distintas inclinações de Tafel existentes para o mesmo. As análises para os outros eletrodos são feitas de maneira análoga.

O eletrodo polido apresenta um coeficiente de transferência experimental  $\vec{\alpha}_E = 1.1$ , nas regiões de baixo  $\eta$ . O valor da tabela 3.5 que mais se aproxima deste coeficiente é o valor de  $\vec{\alpha}_T = 1.5$ , sendo a diferença entre os coeficientes atribuída a efeitos de bolhas, de cobertura do eletrodo por hidrogênio adsorvido e erros experimentais. Se cresce o

valor de  $\eta$  aumenta a produção de hidrogênio e consequentemente a formação de hidrogênio adsorvido; supondo que a EDP fosse a etapa IV, em altas coberturas de hidrogênio adsorvido o valor do coeficiente de transferência previsto teoricamente seria de 0.5. O valor obtido experimentalmente na região de médio  $\eta$  é de 0.45, um resultado bem próximo ao esperado. Fica faltando discutir o comportamento da região de alto  $\eta$  cujo valor de  $\vec{\alpha}_E$  é de 1.33. Das EDP descritas na tabela 3.5 a que melhor se adapta ao valor encontrado é a etapa IV com  $\theta_H \rightarrow 0$ . A causa mais provável para a diminuição da quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo é o aumento da taxa de recombinação do hidrogênio adsorvido com moléculas de água que atingem a superfície do eletrodo, resultado da movimentação da solução por efeito do aumento da quantidade de bolhas.

A discussão realizada no parágrafo anterior sobre a REH no eletrodo polido pode ser resumida pela etapa IV (descarga rápida seguida de dessorção eletroquímica lenta) com variação da cobertura de hidrogênio adsorvido durante o processo: para  $\eta$  baixo  $\theta_H \rightarrow 0$ ; para  $\eta$  médio  $\theta_H \rightarrow 1$  e para alto  $\eta$   $\theta_H \rightarrow 0$ .

A EDP para os eletrodos texturizados é aparentemente a mesma que para o eletrodo polido, conforme se observa comparando os coeficientes de transferência experimentais para os diversos eletrodos na tabela 3.4. Os valores de  $\vec{\alpha}_E$  para regiões de baixo  $\eta$  são bastante próximos do valor teórico de 1.5. Nas regiões de médio e alto  $\eta$  a diferença entre os valores teóricos e experimentais aumenta devido ao efeito de bolhas.

O eletrodo texturizado com 3200 Å apresenta a região de  $\eta$  médio com uma inclinação bem definida, em uma região apreciável do gráfico. No caso dos eletrodos texturizados com um filme globular mais fino ocorre uma diminuição neste patamar, passando a um patamar pequeno (para o eletrodo de 2200 Å) e praticamente a um salto (entre as regiões de baixo e alto  $\eta$ ) para o eletrodo de 1200 Å.

A diminuição da etapa intermediária para os eletrodos com menor espessura de filme globular é indicativa de dois processos distintos, um que envolve a alteração da EDP e outro que envolve a morfologia do eletrodo. Se a densidade de hidrogênio adsorvidos aumentar muito na superfície pode ocorrer da EDP passar a ser a etapa II com  $\theta_H \rightarrow 1$ , o que implicaria em um patamar, um salto. A discussão morfológica passa pelo tamanho dos canais formados entre os dedos (ver pranchas III, IV, V, VI e VIII; 3.2). Quando o filme globular é mais fino, a densidade e a espessura dos dedos é menor, o que faz com que os canais entre os dedos também diminuam. O pequeno tamanho dos canais e a grande quantidade de bolhas formada faz com que a solução não consiga atingir a superfície do eletrodo com facilidade, diminuindo a eficiência do eletrodo, principalmente em densidades de corrente maiores.

A existência de regiões distintas na superfície dos eletrodos texturizados (próximas e distantes dos dedos de PTFE) podem acarretar um erro na interpretação dos resultados para os eletrodos texturizados devido à possível existência de EDP distintas nessas regiões resultantes da diferença no tempo de permanência da bolha de hidrogênio sobre as mesmas.

A formação de bolhas na superfície do eletrodo pode diminuir o valor do coeficiente de transferência experimental em relação ao teórico. Uma análise teórica sobre esse efeito é feita a seguir.

Observa-se experimentalmente que maiores densidades de corrente (logo maiores valores de  $\eta$ ) implicam em uma maior formação de bolhas. A formação dessas bolhas provoca uma diminuição da área efetiva do eletrodo, interferindo no valor obtido experimentalmente para o coeficiente de transferência ( $\vec{\alpha}_E$ ). Os pontos experimentais podem ser aproximados por uma reta em uma curva de Tafel. O valor de  $\vec{\alpha}_E$  utilizando dois pontos da reta é dada por

$$\vec{\alpha}_E = \frac{\ln i_1 - \ln i_2}{f \cdot (\eta_1 - \eta_2)} \quad (3.29)$$

onde  $i_1$  e  $i_2$  são as densidades de corrente aparente. A densidade de corrente aparente é dada por

$$i = I/A \quad (3.30)$$

onde  $I$  é a corrente aplicada e  $A$  é a área aparente. (área geométrica do eletrodo).

A equação de Butler-Volmer (logo a equação de Tafel) considera em seus cálculos a densidade de corrente efetiva ( $i_{ef}$ )

$$i_{ef} = I / A_{ef} \quad (3.31)$$

onde  $I$  é a corrente aplicada e  $A_{ef}$  é a área efetiva do eletrodo. O valor teórico para o coeficiente de transferência é dado por

$$\alpha_T = \frac{\ln i_{ef1} - \ln i_{ef2}}{f. (\eta_1 - \eta_2)} \quad (3.32)$$

Utilizando as equações (3.30) e (3.31) é possível se reescrever a densidade de corrente em função da densidade de corrente efetiva:

$$i = i_{ef} \cdot \frac{A_{ef}}{A} \quad (3.33)$$

Aplicando o logaritmo natural à equação (3.33) e substituindo o resultado na equação (3.29) tem-se

$$\alpha_E = \frac{\ln i_{ef1} - \ln i_{ef2}}{f. (\eta_1 - \eta_2)} + \frac{\ln A_{ef1} - \ln A_{ef2}}{f. (\eta_1 - \eta_2)} \quad (3.34)$$

O primeiro termo à direita da igualdade na equação (3.34) é o coeficiente de transferência teórico (eq. (3.32)). A equação (3.34) pode ser reescrita como

$$\frac{A_{ef1}}{A_{ef2}} = \exp [f. (\eta_1 - \eta_2) (\alpha_E - \alpha_T)] \quad (3.35)$$

A equação (3.35) só pode ser aplicada a regiões que tenham a mesma inclinação de Tafel e o mesmo valor de  $\log i_0$ .

A variação da área efetiva do eletrodo pode ser calculada através da equação (3.35) utilizando os coeficientes cinéticos experimentais da tabela 3.4. Os gráficos resultantes são mostrados na figura 3.4.

A análise da figura 3.4. elucida detalhes sobre o comportamento do eletrodo e a eficiência do modelo proposto. Os eletrodos texturizados de 2200 e 1200 Å apresentam um comportamento muito próximo do comportamento de um eletrodo ideal nas regiões de baixo  $\eta$ . Um eletrodo ideal não apresentaria variação de sua área efetiva por efeito de bolhas, e os eletrodos de 1200 e 2200 Å apresentam uma variação da área pequena na região de baixo  $\eta$ . Nas regiões de médio e alto  $\eta$  esses eletrodos apresentam uma diminuição de sua área efetiva (e logo de sua eficiência) devido a um efeito de "asfixia" do eletrodo por formação de bolhas, que acabam por obstruir os canais existentes entre os dedos de PTFE. O eletrodo polido apresenta um comportamento sem variações abruptas de sua área efetiva, indicando que as bolhas recobrem a área superficial do eletrodo de uma forma proporcional ao logaritmo da corrente. O eletrodo de texturizado de 3200 Å não é muito distinto do eletrodo polido, apresentando um comportamento de recobrimento por bolhas nas regiões de alto  $\eta$ .

Também é possível se calcular a variação das áreas efetivas dos diferentes eletrodos entre si, quando submetidos à uma mesma corrente conhecida. Admitindo que o eletrodo medido experimentalmente possa ser aproximado por um eletrodo ideal e utilizando a equação de Tafel (3.11) e a equação da densidade de corrente efetiva (3.31) tem-se

$$\ln i = \ln I - \ln A_{ef} = \ln i_o + \alpha \cdot f \cdot \eta \quad \text{ou} \quad (3.36)$$

Aplicando a equação (3.36) a dois eletrodos distintos (A e B) submetidos à uma mesma corrente I resulta

$$\ln I = \ln i_{o_A} + \alpha_A \cdot f \cdot \eta_A + \ln A_{ef_A} \quad (3.37)$$

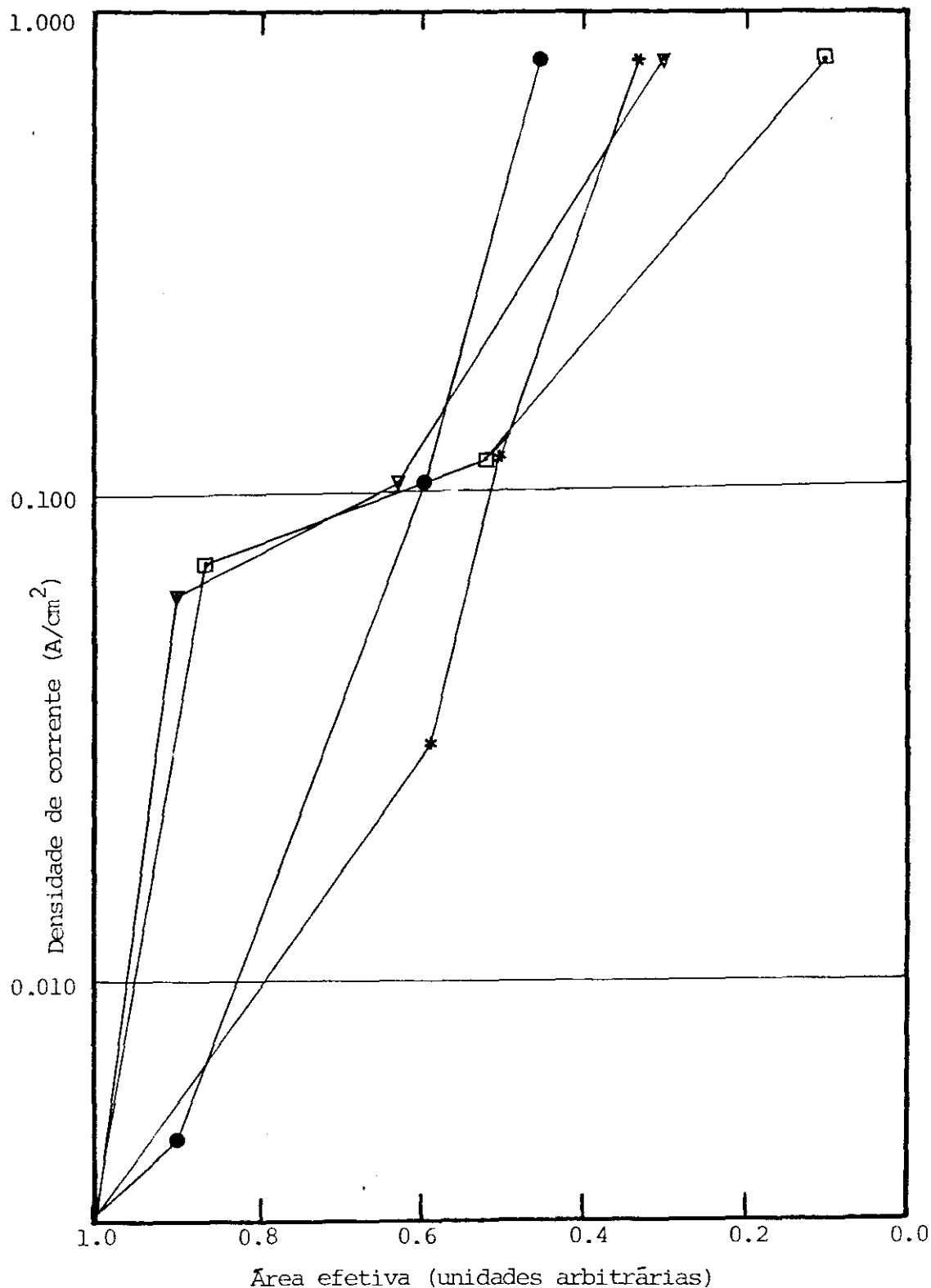


Figura 3.4. Variação das áreas efetivas dos eletrodos em função da densidade de corrente aparente, devido ao efeito de formação de bolhas. Áreas normalizadas à unidade para a área efetiva do ponto de densidade de corrente de 3 mA/cm<sup>2</sup>. Eletrodo polido (●) e texturizados com 3200 Å (\*), 2200 Å (▽) e 1200 Å (◻).



$$\ln I = \ln i_{O_B} + \vec{\alpha}_B \cdot f \cdot \eta_B + \ln A_{efB} \quad (3.38)$$

Igualando as equações (3.37) e (3.38) se obtém uma relação que fornece a variação da área efetiva entre os eletrodos

$$\frac{A_{efB}}{A_{efA}} = \exp \left\{ \ln(i_{OA}/i_{OB}) + f \cdot (\vec{\alpha}_A \cdot \eta_A - \vec{\alpha}_B \cdot \eta_B) \right\} \quad (3.39)$$

Os resultados obtidos aplicando os coeficientes cinéticos experimentais apresentados na tabela 3.4. à equação (3.39) (supondo a região de baixo e a corrente aplicada de 30 mA) são apresentados na tabela 3.6.

Razão Entre as Áreas Efetivas dos Eletrodos Texturizados e a do Eletrodo Polido em uma Corrente de 30 mA

3200 Å/polido	2200 Å/polido	1200 Å/polido
42.0	51.6	50.1

Tabela 3.6.

De um modo geral a variação das áreas efetivas obtidas na literatura entre os eletrodos polidos e rugosos indica um aumento da área efetiva em torno de 20 vezes (48). O aumento da área efetiva obtido através dos dedos de PTFE foi muito mais eficiente.

Durante o processo de ativação dos eletrodos (antes da primeira medida da curva de Tafel) foi medido o potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo de ativação. Os resultados para os eletrodos polido e texturizados de 1200 e 2200 Å são apresentados na figura 3.5. Observa-se que todos os eletrodos tendem a aumentar o seu potencial com o passar

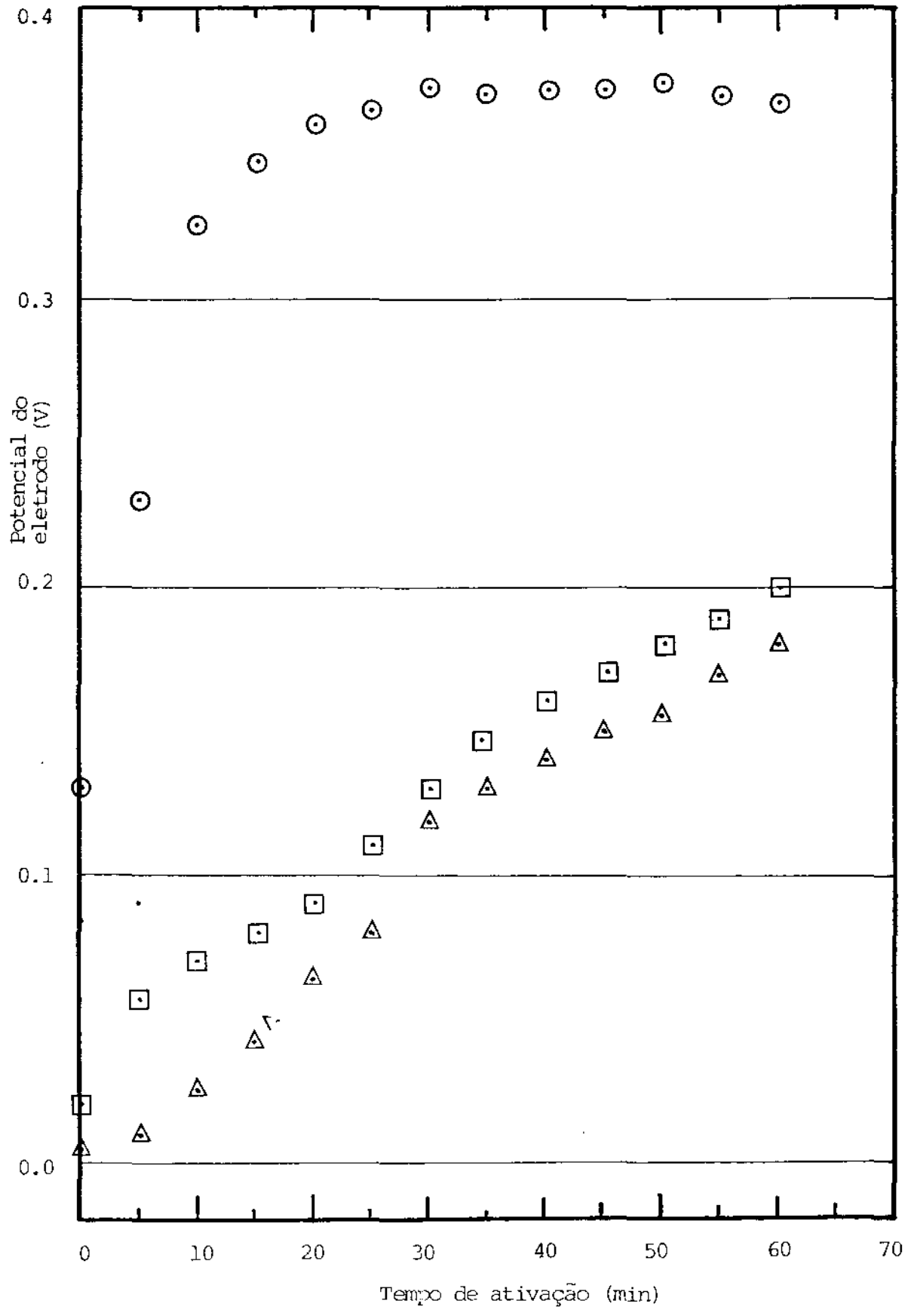


Figura 3.5. Variação da tensão no eletrodo de trabalho contra o tempo de ativação para os eletrodos polido(⊙), texturizados com 2200 Å (▼) e 1200 Å (◻).

do tempo, variando a rapidez com que o eletrodo aparentemente atinge a estabilidade. O eletrodo polido atinge a estabilidade antes dos eletrodos texturizados. Uma possível causa para este efeito é a absorção de parte do hidrogênio adsorvido pelo material do eletrodo (26, 50), através da difusão do mesmo para o interior do metal. A diferença do tempo necessário para o eletrodo atingir a estabilização entre o eletrodo polido e os eletrodos texturizados pode ser discutida a nível de morfologia dos eletrodos. A produção de hidrogênio por área do eletrodo em contato com a solução é maior para o eletrodo texturizado que para o eletrodo polido, pois os dedos (ver pranchas III, IV, V, VI e VII; 3.2) recobrem uma parte da área do eletrodo, forçando as regiões em contato com a solução a produzirem mais rapidamente hidrogênio. Uma produção maior implica em um menor tempo de permanência do hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo, o que diminui a probabilidade de que o mesmo se difunda para o interior do eletrodo. Outro problema é de que as regiões sob os dedos de PTFE podem ter hidrogênio difundido em seu interior, o que dificulta mais ainda o equilíbrio.

Apesar do eletrodo polido aparentar ter entrado em equilíbrio, estudos indicam que os eletrodos continuam sendo alterados durante períodos de mais de 300 horas de ativação (49), sendo isso um problema na previsão do comportamento futuro de um eletrodo no interior de um eletrolisador durante um longo período de utilização.

A comparação entre os valores experimentais obtidos no presente trabalho e aqueles encontrados na literatura (tabela 3.7) não é imediata. Não existe um padrão que defina a maneira de se obter as medidas de tensão e corrente necessárias à curva de Tafel, com os valores obtidos variando segundo a ordem em que os mesmos foram medidos, o tempo gasto em cada medida, o tempo de ativação do eletrodo, o potencial de ativação do eletrodo, isto sem discutir a concentração e o tipo de eletrólito utilizado ou a situação peculiar de cada célula eletroquímica (48, 51).

## RESULTADOS DA LITERATURA PARA ELETRODOS DE NÍQUEL

ELETRÓLITO	T(C)	POLIDO		RUGOSO			
		$\alpha$	$-\log i_0$	$\alpha$	$-\log i_0$		
1 M NaOH	75	0.56	4.3	0.57	4.0		
5 M NaOH	75	0.50	4.5	0.50	3.9		
10 M NaOH	75	0.48	4.3	0.49	3.9		
18 M NaOH	75	0.53	4.1	0.49	3.8		
27 M NaOH	75	0.54	4.2	0.53	4.0		
0.1 M NaOH	20	0.58	6.4				
0.1 M NaOH	22	0.62	5.4				
0.5 M NaOH	22	0.61	6.1				
0.95 M NaOH	22	0.56	6.3				
1 M KOH	22	0.43	5.6				
2 M NaOH	27	0.59	4.9				
0.1 M NaOH	30	0.66	5.0				
		bai- xo $\eta$	al- to $\eta$	bai- xo $\eta$	al- to $\eta$		
13 M KOH	80	0.50	4.0				
13 M KOH	150	1.6 0.3	3.7 2.0				
13 M KOH	208	1.4 0.3	3.1 1.5				
13 M KOH	264	1.6 0.6	3.0 1.7				
Valores Obtidos Neste Trabalho Para o Eletrodo Polido							
		$\alpha$		$-\log i_0$			
		bai- xo $\eta$	médio $\eta$	al- to $\eta$	bai- xo $\eta$	médio $\eta$	al- to $\eta$
7 M KOH	80	1.10	0.45	1.33	4.2	3.6	6.9

Tabela 3.7.

### 3.3.2. Eletrodos com Cobertura de PTFE Microtexturizados Niquelados

A niquelação em sequência à texturização do filme de PTFE foi motivada pelo fato dos eletrolisadores industriais utilizarem muitas vezes eletrodos recobertos por níquel eletrodepositado. Foi utilizada a niquelação pulsada em lugar da niquelação comum devido à necessidade de se atingir regiões onde a niquelação comum teria mais dificuldade de ser eficiente (a superfície do eletrodo no interior dos dedos de PTFE).

Os eletrodos foram ativados durante 90 minutos a 80°C com uma densidade de corrente (aparente) de 800 mA/cm<sup>2</sup>. Os resultados obtidos para as curvas de Tafel são apresentadas na figura 3.6. sendo os coeficientes cinéticos calculados a partir dos gráficos apresentados na tabela 3.8.

A primeira observação importante nas curvas de Tafel se refere ao aumento da eficiência do eletrodo polido niquelado em relação ao eletrodo polido sem niquelação. Esse aumento de eficiência está relacionado à uma maior rugosidade do eletrodo polido niquelado o que define uma maior área efetiva para o mesmo.

As curvas de Tafel para os diferentes eletrodos se mostram mais "misturadas" que no caso estudado anteriormente, porém o eletrodo polido niquelado apresenta uma eficiência mais baixa que os eletrodos texturizados niquelados em quase todas as regiões do gráfico.

A EDP no caso do eletrodo polido niquelado é a mesma discutida para o eletrodo simplesmente polido: descarga rápida seguida de dessorção eletroquímica lenta com variação da quantidade de hidrogênio adsorvido pela superfície.

Os eletrodos texturizados niquelados tem um comportamento semelhante entre si. Percebe-se nitidamente nas curvas

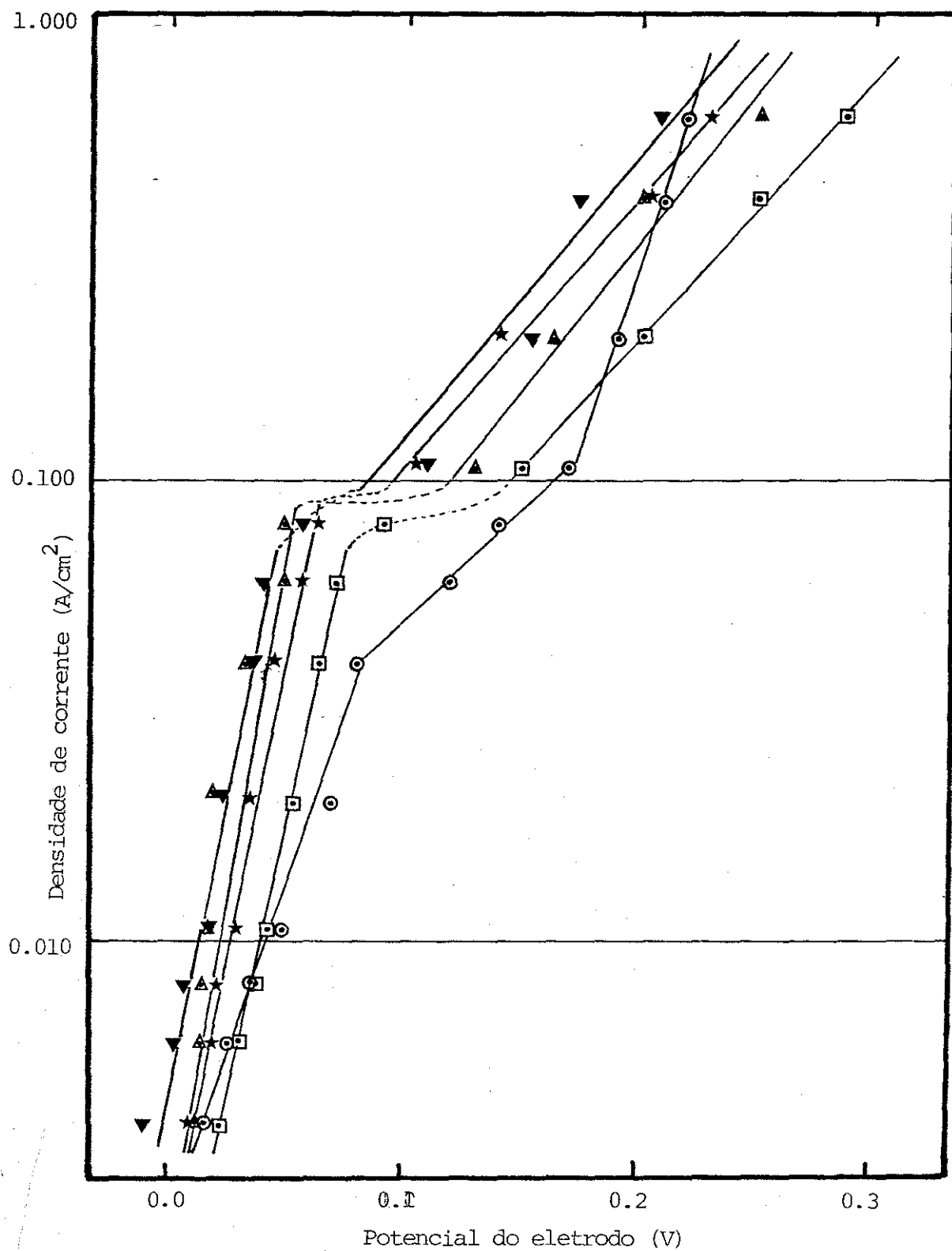


Figura 3.6. Curvas de Tafel para a REH em eletrodos polido niquelado ( $\odot$ ) e texturizados niquelados com 3400  $\text{\AA}$  ( $\blacktriangledown$ ), 2600  $\text{\AA}$  ( $\star$ ), 1600  $\text{\AA}$  ( $\blacktriangle$ ) e 500  $\text{\AA}$  ( $\square$ ).

Coefficientes Cinéticos Experimentais para a REH dos Eletrodos Polido Niquelado e Texturizados Niquelados

Espessura média do filme globular	$\alpha_E$			$-\log i_o$			Coeficiente de Correlação		
	baixo $\eta$	médio $\eta$	alto $\eta$	baixo $\eta$	médio $\eta$	alto $\eta$	baixo $\eta$	médio $\eta$	alto $\eta$
Nula	1.33	0.33	1.05	2.6	1.8	3.5	(.97)	(1.0)	(1.0)
3400 Å	1.63	-	0.43	2.2	-	1.5	(.97)	-	(.92)
2600 Å	1.99	-	0.45	2.6	-	1.8	(.99)	-	(.96)
1600 Å	1.79	-	0.41	2.6	-	1.6	(.98)	-	(.98)
500 Å	1.53	-	0.39	2.8	-	1.8	(.99)	-	(1.0)

Tabela 3.8.

de Tafel (fig. 3.6) que existem duas regiões com inclinação bem marcada e um "salto" entre as regiões de baixo e alto  $\eta$ . A região inferior e o salto podem ser explicados através da etapa II da Tabela 3.5.



sendo que essa etapa possui um coeficiente de transferência teórico que varia com a cobertura de hidrogênio adsorvido: para  $\theta_{\text{H}} \rightarrow 0$   $\vec{\alpha}_{\text{T}} = 2$  e para  $\theta_{\text{H}} \rightarrow 1$   $\vec{\alpha}_{\text{T}} = 0$ ). Isso resolve bem as regiões de baixo (e médio)  $\eta$  e o salto entre a região superior e as inferiores. Na tabela 3.8. observa-se que os valores de  $\vec{\alpha}_{\text{E}}$  para a região de  $\eta$  alto indicam um coeficiente de transferência teórico igual a 0.5. Esse coeficiente de transferência indica que a EDP nessa região pode ser a etapa I (ou III) ou ainda a etapa IV. Os dados experimentais existentes não permitem nenhuma afirmação a mais sobre esta EDP.

É muito satisfatório o ajuste do eletrodo texturizado polido de 2600  $\text{\AA}$  ao modelo proposto no parágrafo anterior, pois o mesmo apresenta um valor de  $\vec{\alpha}_{\text{E}} = 1.99$  (para um valor teórico de 2.0), apresenta um patamar ( $\vec{\alpha}_{\text{T}} = 0$ ) e  $\vec{\alpha}_{\text{E}} = 0.45$  para a região de alto  $\eta$  (valor teórico de 0.5).

O eletrodo com 3200  $\text{\AA}$  tem como característica mais marcante a sua eficiência superior a todos os outros eletrodos em praticamente todas as regiões da curva de Tafel.

Já os eletrodos recobertos por um filme globular mais fino apresentam um efeito de diminuição do seu coeficiente de transferência nas regiões de alto  $\eta$ , como pode ser observado tanto no gráfico das curvas de Tafel (fig. 3.6) como na tabela 3.8. Essa diminuição de sua eficiência deve estar ligada a um excesso de bolhas nos canais entre os dedos de PTFE, dificultando o acesso da solução ao eletrodo.

A variação das áreas efetivas dos eletrodos devido ao efeito de bolhas calculada pela equação (3.35) pode ser



vista na figura 3.7., sendo as áreas normalizadas à unidade para a densidade de corrente de  $3 \text{ mA/cm}^2$ .

O resultado mais interessante é que agora a menor variação da área efetiva não é mais do eletrodo polido niquelado, mas sim dos eletrodos texturizados niquelados. Isso se deve ao fato da área efetiva do eletrodo polido niquelado ter aumentado em relação à área efetiva do eletrodo polido, e não ter sido utilizado nenhum tipo de artifício que facilitasse a saída das bolhas da superfície do eletrodo polido niquelado.

Na análise da variação da área efetiva dos eletrodos texturizados niquelados uma das dificuldades foi aplicar o modelo proposto à região do "salto" entre as regiões de baixo e alto  $\eta$ . Mesmo supondo que a variação da área efetiva na região do salto coincidissem com a variação da área efetiva na região de médio  $\eta$  do eletrodo polido niquelado, ainda assim os eletrodos texturizados apresentariam uma menor variação de sua área efetiva.

Nos gráficos da figura 3.7. a variação da área efetiva na região do salto foi considerada nula.

O eletrodo polido niquelado que principia como um eletrodo de boa eficiência (ver figura 3.6), acaba sendo superado por todos os eletrodos texturizados na região de médio  $\eta$ . O eletrodo polido niquelado só volta a se tornar um dos mais eficientes na região de alto  $\eta$ , quando devido ao efeito de asfixia por bolhas diminui a eficiência dos eletrodos texturizados.

A razão entre as áreas efetivas dos eletrodos texturizados niquelados e do eletrodo polido niquelado submetidos à uma mesma corrente, calculada utilizando os valores dos coeficientes cinéticos experimentais da tabela 3.8 e equação (3.39) pode ser vista na tabela 3.9.

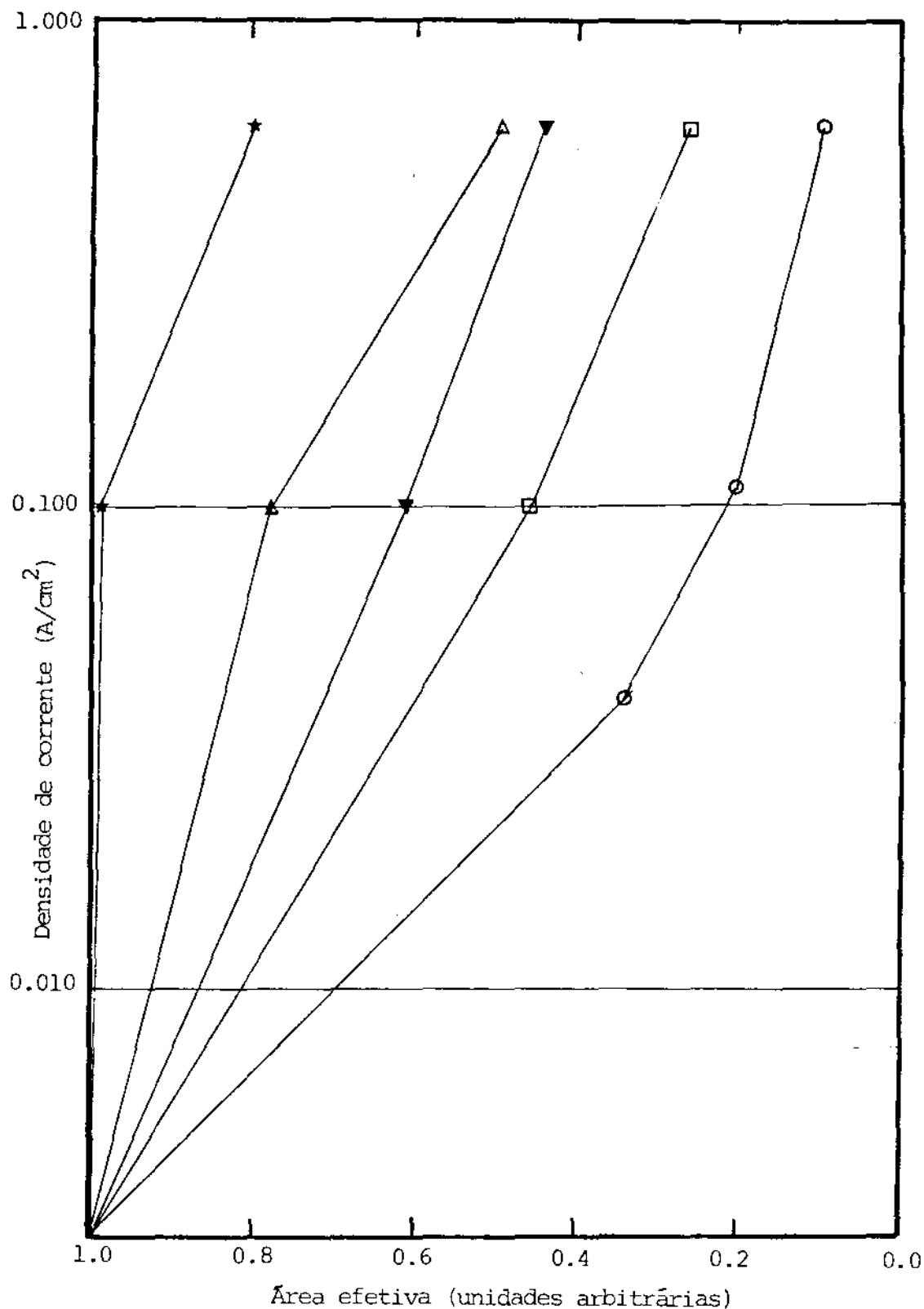


Figura 3.7. Variação das áreas efetivas dos eletrodos em função da densidade de corrente aparente, devido ao efeito de formação de bolhas. Áreas normalizadas à unidade para a área efetiva do ponto de densidade de corrente de  $3 \text{ mA/cm}^2$ . Eletrodo polido niquelado ( $\odot$ ) e eletrodos texturizados niquelados com  $3400 \text{ \AA}$  ( $\nabla$ ),  $2600 \text{ \AA}$  ( $\star$ )  $1600 \text{ \AA}$  ( $\triangle$ ) e  $500 \text{ \AA}$  ( $\square$ ).

Razão Entre as Áreas Efetivas dos Eletrodos Texturizados Niquelados e a Área Efetiva do Eletrodo Polido Niquelado em uma Corrente de 30 mA

<u>3400 Å</u> pol. niq.	<u>2600 Å</u> pol. niq.	<u>1600 Å</u> pol. niq.	<u>500 Å</u> pol. niq.
1.78	0.76	0.65	0.56

Tabela 3.9.

Nota-se na tabela 3.9. a dependência da área efetiva em relação à morfologia dos dedos de PTFE. A prancha II (3.1) mostra que quanto maior a espessura média do filme globular, maior a espessura dos dedos e maior a área livre (canais) entre os dedos. Dedos mais finos diminuem a área do substrato da superfície de níquel exposta à solução, pois a corrosão do PTFE é dificultada pela existência de uma máscara mais fina.

Os valores obtidos na tabela 3.9. indicam claramente a relação entre o efeito de cobertura e a área efetiva dos eletrodos. Os eletrodos com dedos mais espessos (e consequentemente canais mais abertos) apresentam uma área efetiva maior no início (em 30 mA).

Visando ilustrar o problema da variação do comportamento das curvas de Tafel em função do tempo de ativação para os eletrodos da figura 3.6, foram medidos os pontos experimentais necessários para a curva de Tafel em três condições distintas: 90, 30 e zero minutos de ativação. O procedimento experimental e a apresentação dos resultados são discutidos a seguir.

As curvas de Tafel para 90 minutos de ativação foram as primeiras curvas medidas sendo os resultados mostrados na figura 3.6. A curva com zero minutos de ativação foi a se

gunda curva levantada, e seguiu o procedimento descrito a seguir: Finda a medida da curva de Tafel de 90 minutos de ativação, foi interrompida a passagem de corrente elétrica na célula eletrolítica durante 2:30 horas. Após esse período de tempo foi ligada a corrente e feita a medida sem ser esperado nenhum tempo para a ativação. A curva com 30 minutos de ativação foi medida em seguida à medida da curva sem ativação, permanecendo o eletrodo submetido à uma corrente de 8 A ( $800 \text{ mA/cm}^2$ ) durante um período de 30 minutos antes da medida ser realizada.

A curva de Tafel média obtida entre as três curvas (90, 30 e zero minutos de ativação) e o erro da média ( $\text{erro} = \sqrt{S^2/n}$  onde  $S = \sqrt{(\sum x^2 - n \cdot \bar{x}^2)/(n - 1)}$ ) estão representados, para o caso do eletrodo texturizado niquelado com 2600 Å, na figura 3.8. As medidas para os outros eletrodos apresentam resultados semelhantes. A figura 3.8. indica de forma clara a alteração do comportamento do eletrodo, e a variação desse comportamento com o tempo de ativação. A alteração pode se dever à uma variação da estrutura superficial do eletrodo, devido à diferenças e quantidade de hidrogênio adsorvido, o que gera também alterações nos mecanismos de REH.

Outros resultados obtidos experimentalmente indicam que diferentes correntes de ativação implicam em diferentes comportamentos da variação da curva de Tafel com o tempo de ativação.

Findas as medidas das curvas de Tafel para a REH, o eletrodo é retirado da célula eletroquímica e permaneceu mergulhado em uma solução de KOH 30% em peso durante aproximadamente 4 dias. Após esse período, o eletrodo foi novamente conduzido à célula eletroquímica, sendo então realizadas as medidas necessárias à curva de Tafel para a reação de evolução de oxigênio.

A medida da curva de Tafel para a REO não é muito significativa do ponto de vista de resultados quantitativos

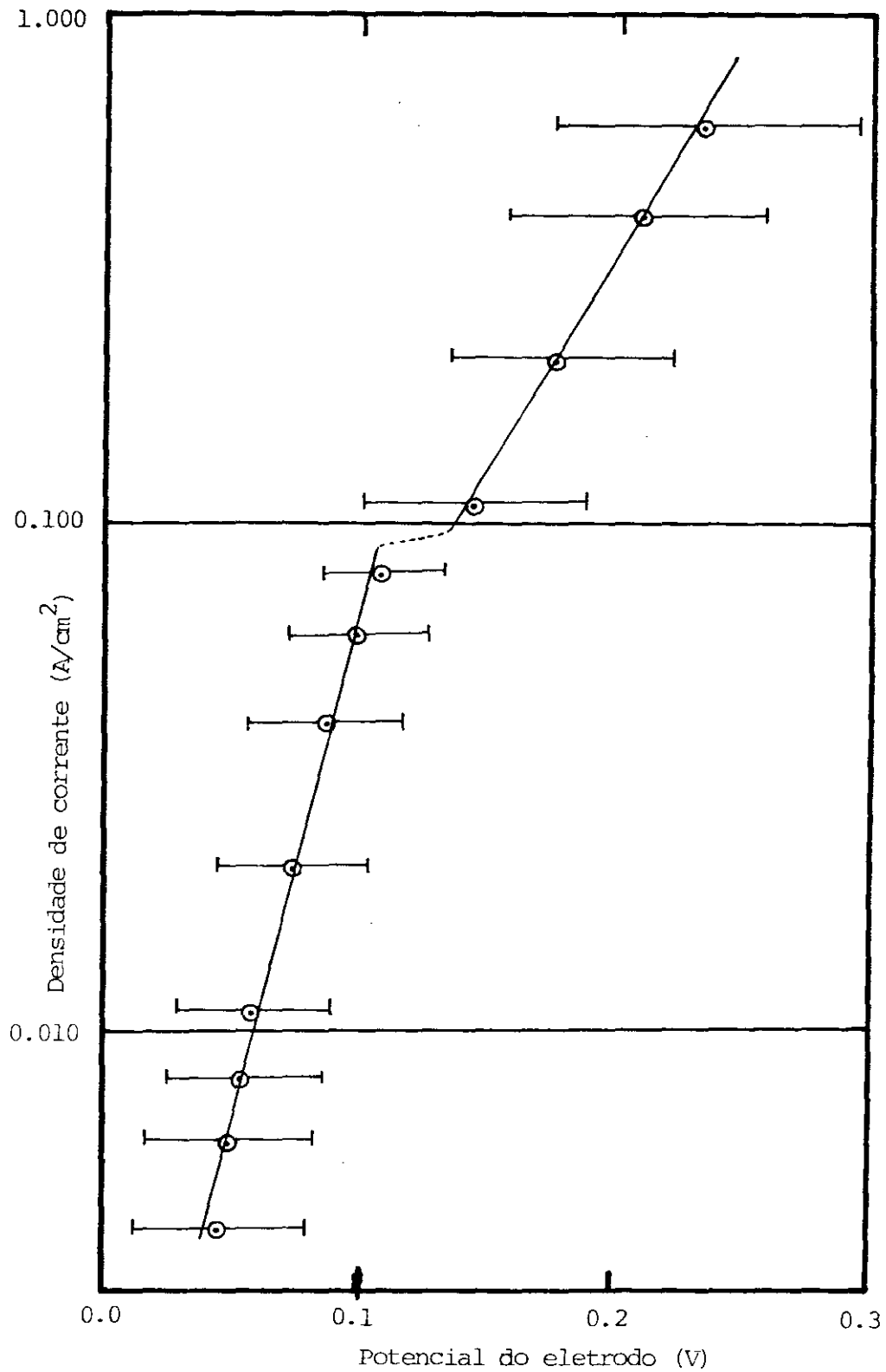


Figura 3.8. Curva de Tafel média para a REH no eletrodo texturizado de 2600 Å com tempos de ativação (90, 30 e zero minutos) distintos.

(principalmente do  $\log i_0$ ), devido ao fato que a prévia evolução de hidrogênio no eletrodo provoca alterações na superfície do mesmo. Apesar disso, a comparação dos resultados obtidos para os diferentes eletrodos é indicativa dos efeitos morfológicos de alteração da eficiência devido aos dedos de PTFE.

A ativação dos eletrodos foi realizada de maneira análoga ao caso da evolução de hidrogênio. A curva da variação do potencial do eletrodo de trabalho contra o tempo não possibilitou nenhum tipo de análise, pois oscilações na medida do potencial do WE impossibilitaram qualquer confiabilidade na medida.

Um resultado muito importante na análise da REO é a observação da curva de Tafel média para a REO em tempos distintos de ativação (90, 30 e zero minutos) no eletrodo texturizado niquelado de 2600 Å, apresentado na figura 3.9. A primeira característica importante é o fato de que a inclinação de Tafel não se altera com as diferentes densidades de corrente, o que indica, pelo menos no caso desse eletrodo, a existência de uma única EDP controlando o processo. O desvio da curva de Tafel média com o tempo de ativação é muito menor que no caso do hidrogênio (fig. 3.8), principalmente nas regiões de alto  $\eta$ . Isso favorece a comparação entre as curvas para a REO, pois uma alteração no tempo de ativação não será tão significativa como no caso da REH.

Essas características das curvas de Tafel para a REO são fatores que facilitam muito a discussão de efeitos morfológicos dos dedos de PTFE no aumento da eficiência, pois do ponto de vista do arraste das bolhas tanto faz a bolha ser de hidrogênio ou de oxigênio.

As curvas de Tafel para a REO com 90 minutos de ativação para os eletrodos polido niquelado e texturizados niquelados podem ser vistas na figura 3.10. e os coeficientes cinéticos experimentais das mesmas na tabela 3.10.

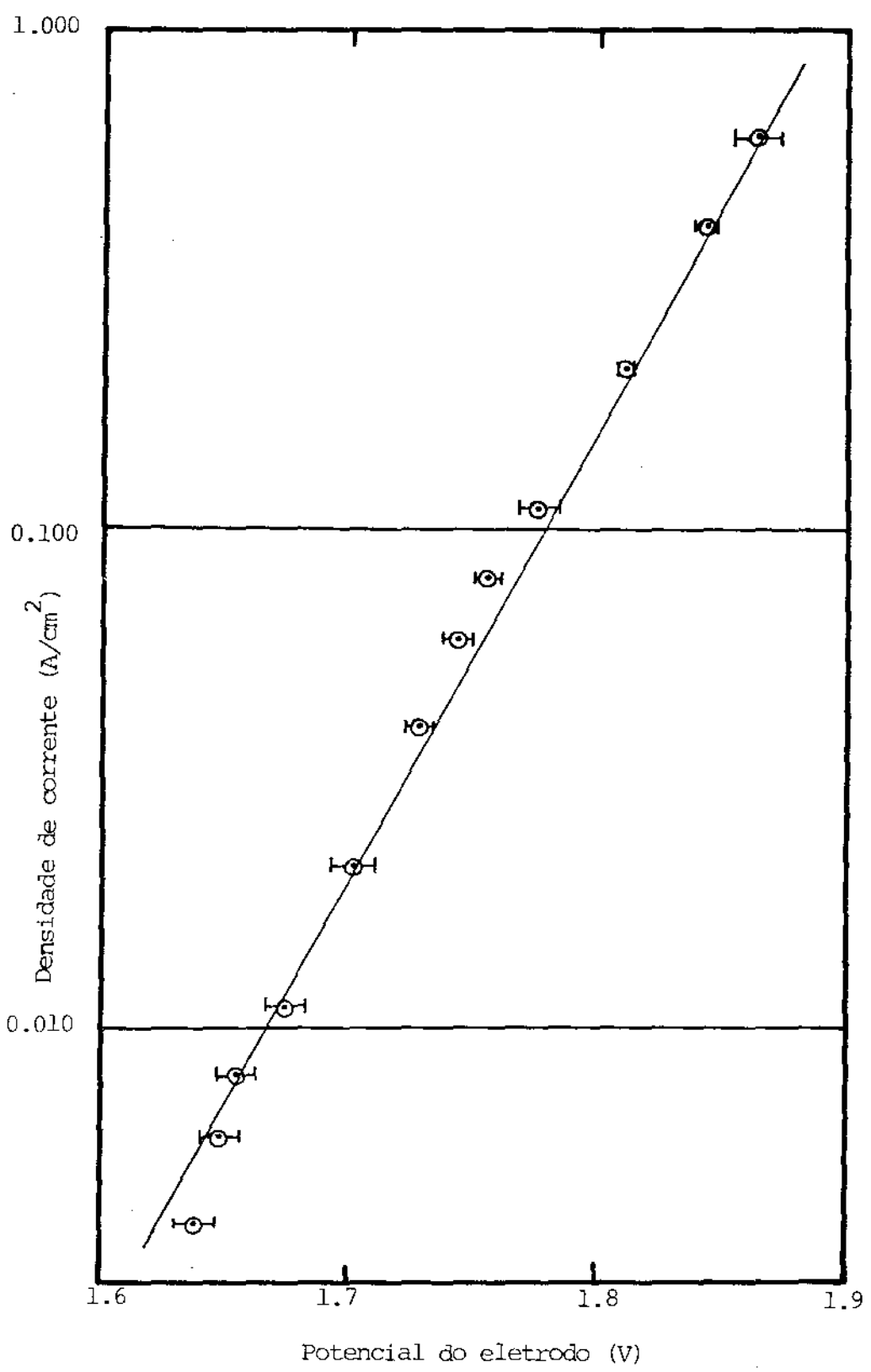


Figura 3.9. Curva de Tafel média para a REO no eletrodo texturizado de 2600 Å com tempos de ativação (90, 30 e zero minutos) distintos.

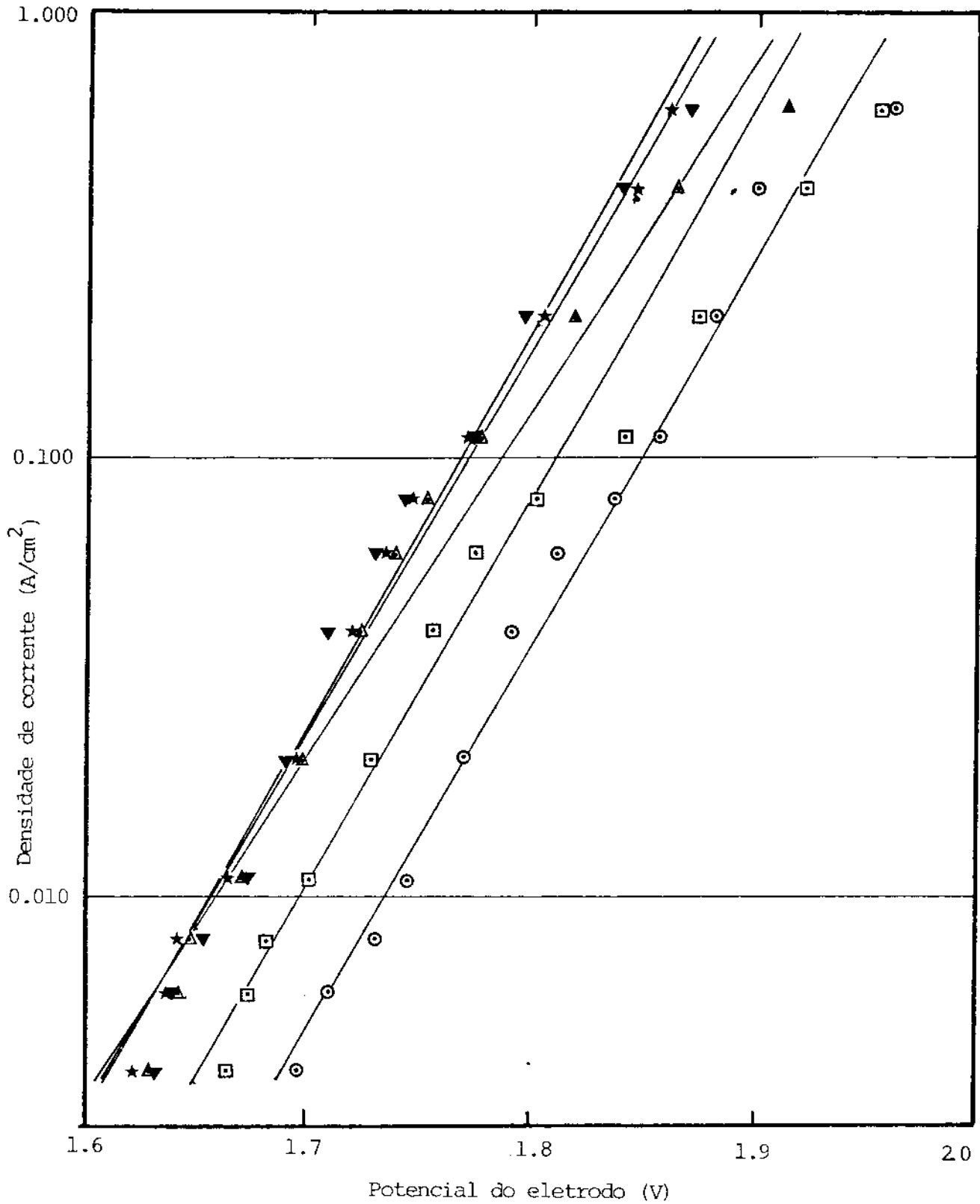


Figura 3.10. Curvas de Tafel para a REO em eletrodos polido niquelado (○) e texturizados niquelados com 3400 Å (▼), 2600 Å (★), 1600 Å (▲) e 1500 Å (◻).



Coeficientes Cinéticos Experimentais para a REO dos Eletrodos Polido Niquelado e Texturizado Niquelados

Espessura média do filme globular	$\alpha_E^+$	$-\log i_0$	Coefficiente de Correlação $\tilde{r}$
Polido	0.62	17.2	(.98)
3400 Å	0.64	17.2	(.98)
2600 Å	0.61	16.5	(.98)
1600 Å	0.55	15.0	(.97)
600 Å	0.51	14.2	(.98)

Tabela 3.10.

As curvas de Tafel se apresentam lineares para todos os eletrodos, o que indica uma única EDP em todos eles. O eletrodo polido apresenta um comportamento bastante linear, apresentando um efeito de recobrimento pequeno nas regiões de alto  $\eta$ . Os eletrodos texturizados niquelados com uma maior espessura média do filme globular (2600 e 3400 Å) seguem um comportamento onde a sua eficiência em relação ao eletrodo polido cresce com o aumento de  $\eta$ , atingindo uma diferença da ordem de 150 mV para alto  $\eta$ . Já os eletrodos texturizados com os filmes globulares mais finos (1600 e 2600 Å) apresentam um resultado claro de "asfixia" do eletrodo por efeito de bolhas, de modo semelhante aos resultados observados para o hidrogênio. Os resultados para o oxigênio reforçam os resultados obtidos para o oxigênio, indicando claramente um aumento da eficiência dos eletrodos através da formação de dedos de PTFE em sua superfície.

Alguns valores experimentais da literatura para o caso do oxigênio podem ser vistos na tabela 3.11 (48, 52).

Coefficientes Cinéticos para a REO obtidos na Literatura

Eletrólito	T(C)	$\alpha$		$-\log i_0$	
		baixo $\eta$	alto $\eta$	baixo $\eta$	alto $\eta$
KOH 13 M	80		0.74	5.4	
KOH 13 M	150		0.67	3.7	
KOH 13 M	208	1.1	0.71	3.2	2.5
KOH 13 M	264		3.3	3.0	
KOH 7 M	80		1.1	6.6	

Tabela 3.11.

Os valores obtidos experimentalmente para os coeficientes cinéticos no caso da REO não coincidem com os esperados pela teoria, conforme se observa comparando as tabelas 3.3 e 3.11. Vários autores sugerem que o comportamento da EDP na REO seja a reação de descarga de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  na superfície do eletrodo, e que a discrepância se deva ao fato de que as EDP para o caso do oxigênio não ocorram "em série" como no caso do hidrogênio, mas sim "em paralelo", fazendo com que a taxa de produção final não dependa especificamente de nenhuma etapa em especial, mas de uma combinação das mesmas.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma técnica de microtexturização de eletrodos catalisadores para as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio em soluções aquosas.

Tanto para as reações de evolução de hidrogênio como para a de oxigênio, foi observada uma sensível diminuição da sobretensão (catódica ou anódica) nos eletrodos texturizados em relação aos eletrodos polido niquelado ou simplesmente polido. A diminuição do sobrepotencial necessário para a eletrólise dependeu do grau de texturização.

A caracterização dos eletrodos através das curvas de Tafel revelou aspectos importantes dos mecanismos de evolução de hidrogênio e oxigênio, sendo interpretadas todas as diferentes inclinações de Tafel obtidas para os eletrodos.

A partir da equação de Tafel foi demonstrada uma equação que permitiu a discussão sobre a variação da área efetiva do eletrodo em função da formação de bolhas. Observou-se que a variação da área efetiva depende da corrente aplicada e da morfologia superficial do eletrodo, sendo observadas variações da área efetiva de até uma ordem de grandeza.

A técnica de microtexturização empregada no presente trabalho poderá ser utilizada para aumentar a eficiência de outras superfícies catalíticas onde ocorra a formação de bolhas.

## 5. PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO

A caracterização dos eletrodos neste trabalho envolveu curvas de Tafel e observações de sua morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura, sendo as informações resultantes satisfatórias. Outras medidas, no estudo das reações de evolução de hidrogênio e oxigênio, podem auxiliar muito a elucidar os processos que ocorrem na superfície do eletrodo. Voltamogramas para os eletrodos a partir de densidades de corrente (ou sobrepotenciais) mais baixas podem auxiliar na compreensão dos mecanismos eletroquímicos envolvidos na reação. Medidas da capacitância do cátodo possibilitam o conhecimento da quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície. A análise do eletrodo por técnicas de raio X, após longo tempo de evolução de hidrogênio, pode permitir a observação de como a superfície foi alterada pela difusão de hidrogênio. Um estudo ótico de cinética de evolução das bolhas no eletrodo, possível de ser realizado através de técnicas holográficas ou simplesmente utilizando a reflexão de um feixe de laser da superfície do eletrodo, permite o cruzamento das informações sobre o comportamento das bolhas em relação à cobertura da superfície obtido por esse método e o obtido através da discussão da variação das áreas efetivas a partir das curvas de Tafel.

Um segundo ponto importante a ser desenvolvido é se otimizar a eficiência da microtexturização. O primeiro passo é a definição de qual a faixa prioritária de trabalho do eletrolisador. Definida essa região o aprimoramento do eletrodo passaria por:

- Variação da espessura do filme de PTFE.
- Variação mais ampla do tamanho do filme globular, ou um estudo buscando outros tipos de material possível de ser utilizado como máscara.
- Variação do material hidrófobo utilizado na cobertura do eletrodo, utilizando, p.e., silicone ou outros tipos de polímeros.

O aprimoramento técnico descrito acima pode proporcionar um aumento da eficiência do eletrodo muito maior que o obtido até o presente momento.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. M.G. Zwangiger, C.A.P. Evora e O. Teschke, "Economia e Tecnologia do Ciclo de Hidrogênio", Convênio CESP IF (1981).
2. Melvin H. Miles, *Electr. Chemistry and Interf. Electrochem.*, 60, 89, (1975).
3. M.A.B. de Moraes, D.M. Soares e O. Teschke, *J. Electrochem. Soc.*, 131(8), 931 (1984).
4. O. Teschke e F. Galembeck, *J. Electrochem. Soc.*, 131(5), 1095 (1984).
5. E.O. Chopra, "Thin Film Phenomena", Ed. McGraw Hill Co. (1969).
6. C.A. Neugebauer, "Handbook of Thin Film Technology", (eds. Leon I. Maissel e Reinhard Glang) Ed. McGraw Hill Co. (1970).
7. J.B. Hudson e J.B. Sandejas, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4, 230, (1967).
8. D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs e T.J. Law, *Phil. Mag.*, 10, 127 (1964).
9. D.J. Schaw, "Introducción a la Química de superficies e coloides", Ed. Alhambra (1977).
10. B. Lewis e F. Campbel, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4, 230 (1967).
11. S. Somakh, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, (5), 1003, (1976).
12. H.F. Winters, J.W. Coburn e E. Kay, *J. Apl. Phys.*, 48, (12), 4973, (1977).

13. H.F. Winters, J. Appl. Phys., 49(10), 5166, (1978).
14. H.W. Lehman e R. Widmer, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), 319, (1978).
15. J.A. Bondur, J. Vac. Sci. Technol., 13(5), 1023, (1976).
16. J.W. Coburn e H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol., 16(2), 391, (1979).
17. J.W. Coburn e H.F. Winters, J. Appl. Phys., 50, 3189, (1979).
18. J.W. Coburn e E. Kay, IBM J. Res. Develop., 23(1), 38, (1979).
19. B. Chapman, "Glow Discharge Processes", edit. John Wiley & Sons, Inc., (1980).
20. P. Parrens, J. Vac. Sci. Technol., 19(4), 1403, (1981).
21. P.M. Schaible, W.C. Metzger e J.P. Anderson, J. Vac. Sci. Technol., 15, 334, (1978).
22. K.M. Eisele, J. Electrochem. Soc., 128(1), 123, (1981).
23. C.M. Horwitz e J. Melngailis, J. Vac. Sci. Technol., 19(4), 1408, (1981).
24. T.T. Boxe, B.D. Hunt, A.W. Kleinsasser e R.A. Buhrman, J. Vac. Sci. Technol., 19(4), 1394, (1981).
25. J. Paraszczak e M. Hatsakis, J. Vac. Sci. Technol., 19(4), 1412, (1981).
26. J.O.M. Bockris e A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Plenum Press, (1970) (5<sup>a</sup> edição).



27. A.J. Bard e L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods", ed. John Wiley & Sons, (1980).
28. O. Teschke e D.M. Soares, J. Electrochem. Soc., 130 (2), 306 (1983).
29. O. Teschke, D.M. Soares e C.A.P. Evora, J. Apl. Electrochem. 13, 371 (1983).
30. H.P. Singh e L.E. Murr, Phil. Mag., 26, 649 (1972).
31. S.G. Skofronike e W.B. Phylips, J. Apl. Phys., 38(12), 4791, (1967).
32. L.S. Palatnik e Y.O.F. Komnik, Sov. Phys. Docl., 4, 196 (1959).
33. J.F. Pozca, A. Barna e P.B. Barna, J. Vac. Sci. Technol. 6, 472 (1969).
34. W.L. Winterbottom, Acta Metal., 15, 303 (1967).
35. C.M. Horwitz, J. Opt. Soc. Am., 68(8), 1032 (1978).
36. C.M. Horwitz, R.C. McPhedram, J.A. Beunem, J. Opt. Soc. Am., 68(8) 1023, (1978).
37. C.M. Horwitz, App. Phys. Lett., 36(9), 127, (1980).
38. H.G. Craighead, R.E. Howard, J.E. Sweeney e D.M. Tennant, J. Vac. Sci. Technol., 20(3), 316, (1982).
39. I.S. Goldstein e F. Kalk, J. Vac. Sci. Technol., 19(3), 743, (1981).
40. J.L. Vossen, "Thin Film Processes", Academic Press, (1978).

41. P. Sigmund, Phys. Review, 184(2), 184 (1969).
42. H.G. Hugues, W.L. Hunter e K. Ritchie, J. Electrochem. Soc., 120(1), 99 (1973).
43. B.E. Conway, "Determination of Mechanism of Electrode Reactions Involving Adsorbed Species", Electrochemistry (editado por John O'M. Bockris (MTP International Review of Science) (1972).
44. B.E. Conway e M. Salomon, Electrochem. Acta, 9, 1599, (1964).
45. J.O'M. Bockris e S. Srinivasan, Electrochem. Acta, 9, 31 (1964).
46. M.A.V. Devanathan e M. Selvaratnam, Trans. Faraday Soc., 56, 1820 (1960).
47. A. Damjanovic, A. Dey e J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 113(7), 739 (1966).
48. M.H. Miles, G. Kissel, P.W.T. Lu e S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 123(3), 332 (1976).
49. T.S. Lee, J. Electrochem. Soc., 118(8), 1278 (1971).
50. R.L. LeRoy, M.B.I. Janjua, R. Renaud e U. Leuenberger, J. Electrochem. Soc., 126(10), 1674 (1979).
51. Alan P. Brown, M. Krumpelt, R.O. Louffy e N.P. Yao, J. Electrochem. Soc., 129(11), 2481, (1982).
52. P.W.T. Lu e S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 152(2), 265, (1978).