

after a period in all solutions investigated; hence the transients beyond a certain time are the same for all solutions. In perchloric acid solutions, Pb atoms are clearly an effective catalyst for formic acid oxidation but  $\text{Cl}^-$  ion has a deleterious effect on the activity of the system.

#### REFERENCES

1. D. Pletcher and V. Solis, J. Electroanal. Chem., 131 (1982), 309.
2. A. Capon and R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 45 (1973), 205.
3. D. Pletcher and I. Fonseca, Communication, Autumn Meeting, The Royal Society of Chemistry, Edinburgh, 1982.
4. T. Loučka, J. Electroanal. Chem., 36 (1972), 369.
5. B. E. Conway and J. Mozota, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 78 (1982), 1717.
6. R. R. Adzic, W. E. O'Grady and S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 128 (1981), 1914.
7. R. R. Adzic, D. N. Simic, D. M. Drazic and A. R. Despic, J. Electroanal. Chem., 65 (1975), 117. Ibid. 65 (1975), 587.
8. P. Delahay and S. Oka, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960), 329.

#### ACKNOWLEDGMENTS

I. Fonseca is grateful to the Instituto Nacional de Investigação Científica for financial support and to the Chemistry Department of the University of Southampton, for all the facilities.

#### FOTOFEITOS EM FILMES ANÓDICOS DE COBRE

L.M. ABRANTES<sup>\*†</sup>, C. NORMAN<sup>\*\*</sup>, L.M. PETER<sup>\*\*\*†</sup>

\* CECUL, Faculdade de Ciências, 1294 LISBOA CODEX - PORTUGAL

\*\*Department of Chemistry, The University, SOUTHAMPTON - U.K.

#### INTRODUÇÃO

A corrosão e passivação de metais depende da termodinâmica dos sistemas e, variando o pH e o potencial, pode passar-se duma situação corrosiva a passiva.

O estudo dos filmes anódicos tem sido feito utilizando diferentes métodos - in-situ e ex-situ - e sabe-se que muitos dos filmes passivantes apresentam propriedades semicondutoras. O uso da espectroscopia de fotocorrente, como método in-situ, tem revelado que os conceitos da electroquímica de semicondutores podem ser estendidos a estes sistemas.

Devido, provavelmente, às conhecidas propriedades semicondutoras tipo-p do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a passivação electroquímica do cobre tem, recentemente, suscitado grande interesse [1-3], em particular o comportamento electroquímico do cobre em soluções alcalinas [4,5]. Conhecem-se, pois, as variações electroquímicas e dispõe-se de informação sobre os passos da oxidação do eléctrodo de cobre [6-8]. No entanto, não foi ainda estabelecida uma plena sequência para o ciclo completo.

Neste trabalho, utilizaram-se medidas de fotocorrente que, além duma informação quantitativa, permitem propôr uma tal sequência.

† O estudo do sistema concernente a esta comunicação mereceu, dos autores indicados, posterior desenvolvimento. O trabalho será publicado em revista da especialidade.

PARTE EXPERIMENTAL

O eléctrodo foi construído a partir de vara de cobre puro selada num suporte de Kel-F. A área exposta foi polida com pó de diamante e, antes de cada experiência, com pó de alumina e água tridestilada.

Utilizou-se uma célula clássica de vidro pyrex, com janela de quartzo.

Todas as medidas foram feitas em soluções desoxigenadas preparadas com água tridestilada e reagentes AnalaR.

Os potenciais foram controlados por um sistema versátil de amplificadores operacionais e são referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos.

A figura 1 apresenta a instalação para a espectroscopia de fotocorrente.

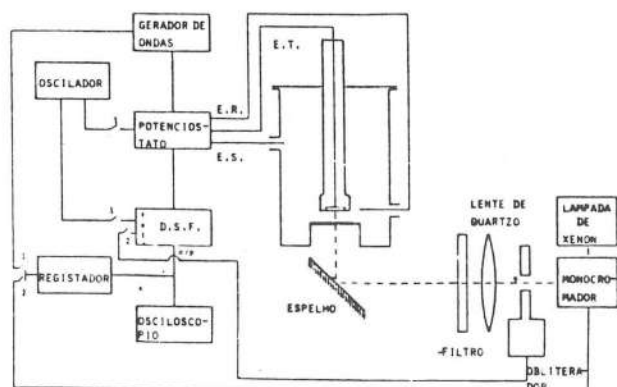


Fig. 1 - Instalação usada para medidas de fotocorrente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Voltametria cíclica

A voltametria cíclica de eléctrodos de cobre, realizada em soluções de LiOH, NaOH e KOH, 0,1M, mostrou que as características dos picos de fotocorrente dependem de muitas variáveis: concentração da solução, condições de agitação, tipo de pré-tratamento do eléctrodo, velocidade de perturbação de potencial, número de ciclos iniciais, intervalo de potencial.

Na figura 2 estão ilustrados alguns destes efeitos.

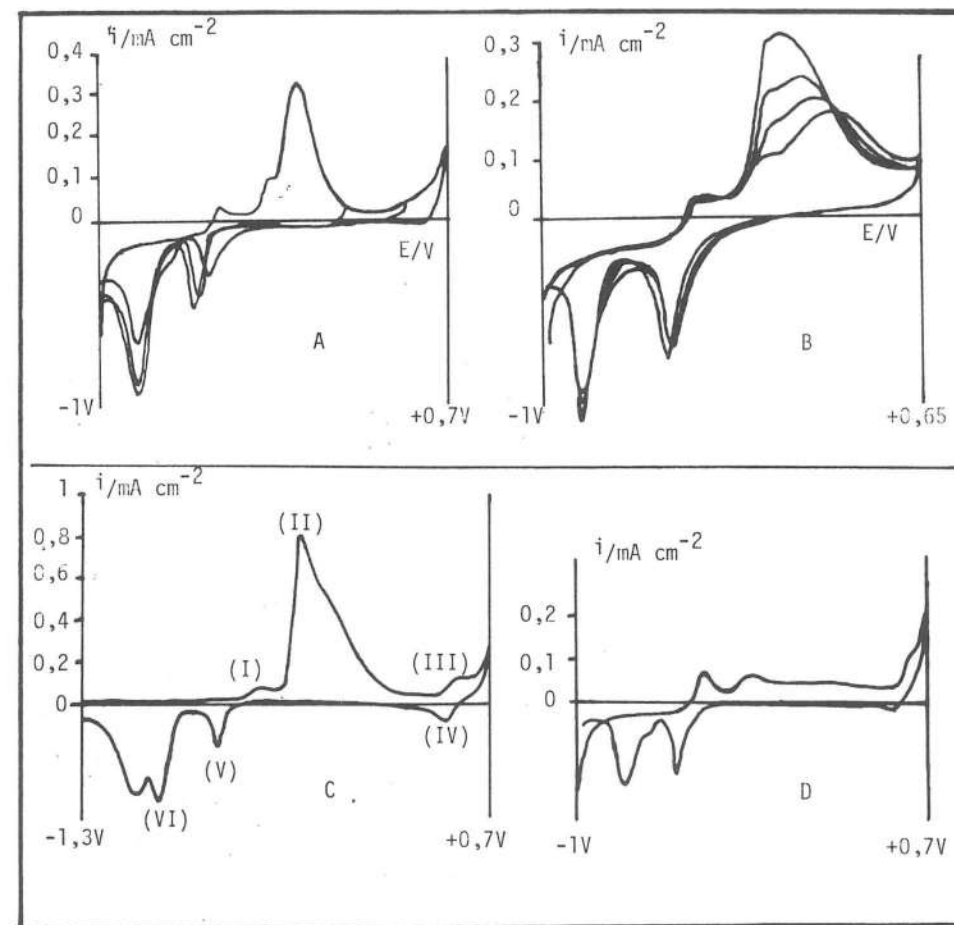


Fig. 2 - Voltametria cíclica do cobre em hidróxidos alcalinos.

- A: 0,1M LiOH, v.v. = 5 mV/s.
- B: 0,1M KOH, v.v. = 5 mV/s.
- C: 0,1M NaOH, v.v. = 100 mV/s.
- D: 0,1M NaOH, v.v. = 5 mV/s.

Assim, (A), a altura e o potencial do primeiro pico de redução depende do limite positivo, aumentando com este mas aparecendo a potenciais mais negativos.

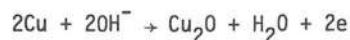
O número de ciclos iniciais altera o voltamograma. No varrimento inicial

a altura do primeiro pico é superior à do segundo, como acontece em NaOH. No entanto, ciclando continuamente a altura do primeiro pico decresce gradualmente enquanto que a do segundo aumenta até atingir um valor estável (B). Verifica-se ainda que a velocidade de variação de ambos os picos de oxidação, com o número de ciclos iniciais, depende do intervalo de potencial.

É notória a influência da velocidade de varrimento (C) e (D). A baixas velocidades a altura do pico II é semelhante à do pico I em 0,1M NaOH mas apresenta-se muito maior para altas velocidades de varrimento, potenciais iniciais mais negativos ou quando em soluções de concentração superior a 0,2 M NaOH. A existência do pico III só se verifica em NaOH, para concentrações  $\geq 0,1M$ .

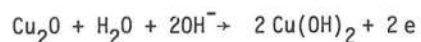
Não obstante o complicado comportamento do cobre nestas soluções, algumas características são comuns. O processo de oxidação ocorre em 3 regiões separadas (figura 2). Os picos I, II e III são representativos de Cu(I), Cu(II) e Cu(III), respectivamente.

Estimando os correspondentes potenciais pode obter-se indicação sobre o tipo de reacção que ocorre e as espécies formadas. O pico I é um pico bem definido e portanto admite-se que corresponde a um passo electroquímico simples. Para a formação do óxido de cobre I, de acordo com

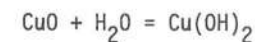


tem-se determinado  $E^0 = -0,45V$  vs. ESC. Este valor é consistente com o observado no voltamograma. O  $Cu_2O$  deposita-se como um filme e a sua espessura deverá corresponder a 1-2 monocamadas.

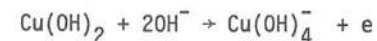
A forma do pico II mostra que nesta região há dois processos de oxidação a ocorrer. Sendo os valores conhecidos para os pares  $Cu_2O/CuO$  e  $Cu_2O/Cu(OH)_2$ ,  $E^0 = -0,25V$  e  $E^0 = -0,17V$  respectivamente podem representar - se aqueles processos por



O filme formado pode ser uma mistura de  $CuO$  e  $Cu(OH)_2$ , possivelmente existindo em equilíbrio de acordo com



A existência de Cu(III) foi evidenciado por Miller [8] que mostrou que se pode formar uma espécie solúvel na região de potencial perto da de evolução de oxigénio, traduzida pelas equações



O pico IV é a redução de Cu(III) a Cu(II). Uma vez que os picos III e IV estão separados por 60 mV trata-se de um processo reversível.

O pico V é bem definido e portanto corresponde a um processo simples. Pode ser atribuído à redução de Cu(II) sólido, dado que não aparece antes do intervalo de varrimento ser estendido à região onde aquele se forma. As medidas de fotocorrente indicam a formação de  $Cu_2O$  desde o início do pico V, justificando a sua atribuição à redução do filme de Cu(II).

O pico VI é composto, não representando, portanto, apenas a redução de  $Cu_2O$ . Verificou-se que a fotocorrente se estendia a esta região, o que implica que ainda se esteja a dar a redução de  $Cu(OH)_2$  e/ou  $CuO$ .

#### b) Medidas de fotocorrente

Utilizou-se luz monocromática e branca obliteradas a frequências inferiores a 14 Hz. A fotocorrente,  $i_{foto}$ , entre o electrodo intermitentemente iluminado e o electrodo no escuro, foi analisado por um sistema de valores médios.

Estudou-se o sistema em 0,1M LiOH e apresenta-se na figura 3 a variação da fotocorrente com o potencial. Observa-se uma fraca fotocamada no varrimento directo mas uma grande fotocorrente no varrimento inverso.

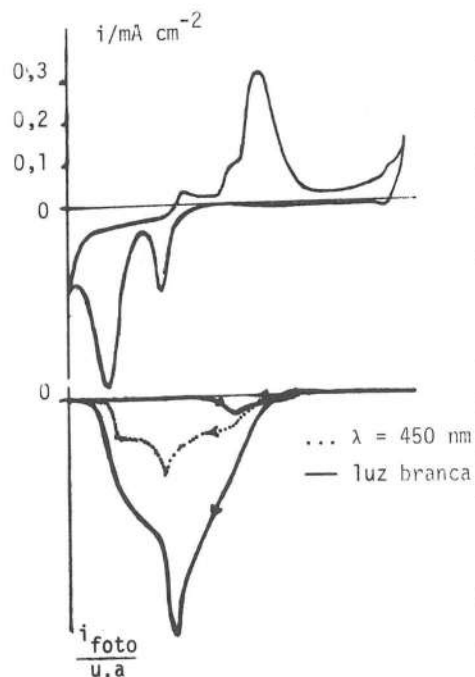


Fig. 3 - Variação da fotocorrente com o voltamograma cíclico.

Analisou-se a dependência espectral da fotocorrente, parando o varrimento inverso ao potencial que corresponde ao máximo de fotocorrente obtido (fig. 3). Foi possível verificar que o melhor comprimento de onda é 430 nm.

Mediram-se as intensidades da luz incidente e calcularam-se os valores da eficiência da fotocorrente,  $\phi$ . As baixas eficiências obtidas significam tratar-se de filmes muito finos. A partir dos valores de  $\phi$  é possível estimar a espessura do filme utilizando a relação, derivada da lei de Lambert-Beer

$$\phi = \frac{I_a}{I_0} = \{1 - \exp(-\alpha_\lambda L_f)\}$$

onde  $I_a$  é a quantidade de luz absorvida na região do espaço de carga,  $I_0$  a intensidade da luz incidente,  $\alpha_\lambda$  o coeficiente de absorção do sólido e  $L_f$  a espessura do filme.

O valor obtido, cerca de 30 Å, com parado com a espessura avaliada por integração do 1º pico do voltamograma indica um aumento do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Dado que  $\phi$  pode ser relacionado com o coeficiente de absorção do óxido, a dependência entre  $\phi$  e  $\lambda$  pode ser analisada de modo a estimar a energia de banda proibida,  $E_g$ . A figura 4 mostra

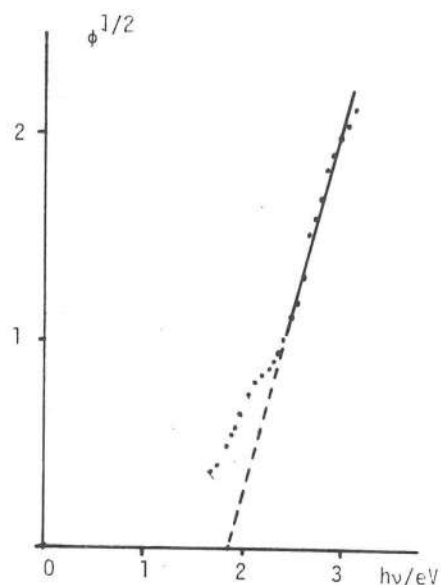


Fig. 4 -  $\phi^{1/2}$  vs. energia.

que se pode afirmar que a transição é indirecta e  $E_g = 1.9$  eV.

Pelo estudo conjunto da variação da fotocorrente com o potencial e respectivo voltamograma cíclico pode verificar-se

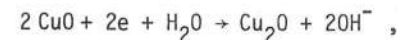
- (i) a fotocorrente no varrimento directo só aparece depois do 1º pico de oxidação e é, portanto, uma medida do crescimento do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- (ii) atinge um máximo a  $-0,15\text{V}$  e diminui até cerca de  $+0,2\text{V}$ , onde se anula.
- (iii) o seu valor negativo implica que os electrões estão a passar da interface metal/óxido metálico para a superfície do filme. Do lado do óxido, dar-se-á a sua redução de acordo com



No entanto, não sendo a fonte de luz muito potente e dado que o potencial favorece termodinamicamente as espécies  $\text{Cu(I)}$ , o cobre que se reduz é imediatamente oxidado a  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A forma da fotocorrente pode pois atribuir-se ao crescimento do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e à variação da fotocorrente deste óxido com o potencial.

O valor  $E = +0,2\text{V}$  é, provavelmente, uma boa estimativa do potencial de banda plana ( $i_{\text{foto}} = 0$ ),  $E_{\text{bp}}$ . Uma vez que  $E \gg E_{\text{bp}}$ , ocorre a oxidação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

No varrimento inverso, o aparecimento da fotocorrente deve-se ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  que não foi oxidado a  $\text{Cu(II)}$ . Apresenta um novo máximo a  $E = -0,55\text{V}$ , o que deve corresponder à redução de  $\text{Cu(II)}$ , levando a um aumento de espessura de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de acordo com



pois este mecanismo conduziria a um aumento de fotocorrente que de facto se observa.

Mesmo antes do último pico de redução no voltamograma, a fotocorrente de cai e anula-se o que implica que o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é reduzido.

## CONCLUSÃO

Entende-se que um melhor conhecimento do sistema ainda requiere continua do estudo mas, reunindo toda a informação obtida, podemos considerar que o aspecto global da interface eléctrodo-solução se apresenta como se esquematiza na figura 5.

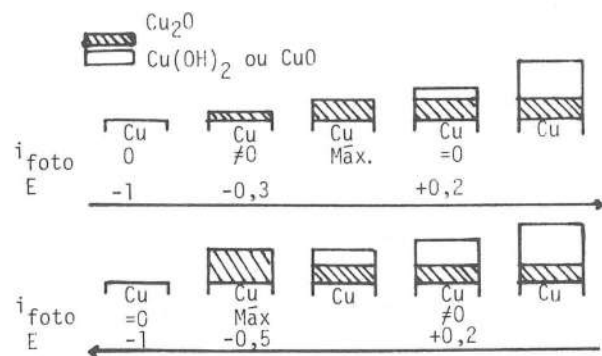


Fig. 5 - Interface eléctrodo-solução.

A questão da redução do filme de  $\text{Cu(II)}$  quando sobre um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tipo p — portanto com baixa densidade de electrões — explica-se pela possibilidade de passagem de electrões do cobre, por efeito de túnel, através do semiconductor para o filme de  $\text{Cu(II)}$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 - W. Paatsh, Journal de Physique, 38, C5-151 (1977).
- 2 - H. M. Strehblow e B. Titze, Electroch. Acta, 25, 839 (1980).
- 3 - B. Pointu, M. Braizaz, P. Pencet e J. Rousseau, J. Electroanal. Chem., 122, 111 (1981).
- 4 - S. Fletcher, R. G. Barradas e J. D. Porter, J. Electrochem. Soc., 125(12), 1960 (1978).
- 5 - M. Yamashita, K. Omura e D. Hirayama, Surface Science, 96, 443 (1980).
- 6 - S.L. Marchiano, C.I. Elsner e A.J. Arvia, J. Applied Electrochem., 10, 365 (1980).
- 7 - S. Ambrose, R.G. Barradas e D.W. Shoesmith, Electroanal. Chem., 47, 47 (1973).
- 8 - B. Miller, J. Electrochem. Soc., 116, 1675 (1969).

APLICAÇÃO DO MÉTODO DA IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA AO ESTUDO DE REACÇÕES DE CORROSÃO ENVOLVENDO INTERMEDIÁRIOS ADSORVIDOS.

Mário G.S. Ferreira, Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

## RESUMO

Existem muitos casos onde as respostas de frequência (curvas de impedância) não podem ser predictas pela consideração de um circuito equivalente de Randles. As reacções não são tão simples como as consideradas (oxidação ou redução num único passo) e um tratamento teórico mais elaborado é necessário para interpretar os resultados. Entre estes processos estão aqueles que envolvem intermediários adsorvidos.

Nesta comunicação apresentam-se exemplos de reacções de corrosão onde esses intermediários se encontram presentes, as suas respostas no plano complexo de impedâncias e como a simulação de um circuito equivalente correspondente a esses processos mostra a presença desses mesmos intermediários. Estes reflectem-se no dito circuito equivalente pela presença de uma combinação em paralelo de uma resistência e de um condensador o qual, por sua vez, se encontra em série com a resistência de transferência de carga e a resistência de transferência de massa (impedância de Warburg). Por sua vez, estes elementos estão em paralelo com a capacidade da dupla camada.