

lattice forming sites per unit area of the growth centre which could be caused by the development of a faceted crystal bounded by low index faces.

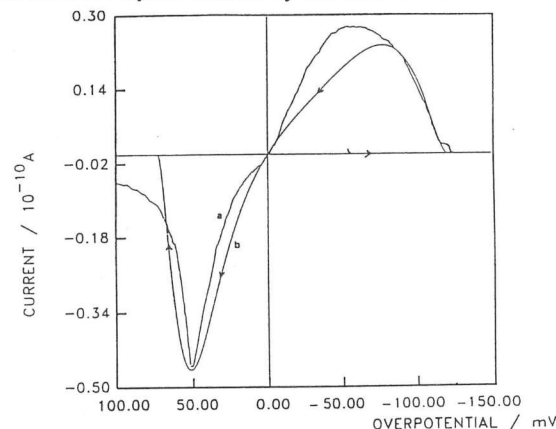


Figure 3 Plot of the linear sweep voltammograms for the silver deposition: a) experimental; b) calculated using $\alpha = 0.35$, $z = 2$ and $K^0 = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, equation (2).

In summary one can say that attempts to interpret the experimental evidence observed for the silver LSV measurements points out to kinetic complexities associated to the silver crystallisation process and that these studies have so far been restricted to a rather narrow range of conditions mainly because of the restrictions posed by the mathematical analysis.

References

1. J.P. Sousa, Ph.D. Dissertation, University of Utah, 1991.
2. K.B. Oldham, J. Electroanal. Chem., **122** (1981) 1.
3. *Instrumental Methods in Electrochemistry: Southampton Electrochemistry Group*, (Eds.) R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, John Wiley & Sons Publishers, New York (1985)
4. G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro, *Electrochim. Acta*, **23** (1987) 693.

RESPOSTAS VOLTAMÉTRICAS DO IRÍDIO: REDUÇÃO DO INTERVALO DE POLARIZAÇÃO E EFEITO DO ANIÃO

M. Teresa C. Portela, M. Irene S. Lopes e Inês T.E. Fonseca
CECUL, Departamento de Química - Faculdade de Ciências,
Universidade de Lisboa, 1294 Lisboa Codex

The effects of cycling continuously the potential of an Ir electrode, between the H_2 and O_2 evolution reactions, in aqueous solutions of two different electrolytes, namely of H_2SO_4 and HClO_4 are reported.

Some peculiarities observed in the hydrogen adsorption desorption region, not previously reported are presented.

The observed effects promoted by the nature of the electrolyte are explained considering the specific and superequivalent adsorption of the $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ and ClO_4^- anions.

Os filmes de óxidos de irídio resultantes de polarizações cíclicas sucessivas, no intervalo de potencial delimitado pelas reacções de evolução do hidrogénio e oxigénio têm revelado elevada actividade electrocatalítica para a reacção de evolução do O_2 [1-2]. Estudos visando a caracterização dos referidos filmes têm sido realizados por vários investigadores, em particular, pelos que se interessam por electrocatálise. Por essa razão iniciámos estes estudos.

Estabeleceram-se metodologias para a remoção de filmes espessos do eléctrodo de irídio e estudou-se a influência da natureza e concentração do electrólito na cinética do crescimento dos referidos filmes [3,4].

No presente trabalho pretende-se concluir sobre a influência do anião do electrólito e da redução do intervalo de polarizabilidade na resposta voltamétrica do irídio a polarizações cíclicas sucessivas.

São considerados as interfaces $\text{Ir}/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ e $\text{Ir}/1\text{M}$

HClO₄ e os intervalos de polarização delimitados respectivamente por:

- (a) evolução do H₂ e O₂ (-0.03 — +1.36 V_{she});
- (b) evolução do H₂ e pico C (-0.03 — +0.63 V_{she}) e
- (c) evolução do H₂ e dupla camada (-0.03 — +0.33 V_{she});

A. Intervalo de Polarização de -0.03 a +1.36 V_{she}

Na Fig. 1 apresentam-se respostas típicas das interfaces Ir/0.5M H₂SO₄ e Ir/1M HClO₄, após varrimentos cíclicos sucessivos entre -0.03 e +1.36 V_{she}

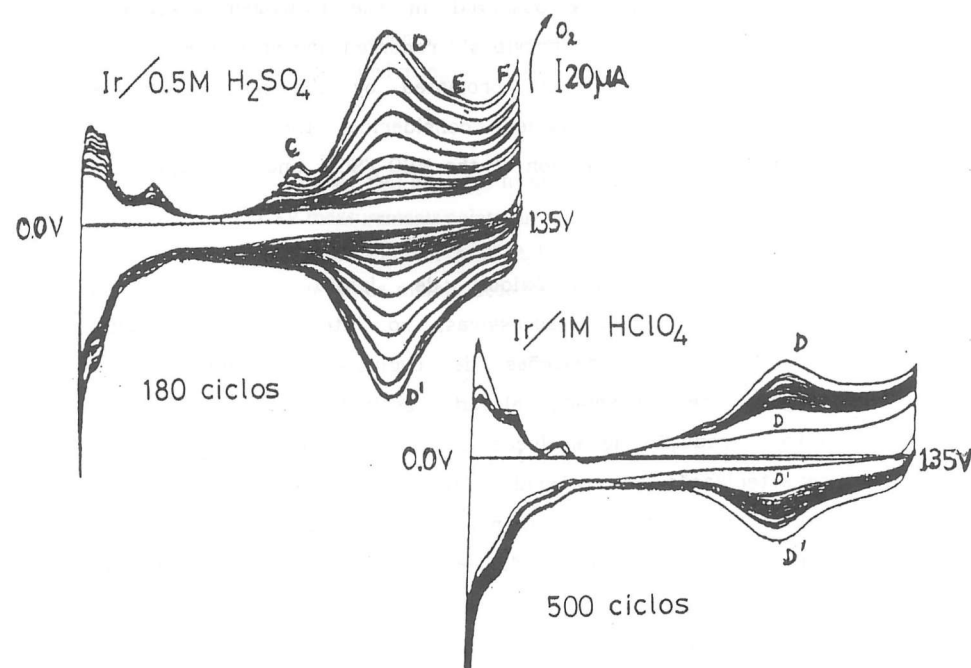


Fig. 1. Voltamogramas cíclicos das interfaces Ir/0.5M H₂SO₄ e Ir/1M HClO₄, v = 0.1 V/s.

Conclui-se que após vários varrimentos cíclicos, ex. n ≥ 200: (i) Q_{ox} (H₂SO₄) >> Q_{ox} (HClO₄); (ii) E_p^C (H₂SO₄) = +0.67 V < E_p^C (HClO₄) = +0.69 V_{she}, e que o pico C também cresce muito mais rapidamente em meio sulfúrico do que em perclórico.

B. Intervalo de Polarização de -0.03 a +0.63 V_{she}

Respostas voltamétricas do eléctrodo de irídio/óxido de irídio, (Q_{ox}^{an} > 440 μC cm⁻² real), a polarizações cíclicas sucessivas entre -0.03 e +0.63 V revelaram o reaparecimento dos picos de adsorção do hidrogénio, bem como, as características de irreversibilidade exibidas pelo pico C. Observa-se ainda, que a carga na região da adsorção do hidrogénio diminui com o número de ciclos, sendo o efeito mais pronunciado em H₂SO₄ do que em HClO₄.

C. Intervalo de Polarização de -0.03 a +0.33 V vs she

Respostas voltamétricas do eléctrodo de irídio/óxido de irídio a polarizações cíclicas e sucessivas entre -0.03 e +0.33 V_{she} conduziram aos dados que a Tabela 1 apresenta.

TABELA 1

Interfaces	Q _H ^{cat} (μC)	Q _H ^{an} (μC)
Ir/H ₂ SO ₄ (0.5M)	71,0 → 29.5	51,0 → 4,5
1250 ciclos		1250 ciclos
a 0,1V/s		a 0,1V/s
Ir/HClO ₄ (1M)	92,0 → 22,5 → 14,0	53,0 → 7,5 → 0.0
1250 1250 ciclos		1250 1250 ciclos
a 0,1 V/s		a 0,1 V/s

Q_H^{cat}, Q_H^{an} cargas catódica e anódica na região de adsorção e desadsorção do hidrogénio.

A assinalar o facto não mencionado em estudos anteriores de a carga de adsorção/desadsorção do hidrogénio diminuir rapidamente atingindo valores quase nulos ao fim de ≈ 1000 ciclos, sendo o efeito também mais rápido em H₂SO₄ do que em HClO₄.

Os efeitos observados em A., B. e C. explicam-se considerando a adsorção superequivalente dos aniões na

região entre a dupla camada e o pico C, a adsorção específica na região do óxido, e ainda o facto de ClO_4^- ser menos fortemente adsorvido que os iões $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.

Postula-se ainda que a espécie precursora do pico C é $\text{Ir}(\text{OH})_3$ e que o papel dos aniões se traduz numa indução do fenómeno de oxidação, facilitando a transição $\text{Ir}(\text{III}) \rightarrow \text{Ir}(\text{IV})$ (pico D).

Referencias

1. J. Mozota e B.E. Conway,
Electrochim. Acta 28 (1983) 1,9.
2. R. Kotz, H. Neff e R. Stucki,
J. electrochem. Soc. 131 (1984) 72.
3. M. Teresa Portela, M. Irene S. Lopes e Inês T.E. Fonseca,
Portugaliae Electrochimica Acta, 9 (1991) 31;
ibid Resumos do 5º Encontro da Sociedade Portuguesa de
Materiais, p. 679, LNETI, Lisboa, 1991.
4. M. Teresa C. Portela,
"Relatório do Seminário da Licenciatura em Química",
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Julho,
1992.

Agradece-se o apoio financeiro da JNICT - projecto
PMCT/C/MPF/527.90 e do INIC - Linha 1 do CECUL.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF (α - β) BRASS IN BORATE BUFFER SOLUTIONS CONTAINING SODIUM CHLORIDE. INFLUENCE OF TEMPERATURE

J. MORALES, G.T. FERNANDEZ, P. ESPARZA and S. GONZALEZ.
Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna, Tenerife, Spain

R.C. SALVAREZZA and A.J. ARVIA
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas
(INIFTA), Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina

ABSTRACT

The passivation and localized corrosion of (α - β) brass is studied in borate-boric acid buffer + 0.5 M NaCl aqueous solution (pH 9) in the 0 - 60 °C range using electrochemical techniques combined with surface microscopy. Passivation of α - β brass in borate-boric acid buffer is due to the electroformation of a complex $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(\text{HO})_2$ anodic layer. In borate-boric acid buffer + 0.5 M NaCl passivity breakdown leading to pitting corrosion is observed when the applied potential exceeds E_b , the breakdown potential. The E_b vs T plot gives a straight line with slope -5×10^{-3} V/°C. At a constant T the localized corrosion resistance of α - β brass results considerably lower than that of polycrystalline Cu.

INTRODUCTION

Corrosion and passivation of Cu have been extensively considered over the past years (1). Passivation in aqueous alkaline solutions involves the initial formation of a Cu_2O monolayer, and as the applied potential is moved positively, an anodic layer consisting of an inner Cu_2O and an outer hydrous CuO layer is formed (2). The electrochemical behaviour of the passive layer depends considerably on the solution composition and temperature (3). The presence of aggressive anions such as Cl^- , Br^- and SO_4^{2-} in the solution assists the localized corrosion of Cu when the applied potential exceeds a certain critical value E_b (4-6). Pitting corrosion of Cu in borate-boric acid buffer containing NaCl in the 0 - 70 °C range showed a complex dependence of E_b on temperature T (4). Thus, in the 0 - 20 °C range, E_b decreased as T was increased, whereas in the 20 - 70 °C range the opposite dependence was found (4).

The available information on passivation and pitting corrosion of (α - β) brass in moderate alkaline aqueous solution are much scarce as compared to that on Cu (7).