

CINÉTICA DE ELÉCTRODOS SEMI-CONDUTORES

Abílio M. da Silva e J.M. Santos Rocha

Departamento de Química da Fac. Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

I Introdução

Nos últimos quinze anos vários estudos electroquímicos relacionados com as propriedades de eléctrodos de óxido de estanho têm sido levados a efeito, dos quais referiremos os trabalhos de Deryagina e Paleolog (1), Laitinen e colaboradores (2) Memming e Mollers (3).

Podendo ser utilizados como eléctrodos transparentes e conhecidas as propriedades semi-condutoras de certos óxidos, nomeadamente os de estanho e de Índio, não admira que alguns (4) dos estudos efectuados tenham, como os nossos, por finalidade a sua utilização em células fotoelectroquímicas de conversão de energia.

Estes eléctrodos são estáveis "indefinidamente" em soluções aquosas ácidas, neutras ou alcalinas mesmo bastante agressivas. Na presença de espécies aceitadoras como iões de Fe, Cr, Ce, etc, esta estabilidade vai de -0,6 volts a +3,0 volts. A potenciais demasiadamente catódicos a libertação de hidrogénio, provocando a redução do estanho (2), estabelece o limite negativo da gama de potenciais.

Embora sejam vários os trabalhos publicados relacionados com este tipo de eléctrodos, pouco é conhecido acerca das suas propriedades

especificamente electroquímicas na presença de iões dos metais Fe, Cr, entre outros

Utilizando a voltametria cíclica conjugada com o método de variação de corrente com o tempo, a potencial controlado, mediram-se as constantes cinéticas correspondentes à transferência de electrões de e para soluções de ferro com eléctrodo transparente de óxido de estanho. Estão em curso estudos idênticos com outras soluções e com eléctrodos transparentes de outros óxidos.

II Parte Experimental

Foi utilizado um potenciostato Thompson Modelo I.R., um gerador de formas de onda Waveteck Modelo 184, registador XY YEN Modelo 3022, multímetro digital Keithley 176 e sistema de iluminação, montado no nosso departamento, formado por lâmpada de projector com potência estabilizada e controlada, associado a um obturador mecânico de frequência controlada por temporizador variável de alguns segundos até 1 hora. As soluções de Ferro 0,01 M a 0,1 M foram preparadas a partir de Fe SO₄ e Fe₂(SO₄)₃ em ácido sulfúrico 2 M e água tridestilada. Os reagentes utilizados eram pró-análise.

Foi utilizada, como célula de três eléctrodos, uma "cuvette" de vidro paralelipipédica com tampa perfurada, de modo a permitir a adaptação duma lâmina de vidro recoberta de óxido de estanho, com superfície de 0,8 cm², utilizada como eléctrodo de trabalho, uma lâmina de platina com a mesma área servindo como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo comercial de Ag/AgCl, como eléctrodo de referência. Fez-se borbulhar azoto-R durante 5 minutos antes de cada experiência e, por elevação do capilar, mantinha-se o ambiente sobrenadante em azoto durante todo o trabalho.

III Resultados Obtidos

A figura 1 mostra alguns dos voltamogramas que se obtêm nas condições indicadas.

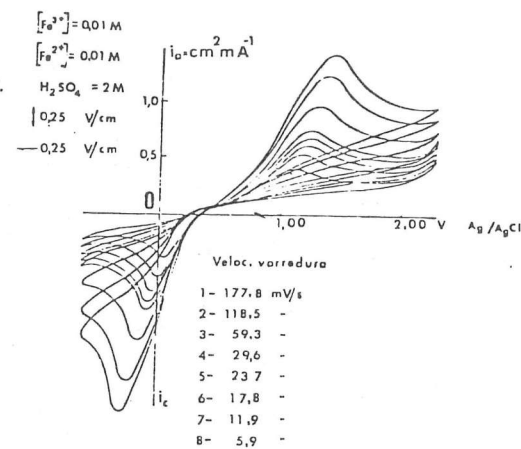


Fig.1

A separação dos picos depende da velocidade de varredura e a extrapolação para a velocidade zero dá uma distância entre picos variável com as concen-

trações utilizadas. Assim, para concentrações de Fe³⁺ e Fe²⁺ = 0,01 M, a separação é de cerca de 0,600 volts e para concentrações 0,1 M, é de aproximadamente 0,750 volts.

As curvas obtidas para a variação de corrente a potencial controlado apresentam-se, na figura 2, a diferentes potenciais de polarização.

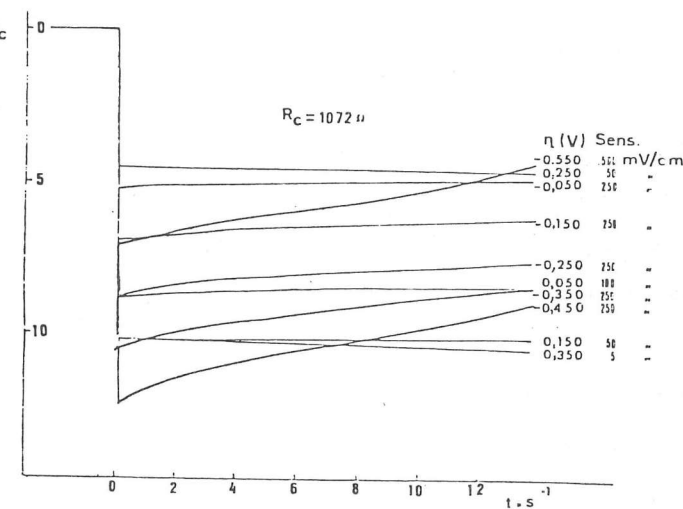


Fig. 2

O estudo da variação da densidade de corrente em função de \sqrt{t} permite determinar os valores das respectivas constantes K_f .

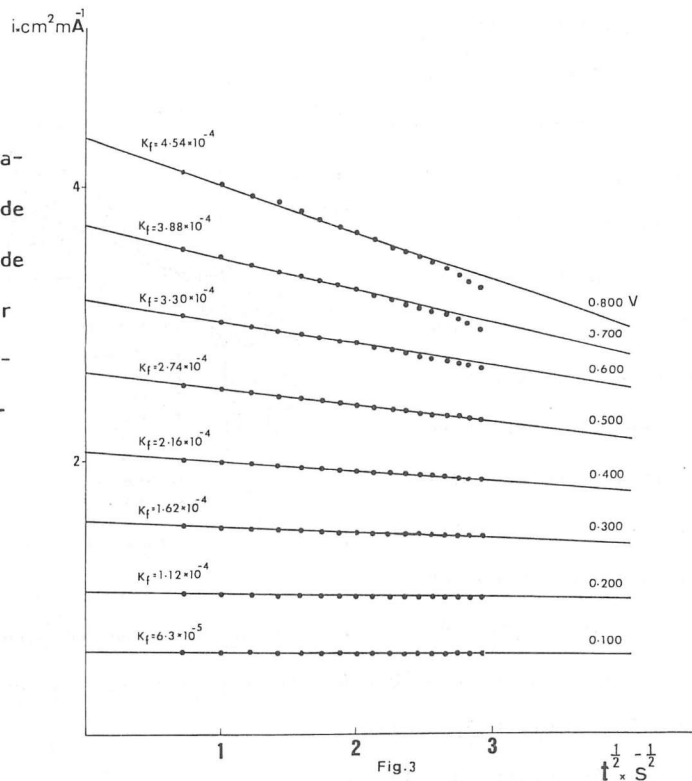


Fig. 3

IV Discussão

Nicholson (5) admite que na zona das maiores diferenças de potenciais de pico que obteve (cerca de 200mV) haja uma variação linear destes com o logaritmo da função corrente

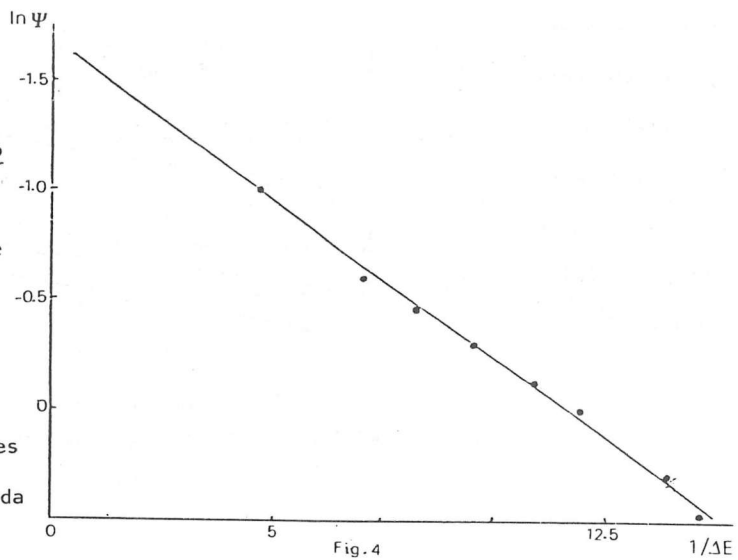


Fig. 4

(ψ) No entanto uma expressão do tipo hipérbole parece ajustar-se melhor, como o mostra a figura 4. Como os nossos valores de separação dos picos

são significativamente maiores do que aqueles, obtivemos por extrapolação os correspondentes valores de ψ. A velocidade de varredura mínima utilizada (5,925 mV/s), a que corresponde uma separação de picos mais próximo dos valores de Nicholson, vem para ψ um valor aproximadamente igual a 0,0282, o que permite estimar para k_s um valor de cerca de $1,5 \times 10^{-5}$ com $\psi = \left(\frac{D_o}{D_r} \right)^{a/2} k_s / \sqrt{\frac{\pi V F}{RT} D_o}$

O método de estudo da variação de corrente com $t^{1/2}$, a potencial constante, baseado na expressão $i = n F A K_f C_o \left(1 - \frac{2s}{\sqrt{\pi}} t^{1/2} \right)$ quando $st^{1/2} \ll 1$ com $s = K_f D_o^{-1/2} + K_b D_r^{-1/2}$ e quando em solução apenas existe a forma oxidada, é válida neste caso, durante um intervalo de tempo maior do que nas experiências de Okinaka e colab (6) com eléctrodo de mercúrio.

A variação dos valores das constantes K_f a diferentes potenciais permite, por extrapolação, a determinação do potencial de "flat-band" (fig.5).

Os valores de K_f obtidos por este método e os correspondentes valores de α são comparados nas figuras 6 e 7 com os correspondentes valores de α obtidos pela expressão de Matsuda e Ayabe (8) baseado em que a diferença entre o potencial a

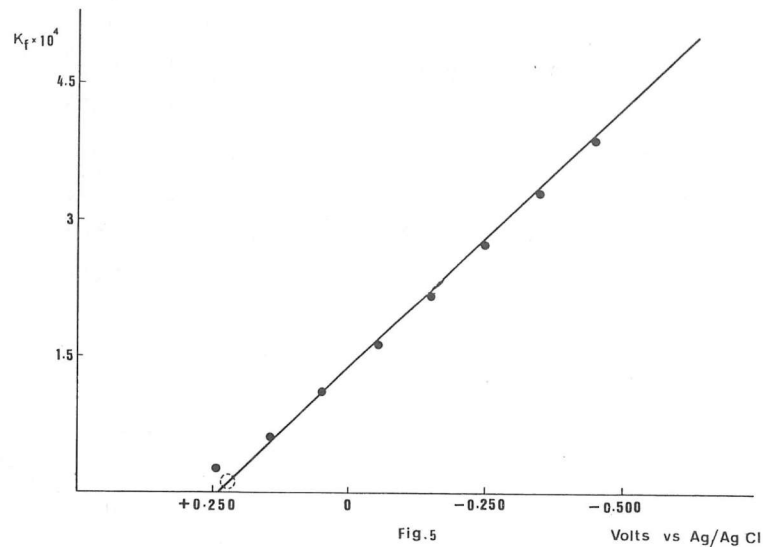


Fig. 5

Poten. Polarização	$K_f \times 10^4$	K_s	α	E_p	$E_p - E_{1/2p}$	α
0.100	0.63		0.37	0.112	0.138	0.35
0.200	1.12	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$	0.26	0.163	0.125	0.38
				0.225	0.163	0.29
				0.250	0.180	0.27
				0.250	0.175	0.27
0.300	1.62	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$	0.20	0.300	0.200	0.24
				0.320	0.213	0.22
				0.375	0.225	0.21
				0.400	0.275	0.17
0.400	2.16	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$	0.17	0.425	0.263	0.18
				0.450	0.275	0.17
				0.450	0.250	0.19
				0.463	0.300	0.16
0.500	2.74	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$	0.15	0.525	0.300	0.16
				0.550	0.325	0.15
				0.600	0.380	0.13
				0.600	0.388	0.12
0.600	3.30	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$	0.13	0.650	0.375	0.13
				0.738	0.450	0.11
				0.800	0.500	0.10
0.700	3.88	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^5$	0.12	0.850	0.525	0.09
				0.800	4.54	0.11

fig. 6

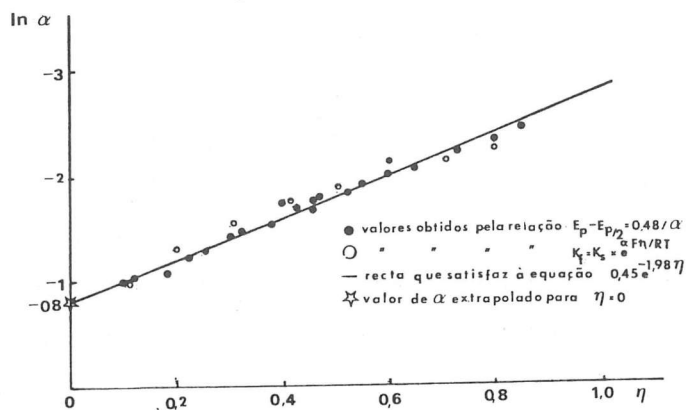


Fig. 7

a meio pico e o potencial de pico é igual a $0,048/\alpha$.

Usando os critérios de diagnóstico de Nicholson e Shain (7), dos casos teóricos apresentados apenas o quarto tem fortes analogias com o nosso, ou seja, a espécie Z está em equilíbrio com a forma oxidada:



Atendendo a que para os valores da função corrente utilizadas no caso IV e caso II (ambos irreversíveis, mas diferindo o II do IV na não existência de reacção química precedente), escalas de potenciais diferem entre si do valor $-\frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{K_{-1} + K_1}$ e dado que o valor de ΔE_p extrapolado para a velocidade zero anda à volta de 600 mV vem para $\frac{K_1}{K_{-1}}$ o valor de $6,6 \times 10^{-11}$.

As correntes fotoinduzidas que se obtêm (9) quando se ilumina o eléctrodo com luz de comprimento de onda superior a 700 nm terão assim origem na variação do valor de K, alterando por isso a forma e dimensões do pico (7).

Referências

- 1- O.G. Deryagina and E.N. Paleolog, Elektrochimija, 5, 315 (1969)
- 2- H.A. Laitinen, Denki Kagaku 44, 626 (1976)
- 3- F. Mollers and R. Memming, Ber. Bunsen Phys. Chem. 76, 469 (1972)
- 4-a) A.J. Nozik, J. Appl. Phys. 29, 150 (1976)
- b) K. Honda, Bull Chem. Soc. Japan, 48, 1041 (1975)
- c) H. Yoneyama, H. Sakamoto, H. Tamura, Electrochim. Acta, 20, 341 (1975)
- d) N. Spallart, K. Kuppurwamy, C. Graetzel, M. Graetzel, Helv. Chim Acta, 63, 1111 (1980)

- e) M. Fujihira, T. Osa, Nature, 264, 349 (1976)
- f) A. Kirsch-De Mesmacker, P. Leempoel, J. Nasielski, Nouv. J. Chim. 3, 239 (1979)
- 5- R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 1351 (1965)
- 6- Y. Okinaka, S. Toshima and H. Okinawa, Talanta 11, 203 (1964)
- 7- R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964)
- 8- V.H. Matsuda and Y. Ayabe, Z. Elektrochem. 59, 494 (1955)
- 9- Trabalho em preparação.

Agradecimentos:

Este trabalho foi parcialmente financiado pela JNICT ao abrigo do contrato de investigação n.º 219.80.13, o que muito se agradece.

PREVISÃO DE PROPRIEDADES REDOX DE COMPLEXOS OCTAÉDRICOS DE DEZOITO ELECTRÕES, BISISONITRÍLICOS, DE CENTROS METÁLICOS QUADRANGULARES PLANOS DE CATORZE ELECTRÕES

ARMANDO J.L. POMBEIRO

Centro de Química Estrutural, Complexo I
Instituto Superior Técnico, 1000 Lisboa

1. Introdução

As propriedades redox e a reactividade de complexos são determinadas pelas características electrónicas do centro metálico e pela sua estrutura, bem como pelo carácter doador/aceitador electrónico dos ligandos.

Embora algumas correlações entre estes parâmetros tenham sido previamente anotadas, só recentemente foi proposta, por C.J. Pickett, ⁽¹⁾ com base em dados electroquímicos, a quantificação das propriedades electrónicas de ligandos e de seus centros metálicos de coordenação. Esta proposta, porém, refere-se apenas a centros metálicos $\{M_s\}$ coordenantes de geometria piramidal quadrangular e com dezasseis electrões, sendo os complexos correspondentes, $[M_s L]$, de geometria octaédrica e de dezoito electrões.

A correlação linear, observada experimentalmente entre $E_{1/2}^{ox} [M_s L]$ (família de complexos em que L é variável) e $E_{1/2}^{ox}$ dos elementos homólogos