

ESTUDOS DA DEPOSIÇÃO EM SUBTENSÃO DE CÁDMIO SOBRE OURO POLICRISTALINO NA PRESENÇA DE DIFERENTES ÂNIOS CO-ADSORVIDOS**Mauro C. Santos, Douglas W. Miwa, Sérgio A. S. Machado* e Luis A. Avaca**

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 17/3/00; aceito em 28/11/00

VOLTAMMETRIC AND MICROGRAVIMETRIC STUDIES OF THE ANIONS INFLUENCE IN THE UNDERPOTENTIAL DEPOSITION OF CADMIUM ON POLICRYSTALLINE GOLD ELECTRODES. Cadmium UPD on Au was studied by voltammetric and microgravimetric measurements. In the oxide formation/reduction potential region, a mass increasing/decreasing of 32 ng cm^{-2} was associated to incorporation/elimination of one oxygen per active site. The modifications promoted in the voltammetric and mass profiles by $10^{-5} \text{ M Cd(ClO}_4)_2$ are restricted to potentials more negative than 0.4 V. After a 120 s potential delay at 0.05 V, the positive sweep reveals an anodic peak with charge of $40 \mu\text{C cm}^{-2}$ and mass decrease of 22 ng cm^{-2} , associated to Cd_{ads} dissolution. Sulphate or chloride was added to the solution without significant influence, due to the low coverage with Cd or anions.

Keywords: underpotential deposition; electrochemical quartz crystal microbalance; cadmium and monolayer.

INTRODUÇÃO

A deposição em regime de subtensão (DRS), que envolve a formação de mono ou sub-monocamadas de átomos adsorvidos (ad-átomos) em substratos distintos, é caracterizada pelo fato de ocorrer a potenciais menos catódicos que o potencial de deposição reversível do íon metálico sobre um substrato de mesma natureza. Este fenômeno é consequência da diferença de potenciais químicos entre ad-átomos e átomos do metal do substrato que, por sua vez, está relacionada com a diferença entre as funções trabalho do ad-átomo e do substrato¹.

O aspecto mais importante na deposição em subtensão é a possibilidade única de fazer com que a natureza e a distribuição dos sítios ativos de superfícies electrocatalíticas sejam modificados de maneira controlada. Por esta razão este processo tem sido utilizado em vários propósitos práticos, tais como na catálise da reação de redução de oxigênio^{2,3} e da eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas^{4,6}, na redução de íons nitrato⁷ assim como em outras reações de oxidação e redução^{8,9} e na co-deposição de metais com aplicação na produção de filmes ordenados semicondutores, CdTe ¹⁰ e CdSe ¹¹.

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente utilizada para promover e analisar a deposição em subtensão. Entretanto, a sobreposição de processos superficiais relacionados ao substrato, tais como a formação e redução de óxidos superficiais, pode, muitas vezes, limitar a análise do processo. Esta limitação têm sido minimizada com a utilização da técnica do eletrodo de disco-anel rotatório¹²⁻¹⁴. Por outro lado, a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) também pode ser utilizada para este fim, assim como para analisar processos de adsorção de ânions e outras espécies não eletroativas, que podem inibir ou mesmo promover a DRS.

A DRS de Cd tem sido um tema de estudos no Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) devido a certas características únicas observadas por este metal durante a sua eletrodeposição. Por exemplo, a DRS de cádmio sobre platina policristalina foi estudada¹⁵ em meio neutro por voltametria cíclica e pela técnica de coleção do eletrodo rotatório de disco-anel, chegando-se à conclusão de que o ad-átomo apresenta uma valência de eletrossorção de 1,5, ou seja, uma carga residual de 0,5 elétrons. Além disto, sobre Pt, cada ad-átomo ocupa um sítio ativo da superfície e uma monocamada completa apresenta uma carga de $319 \mu\text{C cm}^{-2}$,

o que corresponde à ocupação de 100% dos sítios superficiais. Em um trabalho mais recente¹², a DRS de Cd sobre Pt e Au policristalinos em meio ácido foram comparadas. Concluiu-se que, sobre Pt, uma monocamada completa apresentava uma carga de $285 \mu\text{C cm}^{-2}$, o que corresponde a um recobrimento máximo de 90% da superfície, com uma transferência de 1,5 elétrons por ad-átomo. Já sobre Au, o recobrimento máximo encontrado foi de apenas 15 % da superfície. Neste caso, a valência de eletrossorção do Cd_{ads} foi assumida como sendo 0,5, igual àquela observada sobre Pt. O efeito do ânion HSO_4^- sobre o recobrimento foi analisado, utilizando-se HClO_4 como eletrólito. Entretanto, a variação de ânion não alterou o recobrimento máximo observado. Assim, este baixo valor foi associado às fracas interações entre o Cd e o substrato de Au.

Assim, devido às características ainda não totalmente elucidadas da DRS de Cd sobre Au policristalino, neste trabalho estudou-se este importante processo eletródico em meio de ácido perclórico, com as técnicas de voltametria cíclica e de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. Além disto, o efeito da presença dos ânions sulfato ácido e cloroeto na DRS de Cd foi avaliado com a adição de pequenas quantidades dos respectivos ácidos ao eletrólito suporte utilizado.

PARTE EXPERIMENTAL**Células Eletroquímicas**

Neste trabalho, foram utilizadas duas células eletroquímicas, uma para os experimentos voltamétricos e outra para as medidas com a MECQ. Ambas foram construídas em vidro Pyrex[®] e compostas de apenas um compartimento, com capacidade para 120 e 40 ml, respectivamente, sendo dotadas de tampas de Teflon[®] com orifícios adequados para o encaixe dos eletrodos. A Figura 1 mostra uma representação esquemática da tampa da célula da MECQ, com os encaixes adequado para os eletrodos auxiliar e de referência, entrada e saída para gases, assim como o suporte (rebaixado) do eletrodo de trabalho. Antes de cada série de experimentos, as células eram submetidas a um processo de limpeza que consistia no seguinte procedimento: inicialmente, elas eram fervidas em uma solução sulfonítrica (50% HNO_3 em volume) e, a seguir, fervidas cuidadosamente em água purificada no sistema Milli-Q da Millipore, e, finalmente, enxaguadas exaustivamente com água purificada no sistema Milli-Q.

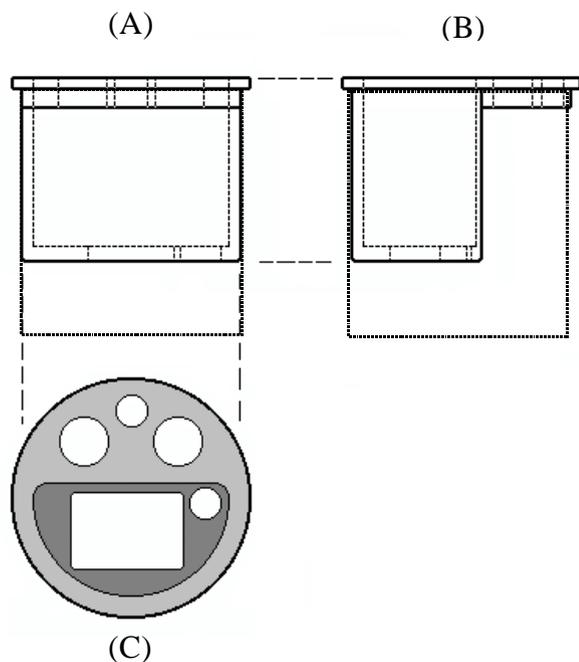


Figura 1. Representação esquemática da tampa de Teflon[®] da célula da microbalança de cristal de quartzo, especialmente projetada para alojar o eletrodo de trabalho. Vista frontal (A), lateral (B) e superior (C). Célula de vidro Pyrex representada pela linha tracejada.

Eletrodos

Eletrodos de Trabalho

Para os experimentos voltamétricos com o eletrodo estacionário, utilizou-se um eletrodo confeccionado com um fio de ouro embutido em vidro Pyrex, de forma a expor uma superfície de 0,02 cm² de área geométrica. Este eletrodo era previamente condicionado por imersão em uma solução sulfonítrica diluída (70 % v/v de água), aquecido em chama até o rubro, imediatamente imerso em água do Milli-Q e, finalmente, na solução de trabalho. Nos experimentos com a EQCM, utilizou-se um eletrodo de trabalho comercial (EG&G PARC), confeccionado sobre uma placa de cristal de quartzo clivado na direção AT, com frequência de ressonância de 9 MHz. Para isto, na região central desta placa, em cada uma das faces, foi inicialmente depositado um círculo de titânio por evaporação. Sobre este substrato de Ti, foi posteriormente depositado, também por evaporação, uma camada de Au, conforme apresentado no esquema da Figura 2. Este cristal de quartzo era colocado em um suporte especial de Teflon[®], construído neste laboratório, também apresentado na Figura 2.

Assim, sobre a superfície do eletrodo, uma área geométrica de 0,2 cm² ficava definida pela utilização de dois O-rings de Viton, utilizados para selar a face do eletrodo a ser imersa no eletrólito. Este eletrodo teve a sua área eletroativa avaliada pela carga de redução do óxido de Au¹² como sendo de 0,35 cm².

O eletrodo de trabalho foi conectado a um circuito elétrico destinado a excitar o cristal de quartzo na frequência de ressonância de 9 MHz.

Eletrodo de Referência

O eletrodo utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) na própria solução de trabalho.

Eletrodos Auxiliares

Foram utilizadas placas de Pt de 1 e 2 cm², limpas em

solução sulfonítrica diluída e submetidas a polarizações alternadas, em potenciais além do limite de estabilidade da água (0,05 V a 1,55 V) em HClO₄ 0,1 M.

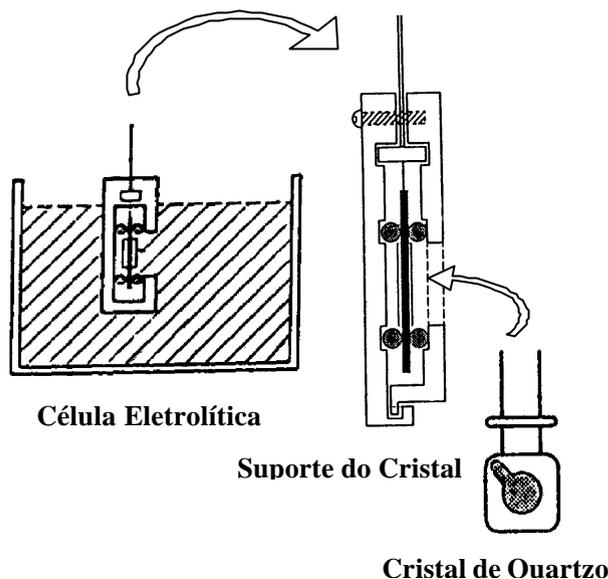


Figura 2. Representação esquemática da montagem do eletrodo de cristal de quartzo em uma célula eletroquímica hipotética.

Soluções

Os experimentos voltamétricos e de EQCM foram realizados com soluções de Cd(ClO₄)₂ 1 x 10⁻⁵ M + HClO₄ 0,1 M.

Para verificar o efeito da adsorção de ânions sobre o processo de DRS de Cd sobre Au, foram adicionados ácidos sulfúrico nas concentrações: 1 x 10⁻⁶, 1 x 10⁻⁵, 1 x 10⁻⁴, 1 x 10⁻³ e 1 x 10⁻² M e clorídrico na faixa entre 1 x 10⁻⁶ e 1 x 10⁻⁴ M, tanto às soluções de HClO₄ 0,1 M como às soluções de HClO₄ 0,1 M contendo o íon Cd²⁺.

Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore Inc., ácidos perclórico, sulfúrico e clorídrico Merck suprapuros e reagentes Merck P.A.. As soluções eram deaeradas por borbulhamento de N₂ super-seco (White Martins) durante, pelo menos, 20 minutos antes de cada experimento.

Instrumentação Eletroquímica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com auxílio de um potenciostato/galvanostato EG&G PARC modelo 273 A, acoplado a um microcomputador PC 486 por uma interface GPIB e controlado pelo software "M270" também da EG&G PARC. Já para os experimentos com a EQCM utilizou-se também um Quartz Crystal Analyzer da SEIKO EG&G comandados pelo programa M270 da EG&G PARC.

Aspectos Básicos da MECQ

Na técnica da MECQ as variações de massa por unidade de área (g cm⁻²) que acompanham os processos eletroquímicos são relacionadas à variação observada na frequência de oscilação do cristal de quartzo, e são descritas pela equação derivada por Sauerbrey¹⁶:

$$\Delta f = - (f_0^2 / N \rho_q) \Delta m = - K \Delta m \quad (1)$$

onde Δf é a variação na frequência observada em Hz, f_0 é a frequência de ressonância do modo fundamental do cristal de quartzo, N a frequência constante para o quartzo ($1,67 \times 10^5$ cm Hz), ρ_q é a densidade do quartzo ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$) e K é o coeficiente ou fator de sensibilidade da microbalança. Com as variações de frequência observadas em experimentos eletroquímicos e o coeficiente de sensibilidade, as variações de massa relativas a estes processos podem ser obtidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calibração da EQCM. Determinação do Coeficiente de Sensibilidade

Nos estudos com a EQCM, é de fundamental importância determinar o coeficiente de sensibilidade K , para transpor valores medidos de variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo em valores de massa¹⁷⁻¹⁹. Utilizando-se a equação de Saurbrey¹⁶ (Equação (1)), pode ser encontrado o valor de $K_{\text{teórico}}$, já que $f_0 = 9 \text{ MHz}$. Neste trabalho, o valor encontrado para $K_{\text{teórico}}$ foi de $915 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$. Entretanto, sobre condições experimentais podem ocorrer mudanças neste valor, principalmente devido a f_0 possuir um valor diferente quando o eletrodo de cristal de quartzo se encontra imerso em solução. Para tanto, a microbalança deve ser calibrada de maneira precisa, sob condições experimentais análogas àquelas empregadas na deposição em subtensão. Para se garantir a precisão do procedimento de calibração da EQCM, este foi feito por três metodologias sob diferentes condições experimentais. Este procedimento será detalhado abaixo.

Inicialmente, a calibração da microbalança foi conduzida seguindo o método descrito por Bruckenstein e Swathiraian¹⁷ e Keita et al.¹⁸, que utiliza a eletrodeposição de prata e cobre sobre condições potencioestáticas. Neste caso, obtêm-se uma relação linear de variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo (obtida do experimento com a microbalança) em função da variação de massa por unidade de área, depositada ou dissolvida, calculada pela densidade de carga obtida experimentalmente do voltamograma cíclico e que é transposta em massa a partir da Lei de Faraday:

$$m \text{ (g/cm}^2\text{)} = Q \text{ (C/cm}^2\text{)} \text{ Mol/n F} \quad (2)$$

Neste trabalho, para o caso da deposição de Cu, a calibração foi conduzida em uma solução de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M. O eletrodo de Au foi polarizado em 0,15 V, que é um potencial mais catódico que o do par Cu^{2+}/Cu ($0,3402 \text{ V}^{19}$) em vários tempos de deposição (20, 30, 60, 200, 300 e 600 s), seguindo-se uma varredura positiva de potenciais, entre 0,05 V e 0,9 V, a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$, para a dissolução total do Cu depositado. Estes resultados estão representados na Figura 3, onde pode ser verificada a presença de dois picos de dissolução de Cu, A e B. O primeiro está relacionado ao depósito maciço enquanto que o segundo é devido ao depósito em subtensão. A representação gráfica da variação da frequência com o potencial de varredura mostra, na região de potenciais relativa aos dois picos A e B, duas curvas com inclinações distintas, a primeira, com uma inclinação maior, é relacionada ao pico A (dissolução do Cu maciço), enquanto que a segunda está associada ao processo de deposição em subtensão (pico B). Ambas correspondem a um aumento de frequência e, com o aumento do tempo de deposição observa-se: (a) um incremento na corrente de pico relativa ao processo de dissolução do Cu maciço, com o correspondente aumento crescente na variação de frequência relativa ao pico A e (b) uma estabilização da corrente e da variação da frequência do pico B, o que é característico de um processo DRS.

Para a obtenção da relação entre carga voltamétrica e frequência, foram calculadas as cargas relativas ao pico A, pela determinação da área sob a curva voltamétrica, na região de potenciais entre 0,2 e 0,45 V.

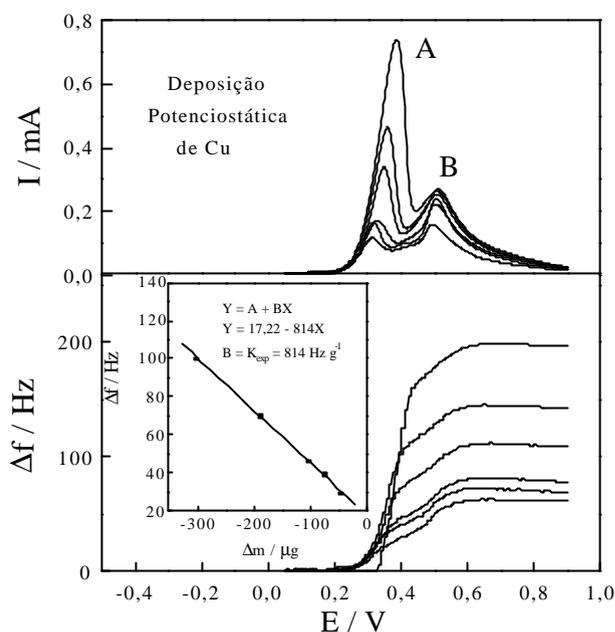


Figura 3. Voltametria de dissolução anódica a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ e resposta de frequência sobre o disco de Au policristalino em CuSO_4 $1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M, após a deposição em $E_{\text{dep}} = 0,15 \text{ V}$ durante 20, 30, 60, 200, 300 e 600 s. Inserção: Variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo para a dissolução do Cu maciço (Pico A) em função da variação de massa.

Após a obtenção das cargas de dissolução de Cu maciço, foram calculadas as variações de massa, utilizando-se a equação (2), considerando-se $n = 2$ elétrons. Sendo assim, foi encontrada uma relação linear entre a variação da frequência e a variação da massa (inserção da Figura 3) com o valor determinado para o coeficiente angular da reta, ou seja do coeficiente de sensibilidade, de $814 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$.

O valor de K_{exp} difere daquele calculado para $K_{\text{teórico}}$, ou seja, $915 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$, o que ressalta a importância da determinação experimental deste coeficiente. Entretanto, esta diferença de aproximadamente 10% é plenamente justificável pela imersão do eletrodo no eletrólito de trabalho, alterando assim a frequência de ressonância do cristal. Esta diferença de valores para o coeficiente de sensibilidade já tem sido discutida na literatura¹⁹.

Para confirmar o valor de K_{exp} foi utilizada também a deposição de Ag, um sistema onde não se observa qualquer influência da DRS de Ag sobre a deposição maciça. A Figura 4 apresenta os resultados voltamétricos e de resposta de frequência para a deposição de Ag. A calibração foi conduzida em uma solução de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M. O eletrodo de Au foi polarizado em 0,4 V, que é um potencial mais catódico que o do par Ag^+/Ag ($0,7996 \text{ V}^{20}$) em vários tempos de deposição (2, 5, 10, 20, 30, 120, 300 e 600 s), seguindo-se uma varredura positiva de potenciais de 0,4 V a 0,9 V, a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, para a dissolução da Ag depositada. Verifica-se a presença de um único pico de dissolução de Ag e uma reta relacionada ao respectivo aumento de frequência.

Para a obtenção das massas relativas à dissolução de Ag utilizou-se a mesma metodologia descrita anteriormente. As variações de massa foram calculadas considerando-se a transferência de um elétron. Assim, uma relação linear entre a variação da frequência e a variação da massa foi encontrada (inserção da Figura 4) com o valor do coeficiente de sensibilidade de $834 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$. Este valor é muito próximo àquele determinado com a deposição de Cu.

Finalmente, numa terceira metodologia para se obter o valor do coeficiente de sensibilidade, Cu foi depositado no eletrodo de Au, em condições galvanostáticas, por diferentes tem-

pos (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 s), de uma solução contendo HClO_4 0,1 M + $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 1×10^{-2} M, com uma corrente catódica de 100 μA . A variação de frequência em função do tempo de deposição, obtida pelo acréscimo de massa ao eletrodo está representada na Figura 5, cuja inserção apresenta o gráfico linear da variação da frequência em função da variação de massa. O valor do coeficiente de sensibilidade obtido, neste caso, foi de 851 $\text{Hz } \mu\text{g}^{-1}$.

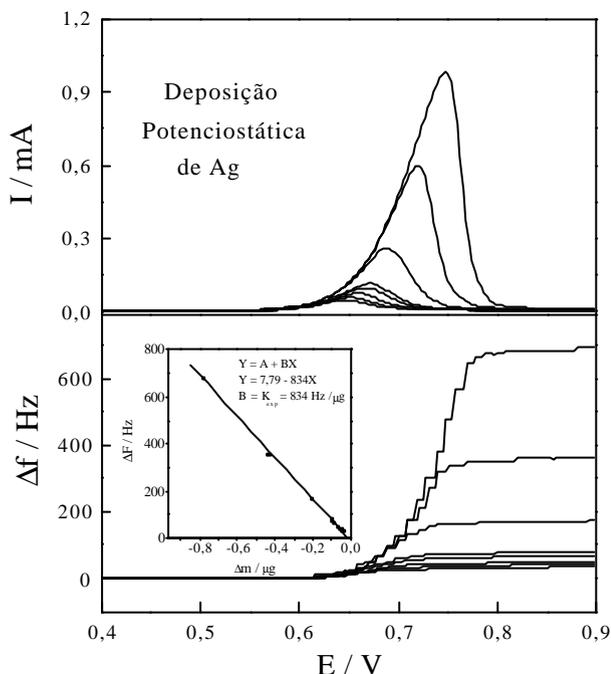


Figura 4. Voltametria de dissolução anódica a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ e resposta de frequência sobre o disco de Au em Ag_2SO_4 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ + H_2SO_4 0,1 M, após a deposição da Ag em $E_{\text{dep}} = 0,15 \text{ V}$ durante 2, 5, 10, 20, 30, 120, 300 e 600 s. Inserção: Variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo para a dissolução da Ag maciça, em função da variação de massa.

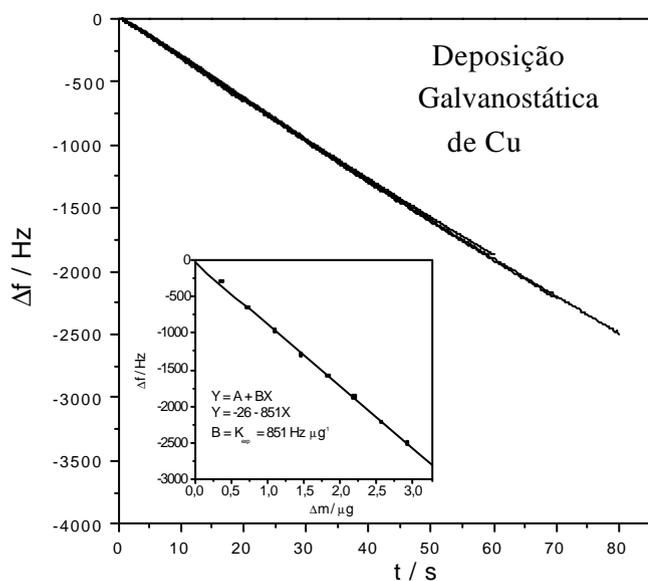


Figura 5. Conjunto de retas representando a dependência da frequência medida do cristal de quartzo com o tempo do experimento de deposição galvanostática de Cu sobre Au em meio de HClO_4 0,1 M + $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 1×10^{-2} M. Corrente catódica aplicada de 100 μA . Inserção: Variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo para a deposição galvanostática do Cu maciço, em função da variação de massa.

Desta forma, três valores foram obtidos para o coeficiente de sensibilidade, 814, 834 e 851 $\text{Hz } \mu\text{g}^{-1}$. Com o valor teórico obtido de 915 $\text{Hz } \mu\text{g}^{-1}$ optou-se, neste trabalho, por utilizar o valor calculado para a deposição potenciostática de Ag, 834 $\text{Hz } \mu\text{g}^{-1}$, que apresenta um erro de 9,1% em relação ao valor teórico e é intermediário entre os dois determinados experimentalmente.

Para utilizar o valor escolhido do coeficiente de sensibilidade, de uma maneira comparativa com resultados publicados, foi feito um perfil voltamétrico e de resposta de frequência para a superfície do eletrodo de Au em meio de HClO_4 0,1 M, cujas variações de massa são conhecidas na literatura. A Figura 6 traz o perfil voltamétrico do eletrodo de Au em meio de HClO_4 0,1 M a $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e a resposta de massa, que foi obtida dividindo-se a resposta de frequência pelo valor de $K_{\text{exp}} = 834 \text{ Hz g}^{-1}$ e pela área eletroativa do Au, 0,35 cm^2 . Na região da dupla camada elétrica entre 0,05 V e 1,35 V o aumento de massa, na varredura anódica, e a diminuição na varredura catódica, num total de cerca de 50 ng cm^{-2} , são atribuídos às variações na estrutura da dupla camada elétrica devido tanto à adsorção/dessorção de ânions perclorato do eletrólito²²⁻²³, como também à adsorção/dessorção de submonocamadas de espécies hidroxila e sua hidratação na região de potenciais próxima àquela característica da formação do óxido de Au²⁴. Já nesta região de formação do óxido de Au, entre 1,35 V e 1,8 V, há um aumento de massa na varredura anódica e uma diminuição na varredura catódica de cerca de 32 ng cm^{-2} . Este resultado é consistente com a formação do óxido de ouro pela incorporação do oxigênio originado da camada de hidratação (que é repostado pela adsorção de outra molécula de água) e é muito similar ao valor encontrado na literatura (30 ng cm^{-2})²¹. Além disso, este valor encontrado é igual àquele esperado para a formação do óxido de Au utilizando-se a lei de Faraday.

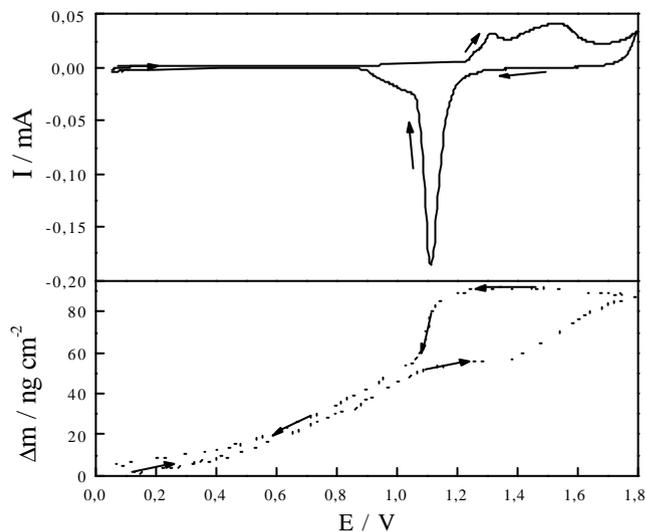


Figura 6. Resposta voltamétrica do primeiro ciclo e resposta de massa sobre o disco de Au policristalino em HClO_4 0,1 M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Varredura de potenciais entre 0,05 e 1,8 V.

Desta maneira, o valor de K_{exp} escolhido para este trabalho produz resultados bastante similares àqueles descritos em trabalhos já publicados. Assim, conclui-se que ele é confiável e será utilizado para transformar a resposta de frequência em massa para todos os experimentos descritos a seguir. Deve-se ressaltar que esta transformação envolve ainda a divisão pela área eletroativa do eletrodo de Au, para se normalizar a variação de massa por centímetro quadrado da superfície.

Deposição em Subtensão de Cd sobre Au

A deposição em subtensão de Cd sobre Au foi estudada a

partir de uma solução de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 1×10^{-5} M + HClO_4 0,1 M. O eletrodo de Au foi inicialmente polarizado em 0,05 V, em vários tempos de deposição (0, 10, 30, 60, 120 s), seguindo-se uma varredura positiva de potenciais de 0,05 até 1,8 V, a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, para a dissolução do Cd depositado e retornando-se na varredura negativa até o potencial de 0,05 V. Estes resultados estão representados na Figura 7, onde pode ser verificada a presença de um pico largo de dissolução de Cd, entre 0,05 V e 0,4 V, cuja corrente máxima se estabiliza no tempo de deposição de 120 s (linha em negrito, resposta voltamétrica). Este pico está situado em uma região de potenciais bastante afastada daquela associada à formação do óxido de ouro, ou seja, entre 1,20 e 1,80 V e da redução deste óxido, entre 1,2 e 0,8 V. Assim, este processo não sofre qualquer influência da transformação da superfície do eletrodo. Para calcular a densidade de carga deste pico integrou-se a área sob a curva e dividiu-se, o valor obtido, pela velocidade de varredura, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, e pela área eletroativa do eletrodo, $0,35 \text{ cm}^2$. O valor encontrado para a carga voltamétrica de dissolução do Cd_{ads} foi de $40 \mu\text{C cm}^{-2}$.

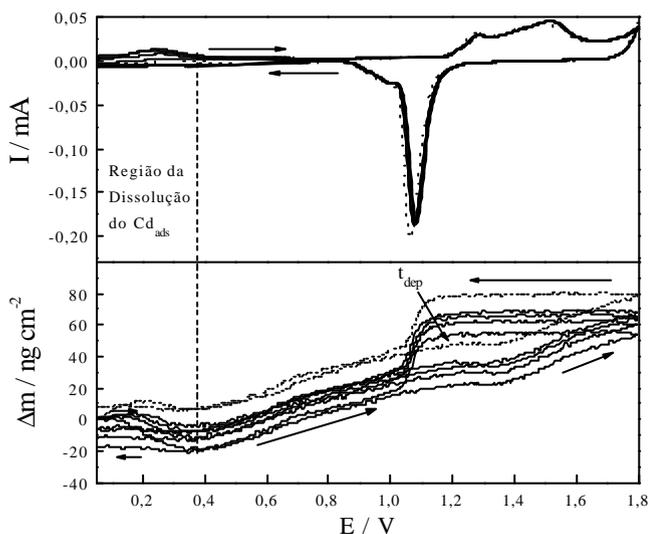


Figura 7. Resposta voltamétrica e de massa do eletrodo de Au em $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 1×10^{-5} M + HClO_4 0,1 M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ com $E_{\text{dep}} = 0,05 \text{ V}$, nos tempos de deposição de: 0, 10, 30, 60, 120 s.

Já a resposta de massa para a dissolução de Cd, entre 0,05 V e 0,4 V, revela uma maior intensidade no decréscimo de massa, com o aumento do tempo de deposição. A variação máxima de massa observada para a dissolução de Cd (linha em negrito, também correspondente à deposição por 120 s) foi de 22 ng cm^{-2} . Considerando-se que o número de moles de átomos (sítios ativos) de Au na superfície do eletrodo é 2×10^{-9} moles/ cm^2 e que cada átomo de Cd ocupa um único sítio ativo da superfície²⁵, uma monocamada completa de Cd equivale a $224,80 \text{ ng cm}^{-2}$ ($\text{Mol}_{\text{Cd}} = 112,40 \text{ u.m.a.}$). Assim, o valor de variação de massa encontrado é associado à formação de aproximadamente 0,1 monocamada de Cd. Para encontrar o número de elétrons transferidos por cada átomo de Cd utilizou-se a equação de Faraday²⁶, substituindo-se o número de elétrons transferidos, pela valência de eletrossorção g, sendo assim:

$$\gamma = Q (\text{C/cm}^2) \text{ Mol/m} (\text{g/cm}^2) F \quad (4)$$

desde que, para o Cd, $Q = 40 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ e $m = 22 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2}$. O número de elétrons transferidos por átomo de Cd foi calculado como sendo $2 \pm 0,1$. Este resultado é muito relevante devido ao fato de, até aqui, não haver, na literatura, qualquer dado sobre o valor da valência de eletrossorção do Cd sobre Au. A única aproximação possível envolve uma analogia

com o valor encontrado sobre Pt. Esta analogia resultou, em trabalhos anteriores¹², na utilização, de maneira equivocada, do valor de 1,5 para o número de elétrons transferidos para o Cd^{2+} durante a sua DRS. Neste trabalho, com a utilização da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, foi possível pela primeira vez obter, de maneira experimental direta, a valência de eletrossorção para o ad-átomo de Cd sobre Au.

Influência da adsorção simultânea de sulfato na DRS de Cd sobre Au

Na Figura 8 estão apresentadas as modificações observadas no perfil voltamétrico e de massa para o Au em meio de HClO_4 0,1 M, após a adição de H_2SO_4 em várias concentrações (ou seja, 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} e 1×10^{-2} M). A varredura foi feita partindo-se de 0,05 V na direção positiva até 1,8 V e retornando a 0,05 V. Nos voltamogramas apresentados na Figura 8 pode-se observar que a adição de H_2SO_4 exerce uma significativa influência na resposta voltamétrica na região de potenciais relativos à formação do AuO. A presença de concentrações maiores do que 1×10^{-3} M de H_2SO_4 retarda o início da formação do óxido em cerca de 0,2 V. Além disto, promove mudanças bastante evidentes nos perfis voltamétricos. Na região de redução do AuO observa-se a presença de dois picos, em meio de ácido perclórico com baixa concentração de H_2SO_4 , enquanto que com a adição de concentrações maiores de H_2SO_4 foi observada a presença de apenas um pico. Estes aspectos já foram observados anteriormente, tendo sido associados à existência de diferentes estados energéticos na superfície do eletrodo.

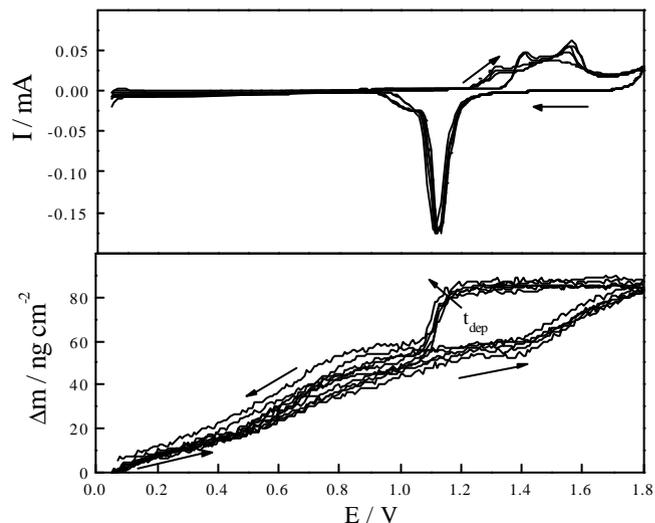


Figura 8. Resposta voltamétrica do primeiro ciclo e de massa sobre o eletrodo de Au em HClO_4 0,1 M (linha pontilhada em negrito) e com a adição de 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} (linhas cheias) e 1×10^{-2} (linha cheia em negrito) M de H_2SO_4 a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Com relação à resposta de massa, inicialmente verificou-se um aumento de massa na varredura positiva, de cerca de 50 ng cm^{-2} em meio de HClO_4 0,1 M para 60 ng cm^{-2} , após a adição de H_2SO_4 1×10^{-2} M, na região de potenciais compreendida entre 0,05 V e 1,2 V e uma diminuição de massa da mesma quantidade na varredura negativa. Esta variação de massa está relacionado a uma mudança na estrutura da dupla camada elétrica, com a adsorção ou dessorção de ânions²²⁻²⁴ ClO_4^- , HSO_4^- e SO_4^{2-} , assim como pela adsorção de moléculas de água²⁵.

Supondo-se que os ânions ClO_4^- , HSO_4^- e SO_4^{2-} ocupem apenas um sítio de adsorção de Au e não haja adsorção em $0,05 \text{ V}$ ²⁷, sendo o número de moles de átomos de Au por $\text{cm}^2 = 2 \times 10^{-9}$ moles/ cm^2 , a massa necessária para a formação de

uma monocamada de cada ânion seria 162 ng cm^{-2} para ClO_4^- e 169 ng cm^{-2} para SO_4^{2-} . Sendo assim, dividindo-se os valores de massa encontrados experimentalmente pelos valores de monocamada para cada ânion, o recobrimento máximo possível seria de 0,37 para ClO_4^- e 0,41 para SO_4^{2-} . Estes valores estão muito próximos daqueles encontrados por Uchida et al.²⁷.

Na região de potenciais relativa à formação e redução do óxido de ouro, não se observou qualquer efeito do sulfato acrescentado. Uma variação de massa de 32 ng cm^{-2} foi observada, com o aumento de massa na formação da camada de AuO sendo correspondido pela perda de massa equivalente na sua redução.

Para verificar o efeito da adsorção de SO_4^{2-} sobre a DRS de Cd sobre Au, seguiu-se o mesmo procedimento anterior, com a adição de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ à solução contendo HClO_4 0,1 M e, posteriormente, com a adição de H_2SO_4 , nas várias concentrações já indicadas. Neste caso, o eletrodo foi polarizado em 0,05 V, durante 120 s, para a obtenção do recobrimento máximo com Cd, seguindo-se uma varredura positiva de potenciais, com inversão em 1,8 V e retorno a 0,05 V. Os voltamogramas e espectros de massa obtidos estão apresentados na Figura 9. A densidade de carga encontrada para o pico de dissolução de Cd, $40 \mu\text{C cm}^{-2}$, permaneceu constante para todas as concentrações de H_2SO_4 adicionado à solução. Este valor também é coincidente com aquele obtido em eletrólitos livres de sulfato. A resposta de massa também não apresentou variações significativas em relação à dissolução de Cd com a adição de H_2SO_4 , sendo a variação de massa máxima observada igual a 22 ng cm^{-2} , em concordância com o valor já encontrado em meio de HClO_4 0,1 M. Como, tanto o recobrimento superficial com ânions, conforme os resultados mostrados anteriormente e o trabalho de Uchida et al.²⁷, como com ad-átomos são baixos, espera-se que não haja interação suficiente entre os ad-átomos de Cd e os ânions adsorvidos na superfície do eletrodo. Estes resultados juntamente com aqueles obtidos pela técnica de voltametria cíclica demonstram que a deposição em regime de subtensão de Cd sobre Au não sofre interferência significativa da adsorção simultânea dos ânions sulfato ou bissulfato.

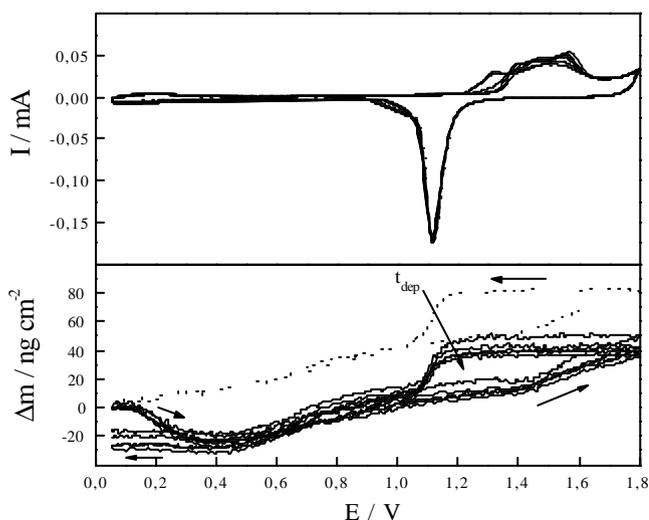


Figura 9. Resposta voltamétrica do primeiro ciclo e de massa do eletrodo de Au em $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ + HClO_4 0,1 M (linha pontilhada) e com adição de H_2SO_4 : 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} (linhas cheias) e $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (linha cheia em negrito) a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Influência da adsorção simultânea de cloreto na DRS de Cd sobre Au

Na Figura 10 são apresentadas as modificações observadas nos perfis voltamétrico e de massa para o Au em meio de HClO_4

0,1 M, após a adição de HCl nas diferentes concentrações (1×10^{-6} , 1×10^{-5} e $1 \times 10^{-4} \text{ M}$). A varredura foi feita partindo-se de 0,05 V na direção positiva até 1,8 V e retornando-se a 0,05 V, com uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Conforme pode-se observar dos voltamogramas mostrados na Figura 10, a adição de HCl também inibe o início da oxidação da superfície, deslocando o potencial de início do processo de oxidação para 1,4 V. Além disto, na maior concentração de cloreto adicionado, a resposta da superfície do Au é muito diferente daquela em meio de HClO_4 . Aqui, um único pico de oxidação é observado, por volta de 1,55 V. Este pico pode estar relacionado com a formação de algum complexo superficial envolvendo Au, O e Cl. Com relação à resposta de massa na mesma região de potenciais, verificou-se uma diminuição de massa de cerca de 10 ng cm^{-2} , o que pode estar associada com uma pequena dissolução de Au juntamente com o cloro e oxigênio. Além disto, na varredura negativa, a região de potenciais relativa à redução do óxido de ouro, revela uma perda de massa maior do que aquela observada para o meio de HClO_4 , ou seja, de aproximadamente 50 ng cm^{-2} . Isto pode estar relacionado com a saída de Cl e de oxigênio da superfície do eletrodo. Após a total redução da superfície, em 1,1 V, observa-se um aumento de massa, de aproximadamente 10 ng cm^{-2} , provavelmente associado à adsorção de cloreto na superfície recém reduzida.

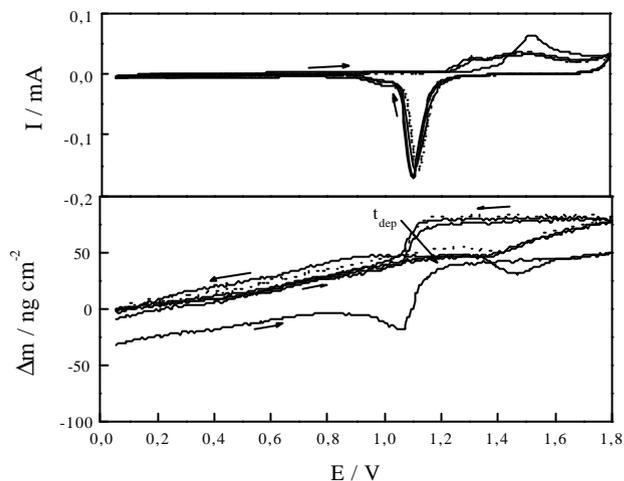


Figura 10. Resposta voltamétrica do primeiro ciclo e de massa sobre o eletrodo de Au em HClO_4 0,1 M (linha pontilhada) e com adição de HCl: 1×10^{-6} , 1×10^{-5} (linhas cheias) e $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (linha cheia em negrito) a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

A varredura de potenciais, na região da dupla camada elétrica, ou seja entre 0,05 e 1,2 V, em meio de HClO_4 0,1 M + HCl nas várias concentrações em estudo, proporcionou um aumento de massa, na varredura positiva, de cerca de 40 ng cm^{-2} , ou seja, uma variação de massa um pouco menor do que aquela encontrada só com HClO_4 0,1 M, 50 ng cm^{-2} . Isto pode estar relacionado ao fato do cloreto possuir uma massa menor do que o perclorato, resultando em uma variação de massa total menor, mesmo a um grau de recobrimento maior. Assim, supondo-se que o cloreto ocupe apenas um sítio ativo de Au, para a ocupação da monocamada completa, o número de moles por centímetro quadrado deve ser $2 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2$ que implica num valor de 71 ng cm^{-2} . Desde que o valor de massa encontrado para a adsorção de cloreto foi de 40 ng cm^{-2} , o recobrimento obtido com cloreto foi de aproximadamente 0,58, bem maior do que aqueles obtidos com perclorato ou sulfato.

Na Figura 11 pode ser verificado o efeito da adsorção de Cl^- sobre a DRS de Cd sobre Au. Seguiu-se o mesmo procedimento anterior, com a adição de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ à solução contendo HClO_4 0,1 M, seguido da adição das diferentes

quantidades de HCl. O eletrodo foi inicialmente polarizado em 0,05 V para a deposição da submonocamada de Cd, seguindo-se uma varredura positiva de potenciais até 1,8 V e retornando-se a 0,05 V. A variação da densidade de carga encontrada para o pico de dissolução do Cd_{ads} , $40 \mu C cm^{-2}$, foi praticamente a mesma em todas concentrações de HCl, igual àquela obtida em $HClO_4$ 0,1 M.

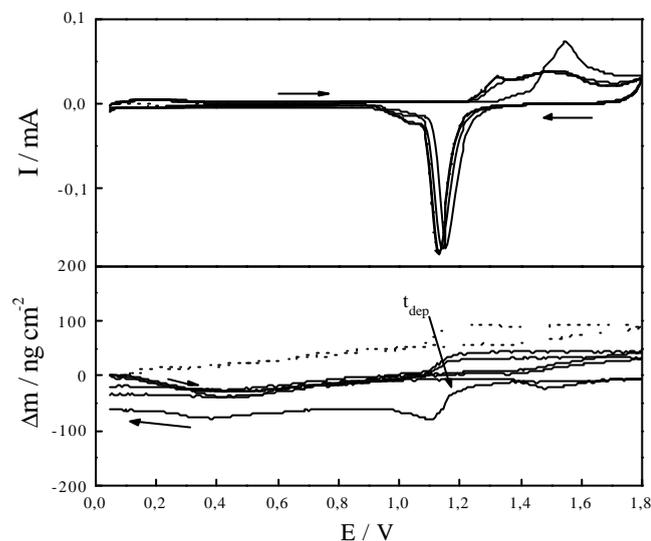


Figura 11. Resposta voltamétrica do primeiro ciclo e de massa sobre o eletrodo de Au em $Cd(ClO_4)_2$ 1×10^{-5} M + $HClO_4$ 0,1 M (linha pontilhada) e com a adição de 1×10^{-6} , 1×10^{-5} (linhas cheias) e 1×10^{-4} M de HCl (linha cheia em negrito) a $0,1$ Vs^{-1} .

Novamente, a resposta de massa relativa à dissolução do Cd_{ads} não apresentou variações significativas para os experimentos com e sem a adição de HCl. A variação de massa observada para a maior concentração de HCl adicionada foi de aproximadamente 19 ng cm^{-2} . No entanto, para todas as outras concentrações de HCl a variação de massa para a dissolução da monocamada de Cd_{ads} foi de cerca de 22 ng cm^{-2} , valor este coincidente com aquele já observado em meio de $HClO_4$ 0,1 M. Da mesma forma que anteriormente discutido, este fato deve estar associado com o baixo grau de recobrimento observado tanto para os ânions cloreto como para os ad-átomos de Cd, na região de potenciais adequada para a deposição de Cd. Entretanto, com a maior concentração de HCl adicionada, 1×10^{-4} M, o recobrimento máximo atingido foi de 0,58, já suficiente para interagir com o Cd_{ads} , diminuindo, ainda que ligeiramente, o recobrimento da superfície com o ad-átomo. Assim, analogamente ao sulfato, a adição de cloreto não promove um efeito muito significativo na DRS de Cd sobre Au. Entretanto, aqui já se observou uma pequena diminuição na variação de massa relativa à dissolução da monocamada de Cd_{ads} , com o acréscimo de HCl 1×10^{-4} M. Isto é um indicativo da maior capacidade do cloreto de se adsorver sobre o eletrodo de Au, mesmo em regiões de potenciais bastante negativas.

CONCLUSÕES

A deposição em subtensão de Cd sobre Au caracterizou-se pela obtenção de baixos recobrimentos da superfície eletródica com o ad-átomo. Com a utilização da MECQ, o número de elétrons transferidos para o íon Cd^{2+} durante a deposição em subtensão pode ser precisamente determinado como 2. Este resultado é de grande importância no estudo da deposição em subtensão de Cd sobre Au, devido à impossibilidade de se calcular diretamente o número de elétrons transferidos para cada ad-átomo, apenas com os resultados voltamétricos. Os valores

de carga obtidos neste trabalho estão em plena concordância com resultados anteriores, obtidos por voltametria cíclica¹².

A adição de sulfato e cloreto à solução de $HClO_4$ promoveu alterações nos perfis voltamétricos e de massa do eletrodo de Au. A região de formação/redução do óxido superficial sofreu alterações no número e no potencial de picos. Entretanto, a resposta de massa, nesta região de potenciais, foi idêntica, salvo para as maiores concentrações de cloreto adicionado. As maiores diferenças observadas estão relacionadas com a região da dupla-camada elétrica, entre 0,05 e 1,0 V. Aqui, as variações de massa possibilitaram o cálculo do recobrimento máximo com o ânion adsorvido. Estes valores encontrados foram de 0,37 para ClO_4^- , 0,41 para SO_4^{2-} / HSO_4^- e 0,58 para Cl^- , numa seqüência esperada pela capacidade de adsorção dos respectivos ânions sobre Au.

A adsorção mais forte do Cl^- sobre Au promoveu, também, uma pequena inibição na DRS do Cd sobre Au. O acréscimo de 1×10^{-4} M de HCl no eletrólito contendo $HClO_4$ 0,5 M + $Cd(ClO_4)_2$ 1×10^{-5} M, promoveu uma inibição na diminuição de massa devido à desorção da monocamada de Cd_{ads} , de 22 para 19 ng cm^{-2} , contrariamente ao ocorrido com sulfato, que não mostrou qualquer influência nesta deposição. A pouca influência dos ânions sobre a DRS de Cd sobre Au foi relacionada aos baixos valores de recobrimento máximo encontrados (principalmente para o cloreto e o perclorato) que, associado aos também baixos valores obtidos para o Cd_{ads} na região de potenciais de adsorção da monocamada, permite a acomodação de ambas espécies na superfície do eletrodo, sem interações significativas entre elas.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer à FAPESP (Processo Nos. 98/15700-6 e 97/02723-5) e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

- Kolb, D. M. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 11, S. Gerischer, H.; Tobias, C.W., Eds.; J. Wiley, New York, 1978.
- Adzic, R. R.; Despic, A. R.; *Zeits. F. Phys. Chem.* **1975**, *98*, 95.
- Jüttner, K.; *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1597.
- Adzic, R. R.; Simic, D. N.; Despic, A. R.; Drazic, D. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *80*, 81.
- Watanabe, M.; Motoo, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 259.
- Watanabe, M.; Motoo, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 267.
- Hamelin, A.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *171*, 317.
- Adzic, R. R.; Despic, A. R.; *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 3482.
- Abd El Alim, A. M.; Jüttner, K.; Lorenz, W.J.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *106*, 193.
- Stickney, J. L.; Suggs, D. W.; *Surf. Sci.* **1993**, *290*, 362.
- Stickney, J. L.; Lister, T. E.; *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *107*, 153.
- Santos, M. C.; Machado, S. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 211.
- Mascaro, L. H.; Santos, M. C.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3999.
- Santos, M. C.; Mascaro, L. H.; Machado, S. A. S.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2263.
- Machado, S. A. S.; Tanaka, A. A.; Gonzalez, E. R.; *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2559.
- Sauerbrey, G.; *Z. Physic* **1955**, *144*, 206.
- Bruckenstein, S.; Swathirajan, S.; *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 851.
- Keita, B.; Nadjo, L.; Belanger, D.; Wilde, C. P.; Hilaire, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 155.
- Gabrielli, C.; Keddani, M.; Torresi, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2657.

20. Handbook of Chemistry and Physics, 57th edition, CRC Press, 1976-1977, p. D-141.
21. Jusys, Z.; Bruckenstein, S.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, *1*, 74.
22. Calvente, J. J.; Marinkovic, N. S.; Kovacova, Z.; Fawcett, W. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *42*, 49.
23. Ataka, K.; Yotsuyanagi, Y.; Osawa, M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10664.
24. Gordon, J. S.; Johnson, D. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *365*, 267.
25. Mori, E.; Baker, C.; Reynolds, J. R.; Rajeshwar, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *252*, 441.
26. Deakin, M. R.; Melroy, O.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 321.
27. Uchida, H.; Ikeda, N.; Watanabe, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *424*, 5.