

- 22) S.Cabani, G.Conti, D.Giannessi and L.Lepori. J.Chem.Soc. Faraday Trans. I, 71, 1154 (1975).
- 23) Faraday Symposium Chem. Soc. "The Hydrophobic Interaction" 17, 1982.
- 24) See f.i.: (a) C.R.Pratt and D.Chandler. J.Chem.Phys. 67, 3683 (1977); (b) A.Geiger, A.Rahman and F.H.Stillinger. J.Chem.Phys. 70, 263 (1979).
- 25) See f.i.: (a) R.D.Cramer. J.Am.Chem.Soc. 99, 5408 (1977); (b) F.A.Greco. J.Phys.Chem. 88, 3132 (1984); (c) A.Hvidt. Ann.Rev. Biophys.Bioenerg. 12, 1, 1983; (d) D.H.Wertz. J.Am.Chem.Soc. 102, 5316 (1980); (e) M.H.Abraham. J.Am.Chem.Soc. 104, 2085 (1982).

(Received 5 November 1984)

ESTUDO COMPARATIVO DA ELECTROCRISTALIZAÇÃO DO SnS EM  
ELÉCTRODOS DE AMÁLGAMA E ESTANHO SÓLIDO

M. Isabel S. Pereira, M.F.G. Silva, M.J.B.V. Melo e  
F.M.A. da Costa

CECUL e C.Q.F.R., Faculdade de Ciências

R. Escola Politécnica, 58

1294 LISBOA CODEX - PORTUGAL

ABSTRACT

A comparative study of the electrodeposition of tin(II) sulphide on tin and tin amalgam, has been done in bicarbonate solutions using a potentiodynamic technique. The influence of sweep rate and sulphide concentration, on the peak current has been studied.

The results show, that in the early stages, the deposition takes place by a different mechanism in each substrate. However the thickening of the film seems to occur by diffusion through the solid phase, in both substrates, for high sulphide concentrations, while for low concentrations the rate determining step is the diffusion in solution.

RESUMO

Fé feito um estudo comparativo da Electrodeposição do sulfureto de estanho II, em eléctrodos de estanho metálico e amálgama, em soluções bicarbonatadas de sulfureto de sódio.

Utilizou-se a técnica de voltametria, tendo sido feito um estudo da variação da corrente de pico com a velocidade de varrimento de potencial para diferentes concentrações em sulfureto.

A análise dos resultados mostrou que a deposição inicial do sulfureto de estanho se processa de modo diferente nos dois substratos, sendo no entanto o crescimento posterior do filme semelhante e ocorrendo através de um mecanismo de difusão de espécies carregadas em solução ou através do filme conforme a concentração em sulfureto.

#### INTRODUÇÃO

A natureza e morfologia do substrato são factores que influenciam fortemente a ocorrência de qualquer processo de electrodeposição. No caso da deposição anódica, heterogeneidades à superfície do electrodeposição, implicam modificações na interfase electrodeposição-eletrólito que são determinantes no mecanismo da formação inicial do electrodeposição.

Inserido num projecto de preparação de novos materiais semicondutores susceptíveis de serem utilizados em conversão de energia solar<sup>(1,2)</sup>, fez-se o estudo comparativo da electrodeposição de filmes pouco espessos de SnS em electrodeposições de estanho metálico policristalino e amálgama de estanho de concentração 1 at % de Sn.

Utilizou-se uma técnica de varrimento de potencial, tendo sido estudado o efeito da concentração em sulfureto, na cinética da formação do filme.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se uma célula electroquímica convencional de três electrodeposições, em que o electrodeposição de referência era o saturado de calomelanos e o electrodeposição secundário uma hélice de platina.

Como electrodeposições de trabalho foram utilizados, um disco de Sn (Johnson Matthey Chemicals Specpure), de diâmetro 0,6 cm e os electrodeposições de amálgama de Sn, de gota suspensa e de gota apoiada, de áreas  $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$  e  $0,27 \text{ cm}^2$ , respectivamente.

Antes de cada ensaio, o electrodeposição sólido era polido com alumina de diferente granulação, até se obter uma superfície lisa e brilhante, e em seguida lavado cuidadosamente com água tridestilada.

Quando se utilizaram os electrodeposições de amálgama, cada ensaio era realizado como uma gota nova, a fim de se eliminarem possíveis contaminações.

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes AnalaR e água tridestilada. Antes de cada ensaio a solução era desarejada durante aproximadamente dez minutos, com azoto.

O equipamento utilizado foi um potenciostato e um gerador de ondas PAR, modelos 170 e 175 respectivamente, e um registador x-y, PHILIPS modelo PM 8120.

# RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Na fig. 1 estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos com os eléctrodos de estanho metálico e de amálgama, de concentração em estanho 1 at %, numa solução 0,1M Na<sub>2</sub>S + 1.0M NaHCO<sub>3</sub>.

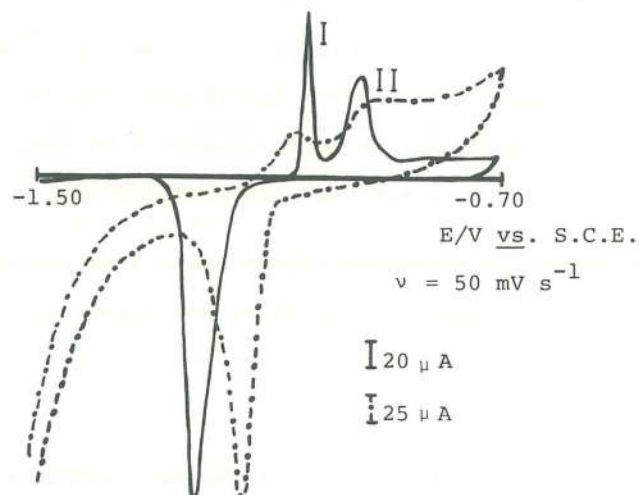
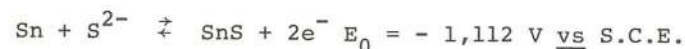


Fig. 1. Voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de Sn metálico (---) e de amálgama de Sn 1At % Sn(—) em 0,1M Na<sub>2</sub>S + 1M NaHCO<sub>3</sub>. Área geométrica do eléctrodo sólido = 0,26 cm<sup>2</sup> e área do eléctrodo de gota de amálgama 0,27 cm<sup>2</sup>.

Os dois voltamogramas apresentam características muito semelhantes, mostrando, no entanto, a influência do substrato no processo da anodização do estanho. Verifica-se que para o eléctrodo sólido, o aumento de corrente se inicia aproximadamente ao potencial de 1,12 V vs S.C.E., valor que está de acordo com o tabelado para a reacção de formação do sulfureto de estanho II<sup>(3)</sup>.



Relativamente ao eléctrodo de amálgama, a ocorrência do primeiro pico anódico verifica-se a um potencial ligeiramente mais positivo, o que poderá ser explicado, atendendo às diferenças superficiais dos dois substratos e à possibilidade de interacção entre o mercúrio e o estanho na amálgama.

A integração dos picos anódicos, forneceu valores de cargas que permitiram, admitindo um factor de rugosidade de aproximadamente dois para o eléctrodo sólido, atribuir o pico I, nos dois substratos, à deposição de uma camada de SnS, segundo a orientação [1,1,1], e o pico II à formação simultânea de duas camadas de SnS no eléctrodo de amálgama. No eléctrodo sólido os resultados obtidos para a carga do pico II, apontam para a formação de um filme mais espesso. Esta diferença de comportamento foi atribuída à existência de imperfeições à superfície do estanho policristalino, que persistem após a formação da primeira camada e que actuam como centros preferenciais para um crescimento posterior a 3 D do SnS.

Voltamogramas semelhantes foram obtidos para as diferentes concentrações de sulfureto estudadas, no caso de eléctrodo sólido. Situação diferente ocorre com o eléctrodo de amálgama, verificando-se, para as soluções mais diluídas, o aparecimento de um pequeno pico, situado entre os picos I e II (fig. 2).

Este pico foi atribuído à formação de uma espécie intermediária solúvel<sup>(4)</sup>



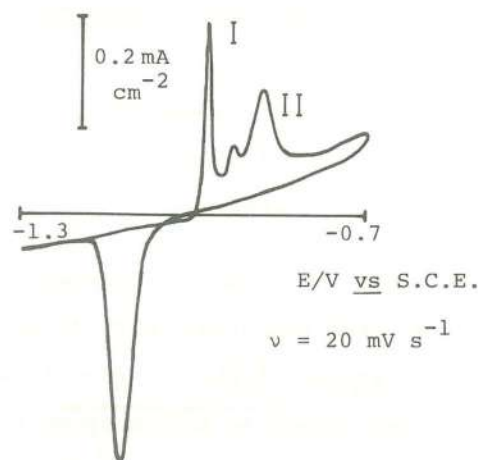


Fig. 2. Deposição do sulfureto de estanho (II) no eléctrodo de Sn(Hg) 1 at % Sn, a partir de uma solução  $5 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{S} + 1 \text{ M NaHCO}_3$ . Área do eléctrodo =  $4,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

A influência da velocidade de varrimento do potencial, no processo da deposição anódica dos filmes de SnS, está ilustrada na figura 3 para a solução  $0,1 \text{ M Na}_2\text{S} + 1 \text{ M NaHCO}_3$  e para os dois substratos estudados.

Para o eléctrodo sólido a variação de  $\log i_{p_I}$  vs  $\log v$ , é linear e apresenta um declive próximo da unidade, para todas as soluções estudadas, o que nos levou a concluir que a deposição inicial do SnS é controlada por um processo superficial. No eléctrodo de amálgama a variação de  $\log i_{p_I}$  vs  $\log v$ , embora linear para valores baixos da velocidade de varrimento e com um valor de declive próximo da unidade, apresenta, no entanto, uma cur-

vatura, o que sugere a ocorrência de uma reacção química que precede a formação do SnS.

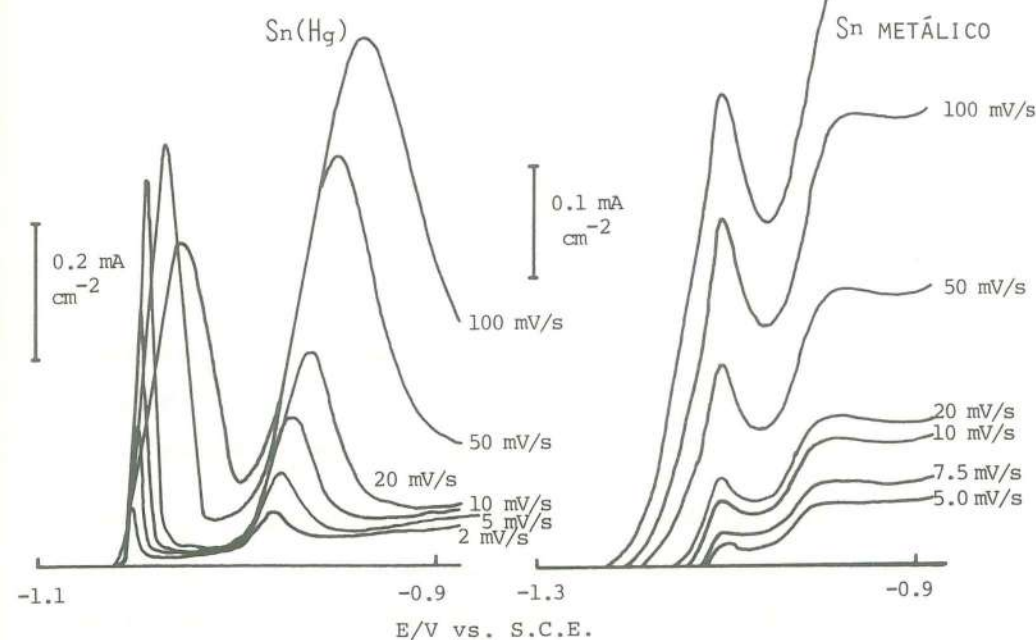


Fig. 3. Efeito da velocidade de varrimento na deposição do SnS, a partir da solução  $0,1 \text{ M Na}_2\text{S} + 1 \text{ M NaHCO}_3$ .

Quanto ao pico II, as representações de  $\log i_{p_{II}}$  vs  $\log v$ , são lineares para os dois substratos e apresentam declives próximos de 0,5, valor previsto pela equação de Delahay<sup>(5)</sup> para um processo irreversível controlado por difusão linear em solução

$$i_p = 3,01 \times 10^5 n(\alpha n_\alpha)^{1/2} D_0^{1/2} c_v^{1/2} \quad (1)$$

em que  $i_p$  - densidade de corrente de pico ( $\text{A cm}^{-2}$ )

$n$  - nº de electrões envolvidos no processo

$\alpha$  - coeficiente de transferência

$n_\alpha$  - nº de electrões envolvidos na etapa determinante do processo

c - concentração em mole  $\text{cm}^{-3}$   
 $D_0$  - coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$   
 $v$  - velocidade de varrimento em  $\text{V s}^{-1}$ .

A variação linear de  $i_{\text{PII}}$  com  $v^{1/2}$  para todo o intervalo de concentrações estudado, faz prever que o processo é controlado por difusão em solução. Os parâmetros das rectas  $i_{\text{PII}}$  vs  $v^{1/2}$ , para os dois eléctrodos e para as várias concentrações de sulfureto estudadas, apresentam-se na tabela I.

De acordo com a equação (1) seria de esperar uma variação linear dos declives  $\frac{\partial i_{\text{PII}}}{\partial v^{1/2}}$  com a concentração em sulfureto. No entanto isso não se verifica, como se pode observar na figura 4.

Os resultados obtidos para os dois substratos são muito semelhantes. Assim para as concentrações mais baixas,  $\partial i_{\text{P}} / \partial v^{1/2}$  varia linearmente como  $[\text{HS}^-]$ , sendo a ordenada na origem próxima de zero, o que parece indicar que o processo é controlado por difusão em solução neste intervalo de concentrações.

Para as concentrações em sulfureto superiores a 0,1M (no eléctrodo sólido) e 0,2M no eléctrodo de amálgama, os declives são menores e as rectas apresentam ordenada na origem diferente de zero, o que sugere uma mudança no mecanismo da formação do  $\text{SnS}$ , provavelmente uma maior influência da difusão dos iões através do filme já depositado.

TABELA 1 - Parâmetros das representações  $i_{\text{PII}}$  vs.  $v^{1/2}$

| $[\text{Na}_2\text{S}]/\text{M}$ | Eléctrodo de Sn policristalino                                                                                         |                                                            | Eléctrodo de Sn(Hg) 1 at % |                                                            |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                  | $\frac{10^3 \partial i_{\text{PII}}}{\partial v^{1/2}} \frac{\text{A}}{\text{V}^{1/2} \text{s}^{-1/2} \text{cm}^{-2}}$ | $\frac{10^5 \text{ ordenada na origem}}{\text{A cm}^{-2}}$ | Correlação                 | $\frac{10^5 \text{ ordenada na origem}}{\text{A cm}^{-2}}$ |
| 1                                | 2,01                                                                                                                   | - 5,57                                                     | 0,994                      | -----                                                      |
| 0,5                              | 1,91                                                                                                                   | - 6,85                                                     | 0,990                      | - 7,79                                                     |
| 0,2                              | -----                                                                                                                  | -----                                                      | -----                      | - 4,97                                                     |
| 0,1                              | 1,84                                                                                                                   | - 9,54                                                     | 0,992                      | - 8,74                                                     |
| 0,08                             | 2,03                                                                                                                   | - 6,27                                                     | 0,995                      | - 6,53                                                     |
| 0,05                             | 2,00                                                                                                                   | - 6,34                                                     | 0,990                      | -16,05                                                     |
| 0,02                             | 2,40                                                                                                                   | - 6,88                                                     | 0,999                      | -11,88                                                     |
| 0,01                             | 1,80                                                                                                                   | - 9,73                                                     | 0,993                      | - 4,46                                                     |
| 0,005                            | 1,82                                                                                                                   | -11,8                                                      | 0,987                      | - 3,02                                                     |
|                                  |                                                                                                                        |                                                            |                            | 0,999                                                      |

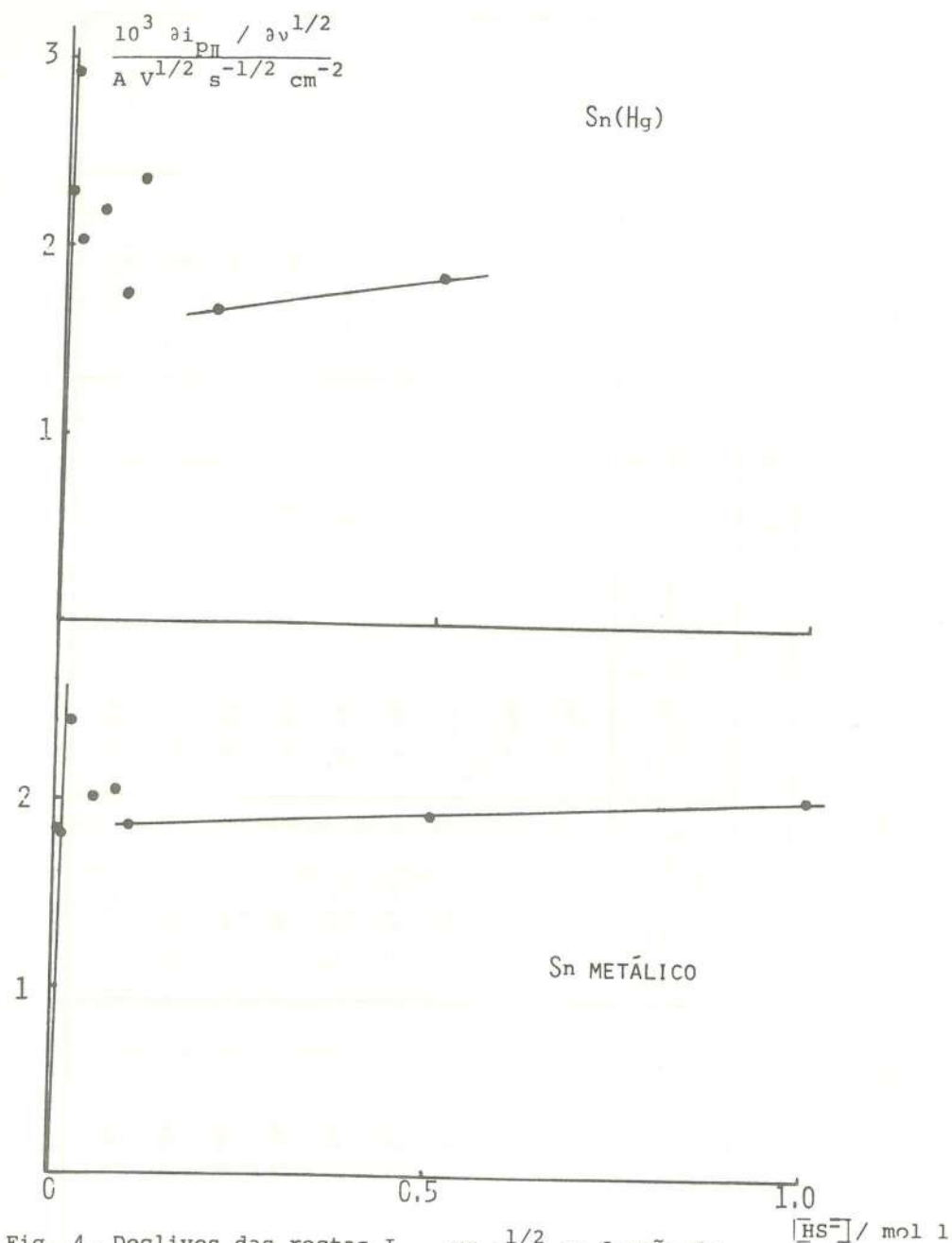


Fig. 4. Declives das rectas  $I_{pII}$  vs  $v^{1/2}$  em função da concentração de  $HS^-$ .

Para valores intermédios de concentração, os pontos não se integram em qualquer das rectas definidas, o que foi interpretado em termos de uma contribuição dos dois processos de difusão.

Afim de confirmar esta hipótese, calcularam-se os coeficientes de difusão, que se apresentam na tabela 2, a partir da equação 1, admitindo  $n = 2$ ,  $c = [Na_2S] = [HS^-]$  e  $\alpha = 0,5$ .

TABELA 2 - Coeficientes de difusão

|               | Eléctrodo de Sn policristalino | Eléctrodo de Sn(Hg) lat. % |
|---------------|--------------------------------|----------------------------|
| $[Na_2S] / M$ | $D/cm^2 s^{-1}$                | $D/cm^2 s^{-1}$            |
| 1             | $3,7 \times 10^{-12}$          | -----                      |
| 0,5           | $1,3 \times 10^{-11}$          | $1,3 \times 10^{-11}$      |
| 0,2           | -----                          | $6,3 \times 10^{-11}$      |
| 0,1           | $3,1 \times 10^{-10}$          | $5,1 \times 10^{-10}$      |
| 0,08          | $6,0 \times 10^{-10}$          | $4,4 \times 10^{-10}$      |
| 0,05          | $1,4 \times 10^{-9}$           | $1,8 \times 10^{-9}$       |
| 0,02          | $1,3 \times 10^{-8}$           | $9,5 \times 10^{-9}$       |
| 0,01          | $3,0 \times 10^{-8}$           | $8,0 \times 10^{-8}$       |
| 0,005         | $1,2 \times 10^{-7}$           | $1,9 \times 10^{-7}$       |

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão além de dependerem da concentração em sulfureto, apresentam valores muito inferiores aos observados para espécies em solução.

Para as soluções mais concentradas estes valores aproximam-se



dos normalmente obtidos nos processos de difusão em fase sólida, enquanto que para as soluções mais diluídas, estão mais próximos dos coeficientes de difusão de espécies em solução.

Estes valores apontam, portanto, para uma mudança de mecanismo na formação do filme, dependente da concentração em sulfureto.

Para concentrações baixas de sulfureto a velocidade do processo será, então, controlada pela difusão dos iões em fase líquida, apesar de se verificar já uma certa influência da difusão através do filme depositado anteriormente no eléctrodo, o que explica os baixos valores de D encontrados.

Para as soluções mais concentradas em sulfureto, a concentração de iões junto da superfície do eléctrodo é elevada e o controlo do processo será feito, não pela difusão dos iões em solução, mas através do filme de sulfureto de estanho em crescimento.

Neste caso as relações lineares  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  e  $\partial i_p / \partial v^{1/2}$  vs  $[HS^-]$  observadas, são relativas à difusão que se verifica na fase sólida e assim os parâmetros da equação (1), referem-se à fase sólida e não à solução, o que implica que os valores obtidos para os coeficientes de difusão tenham apenas um significado qualitativo.

#### CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que:

- O eléctrodo de amálgama torna-se passiva, após a formação de um filme de espessura correspondente à célula uni

tária, enquanto que no eléctrodo sólido, parece ocorrer um crescimento 3D, após a formação de uma primeira camada.

- O crescimento inicial do filme é diferente nos dois substratos, como seria de prever, atendendo às suas características superficiais. No eléctrodo sólido, a deposição da primeira camada ocorre através de um processo superficial, provavelmente nucleação e crescimento cristalino, enquanto que no eléctrodo de Sn(Hg), a formação de uma espécie intermediária deverá influenciar o processo.
- O crescimento posterior do filme faz-se por mecanismos semelhantes nos dois substratos. Assim, para as soluções de concentração elevada de sulfureto, o transporte de carga e massa através do filme é a etapa determinante no processo. Para as soluções mais diluídas, verifica-se um controlo por difusão em solução, observando-se, no entanto, desvios que poderão ser interpretados como a influência da difusão em fase sólida.

#### REFERÊNCIAS

- 1 - M.I.S. Pereira, M.F.G. Silva e F.M.A. da Costa, J. Electroanal. Chem., 172 (1984) 367.
- 2 - M.J.B.V. e Melo, Estágio Científico - Faculdade de Ciências de Lisboa, 1984.
- 3 - R. Parsons "Handbook of Electrochemical Data" Butterworths, London, 1959.

- 4 - M.I.S. Pereira, M.F.G. Silva e F.M.A. da Costa,  
34<sup>th</sup> ISE Meeting, Erlangen, 1983.
- 5 - P. Delahay "New Instrumental Methods in Electrochemistry"  
Interscience Publishers, 1954.
- 6 - J.P. Carr, N.A. Hampson and R. Taylor,  
J. Electroanal. Chem., 33 (1971), 109.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho é parcialmente financiado pela JNICT ao abrigo do contrato de investigação nº 319.81.67.

(Received 30 November 1984

In revised form 16 May 1985)

#### PROBING THE SELECTIVITY OF ELECTROGENERATED TRANSITION-METAL SITES

T.I.Al-Salih, C.J. Pickett, R.L. Richards, J. Talarmin  
A.F.R.C. Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex,  
Brighton BN1 9RQ, England

A.J.L. Pombeiro

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico,  
Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex, Portugal

#### Summary

The formation of complexes  $[\text{MoL}_2(\text{dppe})_2]$ ,  $[\text{MoL}'_2(\text{dppe})_2]$  and  $[\text{MoLL}'(\text{dppe})_2]$  ( $\text{L}=\text{CNBu}^t$ ,  $\text{L}'=\text{CO}$ ) (by imposing a cathodic clamp beyond the reduction peak of  $[\text{MoCl}_2(\text{dppe})_2]$  in the presence of L and L') was monitored by ramp-clamp reverse ramp voltammetry and, from the analysis of the product distribution, it was concluded that the unsaturated centres of the types  $\{\text{Mo}(\text{dppe})_2\}$ ,  $\{\text{MoL}(\text{dppe})_2\}$  and  $\{\text{MoL}'(\text{dppe})_2\}$  discriminate (although equally) between the two substrates, the addition of CO at each site occurring 2.3 times as fast as the addition of  $\text{CNBu}^t$  to the corresponding site.

#### Introduction

Electrochemistry may be a valuable tool for the study of the electronic properties of transition metal centres and their ligands and may provide useful information on mechanistic studies. In the present work we wish to describe some preliminary results which show how a simple electrochemical technique (ramp-clamp-reverse ramp voltammetry - figure 1) may be applied on the detection of unstable intermediates in reactions and on the study of their relative affinity for electrochemically generated transition metal centres.