Murilo Feitosa Cabral

**Estudos voltamétricos e microgravimétricos
da deposição em subtensão de cádmio e
chumbo sobre filmes finos de selênio**

Tese apresentada ao
Instituto de Química de São Carlos,
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências – Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

**São Carlos
2008**

Release

A Tese de Doutorado

Não que eu deseje um trabalho perfeito, muito distante de qualquer perfeição. Mas fazer um trabalho com o máximo de dedicação foi à força motriz deste projeto.

Este trabalho foi planejado há quase 3 anos quando terminei o mestrado. À medida que os anos foram passando, a parte experimental foi tomando mais forma, foi se tornando mais precisa ao mesmo tempo em que novas metodologias e tratamento de dados eram incorporados. Inclusive a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, um equipamento fascinante. Senti que a utilização dos conhecimentos adquiridos durante o doutorado não seria algo episódico para mim. Surgiu uma vontade de aprofundar e marcar de forma mais abrangente esses conhecimentos, e isso se tornou irresistível. Virão os pós-doutoramentos e mais algumas parcerias.

Isso fez com que o meu orientador, Prof. Sergio, acompanhasse mais de perto todo o processo de nascimento e amadurecimento das idéias deste trabalho. O senso crítico e observador do “Chefe” fez com que pudéssemos romper as barreiras (*gaps de energia*) entre um texto mais didático e outro mais burocrático. Assim, pude concluir que somente as bases de dados bibliográficas enxergam a data de publicação e a ordem dos autores num trabalho, e isso não faz muito sentido quando eu penso como as idéias foram discutidas no laboratório. Quando releio um trabalho que foi desenvolvido aqui no GMEME percebo ainda muito vivo o diálogo que existiu desde lá até aqui no *paper*.

Esta tese contém uma introdução, metodologia, revisões, estado da arte, resultados e muitas discussões que rolaram em quase 3 anos. Utilizei o Voltalab, o Autolab, o Parc, a RQCM, eletrodos de ouro e cristais piezo-elétricos. Rafael, Okumura, Gustavo, Gian, Katlin, Andressa, Fernando, Ivana, João Tiengo, João Vitor, Soninha, Patrícia, Calegaro, Hugo, Valber me ajudaram de alguma forma e são meus amigos. A minha namorada, Fernanda, surgiu ao meu lado, trabalhou comigo nesta tese, na mesma frequência, como se nos conhecêssemos há muito, muito, muito tempo...

Meu recado está dado neste trabalho. Se o trabalho não fala por si, melhor não falar sobre ele. O futuro virá com novos horizontes.

Murilo Feitosa Cabral
São Carlos, julho de 2008

*Fiz as contas pra chegar até aqui:
10.000 noites,
27,3 verões,
1404 manhãs de domingo,
+ alguns bons amigos.
[MFC] - Relembrando Dylan e seus dilemas*

*“Se a ciência dá a entropia como
inevitável, o fazer experimental faz a curva
e só se satisfaz com determinação.”
Releituras...*

*“Quanto aos erros de português...
Desculpem-me, mas quando o mandarim
for adotado como língua oficial esses
erros serão resolvidos... A interpretação
fica a critério de cada um...”
Prof. José Márcio Machado – IBILCE/UNESP*

*eu tenho os meus problemas,
você tem os seus
variações de um mesmo tema,
ateus procurando Deus
eu tenho os meus problemas,
você tem os seus
variações de um mesmo tema,
Dylan e seus dilemas
Variações sobre um mesmo tema*

*“Eu vejo as placas dizendo:
– não corra, não morra, não fume...
Eu vejo as placas cortando o horizonte...
Elas parecem facas de dois gumes...”
Infinita Highway*

Agradecimentos

Agradeço a Deus!

Gostaria de agradecer muito, de forma incondicional a todos os meus familiares (Pai, Mãe, irmãos, Avós, Tios, Tias, Primos...) que me escutaram, acompanham meu trabalho ou simplesmente tentaram entender o que eu faço aqui... A bandeira tricolor... Há milhas e milhas da terra natal... Valeu!!

Ao Prof. Sergio... orientar, ensinar, educar faz parte das escritas destinadas ao mestre! Mas ser amigo e dizer: “Valeu Murilão!” Depois daquela bola espalmada aos 46 do segundo tempo... vai além da orientação nesses dias de mestrado e doutorado. Mais agradecimentos são essenciais, mas sempre fica fora dos resumos o principal.

Aos Professores L. A. Avaca e L. H. Mazo por toda ajuda, orientação e oportunidades concedidas nesses 5 anos de GMEME. Muito Obrigado!!

Ao Prof. Hamilton Varela por todas as contribuições sobre eletroquímica e a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo... muitas colaborações!!

Ao Prof. Ronaldo Censi por me ajudar muito no entendimento sobre *setups*, *inputs* e *outputs* da RQCM...

Aos professores que fizeram parte da CPG-IQSC/USP, entre os anos de 2006 e 2007... Foi uma etapa importante na minha formação político-acadêmica.

Ao João Tiengo e ao Marcelo Calegaro. Não sei como esse trabalho poderia ter sido realizado sem o lápis e a presteza do João (desenhou as celas eletroquímicas no papel) e o *Corel Draw* e os “toques teóricos” do Marcelão...

A todas as secretárias do IQSC... Silvia, Andréia, Sandra, Karina, Dani, Maria do Carmo... valeu por tudo! Desde antes da CPG, durante e depois... sempre com dicas e prazos, e claro, muitas histórias engraçadas pra contar.

Aos demais funcionários do IQSC... os motoristas, o pessoal da limpeza, os técnicos do CAQI... enfim obrigado a todos!

Aos amigos do IQSC/USP, IQ/USP, EMBRAPA e da UFSCar que viajam a mundos imaginários pra entender, um ou outro lado do trabalho: Deus lhes pague!!! Se eu fosse citar o nome de todos aqui, duas coisas poderiam ocorrer: esquecer de alguém ou transformar essa página numa sopa de letrinhas! Mas sinceramente eu reconheço a amizade de cada um de vocês... Obrigado!

Aos amigos especiais dos Laboratórios do IQSC... Álvaro, Wendell, Evandro, Guilherme, Valéria, Gabriela, Zé Clayston, Jean, Haruo, Milton, Ivana, Luisinho, Toni, Puff, Juliana, Graziela, Jô, Priscila, Cabelo (Fernando), Royal, Felipe (*made in* Portugal), Franciéle, Luciano (Mago), Rodrigo, Douglas Miwa, Ana, Willy, Ana Garcia, Josy, Thiago (Jack), ao pessoal do futebol...

Agradeço aos amigos de GMEME... afinal aqui é a nossa segunda casa! A turma é mesmo boa... Rafael, Okumura, Gustavo, Fernando, Sonia, Andressa, Katlin, Giancarlo, Eliana, Juliana, Raquel, Milena, Cláudia Breda, Cláudia Razzino, Inês... Aos ex-GMEME... Valber, Hugo, Lúcia Codognoto, Andréa, Josiane, Renata, Mauro...

A família Canduri que me recebeu de braços abertos e me aceitou, mesmo contando as velhas piadinhas e histórias sem graça, ou sem pé nem cabeça...

As agências de fomento à pesquisa: FAPESP e CNPq, pela bolsa, auxílios e a infraestrutura dos laboratórios do GMEME.

Índice

Índice.....	1
Lista de abreviaturas	i
Lista de esquemas	ii
Lista de figuras	iii
Lista de ilustrações	vi
Lista de tabelas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract	x
Considerações Iniciais	1
Introdução	3
Teoria – Aspectos da termodinâmica dos processos eletroquímicos	5
A Deposição em Regime de Subtensão	8
Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ).....	11
Estudos eletroquímicos do eletrodo de Au em meio ácido	17
Revisão Bibliográfica.....	23
A fenomenologia da deposição em regime de subtensão.....	23
Eletr deposição de Selênio e formação de filmes semicondutores.....	29
Estado da Arte.....	35
A deposição em regime de subtensão do Cádmio.....	35
A deposição em regime de subtensão do Chumbo	39
Objetivos.....	41
Parte Experimental.....	43
A célula eletroquímica	43
Eletrodos	44
Contra-eletrodo	44
Eletrodo de referência	44
Eletrodos de trabalho.....	45
Equipamentos.....	46
Reagentes e Soluções	46
Metodologia	47
Preparação dos filmes de Selênio sobre eletrodos de ouro da MECQ	47
Estudos eletroquímicos dos metais (Cd e Pb) na deposição em subtensão sobre Au e filmes de Selênio.....	48
Resultados e Discussão	49
Medidas eletroquímicas: MECQ e Voltametria Cíclica.....	50
Estudos eletroquímicos do Selênio em meio ácido: Voltametria Cíclica e MECQ	63
Estudos eletroquímicos da DRS de Cd e Pb sobre ouro: Voltametria Cíclica e MECQ.....	82
DRS de Cádmio sobre Au.....	82
DRS de Chumbo sobre Au.....	88
Estudos eletroquímicos da DRS de Cd e Pb sobre os filmes de Se: Voltametria cíclica, Voltametria de Varredura linear e MECQ	93
Conclusões	105
Trabalhos Futuros	108

Referências Bibliográficas.....	109
Apêndice 1	124
Cálculos para as densidades de carga na deposição e dissolução – Arranjos matemáticos	124
Apêndice 2	125
Cálculo do coeficiente de sensibilidade do cristal da MECQ	125
Apêndice 3	127
Cálculos para as áreas geométrica e eletroativa	127
Apêndice 4	131
Estimativa do fator de rugosidade do filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ ..	131

Lista de abreviaturas

M	metal
n	valência do metal, M
ΔG	variação da energia livre do Gibbs
R	constante dos gases ideais
T	temperatura
a	atividade
f	coeficiente de atividade
γ_{ads}	valência de eletrossorção
E	potencial
i	densidade de corrente
α_c	coeficiente catódico de transferência eletrônica
α_a	coeficiente anódico de transferência eletrônica
η	sobrepotencial da reação eletroquímica
$i_{L,1}$	densidade de corrente limite
Q	carga
MM	massa molar
ε	eficiência do processo de eletrodeposição
(v)	volume do filme (quando o volume for relacionado com a densidade)
v	velocidade de varredura
ρ	densidade
A	área geométrica
y	espessura do filme
μ	potencial químico
ΔE_p	deslocamento de potencial de nernst para o ad-átomo
$M(S)$	metal do substrato
$M(A)$	metal do ad-átomo
E^0	potencial padrão
θ	recobrimento
V	unidade de potencial (volt)
s	unidade de tempo (segundo)
t	tempo
RMS	rugosidade média quadrática

Lista de esquemas

Esquema 1: Cristal piezo-elétrico de quartzo recoberto com Ti e um filme de Au (visão frontal e visão do verso)	45
Esquema 2: Reação para região marcada com a linha tracejada vermelha (AuO) na Figura 9. Figura adaptada da Referência 138.	64
Esquema 3: Esquema das reações eletroquímicas envolvidas na eletrodeposição de Selênio proposto por Kazacos e Miller⁹¹	72
Esquema 4: Modelo para a deposição do filme de Se sobre o eletrodo de Au da MECQ.....	78
Esquema 5: Modelo para a DRS de Cd sobre o eletrodo de Au da MECQ.....	88
Esquema 6: Modelo para a DRS de Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ.	92
Esquema 7: Modelo para a DRS de Cd sobre o filme de Selênio.....	97
Esquema 8: Modelo para a DRS de Pb sobre o filme de Selênio.	101
Esquema 9: Estágios dos processos de DRS de ad-átomos de Cd e Pb sobre o filme de Se, com seus respectivos processos de oxidação e redução.	104

Lista de figuras

Figura 1: (a) Deposição eletroquímica do metal (A) no potencial de Nernst e (b) deposição de uma camada do metal (A) sobre o substrato (S) (metal diferente do metal (A)). Se na situação (b) o metal (A) deposita em um potencial mais positivo do que o potencial reversível de Nernst ocorre a deposição em subtensão. A camada depositada em subtensão é estável no intervalo de potenciais entre E_{DRS} e E_{Nernst}	9
Figura 2: Ouro policristalino em meio de $HClO_4$ 10^{-3} mol L^{-1} , $\nu = 20$ mV $\cdot$ s $^{-1}$. Figura extraída da Referência 46.	20
Figura 3: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos com microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.....	43
Figura 4: (A) Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ obtido após sucessivos ciclos de potenciais. $E_i = 0,4$ V; $E_{inv} = 1,7$ V e $E_f = 0,4$ V. (B) Resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 0,1$ V $\cdot$ s $^{-1}$	51
Figura 5: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais para o eletrodo de Au da MECQ em $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} , ciclado a 0,1 V $\cdot$ s $^{-1}$, no intervalo de potenciais entre 1,1 e 1,7 V (formação do óxido de Au).....	54
Figura 6: (A) Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ obtido após sucessivos ciclos de potenciais. $E_i = 0,4$ V; $E_{inv} = 1,7$ V e $E_f = 0,4$ V. (B) Resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 0,1$ V $\cdot$ s $^{-1}$	55
Figura 7: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , ciclado a 0,1 V $\cdot$ s $^{-1}$, no intervalo de potenciais entre 1,0 e 1,7 V (formação do óxido de Au).....	60
Figura 8: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em (A) $HClO_4$ e (B) H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , ciclado a 0,1 V $\cdot$ s $^{-1}$, no intervalo de potenciais entre 0,4 e 0,9 V.....	61
Figura 9: (A) Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} + SeO_2 1×10^{-3} mol L^{-1} . $E_i = 1,7$ V; $E_{inv} = -0,6$ V e $E_f = 1,7$ V. (B) Resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1$ V $\cdot$ s $^{-1}$. A linha pontilhada vermelha na Figura A representa a resposta eletroquímica para o eletrodo de Au em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}	63
Figura 10: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} + SeO_2 1×10^{-3} mol L^{-1} . $E_i = 1,65$ V; $E_{inv} = 0,35$ V e $E_f = 1,65$ V. A linha pontilhada indica a variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1$ V $\cdot$ s $^{-1}$	65
Figura 11: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} + SeO_2 1×10^{-3} mol L^{-1} , ciclado a 0,1 V $\cdot$ s $^{-1}$. No intervalo de potenciais entre 0,7 e 1,05 V.	66

- Figura 12:** Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 1,65 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = 1,65 \text{ V}$. A linha pontilhada vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. A região assinalada com uma linha violeta corresponde à variação de massa associada à oxidação de Se maciço. 67
- Figura 13:** Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ciclado a $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, no intervalo de potenciais entre $0,17$ e $0,85 \text{ V}$ 68
- Figura 14:** Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 1,7 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,6 \text{ V}$ e $E_f = 1,7 \text{ V}$. A linha pontilhada vermelha corresponde à variação de massa em função da varredura de potenciais. As regiões hachuradas indicam os processos eletroquímicos indicados pelas respectivas reações. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 70
- Figura 15:** Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre $+0,32 \text{ V}$ a $-0,6 \text{ V}$ no voltamograma da Figura 14. Destacados em vermelho estão os valores teóricos de m/z 72
- Figura 16:** Cronoamperograma combinado com a variação de massa para a eletrodeposição de Se sobre o eletrodo de Au da MECQ. $E_d = 0,1 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$ e $E_q = 0,7 \text{ V}$; $t = 2 \text{ s}$ 75
- Figura 17:** Cronoamperograma da figura anterior, com a inserção do perfil voltamétrico do eletrodo de Au em meio de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A ampliação da figura mostra a diferença entre a corrente difusional e a corrente observada durante a cronoamperometria para a formação do filme de Selênio. 76
- Figura 18:** (A) Voltamograma cíclico para o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ (2º ciclo). $E_i = 0,45 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,6 \text{ V}$ e $E_f = 0,45 \text{ V}$. (B) A resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 79
- Figura 19:** Voltamograma de varredura linear para o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ. $E_i = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = 1,6 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 80
- Figura 20:** Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + CdSO_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 0,2 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,4 \text{ V}$ e $E_f = 0,25 \text{ V}$. As linhas pontilhadas correspondem à variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 82
- Figura 21:** Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre $-0,22 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$ no voltamograma da Figura 20. 83
- Figura 22:** Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 0,35 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,4 \text{ V}$ e $E_f = 0,35 \text{ V}$. As linhas pontilhadas correspondem à variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 86
- Figura 23:** Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre $-0,22 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$ do voltamograma da Figura 22. 87

- Figura 24:** Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $E_i = 0,65 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,5 \text{ V}$ e $E_f = 0,65 \text{ V}$. As linhas pontilhadas correspondem à variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 89
- Figura 25:** Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre $-0,3 \text{ V}$ a $0,1 \text{ V}$ do voltamograma da Figura 24. 91
- Figura 26:** (A) Voltamograma cíclico da DRS de Cd sobre o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ (1º ciclo). $E_i = 0,45 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,6 \text{ V}$ e $E_f = 0,45 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: CdSO_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 93
- Figura 27:** Voltamograma de varredura linear para o filme de Se submetido a 600 s de polarização ($E_{\text{pol}} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\text{eq}} = 0,4 \text{ V}$; $t = 2 \text{ s}$) em uma solução contendo CdSO_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = -0,6 \text{ V}$ e $E_f = 1,75 \text{ V}$. A linha pontilhada vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. 95
- Figura 28:** Voltamogramas de varredura linear para o filme de Se (linha azul), oxidação do Cd depositado por cronoamperometria (linha preta) e DRS de Cd sobre o filme de Se (linha pontilhada). Eletrólito suporte: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 96
- Figura 29:** (A) Voltamograma cíclico da DRS de Pb sobre o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ (1º ciclo). $E_i = 0,5 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,60 \text{ V}$ e $E_f = 0,5 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. A linha pontilhada preta mostra o perfil do filme de Se em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito suporte: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha traço-ponto roxa mostra um voltamograma cíclico da DRS de Pb sobre o filme de Se com $E_{\text{inv}} = -0,25 \text{ V}$. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 98
- Figura 30:** Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre $-0,06 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V}$ do voltamograma da Figura 29 100
- Figura 31:** Voltamograma de varredura linear para o filme de Se submetido a 600 s de polarização ($E_{\text{pol}} = -0,45 \text{ V}$, $E_{\text{eq}} = 0,4 \text{ V}$; $t = 2 \text{ s}$) em uma solução contendo $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = -0,45 \text{ V}$ e $E_f = 1,75 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. 102
- Figura 32:** Voltamogramas de varredura linear para o filme de Se (linha azul), oxidação do Pb depositado por cronoamperometria (linha preta) e DRS de Pb sobre o filme de Se (linha pontilhada). $E_i = -0,45 \text{ V}$ e $E_f = 1,65 \text{ V}$. Eletrólito suporte: HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 103

Lista de ilustrações

Ilustração 1: Esquema proposto por de Moraes e Nart ¹³³ das vibrações fixadas do sulfato com simetria C_{3v} . Figura adaptada da referência 133.....	57
Ilustração 2: Modelo das vibrações fixadas do sulfato com simetria C_{3v}	57
Ilustração 3: (A) Voltamograma de varredura linear para a dissolução da Ag depositada sobre Au, potenciostaticamente em 0,15 V (<i>vs</i> EHMS) em H_2SO_4 0,1 mol L ⁻¹ + $AgSO_4$ 1×10^{-4} mol L ⁻¹ . (B) Relação entre a massa de Ag depositada e a variação de frequência no cristal da MECQ.	126
Ilustração 4: Desenho esquemático dos cristais de quartzo da MECQ, recoberto com Au e suas respectivas áreas geométricas.	128
Ilustração 5: Cella unitária para os átomos de Au na forma geométrica espacial de um cubo de face centrada.	129
Ilustração 6: Imagens de NC-AFM do eletrodo de Au. (A) Área de varredura $5 \times 5 \mu m^2$ e (B) Área de varredura $2 \times 2 \mu m^2$	132
Ilustração 7: Tratamento das imagens pelo programa Nanoscope III 5.12b43® demonstrando os “vales” e “picos” presentes ao longo do substrato de ouro utilizado. As imagens de NC-AFM foram obtidas em uma área de varredura de $5 \times 5 \mu m^2$. (A) Seção horizontal e (B) Seção transversal da imagem.	133
Ilustração 8: Imagens de NC-AFM para os filmes de selênio depositados por cronoamperometria, a partir de uma solução contendo SeO_2 1×10^{-3} mol L ⁻¹ + H_2SO_4 1,0 mol L ⁻¹ . Amostra 1 (t = 30 s), Amostra 2 (t = 60 s), Amostra 3 (t = 120 s), Amostra 4 (t = 300 s), Amostra 5 (t = 400 s), Amostra 6 (t = 600 s). Área de varredura de $5 \times 5 \mu m^2$	134
Ilustração 9: Representação das imagens de NC-AFM ao longo do filme de selênio. O cálculo da RMS para os filmes foi realizado na seção transversal. Área de varredura de $5 \times 5 \mu m^2$. A1 (t = 30 s), A2 (t = 60 s), A3 (t = 120 s), A4 (t = 300 s), A5 (t = 400 s) e A6 (t = 600 s).	135

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores de carga e frequência obtidos para a deposição de Ag em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.....	127
Tabela 2: Valores de RMS para o eletrodo de Au e para os filmes de Selênio preparados em diferentes tempos de deposição.....	136

Resumo

A deposição em regime de subtensão (DRS) de cádmio e chumbo foi estudada sobre ouro e filmes de selênio em meio ácido. Os estudos foram realizados utilizando a voltametria cíclica (VC) e a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). Foi observado que o cádmio e o chumbo se depositam de formas diferentes sobre ouro e sobre os filmes de selênio.

O cádmio quando depositado sobre o eletrodo de ouro ocupa um átomo de ouro por ad-átomo, fornecendo uma carga associada à formação da monocamada entre $40 - 60 \mu\text{C cm}^{-2}$, que corresponde a um recobrimento de $0,15 - 0,22$ monocamada. Os resultados com a MECQ mostraram que a deposição em regime de subtensão do Cd ocorre com uma forte presença da adsorção de ânions perclorato e bissulfato. A DRS de cádmio sobre os filmes de Selênio ocorre de maneira semelhante ao que foi observado sobre o eletrodo de ouro, porém a carga total da monocamada adsorvida foi de $196 \mu\text{C cm}^{-2}$, que é um pouco maior do que a carga total para a formação de uma monocamada de selênio sobre ouro. Além disso, os resultados sugerem que o cádmio difunde no filme de selênio, e que a co-adsorção de ânions e água durante a formação da monocamada de cádmio foi negligenciável.

A DRS de chumbo sobre ouro ocorre com a ocupação de dois átomos de ouro por ad-átomo de Pb. Dois processos eletroquímicos são relacionados com a DRS e as cargas associadas ao recobrimento com ad-átomos de Pb conferem um baixo recobrimento, na ordem de $0,3$ monocamada de chumbo sobre ouro, com um empacotamento do tipo *loosely packed*. Foi observada a co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água durante o processo de DRS. O processo de DRS dos ad-

átomos de Pb sobre os filmes de selênio é complexo, e a formação de H_2Se modifica o tipo de empacotamento dos ad-átomos de chumbo sobre o substrato eletródico. Neste caso, o recobrimento obtido foi de 0,7 monocamada de chumbo sobre selênio, assim como, foi observada a co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água no processo de DRS.

Durante os estudos realizados por cronoamperometria em altos tempos de polarização nos potenciais de DRS para o Pb e o Cd sobre os filmes de Se, foi observado que o cádmio difunde para a fase do filme de Selênio. Este fenômeno ocorre devido ao alto coeficiente de difusão do Cd no estado sólido, permitindo a formação do composto CdSe. Por outro lado, este processo de difusão não foi tão evidente para o chumbo, que apresenta um baixo coeficiente de difusão no estado sólido, e assim, não favorecendo a formação do composto PbSe.

A combinação da voltametria cíclica com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo possibilitou acompanhar as mudanças nos mecanismos de formação de monocamada de cádmio e chumbo em potenciais de subtensão, assim como a inibição da formação do H_2Se . Este último efeito foi marcante na DRS de chumbo, onde foi alterada a forma de empacotamento do ad-átomo na superfície.

Abstract

Cd and Pb underpotential deposition (UPD) on gold electrode and selenium thin film, from acid media, were studied using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). Different form of deposition for cadmium and lead were observed on gold electrode and selenium thin film.

The presence of one peak in the positive sweep with a total charge density value between $42 - 60 \mu\text{C cm}^{-2}$ was observed from the results obtained for Cd upd on Au. This result is attributed to a covering of $0.15 - 0.20$ Cd monolayer on gold electrode with the occupation of one active site by each Cd ad-atom. EQCM results suggest a large increase in mass upon Cd upd, which appears to result from co-adsorbed perchlorate and bisulfate anions. The upd of cadmium on the selenium films were similar to the observed on the gold electrode; however with a higher associated charge of $196 \mu\text{C cm}^{-2}$. Moreover, the cadmium upd process on selenium is accompanied by the diffusion of cadmium into the bulk of Selenium films. Also, the co-adsorption of anions and water during cadmium deposition on Selenium films were negligenceable.

The UPD process of Pb ad-atoms on gold electrodes occurs with the occupation of two gold atoms for ad-atom ones. Two electrochemical processes are observed and the charge values were conferred a low covering the 0.3 monolayer, with a wrapping up of the type loosely packed. The co-adsorption of perchlorate anions and water were observed during UPD process. The UPD process of Pb ad-atoms on the selenium films is complex, and the formation of H_2Se modifies the type of wrapping up of lead ad-atoms on the electrode surface. In this case, that the gotten covering

were 0.7 monolayer of lead on selenium, were observed the co-adsorption of anions and water in this UPD process.

During the studies carried through for chronoamperometry in high times of polarization (UPD potentials) on the Se films were observed that the cadmium spreads out for the phase of the selenium film. This phenomenon occurs due to the high coefficient of diffusion in the solid state of the Cd, allowing the formation of the CdSe. On the other hand, this process of diffusion was not so evident for the lead, that presents a low coefficient of diffusion in the solid state, and thus, do not support the formation of PbSe.

The UPD studies by cyclic voltammetry combined with electrochemical quartz crystal microbalance measurements allowed to observe the changes in the monolayers formation mechanisms of cadmium and lead, as well as the inhibition of H₂Se formation. This effect was found in the lead UPD, where was modified the form of packing up of the ad-atom in the surface.

Considerações Iniciais

Filmes de Selênio depositados eletroquimicamente vêm sendo muito pesquisados visando à possibilidade de se conseguir uma boa matriz para produção de filmes semicondutores dopados com Cádmio, Zinco e outros metais que dêem origem a materiais com sensibilidade à luz.

Os semicondutores têm tido um impacto marcante em nossa sociedade. Eles são a base dos microprocessadores que estão presentes nos mais diferentes dispositivos eletrônicos. Tudo que é computadorizado ou automatizado depende de semicondutores. Um avanço revolucionário na aplicação de semicondutores é o desenvolvimento de novos materiais, que abrirá as portas para uma nova geração de dispositivos nanoeletrônicos.

O dispositivo semicondutor mais conhecido é o diodo. Esse tipo de semicondutor faz com que a corrente possa fluir somente em uma direção, mas não na outra. Por outro lado, os transistores já representam uma evolução em termos de aplicação dos semicondutores, pois permitem a modulação da corrente alternada.

Os semicondutores podem ser intrínsecos ou extrínsecos. No caso dos intrínsecos têm-se materiais na sua forma mais pura, ou seja, com a concentração de portadores de carga positiva igual à concentração de portadores de carga negativa. Já os extrínsecos, ou dopados são semicondutores que apresentam imperfeições denominadas lacunas ou vacâncias. Essas imperfeições podem ser buracos ou excesso de elétrons na rede cristalina do material¹.

Os semicondutores podem ser divididos em duas categorias: elementos e compostos. Os compostos podem ainda ser subdivididos em relação à tabela periódica em binários e ternários, correlacionando a valência dos metais ou semimetais utilizados. Assim, tem-se: 1) Si; 2) Compostos III-V: GaAs, GaP e InP; 3) Compostos II-IV: Selenetos e Teluretos; 4) SiC; 5) Compostos ternários: CuInSe₂.

Neste trabalho específico visou-se à preparação e caracterização eletroquímica e nanogravimétrica dos semicondutores do tipo II-IV. Os selenetos de Cádmio e Chumbo são o foco desta tese de doutorado.

A utilização de semicondutores como eletrodos merece uma atenção especial, principalmente na área de conversão de energia. Desta forma, a aplicação direta de semicondutores como eletrodos vêm sendo feita em eletrocatalise e, em eletroanalítica,

como sensores já representam uma realidade atual. Segundo a base de dados *Scopus*, quando se coloca o termo *semiconductors*, são encontradas mais de um milhão de referências entre artigos em periódicos internacionais, *links* da Internet e patentes.

No Brasil, nesse ano de 2008, o investimento na indústria de semicondutores já recebeu um incentivo de mais de US\$ 1 bilhão, com a instalação de empresas de destaque internacional no setor de semicondutores. A instalação desse tipo de indústria visa além da geração de empregos, uma possível fonte de recursos para pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias no Brasil. No ano passado o investimento foi de pouco mais de US\$ 3 bilhões na importação de semicondutores. De acordo com o plano de metas do atual governo, o setor de semicondutores é uma das quatro prioridades da política industrial^{*}. Mesmo com poucos resultados concretos, existem muitas possibilidades de se vislumbrar um avanço na pesquisa e desenvolvimento de tecnologia em países como o Brasil.

^{*} Jornal Estadão – Caderno de Economia – “US\$ 1 bi para chips no Brasil” 13/03/2008.

Introdução

Os metais são caracterizados pelo fato do nível de Fermi estar localizado numa região rica em elétrons, entre a banda de condução e a banda de valência. Esses elétrons no nível de Fermi podem dar pequenos saltos energéticos de forma aleatória e assim, podem ganhar energia cinética no campo elétrico gerado, que por sua vez dão origem a alta condutividade elétrica e térmica dos metais¹.

Já os semicondutores e isolantes apresentam a banda de valência rica em elétrons e a banda de condução pobre em elétrons. Essas bandas são separadas por um espaço onde se encontram orbitais desocupados. Esta região é denominada de banda proibida.

De uma forma sucinta pode se dizer que a maior diferença entre os metais e os semicondutores é a magnitude da condutividade. Enquanto os metais apresentam uma condutividade da ordem de $10^6 \text{ (ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$, os semicondutores apresentam valores que variam de 10^2 a $10^{-9} \text{ (ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$. Essa diferença nos valores de condutividade é um reflexo da presença dos portadores de cargas livres. Nos condutores metálicos, a concentração dos portadores de carga é alta, já nos semicondutores essa concentração é mais reduzida¹.

Os semicondutores podem ser classificados como do tipo *n* ou do tipo *p*. Nos semicondutores do tipo *n*, a carga dos elétrons livres é compensada pelos doadores, assim como nos semicondutores do tipo *p*, a carga dos elétrons é compensada pela presença dos “buracos” ou vacâncias. Desta maneira, os portadores de carga majoritários (com maior concentração), no caso dos semicondutores do tipo *n*, são os elétrons. Neste sentido, para os semicondutores do tipo *p*, os portadores de carga majoritários são os “buracos” ou vacâncias.

A preparação de semicondutores extrínsecos com portadores de carga variados é um campo muito amplo da pesquisa com esse tipo de material. Assim, dos diversos métodos e técnicas existentes para este fim, as técnicas eletroquímicas chamam atenção basicamente em função da versatilidade. Os primeiros semicondutores preparados utilizando uma metodologia eletroquímica foram os teluretos de Cádmio, seguidos por selenetos misturados com elementos como Cádmio, Chumbo e Enxofre².

A eletrodeposição de filmes de Selênio e Telúrio chama atenção como uma das maneiras mais interessantes de se obter filmes com propriedades semicondutoras,

adequados para a utilização em dispositivos fotoeletroquímicos. Isso é atribuído a utilização de uma metodologia mais flexível, com baixo custo e que pode ser empregada à temperatura ambiente²⁻⁴.

A maioria dos materiais semicondutores, com aplicações optoeletrônicas é caracterizada por serem monocristais com perfeita orientação cristalográfica e pureza elevada. Alguns semicondutores são filmes policristalinos e são utilizados geralmente como células solares. A principal vantagem dos policristalinos é o menor custo de preparação. Algumas metodologias estão disponíveis para a obtenção de filmes semicondutores, dentre as quais, os métodos eletroquímicos⁵.

Os métodos eletroquímicos são convenientes e podem ser aplicados tanto em baixas temperaturas (utilizando eletrólitos aquosos ou solventes orgânicos), assim como em altas temperaturas (utilizando sais fundidos). Porém, a grande maioria dos compostos semicondutores são preparados a baixas temperaturas em virtude da praticidade, simplicidade, controle e operação dos equipamentos, além de que as soluções aquosas são menos complexas do que sais fundidos⁶.

Outras vantagens da utilização dos métodos eletroquímicos é o controle do crescimento dos filmes referente à cristalinidade, tais como: a) as temperaturas (baixas) são sempre abaixo do ponto de ebulição e desta maneira pode-se trabalhar com baixas concentrações do metal em solução; b) os eletrólitos aquosos exercem pouca influência na formação de óxidos do metal; c) o controle de potencial propicia a seletividade, de modo que o potencial aplicado favoreça a deposição do metal de interesse. Por outro lado, no caso da deposição sequencial de vários metais (compostos binários ou ternários), isso se torna possível, desde que a concentração dos metais de interesse seja alterada; d) de acordo com o tipo de eletrodo e o metal que se deseja depositar, uma variedade enorme de compostos pode ser preparada; e) a eletrodeposição é conveniente para a deposição de tipo epitaxial, uma vez que o crescimento pode ser controlado de forma uniforme sobre o substrato⁶.

Essas vantagens apontam para a possibilidade de se trabalhar com semicondutores como filmes finos e com composições variadas. O reflexo disso é um grande número de publicações que descrevem a preparação e a caracterização de semicondutores utilizando técnicas eletroquímicas⁶⁻⁹.

Teoria – Aspectos da termodinâmica dos processos eletroquímicos

A eletrodeposição de compostos semicondutores, assim como toda reação química pode ser convenientemente descrita pelas leis da termodinâmica. No caso da eletrodeposição, as reações são processos não espontâneos; isto é, a mudança de energia livre total (ΔG) é positiva. Ou seja, é necessário que energia seja fornecida ao sistema, para que as reações possam ocorrer. Considere o exemplo de um íon M^{n+} que será reduzido a M:

A energia livre para esta reação¹⁰ é:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right) \quad \text{Equação 1}$$

onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura na escala absoluta e a é a atividade das espécies M e M^{n+} .

A atividade é relacionada à concentração pelo coeficiente da atividade (f).

$$a = f[M^{n+}] \quad \text{Equação 2}$$

Uma discussão mais completa sobre atividade e coeficiente de atividade é apresentada por vários livros textos publicados na literatura⁷⁻⁹. Para fins práticos, será utilizada a concentração das espécies, ao invés da atividade:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln[M^{n+}] \quad \text{Equação 3}$$

Por outro lado, a energia livre associada a um processo redox pode ser convenientemente descrita por:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Equação 4}$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e E é o potencial. Assim, a **Equação 1** pode ser reescrita em função da **Equação 3** na equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{[M^{n+}]} \right) \quad \text{Equação 5}$$

onde E^0 é o potencial padrão da reação redox.

A termodinâmica está voltada para os aspectos de equilíbrio durante a deposição. Porém, o processo de deposição ocorre em condições dinâmicas, fora do equilíbrio, onde parâmetros cinéticos devem ser avaliados para que seja possível determinar alguns aspectos do processo de deposição, como a cinética de transferência eletrônica e a velocidade de deposição. Do ponto de vista prático, é mais importante determinar as circunstâncias de rendimento para um depósito homogêneo e a taxa de crescimento prevista sob as condições experimentais empregadas.

Em muitos casos a velocidade de eletrodeposição é limitada pelo tipo de crescimento do filme sobre o substrato. Isso ocorre em função da corrente limite de deposição. Despic e Popov¹⁰ desenvolveram uma equação para determinar essa corrente:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{-\alpha_c F \eta}{RT} - \exp \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right] \leq i_{L,1} \quad \text{Equação 6}$$

sendo i é a corrente total, i_0 é a densidade de corrente de troca, α_c e α_a são os coeficientes catódico e anódico de transferência eletrônica, e η é o sobrepotencial da reação. Para valores de $\eta \gg RT/nF$ a contribuição de corrente catódica é desprezível, e para valores de $\eta \ll RT/nF$ a contribuição de corrente anódica é desprezível ($RT/nF = 25,7$ mV a 25°C). O valor de $i_{L,1}$, a densidade de corrente limite pode ser calculada de acordo com a equação:

$$\eta = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{i_{L,1}}{i_0} \right) \quad \text{Equação 7}$$

É possível calcular a densidade de corrente crítica para cada tipo de eletrodepósito formado, mesmo em casos onde a velocidade de crescimento seja bem alta.

Por outro lado, Kroll¹² sugere determinar a velocidade de crescimento do filme de acordo com o metal utilizado em função do tempo de deposição. Utilizando a lei de Faraday pode-se calcular a massa do metal depositado durante a eletrodeposição.

$$w = \frac{(Mq\varepsilon)}{(nF)} \quad \text{Equação 8}$$

em que M é a massa molar do metal, q é a carga e ε é a eficiência do processo de eletrodeposição. Já o volume, (v), do filme pode ser obtido a partir de:

$$(v) = \frac{(Mq\varepsilon)}{(\rho nF)} = Ay \quad \text{Equação 9}$$

Em que ρ é a densidade do metal, A é a área do substrato e y é a espessura do filme. Assim, a velocidade pode ser determinada por (dy/dt) :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{M\varepsilon}{\rho nFA} \frac{dq}{dt} = \frac{M\varepsilon}{\rho nF} \frac{I}{A} = \frac{M\varepsilon}{\rho nF} i \quad \text{Equação 10}$$

O termo $M/\rho nF$ é constante em quaisquer condições do processo de eletrodeposição e i é a corrente em ampère/cm². Por exemplo, considerando a deposição de sulfeto de Cádmio (CdS), partindo de uma solução contendo íons Cd²⁺ e íons sulfato SO₄²⁻, tem-se que o número de elétrons é igual a 8e⁻, a densidade é 4,82 g/cm³ e a massa molecular igual a 144,46 g/mol. Substituindo esses valores na Equação 10, a velocidade de crescimento é de $3,88 \times 10^{-5}$ cm³/A.s. Aplicando uma densidade de corrente de 40 mA/cm², a velocidade de crescimento para o CdS ($\varepsilon = 1$) será de $1,55 \times 10^{-9}$ m/s. Porém, experimentalmente, o valor de ε é menor do que um.

A Deposição em Regime de Subtensão

A eletrodeposição envolve a formação de uma nova fase e as suas principais etapas envolvem: a) fenômenos interfaciais, tais como a transferência de elétrons, a adsorção e o transporte de massa para a superfície ou para a solução; b) ativação dos núcleos ou nucleação; c) crescimento de cristais controlado pelos fenômenos interfaciais citados; d) interação de centros de crescimento – efeito da sobreposição; e) crescimento multicamadas¹³.

Uma revolução nos processos eletroquímicos foi a Deposição em Regime de Subtensão (DRS) que surgiu como alternativa na preparação de novos materiais eletródicos, sendo um dos fenômenos mais discutidos e revisados na literatura¹⁴⁻¹⁸. O termo deposição em regime de subtensão (do inglês *Underpotential deposition*) refere-se à deposição de ad-átomos originados de íons metálicos com uma carga $+z$ (M^{+z}) sobre um substrato diferente do metal que se deposita. Esta deposição ocorre em um potencial mais positivo do que o potencial de equilíbrio para a formação de uma fase sólida do metal e, por isso, o fenômeno é chamado deposição em regime de subtensão.

O estudo da DRS de metais sobre substratos eletrocatalíticos pode servir para muitos propósitos, entre os quais: (i) melhora das propriedades e melhor distribuição dos sítios ativos do substrato ou (ii) geração de superfícies modificadas com propriedades catalíticas melhoradas¹⁴⁻¹⁶.

A deposição em regime de subtensão está relacionada com a diferença do potencial químico do átomo depositado sobre um substrato diferente (μ_{ad}) e o átomo depositado sobre o próprio metal (μ_{metal})¹⁸. Isto é dado pela equação abaixo:

$$\mu_{ad} - \mu_{metal} = z \cdot e_0 \cdot (E(\theta) - E_R) = z \cdot e_0 \cdot \Delta E_p \quad \text{Equação 11}$$

em que $E(\theta)$ é o potencial do eletrodo necessário para se alcançar um recobrimento θ , E_R é o potencial reversível de Nernst para a deposição do íon metálico sobre o próprio metal, e ΔE_p é o deslocamento de potencial de Nernst para o ad-átomo, no processo de redissolução anódica de depósito. Esse processo é ilustrado na Figura 1. A diferença entre o potencial químico dos ad-átomos e o do metal é uma medida da energia de ligação entre as espécies adsorvidas e o substrato.

O equilíbrio entre a fase sólida do metal e o eletrólito está baseado no equilíbrio entre o átomo metálico e o íon metálico no eletrólito (Figura 1A). A reação entre esses dois estágios no equilíbrio já foi descrita anteriormente¹⁶, $M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-$.

Figura 1: (a) Deposição eletroquímica do metal (A) no potencial de Nernst e (b) deposição de uma camada do metal (A) sobre o substrato (S) (metal diferente do metal (A)). Se na situação (b) o metal (A) deposita em um potencial mais positivo do que o potencial reversível de Nernst ocorre a deposição em subtensão. A camada depositada em subtensão é estável no intervalo de potenciais entre E_{DRS} e E_{Nernst} .

O potencial de equilíbrio do eletrodo depende da estrutura do substrato e da camada em que vai se adsorver. Pois as interações que ocorrem tanto entre o ad-átomo e o substrato (verticais), como entre os ad-átomos (laterais) em uma camada depositada em subtensão dependem do potencial de equilíbrio do recobrimento θ . A camada depositada em subtensão interfere no potencial da DRS, assim como na possível co-adsorção de ânions do eletrólito e a formação de uma estrutura composta por esses ânions. Em outras palavras, as camadas depositadas em regime de subtensão são muito mais complexas do que uma camada adsorvida como em ultra-alto-vácuo, e necessitam de uma compreensão do comportamento das isotermas para se descrever o processo de deposição em regime de subtensão¹⁶.

O estudo termodinâmico do processo de deposição em regime de subtensão iniciou-se por volta de 1949, quando Roger e Stehney¹⁷ propuseram um modelo que considerava uma relação linear entre a atividade na submonocamada, a_{MC} , e o recobrimento θ , sendo que $a_{MC} = f_M \cdot \theta$ para $0 \leq \theta \leq 1$ (recobrimentos menores do que uma monocamada).

O modelo inicial proposto acima sofreu algumas modificações, como demonstrado por Kolb¹⁸. Já em 1983, Bruckenstein e Swathirajan¹⁹ propuseram leis fenomenológicas que governam a dependência da taxa de recobrimento com a

concentração da solução da espécie depositada em subtensão e com o potencial aplicado. A partir de então criou-se um formalismo para explicar a relação entre o potencial de equilíbrio e a formação da submonocamada. Esses autores deixaram evidente a existência de um potencial eletroquímico entre o adsorbato e a solução, em função do equilíbrio de transferência de carga:

onde S é o substrato, e M^{z+} e M são as espécies dissolvidas e adsorvidas, respectivamente. Desta maneira, o potencial de equilíbrio para a deposição da monocamada¹⁶, ΔE_{MC} , pode ser descrito como:

$$\Delta E_{MC} = \Delta E_{MC}^0 + \frac{RT}{\gamma_{Ads} F} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{MC}} \quad \text{Equação 13}$$

em que ΔE_{MC}^0 é o potencial padrão da deposição da monocamada, que depende da isoterma de adsorção específica escolhida para descrever a atividade de a_{MC} dos ad-átomos em um recobrimento θ , mas depende também da possível existência de estados múltiplos de energia do adsorbato na janela de potenciais da monocamada. Os outros termos da equação são $a_{M^{z+}}$ a atividade dos íons metálicos em solução, z a valência destes íons, que podem inclusive se encontrar na forma aquo, no seu estado neutro ou ainda complexado. A valência de eletrossorção é descrita como¹⁶:

$$\gamma_{Ads} = \frac{1}{F} \left[\frac{\partial \mu_{M^{z+}}}{\partial (\Delta E_{MC})} \right]_{\Gamma} \quad \text{Equação 14}$$

e depende do estado eletrônico do adsorbato. Se $\gamma_{Ads} = z$, então o processo de deposição é puramente faradaico e há transferência total de carga. Quando a DRS ocorre por um mecanismo não faradaico, por exemplo, por adsorção eletrostática com ou sem transferência parcial de carga, γ_{Ads} terá um valor diferente da carga z do íon metálico. Deposição não faradaica ocorre mais frequentemente para metais com potenciais de equilíbrio muito negativos e grandes sobrepotenciais para deposições a partir de soluções aquosas (por exemplo, metais alcalinos). Assim, a atividade da monocamada

não apresentará mais uma dependência exponencial simples com o potencial do eletrodo, mas deverá se caracterizar por uma dependência do potencial com a capacidade de adsorção bastante complexa¹⁶. Esta diferença é uma maneira de se distinguir entre os dois tipos de mecanismos de DRS.

Uma discussão mais ampla sobre os conceitos de valência de eletrossorção, adsorções múltiplas, adsorção em múltiplos estados energéticos e isothermas para o recobrimento em subtenção podem ser encontradas nas referências^{16, 20-31}.

A análise dos processos de DRS, os estudos relacionados à natureza do substrato e dos íons metálicos podem ser analisados utilizando técnicas eletroquímicas potenciodinâmicas, como a voltametria cíclica e a cronoamperometria³²⁻³⁶.

Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)

A microbalança de cristal de quartzo é uma técnica que possibilita estudos de características de estrutura e composição da interface eletródica. O princípio de funcionamento está baseado em um cristal de quartzo colocado entre dois metais, onde é aplicada uma corrente alternada, causando uma vibração na frequência ressonante, a qual é proporcional a variações de massa³⁷.

A aquisição de dados com a MECQ pode ser feita de maneira simultânea com os experimentos eletroquímicos, desde a preparação de filmes finos até a formação de mono ou submonocamada. Esses estudos fornecem informações mecánísticas sobre a deposição ou dissolução, morfologia da superfície e variações de massa durante processos redox ou reações químicas³⁸.

A nomenclatura adotada seja para microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ), ou microbalança de cristal de quartzo (MCQ) é atribuída à presença ou não do sistema eletroquímico. De acordo com cada tipo de experimento, a utilização do sistema eletroquímico pode ser adequada. Isso mostra a versatilidade da microbalança na observação de fenômenos interfaciais, como a variação de massa ou a simples aplicação como sensor (leitura da variação de frequência)³⁹.

Portanto, o funcionamento da microbalança está associado à ressonância do cristal de quartzo. O primeiro efeito a ser observado nesse caso é o efeito piezo-elétrico. Os estudos iniciais foram conduzidos com vários tipos de cristais, dentre eles o quartzo, sais de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a turmalina. Todos esses cristais apresentam um sinal proporcional a uma diferença de potencial aplicado. Essa resposta é denominada

de *stress*, sendo essa uma propriedade intrínseca dos materiais acêntricos, assim como acontece com os monocristais, onde a orientação dos dipolos é concordante com a sua rede cristalina. Assim, as cargas geradas (*stress*) em um cristal sofrem um desarranjo em função da cristalinidade do material. Se o *stress* aplicado for direcionado, gerando um dipolo, o resultado pode ser correlacionado com um momento dipolar definido. As redes de cargas elétricas geradas na superfície do cristal, o nível e a direção dessas cargas dependem da orientação dos dipolos e das faces do cristal. A partir dessa correlação entre o *stress* e a conversão do efeito piezo-elétrico tem-se o princípio de funcionamento da microbalança de cristal de quartzo³⁸.

A simetria do cristal é determinante em um material piezo-elétrico, pois a partir daí é aplicado o potencial, que por sua vez determina a direção que as cargas vão seguir. O quartzo sofre uma deformação elástica. Uma prova disso é que uma polaridade no sentido oposto é observada de forma idêntica na outra face³⁸.

Existem cortes adequados para cada tipo de cristal, e isto implica em um ângulo adequado de corte, sendo que cada corte apresenta propriedades distintas. O cristal de quartzo pode apresentar três tipos de cortes preferenciais AT, BT e SC, sendo que o AT é o mais utilizado em estudos eletroquímicos por sofrer uma menor influência com a variação de temperatura e efeitos de viscoelasticidade da solução (vide adiante). A frequência fundamental de vibração do cristal de quartzo também pode ser variada, sendo que nos estudos mais atuais em eletroquímica observam-se frequências de 5 e 10 MHz, por terem alta sensibilidade e mais facilidade no manuseio experimental³⁹.

O resultado do momento vibracional de quartzo é determinado pela onda acústica que se propaga através do filme depositado sobre o cristal, com um *feedback* na superfície do cristal. A relação entre as frequências do filme e do quartzo é apresentada na equação de Sauerbrey⁴⁰:

$$\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / A(\mu_q \rho_q)^{1/2} \quad \text{Equação 15}$$

onde Δf é a diferença de frequência observada em Hz, f_0 é a frequência fundamental do quartzo e a variação da massa é representada por Δm . Sauerbrey leva em consideração a área A , como a área ativa do piezo-elétrico e as letras gregas μ e ρ representam, respectivamente, o módulo de cisalhamento e a densidade do quartzo (2,65 g cm⁻²) que é específica para cada tipo de corte do quartzo.

A equação de Sauerbrey foi desenvolvida e aplicada em um experimento envolvendo gases, em condições especiais (no vácuo). Para estudos em soluções aquosas e não aquosas, o valor de Δf varia em função de uma série de fatores, como a viscosidade e densidade do meio, a pressão hidrostática, a rugosidade da superfície, a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da superfície e a temperatura. Essas contribuições são diferentes, porém interdependentes. Os efeitos causados por esses parâmetros são observados geralmente para pequenas variações de frequência, como a deposição de submonocamada³⁷.

Essa relação estabelecida por Sauerbrey assume que a variação de frequência é resultante da massa depositada a uma distância radial do centro do cristal, ou seja, a massa (frequência) varia de forma concêntrica. Entretanto, a variação da frequência depende do coeficiente de sensibilidade (C_f ou K), que é igual à diferenciação (S) entre a frequência e a massa (**Relação 1**)³⁸.

No entanto, para assumir a variação de frequência com a variação de massa depositada é necessário observar o coeficiente de sensibilidade, C_f ou K , que corresponde à diferença entre a frequência e a massa na região de vibração.

$$C_f \text{ ou } K = \frac{df}{dm} = S$$

$$C_f \text{ ou } K = \int_0^{2\pi} \int_0^r S(r, \phi) r dr d\phi$$

Relação 1

A relação acima descreve a combinação entre o ângulo (ϕ) e o raio (r) do disco do cristal de quartzo.

Para assumir essas condições é preciso garantir que o filme se deposita de forma uniforme, pois assim S vai atender as condições de ressonância. A deposição por *sputtering* ou evaporação dos filmes metálicos sobre o cristal de quartzo deve obedecer às condições do crescimento Gaussiano^{38,40}.

A equação de Sauerbrey contempla o módulo de cisalhamento e a variação de massa como um movimento elástico, e a harmonia de formas de vibração como frequências variantes. A somatória dessas frequências é interpretada como a variação de frequência observada³⁸.

A maior diferença entre o modo de ressonância do quartzo e outros sistemas harmônicos é que durante a oscilação, o movimento é considerado totalmente inelástico,

e assim a perda de energia é mínima. Por outro lado, pequenas perdas durante a ressonância do quartzo permitem uma determinação mais precisa do período de oscilação. Isso é equivalente a dizer que a frequência ressonante do cristal de quartzo pode ser determinada com mais precisão. Esta propriedade é a principal vantagem da utilização do quartzo no monitoramento da frequência em estudos com a MCQ. A comparação com o pêndulo facilita a compreensão do princípio de funcionamento da MCQ. A resultante de uma “perturbação” implica numa mudança drástica na variação da frequência e na exatidão das medidas realizadas. Por esse motivo, alguns cuidados devem ser tomados na aplicação da MCQ em sistemas eletroquímicos e não-eletroquímicos.

Algumas situações mencionadas como não-ideais devem ser evitadas na aplicação da MECQ, tais como: o efeito viscoelástico, perdas/ganhos excessivos de massa, a rugosidade da superfície, o *stress* da superfície, distribuição não-uniforme da massa, etc.

a) O efeito viscoelástico

A possibilidade de alterações na viscoelasticidade de um filme depositado pode levar a mudanças na morfologia e na expansão do filme, apesar desses comportamentos serem geralmente ignorados, no entanto, essas alterações implicam numa maior interação dos solventes com o filme, e por sua vez, resultam em variações na viscosidade/elasticidade do filme. Esse comportamento, ainda leva a conclusões equivocadas, quanto ao transporte de massa, causado por contribuições nos valores de $\rho_f \eta_f$ (associados com a rigidez do filme depositado sobre o cristal de quartzo)³⁸. Esse efeito, normalmente, é mais evidenciado em estudo com polímeros como o polinitroestireno e o politiofenol, onde condições de contorno devem ser aplicadas a fim de se minimizar efeitos na viscoelasticidade, e evitar conclusões equivocadas sobre o comportamento redox desses materiais.

b) Variações excessivas de massa

Perdas excessivas ou aumentos drásticos de massa podem interferir na sensibilidade do cristal da microbalança. Esse efeito pode ser observado na equação de Sauerbrey (**Equação 15**), onde um ganho brusco de massa resulta numa variação negativa da frequência. Uma diminuição do numerador da equação, implica em uma

perda de sensibilidade da MCQ. Medidas utilizando a MCQ são consideradas precisas, quando a variação de massa não excede 2% da massa do cristal.

c) A rugosidade da superfície

A rugosidade, a nível microscópico, do eletrodo da microbalança exerce uma influência importante, no comportamento do cristal em meio aquoso. As microcavidades na superfície contribuem positivamente na variação da massa, e essa componente variável implica na quantidade de líquido presente nas cavidades e no tamanho dessas cavidades na superfície. Esse efeito é mais pronunciado durante a oxidação de eletrodos de ouro em meio neutro ou alcalino. A variação da frequência experimental durante a oxidação é muito maior do que a variação de frequência esperada para o fenômeno da formação de óxido. Isso é atribuído a moléculas de água que ficaram “retidas” nas microcavidades formadas durante a oxidação do ouro. Schumacher *et al.*⁴¹⁻⁴⁴, calcularam ainda a contribuição dessas cavidades formadas, na variação da massa, e ainda apontam que cerca de 80% da variação de massa observada em experimentos dessa natureza são associadas com a formação de microcavidades na superfície dos eletrodos.

d) O *stress* da superfície

Trabalhos com a MCQ normalmente utilizam cristais de quartzo com corte do tipo AT. Na preparação do aparato experimental é comum deixar o cristal submerso na solução, onde a coluna de líquido fica exposta ao ar. Essa coluna de líquido e ar exerce uma pressão hidrostática sobre o cristal e isso interfere nas leituras de variação de frequência.

Esse efeito foi observado pela primeira vez por Heusler *et al.*⁴⁵ que notaram um comportamento anormal na variação da frequência em relação a pressão hidrostática exercida sobre o cristal. A tendência desse efeito pode ser observada, também, na equação de Sauerbrey. Um *stress* causado no metal depositado sobre o cristal de quartzo resulta numa diminuição da frequência observada, sendo assim correlacionado com um ganho de massa. Esse efeito, ainda, é mais pronunciado em cristais com corte do tipo AT. Já em cristais com corte do tipo BT (que apresentam magnitude análoga ao corte AT) o resultado do efeito dessa pressão hidrostática é um aumento da variação da frequência, implicando na diminuição da variação de massa observada.

Assim uma tentativa de minimizar os efeitos da pressão hidrostática sobre os cristais de quartzo é evitar a formação de colunas de líquido ou ar sobre o cristal, com efeito maior da força da gravidade.

Uma sugestão apontada neste trabalho é utilizar o cristal de quartzo perpendicular à bancada de trabalho. A visualização do sistema utilizado neste trabalho será descrita na parte experimental.

e) Interfacial Slippage

Os modelos estabelecidos para descrever a variação de massa utilizando a MCQ, dificilmente levam em consideração o efeito da primeira camada de solvente sobre o eletrodo da microbalança. A presença de um solvente hidrofílico ou hidrofóbico na superfície do cristal exerce influências nos resultados observados cujos efeitos devem ser levados em consideração. A primeira camada de solvente vibra na mesma velocidade e intensidade do cristal. A partir da segunda camada de solvente, a velocidade e a intensidade de vibração mudam de acordo com o efeito hidrodinâmico do solvente.

Assim, fica evidente que a interação do solvente com a superfície do eletrodo exerce uma influência na variação da frequência (massa). Um acréscimo ou decréscimo da frequência pode ser observado, no caso de uma superfície hidrofílica em um meio não aquoso. Pode-se observar esse efeito após a modificação da superfície com uma monocamada de reagente adsorvido, tal como a adsorção de hidrogênio sobre platina. A primeira camada de hidrogênio (hidrofílica) adsorve facilmente, já a segunda camada é considerada hidrofóbica, uma vez que o eletrodo de platina está modificado com uma monocamada de hidrogênio. Assim, essa segunda camada de hidrogênio adsorvido sobre Pt-H gera uma variação de frequência que não corresponde a variação de frequência esperada, podendo levar a uma interpretação equivocada do fenômeno⁴⁵.

f) Distribuição não-uniforme da massa

A maioria dos trabalhos realizados utilizando a microbalança acoplada ao sistema eletroquímico utiliza a equação de Sauerbrey, e isso implica na existência de uma condição ideal para essa aplicação. Assim o comportamento ideal para esse tipo de aplicação é garantir uma distribuição uniforme dos filmes formados sobre o cristal piezoelétrico. A uniformidade dos filmes crescidos é essencial em estudos com a

microbalança eletroquímica, pois, até a calibração proposta por Brunckenstein¹⁹ depende dessa precisão.

Os primeiros trabalhos com a microbalança de cristal de quartzo (MCQ), foram relacionados ao estudo da eletrodeposição de metais. A primeira aplicação da MCQ foi em 1959, com um limite de precisão de 0,03 µg, sob condições experimentais bem definidas. Atualmente as microbalanças de cristal de quartzo medem variações de massa na ordem de 0,003 µg, chegando à detecção de submonocamada³⁷.

No contexto da interpretação dos fenômenos interfaciais é necessário fazer uma breve discussão sobre os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície eletródica utilizada neste trabalho (eletrodo de Au da MECQ).

Estudos eletroquímicos do eletrodo de Au em meio ácido

Os estágios iniciais da formação de óxidos, assim como o recobrimento com monocamada de ânions ou metais, são processos diferentes entre si e podem variar de acordo com a orientação cristalográfica do substrato. Por meio da voltametria cíclica pode-se determinar qual a possível influência do plano cristalográfico e da natureza do eletrólito frente a processos eletroquímicos variados⁴⁶.

No entanto, o fundamental é ter conhecimento sobre os principais processos envolvidos durante a reação de oxidação, uma vez que, independente da topografia do substrato, o comportamento eletroquímico observado são (a) adsorção de OH; (b) organização da dupla camada elétrica, acompanhado no processo de rotação dos dipolos da água (OH-Au) e (c) adsorção e dessorção de ânions⁴⁷.

Um processo importante, que deve ser citado, quando se trata da organização e reconstituição ou reconstrução da superfície eletródica é o *place exchange*. É um processo que envolve a formação de uma camada de um filme de óxido, que é responsável por uma estereose observada durante os processos de oxidação e redução de eletrodos metálicos⁴⁸.

No caso da platina, Jerkiewicz *et al.*⁴⁹ propõem que as etapas envolvidas na oxidação da platina em meio ácido são:

As moléculas de H₂O se adsorvem com a formação dos grupos hidroxila (OH_{ads}), após esta etapa, ocorre o *place exchange*, que é a substituição dos OH_{ads} por espécies O sobre os átomos de Pt. Subsequentemente, ocorre a oxidação do OH_{ads} formando Pt – O. Este mecanismo foi proposto com base na reversibilidade do processo de oxidação da Pt, nos seus estágios iniciais, onde o recobrimento, θ , com espécies OH_{ads} e/ou O é menor do que 0,2⁴⁹⁻⁵²

Estudos realizados em meio de Cl⁻, mostraram que ocorre a inibição do início da formação de Pt – O, na presença deste ânion, sendo que o início processo só veio a ocorrer em potenciais mais positivos do que 1,1 V (muito mais positivo do que o observado em meio de perclorato ou (bi)sulfato)⁵²⁻⁵⁴.

Experimentos realizados utilizando espectroscopia de Auger, mostraram que o *place exchange* ocorre entre 1,1 e 1,2 V (sobre eletrodos de Pt policristalina). Mesmo com o aumento da concentração de espécies O sobre a superfície já recoberta com PtO, este excesso não incorporam na superfície formado mais camadas de PtO além do que a estrutura cristalina da platina permite^{49,55,56}.

Por outro lado, Bruckenstein e Shay⁵⁷ propõem o *place exchange*, com base em experimentos utilizando voltametria cíclica e a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (Cristal de quartzo recoberto com Au), onde os autores descrevem claramente três etapas:

Neste caso há a adsorção de H₂O sobre o eletrodo de Au, de acordo com Bruckenstein e Shay⁵⁷. Inicialmente ocorre o processo de transferência de 1e⁻ que oxida a água adsorvida sobre o eletrodo de Au, e formam-se os radicais hidroxil (OH) (Reação 5).

O estudo foi realizado utilizando a MECQ, e os autores mostraram que a variação de massa envolvida na perda de 1H, durante a transferência eletrônica é muito pequena para se detectar.

A etapa descrita na Reação 6 mostra a transferência do segundo elétron, e ocorre a formação do óxido. Ao mesmo tempo ocorre o *place exchange*, que se caracteriza com a troca de lugar das espécies O na superfície do eletrodo de Au para uma camada abaixo da camada mais superficial. Finalmente, as moléculas de H₂O são adsorvidas sobre o eletrodo, como apresentado na Reação 7.

Como a transferência do segundo elétron compete com o *place exchange*, este processo não é suficiente para que ocorra a formação de uma monocamada completa de OH sobre o eletrodo de Au, pois se trata de uma reação com uma constante de velocidade muito alta⁵⁷.

O processo de redução do óxido de Au mostra que o *place exchange* se configura como a etapa determinante da reação global de oxidação do Au. Os autores⁵⁷ tentaram confirmar este processo com experimentos de coulometria, onde foi avaliada a carga em função da variação de massa apresentada durante a redução de AuO.

Portanto, uma diferença marcante entre os processos de *place exchange* entre os eletrodos de Au e Pt, é quanto a adsorção de água na etapa final do processo, onde sobre o eletrodo de Pt⁴⁹ ocorre a oxidação direta formando PtO e no caso do eletrodo de Au^{57,58}, após a formação de AuO ocorre a adsorção de H₂O_{ads}.

Em linhas gerais pode-se descrever o *place exchange* como uma etapa eletroquímica que se caracteriza pela adsorção de espécies Oh e/ou O, ocasionando um rearranjo da camada mais superficial do metal (*e.g.* Au ou Pt). Este processo é uma etapa que ocorre logo após a oxidação eletroquímica e pode ocorrer antes da redução eletroquímica do metal. Este processo pode ser favorecido em função do potencial aplicado e da velocidade de varredura dos potenciais utilizada^{59,60}.

A probabilidade do *place exchange* ocorrer em conjunto com a adsorção de ânions depende do potencial termodinâmico do metal oxidar em relação ao potencial de carga zero e da hidrofobicidade do metal⁶¹. Neste sentido Conway e co-autores⁶² mostraram que a transferência do primeiro elétron forma uma monocamada de OH, em uma reação direta (Reação 8):

Reação 8

A Figura 2 mostra a designação dos picos para processos distintos de oxidação sobre o eletrodo de ouro em meio de ácido perclórico. Este é o caso do ouro policristalino e o primeiro pico OA1 corresponde a formação da primeira monocamada de OH depositada especificamente entre os ânions adsorvidos (**Reação 9**).

Reação 9

Figura 2: Ouro policristalino em meio de $HClO_4$ 10^{-3} mol L^{-1} , $v = 20$ mV $\cdot$ s $^{-1}$. Figura extraída da Referência 46.

O pico OA1 só é reversível quando observado em altas velocidades de varredura, ou em soluções muito diluídas (10^{-3} mol L^{-1}). Já o pico OA2, se apresenta como um pequeno ombro bem definido em aproximadamente 1,30 V para o $HClO_4$, já para H_2SO_4 e HF em 1,35 V (*vs* ERH).

O pico OA2 finaliza a deposição de OH acompanhada pela reação de dessorção de ânions (**Reação 10**). Estas deposições correspondem à formação da primeira e segunda camadas de OH sobre as sub-monocamada previamente depositadas. Estes processos ocorrem de forma dinâmica com o re-arranjo das camadas na superfície do eletrodo (**Reação 11**), e a redução destas monocamada formadas representa o pico OCIII (Figura 2).

Reação 10

Reação 11

A **Reação 12** mostra a acomodação dos ânions e o processo de rotação que ocorre simultaneamente. Esse processo é denominado, segundo Conway, como RTO (do inglês, *replacement-turnover*). O pico OA3 é associado à deposição da terceira monocamada de OH sobre o eletrodo, sendo que este já continha duas camadas anteriormente depositadas. A transferência do segundo elétron ocorre no pico OA4, de acordo com a Reação 13. Esse processo ocorre com facilidade sobre Au policristalino⁶².

No segundo estágio de oxidação da superfície, observado por Burshtein[†], citado por Conway⁴⁶, na verdade ocorre a oxidação de duas espécies $M(OH)_2$. Antes disso, nenhuma dessas espécies irá somar estequiometricamente nas reações, mas certamente terão um estado de oxidação superior no óxido formado.

As correntes catódicas observadas, na varredura em sentido negativo são associadas à redução dos óxidos formados em diferentes estágios. O pico OC1 é referente à oxidação observada no pico OA1, com alto grau de reversibilidade. Enquanto o pico OCIII é atribuído a redução das espécies formadas em RTO.

É interessante observar que quanto mais positivo o potencial de oxidação menos reversível se torna o processo de redução das espécies. Pode se observar que no pico OA2 existe um máximo de corrente que é alcançado, acompanhado de um decaimento de corrente, na sequência. Este processo ocorre, devido a um esgotamento da superfície (sítios ativos), e assim para um potencial mais positivo isso não ocorre, devido ao fato da superfície estar recoberta com espécies OH ou O. A velocidade de reação atinge seu valor máximo, e a quantidade de espécies OH ou O é maior do que a quantidade de sítios ativos de Au livres para que a reação continue. O reflexo desse processo é evidenciado durante a redução, na varredura reversa, onde a redução das espécies OH ou O se torna cada vez menos reversível.

Esse processo eletroquímico que ocorre em RTO pode ser dividido em dois passos: o primeiro é a reação reversível de inversão das espécies OH (**Reação 14**). É uma reação rápida sobre Au, em baixas velocidades de varredura (*ca.* 20 mV s⁻¹), sendo

[†] R. K. Burshtein. *Elektrokhimiya* **3**, 249 (1967). Referência bibliográfica retirada da referência 46.

pouco influenciada pela temperatura. Já o segundo passo, trata-se de uma redução eletroquímica (**Reação 15**). O pico OCIII, normalmente aparece como dois picos, sendo que este segundo pico é associado à redução de uma fração de OH⁶².

Reação 14

Reação 15

Os estudos sobre a formação de filmes de óxidos sobre metais nobres são muito abrangentes, e a partir desses estudos uma gama variada de modelos associados a processos interfaciais são criados. Paralelamente, a utilização da microbalança de cristal de quartzo pode ser aplicada com o objetivo de se compreender melhor os processos interfaciais de oxidação de metais nobres como Au e Pt, especialmente quanto aos estágios iniciais de substituição de moléculas de H₂O e ânions co-adsorvidos ou espécies OH ou O que se reacomodam na superfície eletródica⁶³. A aplicação da microbalança em estudos dessa natureza é importante em função da microbalança ser uma importante ferramenta quantitativa em estudos referentes à cinética dos processos eletroquímicos.

Revisão Bibliográfica

A fenomenologia da deposição em regime de subtenção

O fenômeno da DRS, ou seja, a deposição em quantidades de submonocamada de um metal em um substrato diferente a potenciais mais positivos do que o potencial reversível de Nernst já vem sendo relatado há bastante tempo. Um dos primeiros trabalhos abordando este tema foi publicado por Hevesy[‡], que observou um desvio da lei de Nernst quando quantidades mínimas de metais radioativos eram depositadas sobre Cu. De acordo com as curvas isotermas observadas por Hevesy, o ramo assimétrico para potenciais positivos apontava para a adsorção de metais em potenciais mais positivos (até centenas de milivolts) do que o potencial de Nernst. Na sequência deste trabalho, Herzfeld[§] com base no formalismo da termodinâmica assumiu que a atividade da fase sólida era uma função do recobrimento θ , enquanto o depósito a não recobre totalmente o substrato. Na mesma linha de raciocínio, a velocidade de redissolução para um eletrodo recoberto de forma incompleta era menor do que aquela para o eletrodo totalmente recoberto (em função desta velocidade também ser função do recobrimento)⁶⁴.

Outros grupos de pesquisa investiram nos estudos deste desvio da lei de Nernst, agora explorando a redissolução dessas pequenas quantidades de metais depositadas sobre um substrato diferente. Rogers *et al.*⁶⁵ estudaram a deposição de traços de Ag e Cu radioativos sobre Pt, Au, Pd, Rh e W, em função da variação de vários parâmetros, como a concentração dos íons, do eletrólito de suporte e de agentes complexantes. O foco principal destes trabalhos era a determinação eletroanalítica desses metais. Com base nos estudos de Rogers, os conceitos de Herzfeld foram ampliados, indicando que a atividade da fase sólida na monocamada não era constante e igual a 1, mas variava de acordo com:

$$a_{MC} \begin{cases} \theta & \text{para } 0 \leq \theta \leq 1 \\ 1 & \text{para } \theta \geq 1 \end{cases}$$

Um termo adicional, E_a , foi introduzido para considerar as interações específicas entre as espécies reduzidas e a superfície do substrato. Assim E_a era dependente do substrato e a equação de Nernst foi reescrita:

[‡] Apud na Referência 38.

[§] Apud na Referência 38.

$$E_R = E_0 + E_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{\theta} \quad \text{Equação 16}$$

Trabalhos visando a aplicação analítica da DRS foram desenvolvidos por Haissinsky⁶⁶, que estudou os sistemas Ag, Pb e Cu sobre Pt, e Ni sobre Pt e Au. Estudos iniciais sobre as propriedades das submonocamada foram desenvolvidos por Mills e Willis⁶⁷, estudando a formação de monocamada de Pb, Tl, Sb e Ni sobre Au e Pb sobre Ag. Vários experimentos levaram à conclusão que as monocamada formadas eram uniformemente distribuídas sobre toda a superfície eletródica, e não somente sobre determinados sítios ativos preferenciais da superfície.

Esses estudos iniciais revelaram uma série de conclusões importantes, que até hoje são aceitas. A principal delas é que o fenômeno da deposição em subtensão ocorre como consequência de uma forte interação entre os ad-átomos da monocamada e o substrato, que pode ser descrita formalmente por uma atividade menor do que uma unidade para ad-átomos. Assim, foi assumido que a formação da camada em subtensão ocorre como passo inicial da deposição, e que deve ser de fundamental importância para o crescimento posterior de um filme e, portanto, para as propriedades físicas do depósito final⁶⁸. Outra conclusão importante é que os metais depositados em subtensão deveriam apresentar uma correlação com os parâmetros da rede cristalográfica do substrato⁶⁹. Até então, os estudos com a DRS eram limitados, mesmo com tantas conclusões e descobertas relevantes, pois as técnicas disponíveis não eram tão adequadas a estudos mais avançados.

Em 1967, Breiter⁷⁰ estudou a DRS de Cu sobre platina. Por voltametria cíclica. Este estudo foi pioneiro em separar os picos de dessorção do cobre e a associar cada pico com um valor máximo após certo tempo de deposição. O autor conseguiu correlacionar a ausência dos picos de H_{ads} com a presença de Cu_{ads} sobre o eletrodo de platina. Além disso, e associando a voltametria cíclica com a cronopotenciometria, pôde concluir que cada átomo de Cu deslocava um átomo de H na superfície de platina.

Outro estudo com cronopotenciometria foi realizado por Bowles⁷¹, em 1970, que propôs a DRS de Cu sobre Pt, em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹. Apesar de chegar à mesma conclusão de Breiter a respeito do deslocamento de átomos de H por átomos de Cu, ele sugeriu que para pequenas quantidades de Cu em solução, a DRS ocorre a potenciais ainda mais positivos, ao passo que, com uma concentração mais elevada do

metal em solução observa-se a deposição no potencial de equilíbrio Nernstiano. Pode-se observar claramente, aqui, o efeito da concentração do íon em solução. Para estudar a DRS é preciso ter baixas concentrações do íon metálico em solução, pois assim o fenômeno é mais evidente. Esta observação é tão relevante que nos estudos que se seguiram, uma etapa determinante foi o estudo da concentração dos metais em solução.

A partir de 1968, Bruckenstein e colaboradores⁷²⁻⁷⁷ iniciaram uma série de estudos sobre a deposição de metais em regime de subtensão, utilizando a técnica de eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR). O primeiro trabalho desta série foi realizado com Tindall⁷² com a deposição e redissolução de filmes finos de Cu sobre Pt em meio de ácido sulfúrico, e puderam detectar a presença de dois picos de oxidação do Cu depositado sobre sítios com atividades diferentes na superfície da platina. Em outro estudo, Cadle e Bruckenstein⁷³ repetiram a técnica de EDAR, porém em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ e concluíram que para a formação de uma monocamada completa de cobre sobre platina depositada em 0,2 V, é necessária uma carga de 540 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Cadle e Bruckenstein⁷⁶ ainda estudaram a deposição de monocamada de Bi sobre Pt, e observaram um fenômeno diferenciado em relação a outros trabalhos de DRS. A oxidação do bismuto apresenta três picos de redução e seis picos de oxidação. O bismuto chega a depositar de três a quatro monocamada superficiais distintas por controle difusional.

Vicente e Bruckenstein⁷⁵ estudaram por voltametria cíclica e EDAR, os processos redox do estanho sobre ouro em meio de HCl 4,0 mol L⁻¹. A característica mais interessante do estudo eletroquímico do estanho é que o Sn_{ads} não é totalmente liberado do eletrodo de disco, e assim, a carga detectada no anel aparenta uma diferença de 31 $\mu\text{C cm}^{-2}$ com a carga depositada. Outro trabalho realizado pelos mesmos autores⁷⁵ foi a deposição de chumbo sobre ouro em meio de KCl 0,5 mol L⁻¹ utilizando EDAR. Neste trabalho, os autores sugerem a formação da monocamada de Pd_{ads} em uma faixa de potenciais entre $0 > E_D > -0,6 \text{ V}$ (vs. ECS).

Bruckenstein *et al.*⁷⁷ estudaram a formação de camadas delgadas de Hg sobre Pt em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ por voltametria cíclica e EDAR. A proposta deste trabalho foi mostrar que espécies diferentes de Hg (Pt₂Hg, Pt–Hg) se depositam em quantidades menores que uma monocamada, e quantidades maiores difundem para o interior da platina. A deposição e oxidação de filmes espessos de mercúrio sobre Pt resulta na platinização da superfície do eletrodo, com uma camada estável e aderente de negro de platina.

Em 1976, Furuya e Motoo⁷⁸ estudaram uma série de metais com enfoque na deposição em subtensão. Os metais foram Cu, Ag, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Se, Te, As, Sb e Bi sobre platina, utilizando uma técnica de pulsos galvanostáticos. O estudo foi tão abrangente e relevante que ainda permitiu calcular o número de sítios ativos na superfície do eletrodo que cada ad-átomo pode ocupar. A prata e o cobre depositam na forma de um empacotamento compacto, enquanto os outros metais citados empacotam deixando espaços livres entre os sítios ativos do substrato, mesmo após a formação da monocamada completa.

Furuya e Motoo⁷⁹ no primeiro trabalho da série reportaram o comportamento eletroquímico dos ad-átomos adsorvidos em relação à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Esse estudo foi realizado a partir da DRS de Cu sobre eletrodo de Pt em meio ácido, onde o rearranjo dos ad-átomos de Cu ocorre sobre a superfície do eletrodo em uma faixa de potencial de 0,2 – 0,6 V (vs ERH). Esse rearranjo altera a acomodação dos ad-átomos de Cu sobre Pt, resultando na diminuição do número de hidrogênio adsorvido, o que implica numa menor velocidade de reação de desprendimento do hidrogênio. Embora os ad-átomos de Cu não alterem a atividade eletrocatalítica da platina para a reação de desprendimento de hidrogênio, isso é explicado em função do desarranjo que os ad-átomos de Cu apresentam durante a deposição em subtensão.

Já no segundo trabalho desta série, esses autores estudaram a eletrodeposição de arsênio sobre Pt em meio ácido⁸⁰. O objetivo do trabalho foi investigar a influência dos ad-átomos de As na eletrocatalise da reação de desprendimento de hidrogênio. Eles puderam observar que os ad-átomos de As se depositavam deixando sítios livres do substrato, regiões vacantes, sendo que esse fenômeno ocorria a potenciais bem positivos. Assim a atividade em relação à eletrocatalise não ocorria em função da quantidade de As depositado, mas em função dos sítios vacantes. Essa foi a maior diferença observada entre a DRS de cobre e de arsênio, o que também foi atribuído a uma maior afinidade dos átomos de hidrogênio pelo ad-átomos de arsênio.

No terceiro trabalho da série, Furuya e Motoo⁸¹ investigaram a combinação entre ad-átomos de ouro e platina, uma vez que a platina tem boa afinidade com o hidrogênio, e o ouro praticamente não apresenta processos de adsorção de hidrogênio em potenciais positivos. Assim, os autores propuseram uma superfície composta por Au e Pt, combinando um substrato de Pt com pequenas quantidades de ouro depositadas, e um substrato de Au com pequenas quantidades de platina depositadas. A conclusão dos

autores foi a existência de uma grande afinidade entre os átomos de hidrogênio e de platina, sejam eles depositados em pequenas quantidades, ou presentes no substrato. Essa afinidade é a força motriz que governa o processo de eletrocatalise da superfície do eletrodo. Outro sistema que foi avaliado foi a DRS de paládio sobre Au, mas em função de uma alta afinidade do hidrogênio com os ad-átomos de Pd, gerou-se uma dificuldade experimental muito grande, inviabilizando este estudo.

Furuya e Motoo, no quarto e quinto trabalhos da série⁸¹⁻⁸³, estudaram ad-átomos (Pb, Sn e Ge) que apresentaram uma mesma característica quanto à deposição em subtensão; ocupam dois sítios ativos de Pt. Puderam observar que o número de sítios de Pt diminuía a medida em que estes sítios eram ocupados em virtude da deposição maciça, ao invés de ad-átomos, característicos da DRS.

O sexto trabalho desta série feito por Furuya e Motoo⁸⁴, trata da eletrodeposição de Selênio em meio ácido, utilizando eletrodo de platina. Este trabalho será discutido mais a diante, na próxima seção que aborda trabalhos envolvendo estudos eletroquímicos do Selênio em diversas condições.

Em 1979, Furuya e Motoo⁸⁵ realizaram outra série de estudos tratando agora, do arranjo dos ad-átomos sobre substratos diferentes. Até então, os autores realizaram seus estudos sobre eletrodos de Pt, e consideravam o número de sítios de platina ocupados de acordo com as seguintes relações:

$$N^{Pt} = {}_sQ_H / e \quad \text{Equação 17}$$

$$N_{sup\ erficie}^{Pt} = Q_H / e \quad \text{Equação 18}$$

$$N_M = Q_M / ne \quad \text{Equação 19}$$

Ou seja, o número de sítios ocupados pelos ad-átomos de um determinado metal (N_M) era calculado a partir da carga suprimida de hidrogênio (Q_M) quando o ad-átomo era depositado dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico. Já o número de sítios de platina (N^{Pt}) era obtido por meio da relação entre a carga de hidrogênio adsorvido (${}_sQ_H$) e o número de elétrons ($1e^-$). E o número de sítios de Pt livres ($N_{superficie}^{Pt}$) após a adsorção (de um determinado ad-átomo) era obtido em função da carga residual (Q_H) de H dividido por $1e^-$ envolvido no processo de adsorção de H. Isso pode levar a erros, pois não se considerava a razão entre o tamanho dos ad-átomos adsorvidos e o átomo de Pt da superfície do eletrodo. Posteriormente,

estes autores publicaram um trabalho onde foi levado em consideração o tamanho dos ad-átomos em função do tamanho do átomo de Pt na superfície do eletrodo⁸⁵.

Nesta revisão bibliográfica, será abordado somente o primeiro estudo da série que explica sobre a ocupação de ad-átomos sobre eletrodos de platina⁸⁵. O caso da platina é muito ilustrativo para este trabalho, uma vez que o número de sítios e os comportamentos eletroquímicos do Selênio e dos átomos relacionados (Cd e Pb) com este trabalho são semelhantes, tanto em eletrodos de ouro, como em eletrodos de platina.

A deposição eletrolítica de átomos sobre um metal diferente, a potenciais mais positivos do que o potencial de equilíbrio de Nernst, foi abordada com ênfase nessa parte da revisão bibliográfica.

Kolb, Przasnyski e Gerischer⁸⁶ afirmam que essa diferença entre o potencial de formação da monocamada e o potencial de deposição no equilíbrio Nernstiano é relacionado com a diferença entre as funções trabalho do substrato e do átomo. Essas diferenças entre as funções trabalho envolvidas no processo de eletrodeposição favorecem uma transferência parcial de carga. Ainda de acordo com os autores, uma analogia pode ser feita em relação ao tratamento que Pauling fez quando explicou que a ligação química ocorre por uma diferença de eletronegatividade. Ou seja, no processo de deposição em subtensão o que ocorre, fisicamente, é uma adsorção do átomo (ad-átomo) sem que ocorra a transferência eletrônica. Assim, em um determinado potencial, somente os dipolos positivos (δ^+) ficam voltados para o seio da solução, já que os dipolos negativos (δ^-) estão voltados para o substrato. Em potenciais mais negativos, a diferença entre as funções trabalho é muito discrepante e, desta maneira, ocorre a deposição de um átomo sobre outro átomo idêntico.

Portanto, a deposição em subtensão é um tema recorrente e bastante abordado. Adiante serão revisados trabalhos apresentando diferentes maneiras de se aplicar a deposição em regime de subtensão. Em 1991, Szabó⁸⁷ publicou uma revisão sobre o tema e abordou as condições de contorno termodinâmicas para a utilização do termo UPD (do inglês: *Underpotential deposition*) e os processos de adsorção de átomos sobre metais. Outra revisão importante foi publicada em 2000 por Santos *et al*⁸⁸. Os autores desta revisão apontam aspectos experimentais da Deposição em Regime de Subtensão (termo traduzido do inglês *UPD*) de metais como Cádmio e estanho sobre eletrodos de Pt, estacionário e disco-anel-rotatório. Os dois trabalhos são fontes bibliográficas importantes para estudos do desvio da lei de Nernst em eletroquímica fundamental.

Eletr deposição de Selênio e formação de filmes semicondutores

O interesse na formação de filmes de Se está associado com suas propriedades semicondutoras e com sua alta sensibilidade à luz. A eletr deposição de Se é interessante do ponto de vista da síntese de selenetos metálicos, que tem sido investigada extensivamente por ser um método pouco dispendioso na obtenção de filmes finos policristalinos.

Estes materiais são fortes candidatos a serem utilizados na conversão fotovoltaica de energia solar devido às vantagens já citadas, por apresentarem um baixo valor de *band gap* podendo ser utilizado também como janelas de heterojunção, caso sejam empregados como uma camada fina, ou em uma célula n-i-p.

A preparação de semicondutores do tipo II – IV vem sendo descrita em vários artigos, e a maioria destes estudos foram realizados com base na metodologia proposta por Panicker, Knaster e Krögen⁸⁹ para a preparação de CdTe, onde Cd e Te foram co-depositados a partir de uma solução contendo CdSO₄ e saturada com TeO₂.

Neste método existe uma forte tendência à formação de depósitos distintos, descritos por Tomkiewicz *et al.*⁹⁰ como depósitos diferenciados com respeito à morfologia característica, na forma de “couve-flor”. Uma grande quantidade de grãos incrustados sobre um material policristalino aumenta a resistividade e promove a recombinação dos centros, sendo esta uma característica indesejável. A diminuição da cristalinidade em eletr depósitos de compostos semicondutores é o próximo passo para a otimização desses processos.

Kazacos e Miller⁹¹ foram pioneiros na proposição de um modelo para a redução catódica de H₂SeO₃ em meio de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Os autores utilizaram a técnica de eletrodo de disco-anel rotatório e identificaram que, para substratos como Au, Pt e Carbono, há uma competição entre a formação do H₂Se e de Se na superfície eletródica, o que passiva o eletrodo. As reações que ocorrem foram propostas como:

Seguida pela reação química:

A velocidade da reação química é dependente da concentração de H_2SeO_3 , sendo que em altas concentrações, a Reação 16 é rápida e o processo total torna-se:

Reação 18

Acompanhando os estudos de Kazacos e Miller⁹¹ sobre a eletrodeposição de Se sobre Au, Andrews e Jonhson⁹² trabalharam com a técnica de voltametria cíclica em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . Verificou-se a existência de três processos de redução do Se, associados a três picos observados, com quantidades razoáveis de Se depositado.

Aproximadamente uma monocamada é inicialmente depositada e aparentemente estabilizada por uma interação unidimensional com a superfície do eletrodo de Au. A formação do depósito maciço de Se produz um grande gradiente de atividade que conduz a um transporte difusional de Se para dentro do Au, formando uma liga de estequiometria não estabelecida.

Furuya e Motoo⁸⁴ estudaram o comportamento eletroquímico de ad-átomos de Se e seu efeito no desprendimento de hidrogênio em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com soluções de SeO_2 1×10^{-6} mol L^{-1} . Pelos experimentos voltamétricos foi detectada a presença de dois picos de desorção maciça e outro da dissolução da DRS de Se. Os autores concluíram que ocorre a formação de uma monocamada de Se com a transferência de quatro elétrons, sendo dois sítios ativos de Au ocupados para cada átomo de Se.

O método de eletrodeposição de Se foi a de redução direta de H_2SeO_3 a Se elementar. Wei *et al.*⁹³ utilizando-se deste método, identificaram a presença de um pico de DRS em 0,3 V versus Ag/AgCl, e um respectivo pico de dissolução em 0,75 V. Neste intervalo de potenciais foram obtidos recobrimentos da ordem de 0,5 monocamada, calculados pela média de densidade de carga para a deposição. Um segundo método indicado pelos autores para formar uma camada DRS de Se é depositar Se maciço e redissolver na varredura positiva de potenciais.

Os recobrimentos assim obtidos são da ordem de 0,75, por medida da densidade de carga para a dissolução. O último método empregado foi a deposição por um processo de oxidação de Se^{-2} a Se^0 . Neste caso, os recobrimentos estiveram entre 0,65 a 0,8.

Lister, Stickney e Huang^{94,95} estudaram a eletrodeposição de Se em monocristais de Au (100, 110 e 111) utilizando voltametria cíclica em meio de H₂SO₄ 20×10⁻³ mol L⁻¹ e caracterizaram as monocamada obtidas pelas técnicas de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), LEED (*Low Energy Electron Difracion*), AES (*Auger Eletronic Spectroscopy*).

Estes autores obtiveram recobrimentos superficiais de 0,25, 0,33, 0,5, 0,7 e 0,89, sendo que estes recobrimentos foram confirmados por medidas de densidades de carga de deposição. Para a deposição de Se sobre Au, é possível tanto a transferência de 4e⁻, como a redução direta de 6e⁻, passando por um intermediário Se_{ads}(0), favorecendo a formação de Se⁻². A monocamada de Se inibe o desprendimento de hidrogênio e, além disso, pode gerar o seleneto de hidrogênio⁹⁴.

Os recobrimentos das monocamada de Se foram obtidos apenas com a voltametria cíclica, o que limita o modelo proposto. Mas, em geral, o recobrimento completo das superfícies com Se varia entre 0,7 e 0,9.

Alanyalioglu *et al.*⁹⁶ estudaram a eletrodeposição de Se sobre Au (111) em soluções aquosas contendo SeO₂. Os autores do presente trabalho comprovaram exatamente o que outros autores anteriores haviam confirmado: a eletrodeposição de Selênio é um processo muito complexo. A contribuição maior deste trabalho são estudos realizados por coulometria que comprovam a deposição de 0,41 monocamada de Se aplicando potencial de regime de subtensão. Por microscopia de tunelamento puderam observar que o Se forma um empacotamento do tipo ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° sobre ouro monocristalino.

Santos e Machado⁹⁷ investigaram a DRS de Se sobre eletrodos de platina em meio de ácido perclórico, utilizando as técnicas de VC, eletrodo de disco-anel rotatório (EDAR) e a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ). Os resultados indicam que a DRS de Se sobre platina dá origem a dois picos voltamétricos, com uma densidade de carga total de 420 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (resultado obtido após a subtração da densidade de carga de formação do PtO). Estes resultados indicaram que ocorre a ocupação de dois sitios ativos de Pt para cada ad-átomo de Se. Os resultados foram validados por experimentos com EDAR. Por outro lado, a MECQ determinou três regiões específicas de variação de massa: (A) (0,05-0,7 V), (B) (0,7-1,1 V) e (C) (1,1-1,55 V) com valores de massa iguais a: +18, - 50 e - 28 ng, respectivamente. Estas regiões indicam a adsorção de água sobre o Se previamente depositado, a dissolução das espécies (Se + H₂O) e a dissolução de Se e formação de PtO.

A metodologia proposta pelos autores pode ser utilizada com sucesso na obtenção de monocamada ordenadas, assim como na preparação e na elucidação dos mecanismos de deposição de compostos semicondutores, como CdSe e ZnSe.

Por outro lado, Solaliendres *et al.*⁹⁸ estudaram a formação de H₂Se sobre eletrodos de Au, utilizando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, o eletrodo de disco-anel rotatório e as caracterizações *ex-situ* foram realizadas por microscopia de força atômica. Os autores propuseram que ocorre a dessorção de H₂SeO₃ da superfície do eletrodo durante a redução do AuO, e a partir daí ocorre a redução de Se⁺⁴ a Se⁰, seguida da redução do Selênio depositado a Se⁻² (H₂Se). Com o eletrodo de disco-anel rotatório os autores comprovaram a formação de H₂Se durante a polarização entre -0,3 e -0,55V (*vs* Ag/AgCl). As imagens de AFM comprovam uma mudança significativa da superfície do eletrodo modificado com Selênio, antes e após a geração de H₂Se.

Um autor que explorou muito os estudos sobre os calcogenetos de Selênio foi Streltsov. A seguir uma breve revisão dos principais trabalhos realizados por este autor e seus colaboradores.

Streltsov *et al.*⁹⁹ investigaram a redução catódica de Pb⁺² e Cd⁺² sobre eletrodos de Se em meio ácido e observaram o fenômeno da DRS desses metais no substrato utilizado. A redução de Se⁺⁴ e dos cátions metálicos ocorrem em potenciais favoráveis à formação de selenetos. A interação entre os átomos de Chumbo, Cádmio e Selênio foi possível tanto para a eletrodeposição maciça do Se, como para aquela realizada em regime de subtensão dos outros dois cátions.

Neste contexto, Streltsov *et al.*¹⁰⁰ estudaram o mecanismo de eletrodeposição de PbSe em meio aquoso contendo Se⁺⁴ e Pb⁺² em solução. Observou-se que a deposição do PbSe pode ocorrer em potenciais mais positivos que o de Nernst (E_{Pb^{+2}/Pb^0}). Neste caso a eletrodeposição do PbSe ocorre por duas vias, sendo a primeira pelo mecanismo da interação química entre o Pb⁺² com o Se maciço depositado e a segunda por DRS de Pb⁺² sobre o filme de Se.

A eletrodeposição de PbSe_{1-x}Te_x (0 ≤ x ≤ 1) foi investigada por Streltsov e co-autores¹⁰¹ a partir de eletrólitos aquosos contendo Pb⁺², Se⁺⁴ e Te⁺⁴ utilizando a eletrorredução catódica sequenciada.

A eletrossíntese desta liga ocorreu em regime de subtensão para o ad-átomos de Pb⁺² enquanto que para o Selênio e o Telúrio a deposição foi maciça. A composição

dos filmes depende da concentração dos cátions em solução. Diferentes potenciais de polarização foram utilizados com a finalidade de produzir multicamadas de $\text{PbSe/PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ com espessura entre 2,5 e 10 nm. Neste sentido, Osipovich e Streltsov¹⁰² estudaram os processos de adsorção e dessorção de átomos de Pb (Pb_{ads}) sobre eletrodos de ouro, recobertos de sub-monocamada de Selênio e Telúrio, em condições fora do equilíbrio de potencial para o par $\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}^0$.

A voltametria cíclica revela que os estados de energia para a deposição de ad-átomos de Pb depende da presença de sub-monocamada ou monocamada de Selênio ou Telúrio. A DRS de ad-átomos de Pb é irreversível sobre $\text{Au/Se}_{\text{ads}}$ e $\text{Au/Te}_{\text{ads}}$, devido a formação de ligas Pb-Se e Pb-Te. A adsorção de Chumbo nestes substratos sugere a formação de sub-monocamada de calcogenetos de Chumbo, $\text{Au/PbSe}_{\text{ads}}$ e $\text{Au/PbTe}_{\text{ads}}$, sendo que a estabilidade destas submocamadas foi estudada em meio ácido e em condições de circuito aberto.

No desenvolvimento de filmes de calcogenetos dopados com Chumbo, Streltsov *et al.*¹⁰³ modificaram PbSe com Cd e avaliaram o efeito da eletrodeposição de Cd sobre PbSe partindo de eletrólitos aquosos contendo Se^{+4} , Pb^{+2} e Cd^{+2} . Neste caso, eles encontraram cristais crescidos de PbSe com orientação preferencial (100) e em alguns pontos, altas concentrações de Pb^{+2} e Cd^{+2} . A eletrossíntese ocorreu em regime de subtensão para os ad-átomos de Pb e em sobretensão para a deposição do Se.

Os estudos com VC mostraram que a eletrodeposição dos ad-átomos de Cd sobre o Se ocorre em $E = -0,30 \text{ V vs Ag/AgCl}$. A adsorção de ad-átomos de Cd e Pb é um processo irreversível, que sugere a formação de ligas Cd-Se e Pb-Se. Eles presumiram que o mecanismo de adsorção do Cd^{+2} ocorre sobre as heteroestruturas de PbSe inibindo a DRS de ad-átomos de Pb.

Com o objetivo de observar processos influenciados pela presença de luz, Streltsov *et al.*¹⁰⁴ estudaram a DRS de Chumbo sobre filmes de Se tipo *p*, na ausência e na presença de fotoindução. Com a incidência de luz sobre o filme de Se, a DRS de ad-átomos de Pb fotoinduzida ocorreu com a formação de aproximadamente uma monocamada.

Os ad-átomos de Pb modificaram a superfície do Se e a estrutura eletrônica do filme também se alterou, sendo que o *band gap* do filme de Se apresentou um valor diferente do original. Na ausência de luz, a DRS do Pb ocorre somente com a interação dos ad-átomos de Pb com o Se presente na superfície do eletrodo e com formação de clusters. Estes clusters são resultados de uma interação química do Se com os ad-

átomos de Pb gerados na polarização catódica e da interação eletroquímica dos cátions Pb^{+2} com o H_2Se gerado.

Os ad-átomos de Pb depositados no eletrodo de Se são oxidados eletroquimicamente a potenciais muito positivos, cerca de 150 mV mais positivos, em relação aos que são depositados na forma de clusters.

Kamboj *et al.*¹⁰⁵ analisaram filme amorfos de $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Pb}_x$ ($0 < x < 2$) preparados por *sputtering*, utilizando medidas de fotocondutividade. Eles observaram que a energia de ativação ΔE_a e o *band gap* óptico E^{opt} estavam na ordem de $\sim 0,67$ e $\sim 1,68$ eV respectivamente e que com a adição de pequenas quantidades de Pb (0,6% do total) os valores de ΔE_a ($\sim 0,3$ eV) e E^{opt} (~ 1.39 eV) diminuíram consideravelmente. No entanto, a adição de mais 2% do total não alterou os parâmetros avaliados.

Estado da Arte

A maioria dos trabalhos que se encontram na literatura sobre a formação de filmes de calcogenetos, tendo Selênio como calcogênio, reportam a eletrodeposição de Selênio juntamente com outro metal partindo de uma única solução contendo os dois metais. A seguir uma revisão dos últimos cinco anos relacionando trabalhos sobre a deposição em regime de subtensão, MECQ e os metais Cádmio e Chumbo – Estado da Arte.

Uma estimativa das quantidades de metais depositados em subtensão analisado por voltametria cíclica em conjunto com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo foi o tema estudado por Girija e Sangaranarayanan¹⁰⁶. Estes autores propuseram uma seqüência experimental de cálculos, onde a carga de deposição e a constante de eletrovalência, assim como a rugosidade do substrato eram inter-relacionadas.

Recentemente, Neshkova *et al.*¹⁰⁷ mostrou a aplicação da MECQ em conjunto com o método de coulometria, onde esses autores obtiveram em tempo real a estimativa da estequiometria do crescimento de um filme semicondutor e a quantificação da composição de cada fase depositada, tanto para compostos binários, assim como para ternários. Além disso, foram desenvolvidos modelos de aproximação das relações carga/massa para cada tipo de composto obtido. Demonstrou-se a viabilidade da utilização da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo juntamente com métodos eletroquímicos na preparação de filmes de calcogenetos, e ainda sugeriu-se o acoplamento com técnicas *in situ* na investigação de desvios estequiométricos.

A deposição em regime de subtensão do Cádmio

Horányi e Inzelt¹⁰⁸ estudaram a formação de camadas de Cd, a partir da DRS de Cd sobre ouro em meio de ácido perclórico. Os autores combinaram técnicas voltamétricas e a MECQ. Nesse trabalho os resultados indicaram a redução de Cd acompanhada da adsorção de ânions e isso foi observado com a utilização de ânions radiomarcados, sendo que os resultados obtidos com a MECQ corroboraram para essa conclusão. Os autores avaliaram a DRS de Cd com a variação do tempo de polarização, onde foi possível observar que a quantidade de Cd aumenta até um determinado tempo.

A oxidação da monocamada de Cd é facilitada pela evolução de oxigênio que acelera a lenta difusão do Cd da superfície do Au.

No mesmo sentido, Santos *et al.*¹⁰⁹ estudaram a deposição em subtensão de Cádmio sobre ouro pela combinação de técnicas voltamétricas com a MECQ. Observaram que nas regiões de oxidação e redução dos óxidos de ouro ocorre um aumento e um decréscimo de 32 ng cm^{-2} , respectivamente, que corresponde a incorporação/eliminação de uma monocamada de oxigênio por sítio ativo de ouro. Na presença de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)$ em meio de ácido perclórico ou ácido sulfúrico estes autores polarizaram o eletrodo por 120 s em $E = 0,4 \text{ V}$ (vs EHMS) e durante a dissolução observaram uma variação de massa em torno de 22 ng cm^{-2} que corresponde a Cd_{ads} . Também foi observada a co-adsorção de ânions durante o processo de DRS.

Os trabalhos descritos acima revelam a co-adsorção de ânions em conjunto com a DRS de Cd sobre Au policristalino. A adsorção de ânions é relevante no processo de deposição em subtensão. A seguir serão analisados trabalhos relatando a formação da liga Cd-Au e outros tipos de compostos. Poucos trabalhos relatam a influência da co-adsorção de ânions, a não ser pela mudança na morfologia dos filmes obtidos.

A deposição de ligas de Cd-Au ou simplesmente os estudos sobre os estágios iniciais de formação da primeira camada de Cádmio sobre diversos substrato foi reportada com frequência nos últimos anos. A proposta de um modelo para a formação de liga Cd-Au foi abordado por Lay e Stickney¹¹⁰, onde os autores propuseram rearranjo da estrutura em ziguezague. Inicialmente forma-se a camada depositada em subtensão, cerca de 0,3 monocamadas e após esse processo ocorre a formação da liga de Cádmio com Au (111). Em meio de sulfato as estruturas assumidas pela liga são de nanofios com estrutura cristalina, preferencial, hexagonal. Já em meio de cloreto ocorre a formação de uma solução sólida com estrutura de um muro que favorece a formação de nanofios de Cd-Au, como se fosse um molde para tais estruturas. Os autores ainda reforçam o conceito de deposição em subtensão como uma eletrodeposição em um potencial anterior ao potencial de deposição maciça.

Lay e colaboradores¹¹¹ analisaram a deposição em subtensão de Cd sobre Au (111) por técnicas eletroquímicas convencionais e por UHV-EC (eletroquímica em ultra-alto-vácuo, do inglês: *Ultra high vacuum - Electrochemistry*). Os autores ainda utilizaram a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, e observaram um aumento de massa na região de deposição de subtensão do Cd, associando esse fato a

co-adsorção de ânions e a formação de uma bicamada de CdSO_4 . Além disso, a polarização em potenciais mais positivos do que de formação desta monocamada, leva à formação de uma liga de Cádmio, na forma de “nanoclusters” distribuídos randomicamente sobre a superfície, observando-se também moldes na forma de muros como visto no trabalho anterior.

Zhang, Maupai e Schmuki¹¹² utilizaram a microscopia de tunelamento acoplada a técnicas eletroquímicas para investigar a formação de nano estruturas de Cd sobre Au (111). Os autores deixam evidente que a compreensão de ligas de Cd são importantes, pois materiais que tem como precursor CdX ($X = \text{S}, \text{Se}$ e Te) são de interesse tecnológico, principalmente por mostrarem propriedades ópticas diferenciadas. A principal contribuição deste trabalho é relacionada com as evidências de estabilidade dos “nanoclusters” de Cd que acompanham a topografia do substrato.

Complementado esta série de estudos utilizando a microscopia de tunelamento, del Barrio, García e Salinas¹¹³ publicaram três trabalhos relatando a deposição em subtensão de Cd sobre Au (111), sendo que no primeiro trabalho os autores depositaram Cd em regime de subtensão com a formação de ilhas 2D observadas em imagens de STM (microscopia de varredura por tunelamento, do inglês: *scanning tunneling microscopy*). Para potenciais mais negativos, estas ilhas crescem e coalescem formando a primeira monocamada de Cd. As imagens de STM mostram que a distância inter-atômica é de $0,29 \pm 0,01$ nm, para uma estrutura hexagonal assumida pelo Cádmio.

No segundo trabalho, os autores¹¹⁴ propõem a formação de uma bicamada de Ag/Cd sobre Au (111). Os autores observam que a prata tem um potencial de subtensão mais elevado do que o potencial para deposição em subtensão do Cd e assim propõem a deposição de Ag/Cd em um potencial mais positivo ($E = -200$ mV vs Ag/AgCl). Pelas cargas obtidas nos voltamogramas cíclicos, os autores constataram a eletrodeposição de aproximadamente 3,5 monocamada de Cd e Ag. Por microscopia de tunelamento foi possível observar a modificação da morfologia do substrato frente à formação das monocamada de prata e Cádmio. No terceiro trabalho publicado pelos mesmos autores¹¹⁵, foi abordada a difusão dos átomos de Cd no eletrodo de Au. As possíveis constantes de difusão do Cádmio no ouro, tanto para a primeira camada depositada, como para a segunda camada depositada foram estimadas mediante cálculo.

Como já citado por Zhang *et al.*¹¹², os compostos contendo Cd têm uma importância tecnológica. Neste sentido, Loglio *et al.*¹¹⁶ estudaram a formação de seleneto de Cádmio utilizando o método ECALE (Eletrodeposição epitaxial, do inglês:

Electrochemical Atomic Layer Epitaxy) sobre Ag (111). As análises dos picos voltamétricos indicam um crescimento bidimensional (pré-requisito para o crescimento epitaxial) da camada de Cd depositada em subtensão. Após 50 ciclos de varredura para a deposição epitaxial de Cd sobre Selênio, os autores encontraram uma carga de $75 \mu\text{C cm}^{-2}$, com uma razão estequiométrica de 1:1 entre os átomos de Cd e Se, indicando a formação do composto.

Outro calcogênio muito utilizado na deposição conjunta com Cádmio é o Telúrio. Rabchynski, Bagaev e Streltsov¹¹⁷ investigaram a formação de camadas epitaxiais de Cádmio sobre eletrodos de Telúrio. Os autores observaram as estruturas formadas durante a transição da DRS e da deposição maciça de Cd sobre o Telúrio. No processo de DRS ocorre o crescimento 2D da camada de CdTe e durante a deposição em potenciais mais negativos do que o de equilíbrio Cd^{+2}/Cd ocorre a formação de estruturas tridimensionais. Este trabalho revela a possibilidade de trabalhar-se com a “nanodimensionalidade” desses compostos, evidenciando assim efeitos fotoindutivos mais pronunciados.

Complementarmente, ao trabalho citado acima, Osipovich e Poznyak¹¹⁸ estudaram a DRS de Cd sobre Te e a formação do CdTe. Os autores observaram que a deposição em subtensão do Cd ocorre sobre Te de forma reversível, porém a formação do composto CdTe ocorre em um potencial 400 mV mais positivo do que o potencial de equilíbrio Cd^{+2}/Cd e não é reversível. Além disso, constataram que existe uma forte interação entre ad-átomos de Cd e o eletrodo de Te e que isso favorece o processo de DRS. Além disso, a formação da camada de Cd sobre Te ocorre gradualmente, dando origem a uma “nanofase” de CdTe. A mudança na topografia do eletrodo de Te foi acompanhada por medidas de microscopia de força atômica.

Esta revisão mais atualizada da literatura nos revela que existem estudos aprofundados sobre a constituição, morfologia e topografia da DRS de Cd sobre diferentes substratos, porém poucos trabalhos recentes abordando a interação do Cádmio com outros metais utilizando a MECQ como uma ferramenta em potencial na proposição de mecanismos estequiométricos.

A deposição em regime de subtensão do Chumbo

Recentemente, Kirowa-Eisner, Tzur e Gileadi¹¹⁹ realizaram um estudo termodinâmico e cinético sobre a formação de camadas Pb depositadas em subtensão sobre eletrodos de ouro e prata policristalinos. Os autores observaram que a DRS de Pb ocorre sobre o eletrodo de Au com a presença de dois picos, porém sobre o eletrodo de Ag, o processo ocorre com a presença de um pico. A DRS de Pb sobre Au é um processo reversível em velocidades de varreduras superiores a $0,4 \text{ Vs}^{-1}$, no entanto, sobre Ag, o processo só é reversível em velocidades até $0,04 \text{ Vs}^{-1}$. Por meio de isotermas de Frumkin e utilizando ultramicroeletrodos puderam comprovar que o processo de deposição das espécies Pb^{+2} é limitado pelo transporte de massa.

Do ponto de vista mecanístico, o trabalho mostra que a DRS de Pb ocorre de acordo com modelos propostos na literatura^{78,82}, considerando a transferência de 2 elétrons e a ocupação de dois átomos de Au para cada ad-átomo de Pb.

Seo e Yamazaki¹²⁰ investigaram a DRS de Pb sobre eletrodo de ouro em meio de NaClO_4 ($\text{pH} = 3,0$) contendo $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ou PbCl_2 . Os autores utilizaram a técnica de *surface stress* para caracterizar a formação das monocamada de Pb sobre Au. Os máximos nas curvas obtidas (*surface stress vs* potencial) mostraram um recobrimento entre $0,4 < \theta < 0,8$ durante o processo de deposição em regime de subtensão. Os autores também utilizaram medidas de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) e SXS (*surface X-ray scattering spectroscopy*) e observaram que entre 0° e $2,5^\circ$ ocorre a DRS de Pb. A peculiaridade do trabalho proposto é a deposição do Pb como *closed-packed*, uma vez que a literatura aponta a deposição de Pb como sendo do tipo *loosely-packed*.

Por outro lado, Ivanov *et al.*¹²¹ avaliaram a DRS de Pb sobre filmes amorfs de Se com o objetivo de sintetizar nanoestruturas de PbSe na forma de clusters . Os autores observaram que a dopagem com Pb no filme de Se modificou as propriedades ópticas e fotoeletroquímicas, melhorando a eficiência em processos de transferência de carga.

A DRS de Pb foi estudada por Arrigan e Herzog¹²² sobre eletrodos de Au modificados com moléculas orgânicas. Os autores propõem a deposição de Pb sobre os tióis, ácido mercaptoacético (AMAc) e ácido mercaptoetano sulfônico (AMEs), utilizando voltametria cíclica e MECQ no estudo do mecanismo de DRS do Pb. Quanto

a determinação analítica de Pb utilizando o eletrodo de ouro modificado com tióis, esta não foi possível pois o potencial de oxidação do Pb é muito próximo do potencial de dessorção dos tióis. Porém o estudo mecanístico da DRS sobre os tióis foi possível observar um recobrimento de $1,01 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² sobre AMAc e AMEs, valores menores do que o valor teórico calculado (2×10^{-9} mol cm⁻²). Este valor pode ser associado à co-adsorção de ânions do eletrólito, que é uma característica intrínseca da deposição em regime de subtensão do Pb, assim como a deposição do tipo *loosely-packed*, observada pelos autores, diferentemente do que foi observado por Seo e Yamazake.

Recentemente, Cabral *et al.*¹²³ investigaram a DRS de Pb sobre filmes de Se por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, UV-Vís e microscopia de força atômica. Os autores mostraram que os filmes de Se eram preparados com aproximadamente 700 camadas e que a dopagem com ad-átomos de Pb correspondia a 7,5 % do total da carga depositada (em relação a carga de deposição do Selênio). Os estudos com UV-vís apresentaram um valor de *band gap* para o filme de Se igual a 2,4 eV, e após a dopagem com ad-átomos de Pb esse valor foi de 1,9 eV. A introdução de ad-átomos no filme de Se mostrou que as características semicondutoras do filme foram alteradas, e que o método utilizado pelos autores é promissor na preparação de novos materiais voltados a conversão de luz solar.

De acordo com essa revisão da literatura sobre a utilização de técnicas voltamétricas e MECQ pode-se observar que poucos trabalhos abordam o tema, porém todos os trabalhos apontam para uma nova perspectiva em estudos eletroquímicos e na compreensão de novas interfaces. Até aqui, não há na literatura trabalhos específicos sobre a DRS de Cd e Pb sobre filmes de Selênio, relacionados com mecanismos que podem ser descritos combinando técnicas voltamétricas e a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.

Objetivos

A revisão bibliográfica e o estado da arte, apresentados nos itens anteriores, mostram a complexidade e a variedade de trabalhos associando a eletrodeposição de semicondutores, o fenômeno da deposição em regime de subtensão e a utilização de ferramentas eletroquímicas associadas, como a voltametria cíclica e a MECQ, assim como outras técnicas. Pode-se observar que o fenômeno da DRS está associado à deposição de quantidades muito pequenas de um determinado metal e assim, a proposta de um modelo para discussão dos resultados tem que ser realizada em um nível nanogravimétrico, considerando as adsorções de ânions sobre cada ad-átomo depositado.

Uma variedade de trabalhos já apresentou propostas de mecanismos, além da utilização e aplicação de diferentes métodos para elucidação das interações específicas de cada tipo de átomo com uma superfície.

Por outro lado, a possibilidade de se modificar o cristal de quartzo da MECQ com um filme semicondutor e estudar de maneira controlada a introdução de átomos neste filme, mostra que a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo é uma técnica adequada para o estudo da influência da superfície na preparação de materiais de interesse tecnológico.

Desta maneira, a DRS tem se transformado numa nova realidade quando se aborda os processos de dopagem de semicondutores, com um crescente e relevante número de publicações sobre esta temática.

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a DRS dos ad-átomos de Cd e Pb sobre filmes de Se depositados sobre o eletrodo de Au da MECQ. Para isso, o processo foi executado por meio de estudos utilizando a voltametria cíclica e voltametria de varredura linear na compreensão da deposição em subtensão dos metais (Cd e Pb) sobre os filmes de Se. As caracterizações eletroquímicas desses processos são aqui discutidas com base nos resultados obtidos na microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.

Este objetivo geral pode ser detalhado em três itens:

a) Estudos da deposição maciça de Selênio sobre o eletrodo de Au da MECQ, e análise do perfil voltamétrico do filme de Se.

Para a obtenção dos filmes de Se utilizando técnicas eletroquímicas, podem ser aplicadas duas metodologias distintas, utilizando a voltametria de varredura linear ou a cronoamperometria. Estas técnicas apresentam diferentes características de eletrodeposição. Porém, mostraram que a cronoamperometria produz filmes mais bem constituídos e homogêneos. Antes da preparação dos filmes é preciso compreender de forma clara os processos eletroquímicos de redução e oxidação do Se sobre Au.

b) Comportamento da DRS dos metais Cd e Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ.

A DRS de Cádmio e Chumbo é um tema recorrente na literatura, como foi apresentado no Estado da Arte. Por isto, é fundamental compreender bem, nas condições experimentais realizadas neste trabalho, o comportamento eletroquímicos desses metais sobre Au.

c) Comportamento da DRS dos metais Cd e Pb sobre o filme de Se.

A idéia central deste trabalho é investigar a inserção de ad-átomos de Cd e Pb em um filme de Se. A deposição em subtensão foi o método escolhido para os estudos da interação entre os metais citados e o filme de Se. Para esta deposição, foi utilizada a voltametria cíclica, em uma região de potenciais adequada. Durante a varredura no sentido de potenciais mais negativos, os íons metálicos são reduzidos sobre o filme de Selênio até a formação de uma monocamada ou fração de uma monocamada, em um potencial mais positivo do que o potencial reversível do par M^{z+}/M . A quantidade de metal depositado será avaliada pelas cargas obtidas dos voltamogramas cíclicos.

Esta inclusão de ad-átomos também será acompanhada por medidas de MECQ visando acompanhar a variação de massa durante os processos de eletrodeposição de uma maneira mais precisa.

Com a aplicação das técnicas especificadas em soluções de alto grau de pureza, sob condições experimentais muito bem controladas, espera-se obter dados que permitam a proposta de mecanismos de deposição em regime de subtensão dos metais dopantes sobre o filme de Se, de forma a aumentar o conhecimento geral neste campo da eletroquímica de materiais.

Parte Experimental

A célula eletroquímica

As medidas com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo foram realizadas em uma célula desenvolvida no Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos. Esta célula foi adaptada ao *probe* que comporta o cristal de quartzo (eletrodo de trabalho). A tampa desta célula apresenta orifícios destinados ao eletrodo de referência, o contra-eletrodo e a saída e entrada de N₂. A Figura 3 mostra o desenho esquemático da célula utilizada nos experimentos com a MECQ. O volume total desta célula é de 25 mL, mas o volume utilizado durante os experimentos foi de aproximadamente 15 mL.

Figura 3: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos com microbalança eletroquímica de cristal de quartzo.

A limpeza da célula foi feita com a seguinte metodologia: (a) lavagem com água e detergente; (b) lavagem exaustiva com água Milli-Q; (c) imersão total da célula em água Milli-Q fervente; (d) imersão em uma solução de H₂SO₄:HNO₃:H₂O; (e) novamente, lavagem exaustiva com água Milli-Q. A limpeza da célula, assim como a

pureza dos reagentes foi comprovada por meio da voltametria cíclica do Au em meio ácido (H_2SO_4 1 mol L^{-1}).

O corpo da parte adaptada ao encaixe no *probe* foi feito em Teflon[®], e a abertura para o encaixe da parte de vidro foi desenhada no formato adequado, com a finalidade de se evitar vazamentos da solução, e assim atender as condições de repouso do eletrólito, como requerido pelas condições de contorno da técnica.

Eletrodos

Contra-eletrodo

Foi utilizada uma placa de platina, com 0,5 cm^2 de área geométrica, soldada a um fio de platina de 0,5 mm de diâmetro e embutido em um tubo de vidro, de uma maneira que não houvesse infiltração de solução. Antes dos experimentos este eletrodo foi aquecido em chama oxidante e lavado com água Milli-Q.

Eletrodo de referência

O eletrodo de referência de prata/cloreto de prata foi utilizado em todas as medidas eletroquímicas. Consistiu em um fio de prata, previamente polido com lixa 600, vedado num compartimento próprio completamente cheio com uma solução contendo KCl 3,0 mol L^{-1} e cristais de AgNO_3 . O fio de prata antes de ser vedado no compartimento adequado, foi anodizado em uma solução contendo HCl 0,3 mol L^{-1} , para a formação de um filme de cloreto na superfície da prata. A principal vantagem, de utilizar este tipo de eletrodo é a possibilidade de trabalhar com longos tempos de polarização e valores de pH (0 – 5) sem deslocamento significativo do potencial padrão de referência¹²⁴.

Eletrodos de trabalho

A metodologia empregada neste trabalho em relação aos experimentos eletroquímicos acompanhou a seguinte sequência: inicialmente todos os experimentos foram realizados com um eletrodo de Au fabricado no laboratório com um fio de 2 mm de diâmetro, embutido em Teflon[®]. Na sequência, os experimentos foram realizados utilizando o cristal piezo-elétrico de quartzo recoberto com um filme de Au em abas as faces. A adesão do filme de ouro foi feita com um filme de titânio. O esquema a seguir mostra um desenho esquemático do eletrodo de Au utilizado neste trabalho.

Esquema 1: Cristal piezo-elétrico de quartzo recoberto com Ti e um filme de Au (visão frontal e visão do verso)

Nas medidas eletroquímicas realizadas com estes eletrodos de Au, as áreas eletroquimicamente ativas foram determinadas pelo método proposto por Trasatti e Petrii¹²⁵. Neste método, a carga de formação do óxido de Au formado durante 60 s a um potencial constante de 1,3 V é comparado com o valor teórico ($390 \mu\text{C cm}^{-2}$) para a formação de uma monocamada completa de oxigênio sobre Au (considerando a transferência de $2e^-$ e ocupação de um sítio ativo de Au para cada átomo de oxigênio). Um detalhamento mais específico dos cálculos e procedimentos matemáticos adotados nesta etapa dos trabalhos estão explicados no *Apêndice 1*.

Os gráficos de variação de massa (Δm) vs potencial (E), foram previamente tratados com um filtro FFT do programa Origin 8.0 (OriginLab Corp., MA, USA). O filtro de tratamento FFT foi utilizado para minimizar os ruídos nas leituras de Δm em função do potencial ou do tempo, sem afetar de forma significativa as medidas de massa-carga.

As medidas com a microbalança de cristal de quartzo foram realizadas utilizando a RQCM/Maxtek acoplada a um potenciostato PGSTAT30/Autolab, interfaceados pelos programas RQCM e GPES, respectivamente. O eletrodo de trabalho foi um cristal de quartzo, com corte AT e frequência fundamental de ressonância de 5 MHz, com sensibilidade calculada, igual a $0,055 \text{ ng Hz cm}^{-2}$. O método aplicado para calibrar a MECQ está descrito no *Apêndice 2*.

Equipamentos

A diversificação das medidas realizadas envolveu vários equipamentos eletroquímicos diferentes.

Para as voltametrias cíclicas, varreduras lineares de potenciais, cronoamperometrias foram utilizados o AUTOLAB e o EG & G PARC, acoplados a computadores adequados e com programas requeridos para a aquisição de dados. As medidas de microbalança de cristal de quartzo foram realizadas na *Research Quartz Crystal Microbalance* (RQCM) da Maxtek Inc[®].

Finalmente, as caracterizações físicas por microscopia de força atômica foram realizadas em um microscópio de força atômica Digital Instruments[®] modelo Multimade, no modo não contato com varreduras quadradas de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de pureza analítica (PA) e de origem MERCK[®], Sigma Aldrich[®] e Acrós[®].

O ácido sulfúrico (H_2SO_4 , suprapuro) e o ácido perclórico (HClO_4 , 72%) foram preparados na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com objetivo de condicionar o eletrodo de trabalho para os estudos eletroquímicos. Todas as soluções foram preparadas com água Milli-Q, procedência Millipore Corporation.

As medidas referentes ao estudo eletroquímico do Selênio foram realizadas em soluções ácidas $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SeO_2 . As soluções contendo Cd^{+2} e Pb^{+2} foram preparadas a partir do $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ – Sigma Aldrich[®] e $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ – Acrós[®].

Todo material utilizado (balões volumétricos, espátulas, béqueres, células eletroquímicas, etc.), passou por um procedimento de limpeza adotado com o intuito de assegurar a ausência de quaisquer resíduos orgânicos que pudessem interferir nas medidas. Para isto, foi utilizada uma solução de KOH etanólico e uma solução sulfonítrica [$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 1:1 (v/v)], e posterior lavagem com água destilada.

Metodologia

Preparação dos filmes de Selênio sobre eletrodos de ouro da MECQ

Para limpeza, do eletrodo de ouro da MECQ, este foi colocado em uma solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ até a obtenção do perfil voltamétrico característico do ouro, em intervalo de 0 a 1,75 V com velocidades de varredura de 1,0; 0,5; e $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Para a obtenção dos filmes de Se, o eletrodo de ouro foi colocado em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ SeO_2 em meio ácido (H_2SO_4 ou HClO_4 , ambos $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Foi realizado um estudo prévio do perfil voltamétrico e da variação de massa no eletrodo de Au na ausência e na presença de Selênio em solução, com objetivo de identificar os processos característicos da redução e oxidação do Selênio sobre o eletrodo de ouro, acompanhados pela variação de massa. Para a preparação dos filmes utilizou-se a técnica de cronoamperometria, e posteriormente os filmes foram oxidados por meio da voltametria de varredura linear.

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo foi utilizada em conjunto com as técnicas voltamétricas, de forma a propiciar a obtenção simultânea dos dados em conjunto com a voltametria cíclica e cronoamperometria.

O estudo do potencial de inversão para os processos redox do Selênio foi realizado em conjunto com a MECQ, principalmente para obtenção dos perfis de massa para a redução e oxidação de Selênio sobre ouro.

Para a obtenção dos filmes de Selênio, o potencial escolhido foi um potencial referente à deposição maciça de Selênio e, na sequência, os filmes recém-obtidos foram oxidados por voltametria de varredura linear. Os experimentos de cronoamperometria assim como os de voltametria de varredura linear, foram acompanhados pela variação de massa, tanto na redução como na oxidação de Selênio.

Os cronoamperogramas foram obtidos a partir de um salto de potencial com $E_i = 0,7 \text{ V}$ ($t = 2 \text{ s}$) e $E_f = 0,1 \text{ V}$. O potencial inicial escolhido foi igual a $0,7 \text{ V}$ ($t = 2 \text{ s}$). O tempo de salto no potencial final variou de 30, 60, 120, 300, 400 e 600 segundos. Para as voltametrias de varredura linear foram utilizados o potencial inicial, $E_i = 0,0 \text{ V}$ e o final, $E_f = 1,7 \text{ V}$, com a velocidade de varredura igual a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Estudos eletroquímicos dos metais (Cd e Pb) na deposição em subtensão sobre Au e filmes de Selênio

Previamente foi realizado o estudo dos processos redox para esses metais sobre o eletrodo de ouro e, posteriormente, sobre os filmes de Selênio preparados sobre o eletrodo de Au da MECQ.

Para a deposição em regime de subtensão dos metais foi realizado um estudo dos potenciais de redução e oxidação sobre eletrodo de ouro da MECQ, por meio da voltametria cíclica. Identificados os potenciais redox para a DRS do Cd e Pb sobre Au, o eletrodo foi polarizado no potencial de interesse, durante $t = 600 \text{ s}$ e, em seguida, esse depósito foi dissolvido utilizando-se voltametria de varredura linear. Todos os experimentos acima foram acompanhados pela MECQ, determinando-se a variação de massa. Tendo conhecimento dos potenciais para a DRS dos metais dopantes sobre eletrodos de Au, o mesmo procedimento utilizado para estudar os processos redox sobre os filmes de Selênio, por voltametria cíclica e cronoamperometria, com os perfis de variação de massa sobre o filme de Selênio previamente depositado.

Resultados e Discussão

A compreensão dos resultados obtidos neste trabalho de doutorado é uma parte importante desta tese, pois cerne a clareza e as perspectivas de continuação da linha de pesquisa desenvolvida. Esta parte será subdividida em quatro itens, distintos, porém intrinsecamente correlacionadas na conclusão. Desta forma, primeiramente serão apresentados os resultados obtidos para o estudo eletroquímico do eletrodo de ouro em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e em HClO_4 1,0 mol L^{-1} . Estes resultados serão analisados com base nos voltamogramas cíclicos acompanhados pelos massogramas correspondentes. A interpretação destes resultados será de acordo com os valores de carga e massa obtidos para a incorporação de ad-átomos e ânions na superfície do eletrodo. Não pretendemos aqui esgotar o tema ainda tão estudado há cinco décadas.

No segundo item serão expostos os resultados para a eletrodeposição de Selênio e os estudos referentes à eletrodeposição de Selênio em meio ácido. No terceiro item será abordada a DRS de Cádmio e Chumbo sobre o eletrodo de Au da MECQ, com ênfase no estudo da formação da camada depositada em subtensão e na contribuição dos ânions durante o processo de eletrodeposição. No quarto item a DRS dos metais, Cádmio e Chumbo será realizada sobre o eletrodo de ouro da MECQ modificado com filme de Selênio. No caso do Chumbo os estudos foram realizados apenas em meio de ácido perclórico. Com esta forma de expor os resultados, espera-se obter o máximo de objetividade possível na apresentação dos dados obtidos.

Medidas eletroquímicas: MECQ e Voltametria Cíclica

Os voltamogramas, cronoamperogramas e massogramas apresentados nesta parte da tese já relacionam a densidade de corrente com as áreas eletroativas do eletrodo de Au da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. O fator de rugosidade obtido para o eletrodo de Au da MECQ foi de 3,6. Os cálculos para a obtenção do valor da área eletroativa e a correlação com a área geométrica estão descritos no *Apêndice 3*.

As análises das variações de massa foram feitas em função do que a MECQ registra: uma diferença de massa, ou seja $massa_{final} - massa_{inicial}$. Durante o processo de redução, a variação de massa pode apresentar um valor positivo ($\Delta m > 0$). Nesta situação ocorreu uma adsorção maior das espécies eletroativas, do que a saída de moléculas de água ou ânions. Em valores não absolutos, o que se observa é a diferença de massa diminuir no gráfico Δm vs E . Outra situação que pode ocorrer é a variação de massa apresentar um valor negativo ($\Delta m < 0$). Isso indica que a massa que se depositou no eletrodo é menor do que a massa que saiu. Nesse caso, a massa que saiu pode se referir às espécies quimissorvidas previamente. Por exemplo, óxidos formados durante a polarização no potencial de equilíbrio. O que se observa no gráfico Δm vs E é um aumento da diferença de massa, partindo de um valor arbitrário para um valor mais positivo.

Já para os processos de oxidação, mais dois eventos também podem ocorrer, sendo que quando $\Delta m < 0$, o valor de massa que sai é maior do que a dessorção de moléculas de água ou ânions. Ou ainda, a eficiência da oxidação é máxima e praticamente tudo que se adsorveu é oxidado. Neste caso, se observa uma diminuição de massa no gráfico Δm vs E , ou seja a massa parte de um valor arbitrário, para um valor mais negativo. Por outro lado, quando $\Delta m > 0$ o que se pode analisar é que a dessorção de espécies que se reduziram é pequena em relação às que foram adsorvidas. Ou seja, a oxidação apresenta uma baixa eficiência, e nem tudo que se reduziu foi oxidado. A variação de massa no gráfico Δm vs E é observada partindo de um valor arbitrário para um valor mais positivo.

Estudos sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de Au-MECQ em meio ácido

A Figura 4 apresenta o voltamograma cíclico para o eletrodo de Au em meio ácido (HClO_4 1,0 mol L^{-1}). O voltamograma cíclico apresentado na Figura 4A já corresponde ao estado estacionário. No sentido positivo, houve inicialmente a oxidação do eletrodo e na varredura reversa a redução.

Figura 4: (A) Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ obtido após sucessivos ciclos de potenciais. $E_i = 0,4$ V; $E_{\text{inv}} = 1,7$ V e $E_f = 0,4$ V. (B) Resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: HClO_4 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 0,1$ V $\cdot\text{s}^{-1}$.

O potencial de inversão observado é mais positivo do que o proposto por Angerstein-Kozłowska *et al.*⁴⁶ para a formação de uma monocamada de oxigênio sobre Au. Conseqüentemente, obteve-se aqui, uma carga de redução maior do que para a redução de uma monocamada de oxigênio sobre ouro. Adiante serão discutidos os aspectos mais relevantes sobre a oxidação do eletrodo de Au.

O voltamograma cíclico (Figura 4A) pode ser analisado em três partes distintas, segundo Tian *et al.*¹²⁶: (i) a região de formação da dupla camada elétrica, entre 0,4 e 1,1 V (*vs* Ag/AgCl); (ii) formação dos primeiros óxidos de ouro, entre 1,1 e 1,3 V (*vs* Ag/AgCl); e (iii) o crescimento do óxido sobre o eletrodo de ouro e a reação de desprendimento de oxigênio, entre 1,3 e 1,7 V (*vs* Ag/AgCl).

A Figura 4B apresenta a variação de massa versus o potencial ($\Delta m - E$) obtidas na MECQ, simultaneamente, com o voltamograma cíclico da Figura 4A. O aumento de massa observado (decréscimo de Δf) entre 0,4 e 1,1 V é associado ao carregamento da estrutura dupla camada elétrica acompanhada da adsorção de ânions e moléculas de H₂O sobre o eletrodo de Au (este processo é um fenômeno não-faradaico). A carga observada durante esse processo é atribuída à re-orientação dos dipolos da água e acomodação destas moléculas, e a adsorção de ânions ClO₄⁻. O aumento de massa observado, portanto, é um reflexo dessas adsorções nesse intervalo de potenciais.

A variação de massa observada entre 0,4 – 1,1 V foi de aproximadamente 31,5 ng cm⁻². Esse valor é muito menor do que o valor teórico calculado (199 ng cm⁻²) para o recobrimento de uma monocamada de ânions perclorato sobre Au. O valor teórico pode ser obtido a partir do produto entre a massa molar do ânion e a quantidade de átomos de Au na superfície do eletrodo^{**}. O valor obtido foi de 199 ng cm⁻² ($MM_{\text{ClO}_4^-} \times 2 \cdot 10^{-9}$ mols de átomos de Au por cm²). Relacionando a variação de massa teórica com a variação de massa observada, pode-se sugerir que o grau de recobrimento do eletrodo de Au com ânions varia da ordem de 0,16. A adsorção de perclorato sobre ouro é considerada muito fraca¹²⁶.

A MECQ é sensível às variações de massa promovidas pela adsorção de H₂O e ânions, assim como se pode observar em meio de HClO₄. Após 1,2 V, o aumento de massa é devido à oxidação do eletrodo de Au. Na varredura direta, esse processo se refere à formação do óxido de ouro, que envolve a adsorção de espécies O e dessorção de ânions previamente adsorvidos. A compreensão desse mecanismo é complexa e

^{**} O valor da quantidade de átomos de Au na superfície do eletrodo foi calculado de acordo com os procedimentos apresentados no Apêndice 3.

envolve várias etapas, como descrito anteriormente. A diferença de massa, para a adsorção de espécies O e/ou OH é muito pequena, e assim, dificilmente é diferenciada¹²⁶. Logo após esse processo, ocorre a reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

Por meio de experimentos com FTIR, Yeager *et al.*¹²⁷ mostraram que é evidente a adsorção de ClO_4^- , e que o efeito da concentração do ânion (0,01 – 0,1 mol L⁻¹) favorece a formação de AuO, indicando que existe uma contribuição significativa da adsorção de perclorato sobre Au (111). Ou seja, os autores deixam em evidência que a adsorção de perclorato não é tão fraca, quanto Tian *et al.*¹²⁶ afirmam. Por outro lado, Ataka *et al.*¹²⁸, observaram por espectroscopia na região do infravermelho (*surface enhanced*) que o início da formação do óxido de ouro é acompanhada pela dessorção dos ânions perclorato da superfície do eletrodo.

As propostas de Gordon *et al.*⁶³ e Xia *et al.*¹²⁹ são de que o aumento da carga e da massa se deve à reação de adsorção da H₂O e OH⁻ na superfície do eletrodo para formar o óxido, uma vez que a variação de massa de -2 ng, para espécies O, e -1 ng, para OH é negligenciável. Os autores propõem que as moléculas de água ficam em movimento constante e existe a saída de água sempre que se forma óxido sobre o ouro. No entanto, o fato é que não se observa variações de massa correspondentes a perda de H₂O (18 g mol⁻¹). Isso é devido a esse processo ser não faradaico, ou seja, sem transferência de elétrons. Porém durante estas etapas de adsorção de moléculas de água e co-adsorção de ânions em potenciais próximos da formação dos óxidos de Au ocorre uma etapa denominada *place exchange*.

Uma discussão bem elaborada e mais concisa dos mecanismos de adsorção de espécies OH e O sobre o eletrodo de Au é abordada por Tian, Pell e Conway¹²⁶. Os autores avaliam a influência de dois eletrólitos ácidos, contendo perclorato e bissulfato no meio para estudar a formação dos estágios iniciais de formação do óxido de Au.

A Figura 5 apresenta a variação de massa molar aparente ($F \times (\Delta m / \Delta q)$) com o potencial de varredura para o eletrodo de ouro da microbalança em HClO₄ 1,0 mol L⁻¹. Cada ponto do gráfico representa o valor do coeficiente angular de uma relação $\Delta m / q$ obtido entre 1,1 V e 1,7 V, em intervalos de 50 mV. Após 1,2 V ocorre uma variação de aproximadamente 10 g mol⁻¹, que sugere a adsorção de espécies O, uma vez que a relação $\Delta m / q$ é igual a 8 g (mol-e)⁻¹. Logo após 1,3 V, a massa molar aparente diminui acentuadamente, devido a presença de somente espécies O sobre oxigênio já adsorvido.

Figura 5: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais para o eletrodo de Au da MECQ em HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ciclado a $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, no intervalo de potenciais entre 1,1 e 1,7 V (formação do óxido de Au).

Durante a varredura reversa, com o potencial partindo de 1,7 V até 1,1 V, o perfil de massa apresenta uma região onde não ocorre variação de massa, mostrando que o óxido formado durante a varredura anódica é estável. Entre 1,1 – 0,65 V ocorre a redução do óxido de Au, e o perfil de massa aponta um decréscimo semelhante ao acréscimo de massa observado durante a varredura para potenciais mais positivos, após 0,65 V ocorre uma diminuição da massa, e marca o fim da redução do óxido de Au e início do rearranjo da dupla camada.

A Figura 6A apresenta um voltamograma cíclico, típico, para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O procedimento experimental foi semelhante ao utilizado em meio de ácido perclórico apresentado na Figura 4A.

Novamente, o eletrodo de Au da MECQ apresenta um perfil voltamétrico que pode ser analisado em três partes: (i) carregamento da dupla camada elétrica (0,4 – 0,7 V (Ag/AgCl)); (ii) formação dos primeiros óxidos de Au (0,7 – 1,2 V (Ag/AgCl)) e (iii) crescimento do óxido de Au e reação de desprendimento de oxigênio (1,2 – 1,7 V (Ag/AgCl)).

Figura 6: (A) Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ obtido após sucessivos ciclos de potenciais. $E_i = 0,4\ V$; $E_{inv} = 1,7\ V$ e $E_f = 0,4\ V$. (B) Resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: $H_2SO_4\ 1,0\ mol\ L^{-1}$, $v = 0,1\ V\cdot s^{-1}$

A Figura 6B mostra a variação de massa vs o potencial obtido simultaneamente com o voltamograma cíclico na Figura 6A. O aumento de massa observado na região de carregamento da dupla camada se refere a adsorção de moléculas de água e ânions HSO_4^- ou SO_4^{2-} , como proposto por Gordon e Johnson⁶³.

A adsorção de HSO_4^- ou SO_4^{2-} é conhecida e já foi muito estudada sobre Au policristalino¹³⁰⁻¹³⁵.

Neste sentido, a adsorção de ânions foi amplamente discutido por Nart et al¹³⁰⁻¹³³. Além dos experimentos utilizando a MECQ, experimentos realizados utilizando espectroscopia vibracional mostraram a viabilidade de se estabelecer uma correlação entre a geometria da superfície e o processo eletroquímico que ocorre sobre esta interface¹³⁰.

Em estudos iniciais utilizando eletrodos de ouro, foi observado que ocorre preferencialmente a adsorção de SO_4^- em 0,4 V (vs Pd/H₂). A co-adsorção de HSO_4^- é fraca, porém as interações laterais aumentam com o potencial, devido ao aumento do recobrimento¹³¹. No caso de uma polarização positiva, os ânions bissulfato fixados podem ser convertidos a SO_4^- . Isso se deve a variações do equilíbrio de ácido/base dessas espécies na superfície do eletrodo. Portanto, os autores concluíram que, existe uma possibilidade da interconversão destas espécies (SO_4^- e HSO_4^-) em função do potencial¹³¹.

Porém, existe uma dependência com o potencial para haver um alto grau de recobrimento com ânions sulfato. Quanto mais distante do potencial de carga zero menor o grau de recobrimento com SO_4^- . Isto foi observado por FTIR, que mostra em comprimentos de onda maiores uma perda sulfato com o potencial aplicado. As isotermas de Frumkin mostraram que existe um baixo grau de recobrimento de SO_4^- sobre Au. Este tipo de análise já havia sido observado sobre Pt policristalina¹³⁰, porém sobre platina a adsorção de sulfato ocorre com a formação de pequenas ilhas, e estas ilhas aumentam o efeito das interações laterais, e por sua vez aumentam o grau de recobrimento¹³¹.

Foi observado que por espectroscopia vibracional na região do infra-vermelho (1115-220 cm^{-1}) que a adsorção de SO_4^- sobre Au pode ocorrer via 2 ou 3 átomos de oxigênio. Os ânions bissulfato encontrma-se parcialmente desprotonados quando adsorvidos e quanto mais positivo o potencial, maior a quantidade de HSO_4^- adsorvido. Ou seja, o aumento do potencial favorece a desprotonação¹³².

De acordo com o que foi abordado sobre o *place exchange*^{47,49}, existe uma influencia positiva do tipo de substrato e da natureza (e concentração) dos ânions. Para soluções muito ácidas existe uma predominância de SO_4^- adsorvido sobre Au (111) em baixos potenciais, porém para o Au (100) existe uma tendência de adsorver mais HSO_4^- em soluções muito ácidas¹³².

É muito difícil prever se a adsorção vai ocorrer via SO ou SOH sobre o Au, porém é mais aceitável considerar a coordenação via 2 átomos de oxigênio, desde que a

carga dos átomos de oxigênio são distribuídas uniformemente e no caso do HSO_4^- não existe razão aparente para a adsorção destas espécies via somente um átomo de oxigênio.

de Moraes e Nart¹³³ propõem um modelo baseado na simetria dos átomos de oxigênio. A simetria C_{3v} induz a coordenação por 1 ou 3 átomos de oxigênio, e a simetria C_{2v} permite uma coordenação via 2 átomos de oxigênio. Porém um modelo que assume somente um tipo de simetria é inconsistente.

Ilustração 1: Esquema proposto por de Moraes e Nart¹³³ das vibrações fixadas do sulfato com simetria C_{3v} . Figura adaptada da referência 133.

Para a adsorção de bissulfato, a simetria é do tipo C_s (via 1 ou 3 átomos de O ou pela adsorção de OH). A adsorção de OH é pouco provável, pois a carga negativa é muito mais concentrada no O livres com seus elétrons desemparelhados. Assim, essa ligação ocorre via um átomo de O com simetria C_s .

Ilustração 2: Modelo das vibrações fixadas do sulfato com simetria C_{3v} .

Entretanto, se considerando que a distância Au – Au é de 2,88 Å, o par multicoordenado com o ânion induz a uma forte distorção da distância e do ângulo de ligação S – O. A distância dos átomos de oxigênio para a superfície do plano (distância entre os raios dos átomos de Au e O) é de aproximadamente 0,6 Å e assim, mantendo o ângulo de ligação O – S – O em 116° e a distância entre os átomos S – O igual a 1,48 Å. A ligação S – O – Au apresenta um ângulo de 145°, muito maior do que o observado em sulfato-complexos (132°). Caso os ângulos de ligação para S – O – Au não se alterassem (dos valores observados para os sulfato-complexos), os ângulos de ligação O – S – O, e a distância de ligação S – O iriam variar de forma não convencional, apresentando valores discrepantes.

Portanto, é viável considerar que para o caso do eletrodo de Au, o sulfato ou bissulfato se coordene via um único átomo de oxigênio com simetria C_{3v} (Ilustração 2).

Esta discussão nos permite avaliar de outra forma à adsorção de ânions na superfície do eletrodo. Geralmente, considera-se a adsorção de bissulfato baseados somente na observação da variação de massa, pois as discussões envolvendo sulfato são mais complexas, pois levam em conta altos graus de recobrimento e muitas moléculas de água de hidratação¹³⁴.

Portanto, com base nos modelos propostos pelo Professor Nart (*in memoriam*) e co-autores, neste trabalho, vamos considerar que na região de carregamento da dupla camada (0,4 – 0,9 V) ocorre a adsorção de ânions bissulfato (HSO_4^-), com o grau de recobrimento oscilando entre $0,1 \leq \theta \leq 0,2$.

Na região entre 0,8 – 1,1 V ocorre um discreto aumento de massa, associado a um baixo recobrimento de espécies O (pré-oxidação do eletrodo de Au), que se adsorvem sobre o eletrodo. Xia e Birss¹²⁹ sugerem que para o H_2SO_4 (pH 0 – 1), ocorra a adsorção de OH^- sobre o Au e a formação de uma sub monocamada de óxido, a partir da oxidação do OH^- . Horányi e Rizmayer¹³⁵ sugerem um recobrimento de HSO_4^- da ordem de $0,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ nos potenciais antes de 1,1 V e após este potencial o recobrimento diminui para $0,02 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (1,3 V), indicando que ocorra a formação da primeira sub monocamada de oxigênio e conseqüentemente a dessorção dos ânions bissulfato.

A variação de massa observada é de apenas 27,12 ng cm^{-2} , sendo que o valor esperado para a formação de uma monocamada completa de bissulfato sobre Au é de

194,12 ng cm⁻². Correlacionando a variação de massa esperada com a variação de massa observada, pode-se sugerir que o recobrimento é da ordem de 0,14.

Após o potencial de inversão (1,7 V), ocorre a estabilização do óxido formado. Isso é comprovado em função da ausência de variação de massa e carga durante este processo. No entanto, entre 1,0 e 0,7 V ocorre a redução do óxido de ouro formado e um decréscimo de massa pode ser observado (Figura 6B), na região especificada para a redução do AuO_x. A perda de massa é semelhante àquela observada durante a oxidação.

Assim como foi discutindo em meio de perclorato, a adsorção de moléculas de H₂O é um tema muito discutido. A participação ou não de H₂O não é clara, quando se analisa as variações de massa¹³⁶. As moléculas de H₂O sempre estiveram presentes durante todo o experimento, antes de 1,1 V e após 1,3 V. Portanto, a correlação da massa de água em função das variações de massa observadas é puramente intuitiva, pois as moléculas de água estão presentes em toda parte, e assim torna-se inevitável a sua participação nos processos eletroquímicos estudados. Porém, a incorporação da massa da água é relativa, pois se em um momento ela está presente, logo depois, ela irá inverter os dipolos e não participar da reação.

Jusys e Bruckenstein¹³⁶ sugerem duas possibilidades para a formação da primeira monocamada de oxigênio sobre o eletrodo de Au. Inicialmente, ocorre uma reação rápida com a transferência de um elétron para produzir OH_{ads} (Reação 19).

Esta etapa não tem uma variação de massa perceptível. Assim, a próxima etapa do processo corresponde à transferência do segundo elétron (Reação 20).

Com a transferência do segundo elétron, a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo consegue detectar a variação de massa. Entretanto, a reação é rápida, e configura o *place exchange*. A Reação 20 favorece uma variação de massa de 18 µg por átomo de Au na superfície.

A presença de moléculas de H₂O na superfície do eletrodo promove a interação com a camada de óxido formado sobre o Au, por meio de ligações H,

tornando a superfície mais hidrofílica. Santos, Miwa e Machado¹³⁷ utilizaram a MECQ com eletrodos de Pt para provar a participação da H₂O durante a deposição em subtenção de H sobre platina. Independentemente do tipo de eletrólito utilizado (HCl, H₃PO₄, HClO₄ e H₂SO₄), a presença de água foi constante. Esse fato foi comprovado com a relação massa/carga igual a 18 g mol⁻¹, na região da DRS de hidrogênio, observado em todos os eletrólitos estudados.

A Figura 7 apresenta a variação de massa molar aparente ($F \times (\Delta m / \Delta q)$) em função do potencial varrido na região de formação do óxido de Au. Nos potenciais entre 1,1 – 1,3 V ocorre o *place exchange*, o mecanismo de adsorção de oxigênio em constante substituição com OH⁻.

Figura 7: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, ciclado a 0,1 V·s⁻¹, no intervalo de potenciais entre 1,0 e 1,7 V (formação do óxido de Au).

A relação molar teórica para esse processo é de 8 g mol⁻¹ por elétron transferido. Após 1,3 V, essa relação molar (experimental) é extrapolada, sugerindo a formação de mais de uma monocamada de óxido sobre o Au, e após 1,6 V a massa molar aparente decresce, indicando o início da reação de desprendimento de oxigênio.

Durante a varredura, para ambos os eletrólitos estudados (ver Figura 4 e Figura 6) observou-se a formação da dupla camada elétrica tanto na varredura oxidativa, assim como na redutiva. Vale salientar que durante a varredura reversa para o eletrodo de Au da MECQ em ácido sulfúrico e em ácido perclórico, observa-se a formação de

um ombro em 0,7 V após a redução do óxido. Isto se deve a uma pequena quantidade de oxigênio ainda presente na superfície do eletrodo, que não foi reduzido, e adsorção específica de ânions¹²⁶.

A Figura 8 apresenta a relação entre a variação de massa molar aparente ($F \times (\Delta m / \Delta q)$) em função da varredura de potenciais (de 0,4 a 0,9 V (Ag/AgCl)) para a formação da dupla camada elétrica, para o eletrodo de Au da MECQ em uma solução de HClO₄ 1,0 mol L⁻¹ (A) e de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ (B).

Na Figura 8A pode-se observar a variação de ($F \times (\Delta m / \Delta q)$) para a formação da dupla camada elétrica em meio a ânions perclorato e água. O valor de ($F \times (\Delta m / \Delta q)$) esperado¹²⁶ para a região entre 0,4 – 0,9 V é de 109 ± 5 g mol⁻¹ para 0,5 H₂O + 1 ClO₄⁻ e 131 ± 5 g mol⁻¹ para 1,8 H₂O + 1 ClO₄⁻, considerando a transferência de 1e⁻.

Figura 8: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em (A) HClO₄ e (B) H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, ciclado a 0,1 V·s⁻¹, no intervalo de potenciais entre 0,4 e 0,9 V.

As considerações sobre quantas moléculas de água podem interagir com o ânion perclorato ou bissulfato durante o rearranjo da dupla camada é um dado experimental sujeito a uma série de interpretações. Alguns autores sugerem até 7 moléculas de águas de hidratação por ânion perclorato adsorvido¹³⁴. No entanto, o que se pode observar é que o comportamento do rearranjo da dupla camada é dinâmico e as relações entre massa e carga variam constantemente.

Na Figura 8A, se forem consideradas três possibilidades para o rearranjo da dupla camada, observa-se que o ânion ClO₄⁻ (99,5 g mol⁻¹) pode estar associado a até 3 moléculas de H₂O (18 g mol⁻¹). Assim, tem-se que a massa molar para 1 H₂O + 1 ClO₄⁻

é igual a $117,5 \text{ g mol}^{-1}$ e para $2 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ ClO}_4^-$ e $3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ ClO}_4^-$ são iguais a 135,5 e $153,5 \text{ g mol}^{-1}$, considerando-se a transferência de um elétron por perclorato. O ânion perclorato se adsorve no eletrodo de ouro por um dos átomos de oxigênio do ânion (semelhante ao ânion bissulfato) e os outros três oxigênios ficam voltados para o seio da solução podendo formar ligações-H.

Na Figura 8B, a relação esperada ($F \times (\Delta m / \Delta q)$), para a adsorção de bissulfato e água¹²⁶ é de $155 \pm 6 \text{ g mol}^{-1}$ ou $162 \pm 7 \text{ g mol}^{-1}$, dependendo da quantidade de moléculas de água por ânion adsorvido. Nos potenciais entre 0,4 – 0,6 V observa-se que o rearranjo da dupla camada é dinâmico, e após 0,7 V observa-se que a massa molar aparente está entre 130 e 150 g mol^{-1} . Neste caso, as linhas teóricas (linhas vermelhas) indicam que o ânion bissulfato pode estar ligado a até 3 moléculas de água. Porém, alguns autores propõem até 4 ou 6 moléculas de água^{63,134}.

De acordo com o que foi analisado na Figura 8, o número de moléculas de H_2O adsorvidas durante o rearranjo da dupla camada varia de acordo com o potencial que o eletrodo é polarizado. Assim como foi observado nos estudos sobre adsorção de ânions, que o grau de recobrimento varia em função potencial, o movimento dinâmico das moléculas de água também varia. Sendo que nos potenciais mais próximos a oxidação do eletrodo, no caso dos ânions perclorato foi observado que a interação das moléculas de água com o ouro é maior, deixando em evidencia que o ânion ClO_4^- se adsorve fracamente. Por outro lado, no caso dos ânions bissulfato, a relação entre H_2O e HSO_4^- é de 1:1, mostrando que o ânion tem uma interação forte com o eletrodo de ouro.

Estudos eletroquímicos do Selênio em meio ácido: Voltametria Cíclica e MECQ

A Figura 9 mostra a voltametria cíclica e a variação de massa obtida na MECQ, respectivamente, partindo de 1,7 V até -0,6 V para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} + SeO_2 1×10^{-3} mol L^{-1} . A linha pontilhada vermelha é a varredura para o eletrodo de Au da MECQ no estado estacionário (Figura 6).

Figura 9: (A) Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} + SeO_2 1×10^{-3} mol L^{-1} . $E_i = 1,7$ V; $E_{\text{inv}} = -0,6$ V e $E_f = 1,7$ V. (B) Resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $v = 0,1$ $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. A linha pontilhada vermelha na Figura A representa a resposta eletroquímica para o eletrodo de Au em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

Pode se observar cinco picos catódicos (R_1 , R_2 , R_3 , R_4) correspondentes a: redução do AuO (R_1), DRS do Se sobre o eletrodo de Au (R_2), deposição de Se maciço (R_3), formação do H_2Se e redução direta por $6e^-$ do H_2SeO_3 (R_4) e finalmente, o desprendimento de H_2 sobre a superfície eletrodica (R_5). Os picos observados na varredura reversa são atribuídos à oxidação do Se maciço (O_1), oxidação da camada depositada em subtensão (O_2) e a oxidação da superfície (O_3), contendo Au-Se como descrito por vários autores⁹²⁻⁹⁸. O voltamograma para observar o comportamento eletroquímico do Selênio foi obtido após a estabilização do eletrodo de Au em meio de ácido sulfúrico (nas condições experimentais apresentadas neste trabalho).

A Figura 9B apresenta as variações de massa para cada processo acima descrito. Inicialmente, a redução de AuO mostra uma variação de aproximadamente -160 ng cm^{-2} . Esse valor é muito maior do que o esperado para a redução do óxido de Au ($+32 \text{ ng cm}^{-2}$), mas este fato pode ser explicado pela quimissorção de H_2SeO_3 na superfície do eletrodo¹³⁸, como ilustrado no Esquema 2 abaixo:

Esquema 2: Reação para região marcada com a linha tracejada vermelha (AuO) na Figura 9. Figura adaptada da Referência 138.

O Esquema 2 proposto por Manzoli *et al.*¹³⁸ mostra o processo de quimissorção do ácido selenídrico. A variação de massa teórica para esta reação é de $128,79 \text{ ng cm}^{-2}$. O valor observado é um pouco maior, e pode ser atribuído à presença de oxigênio sobre o eletrodo de Au da MECQ. Lembrando que o potencial inicial foi de $1,7 \text{ V}$, e o tempo de equilíbrio decorrido antes de se iniciar a varredura foi de 2 segundos , a formação de uma quantidade de AuO é favorecida, cuja redução em $0,9 \text{ V}$ ocorre no mesmo potencial que acontece a dessorção da espécie H_2SeO_3 da superfície do eletrodo.

A interpretação dos processos eletroquímicos do Selênio, como o fenômeno da DRS e a deposição maciça, são bem relatados na literatura⁹¹⁻⁹⁸. No entanto, a compreensão da formação do H_2Se e do mecanismo misto relacionando a transferência de 4e^- , seguida de uma segunda reação com a transferência de 2e^- ou a transferência direta de 6e^- , é pouco abordada na literatura. Para uma melhor compreensão dos mecanismos de transferência de elétrons durante a eletrodeposição de Se, se torna necessário apresentar os estudos e interpretações sobre os picos R_2 e R_3 com suas correlações.

Assim, a Figura 10 apresenta o voltamograma cíclico com a respectiva variação de massa para o eletrodo de Au da MECQ, com potencial de inversão em 0,3 V, nas mesmas condições experimentais da Figura 9.

Figura 10: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 1,65 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = 0,35 \text{ V}$ e $E_f = 1,65 \text{ V}$. A linha pontilhada indica a variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Em concordância com os cálculos propostos por diversos autores^{84,97,98}, da integração do pico O_2 (Figura 9A) obtém-se uma carga de $162 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($1/\nu \int i dE$), que é suficiente para formar 0,4 monocamada de Se sobre ouro, considerando a ocupação de dois átomos de Au por átomo de Selênio adsorvido.

A variação de massa teórica^{††} para a deposição de 1,0 monocamada de Selênio sobre Au é de $78,96 \text{ ng cm}^{-2}$. A variação de massa observada na região da DRS de Se é igual a $+31,60 \text{ ng cm}^{-2}$. O valor de Δm positivo indica que ocorreu uma dessorção da superfície do eletrodo após a DRS de Se como proposto no Esquema 2. A massa observada corrobora com a fração de monocamada depositadas de Selênio.

Uma vez que, para deposição de uma monocamada necessita-se de uma variação de $78,96 \text{ ng cm}^{-2}$ e o que foi observado corresponde a 40% desse valor, observa-se uma concordância com os valores obtidos por voltametria cíclica.

A Figura 11 apresenta a variação de massa molar aparente para o processo de oxidação da camada depositada em subtensão do Se sobre o eletrodo de Au da MECQ. O símbolo (■) indica o potencial de pico para a reação de oxidação do Selênio depositado em regime de subtensão. A relação massa/carga (m/z) teórica para a oxidação do Se^0 a Se^{+4} é igual a $19,74 \text{ g mol}^{-1}$ (ou $\Delta m/q \sim 2,1 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$).

Figura 11: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{SeO}_2 \text{ } 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ciclado a $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. No intervalo de potenciais entre 0,7 e 1,05 V.

O valor assinalado no potencial de pico para a reação de oxidação do Selênio depositado em regime de subtensão mostra que o valor experimental é muito próximo

^{††} Para uma monocamada de Se sobre Au correlaciona-se a massa molar do Selênio com o número de moles de Au na superfície do eletrodo ($78,96 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \cdot 10^{-9} \text{ mols de Au}$). Consideramos a metade do número de moles de Au na superfície em função de um átomo de Se ocupar dois átomos de Au, segundo estudos realizados por Furuya e Motoo⁸⁴.

daquele esperado teoricamente. A conclusão prévia dos experimentos descritos até aqui, apontam que a DRS de Se ocorre com a deposição de 0,4 monocamada de Se, e que a variação de massa para esse processo é de aproximadamente $+31,68 \text{ ng cm}^{-2}$, acompanhada da dessorção da espécie H_2SeO_3 da superfície do eletrodo em solução.

A Figura 12 apresenta a deposição de Selênio com potencial de inversão em 0,0 V. A principal observação neste experimento, em relação ao potencial de inversão, foi a correlação entre os picos R_3 e O_1 , e R_2 e O_2 (DRS).

Figura 12: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 1,65 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = 1,65 \text{ V}$. A linha pontilhada vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. A região assinalada com uma linha violeta corresponde à variação de massa associada à oxidação de Se maciço.

A partir da integração do pico O_1 , associado à oxidação do Se maciço, obtém-se uma carga de $374 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$. Considerando a ocupação de dois átomos de ouro para cada átomo de $\text{Se}^{84,139}$ depositado, esta carga ($374 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$) corresponde a 0,96 monocamada de Selênio depositadas com a transferência de $4e^-$. Para este cálculo, a carga observada para a oxidação do Selênio foi dividida pela carga correspondente a formação de uma monocamada de oxigênio sobre Au ($390 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$).

A variação de massa teórica para a deposição de 1,0 monocamada de Selênio sobre Au é de $78,96 \text{ ng cm}^{-2}$. A variação de massa observada na região da oxidação de Se é igual a $-98,57 \text{ ng cm}^{-2}$ (linha violeta na Figura 12). O valor observado é ligeiramente maior do que o valor teórico calculado de $78,96 \text{ ng cm}^{-2}$. Assim a massa

observada estima a deposição de 1,3 monocamada de Se, ou a co-adsorção de ânions. Neste acaso, pode se assumir que ocorreu uma deposição de Se maior devido a um processo de redução, que ocorre logo após o potencial de inversão.

Em uma pequena faixa de potenciais situada entre o potencial de inversão e o potencial de 0,17 V, onde a carga volta à zero, ainda ocorre a deposição de Se. O valor observado apresenta uma diferença de aproximadamente $19,6 \text{ ng cm}^{-2}$ em relação ao valor teórico. Esse valor pode ser atribuído a uma fração de Se que se deposita durante a varredura no sentido positivo.

A Figura 13 mostra a relação $(F \times (\Delta m / \Delta q))$ em função do potencial (E) para a oxidação do Se maciço. A reação com transferência de $4e^-$ esperada para a oxidação do Se ocorre no potencial de pico (0,73 V). No ponto de inflexão, indicado com (■), ocorre uma mudança também observada na Figura 12 no potencial (0,86 V). Este ponto é exatamente o fim da dissolução do Se maciço e o início da oxidação do Selênio depositado em subtensão.

Figura 13: Variação da massa molar aparente em função da varredura de potenciais, para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ciclado a $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, no intervalo de potenciais entre 0,17 e 0,85 V.

O valor de massa molar observado no ponto de inflexão é muito próximo do valor teórico calculado ($m/z = 33,24 \text{ g mol}^{-1}$) para esta etapa do processo eletroquímico:

$$m/z = 33,24 \text{ g (mol}\cdot\text{e}^-)^{-1}$$

Reação 21

O ponto de inflexão pode ser explicado com base no voltamograma da Figura 12, onde no final da oxidação do Selênio maciço, a corrente tende a zero, mas devido a certa quantidade de Se_{ads} ainda na superfície do eletrodo ela não decai totalmente. Ao mesmo tempo, a massa continua variando na superfície do eletrodo. Pode se observar que a massa aumenta no gráfico de Δm vs E , indicando que as espécies que estão se oxidando apresentam uma variação de massa menor do que as espécies que se reduziram neste mesmo potencial (0,8 V). Portanto, sobre a deposição do Selênio maciço pode se concluir que ocorre uma variação de massa de $-98,57 \text{ ng cm}^{-2}$, com a deposição de 1,3 monocamada de Selênio, sobre a camada depositada em regime de subtensão.

Até aqui os picos relacionados com a deposição em subtensão e a deposição maciça, R_2 e R_3 , respectivamente, estão esclarecidos, a partir de agora, o objetivo é a compreensão da transferência de 4 ou 6 elétrons durante a eletrodeposição de Se nos potenciais de equilíbrio Nernstiano.

Os estudos da deposição maciça de Selênio são importantes para as próximas etapas da tese, pois o potencial escolhido para a formação dos filmes de Se por cronoamperometria será feito de acordo com o que foi observado até aqui.

A Figura 14 apresenta um voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ, com sua respectiva variação de massa. As regiões hachuradas (Figura 14A) indicam os processos eletroquímicos que serão estudados para a apresentação do mecanismo de redução indireta e direta do Selênio sobre Au.

Figura 14: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = 1,7 \text{ V}$; $E_{inv} = -0,6 \text{ V}$ e $E_f = 1,7 \text{ V}$. A linha pontilhada vermelha corresponde à variação de massa em função da varredura de potenciais. As regiões hachuradas indicam os processos eletroquímicos indicados pelas respectivas reações. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot s^{-1}$.

As linhas coloridas (Figura 14B) indicam as regiões de variação de massa que serão analisadas.

Na primeira região hachurada entre 0,3 e -0,2 V ocorre a deposição de Se com a transferência de $4e^-$ formando uma liga Au-Se⁹³. Uma observação na variação de massa nesse intervalo de potenciais, nos permite observar que ocorre uma inflexão causada pela diminuição da velocidade da reação de redução de Selênio, mas mesmo assim continua a ocorrer o processo de deposição até o início da formação do H₂Se.

A variação de massa observada é igual a -187 ng cm^{-2} durante a varredura no sentido negativo, que corresponde à deposição de Selênio em regime de subtensão mais a deposição de Selênio maciço (linha violeta). A massa observada corresponde a 2,4 monocamada de Se⁰, que é um valor maior do que os valores observados nos voltamogramas para DRS e deposição do Selênio maciço. Isso pode ser explicado em função do potencial de inversão ter sido 0,0 V (Figura 12). Entre 0,0 V e -0,2 V ainda ocorre a eletrodeposição de Se, antes da formação de H₂Se.

Durante a formação do H₂Se observa-se uma variação de massa de -140 ng cm^{-2} , sugerindo a saída do Selênio da superfície do eletrodo. Mas o H₂Se não consome totalmente o Se⁰_{ads}, sobrando 47 ng cm^{-2} , que corresponde aproximadamente à monocamada de Se depositada em regime de subtensão.

Análise das relações m/z para a redução eletroquímica do Se envolvendo $4e^-$ ou $6e^-$

A Figura 15 apresenta as relações m/z para os processos envolvidos na eletrodeposição de Se⁺⁴ em meio ácido, nos potenciais entre +0,32 V e -0,6 V.

Figura 15: Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre +0,32 V a -0,6 V no voltamograma da Figura 14. Destacados em vermelho estão os valores teóricos de m/z .

De acordo com Kazacos e Miller⁹¹, inicialmente ocorre preferencialmente a transferência de 6 elétrons, seguida da reação entre H_2Se com H_2SeO_3 presente na solução formando Se^0 . A etapa rápida neste caso seria a transferência de 6 elétrons, devido a alta concentração de H_2SeO_3 . O processo global destas reações envolveria a transferência de 4 elétrons. O Esquema 3 abaixo ilustra o processo:

Esquema 3: Esquema das reações eletroquímicas envolvidas na eletrodeposição de Selênio proposto por Kazacos e Miller⁹¹.

Com base nas relações massa/carga (Figura 15) para as etapas envolvidas na redução do Se^{+4} , nesta tese, vamos propor um esquema envolvendo 3 reações eletroquímicas:

Nesta etapa da redução indireta, ocorre, inicialmente, a transferência de $4e^-$ e depois a transferência de mais $2e^-$, formando o H_2Se . Por outro lado, em uma reação paralela, pode ocorrer a redução do Se^{+4} a Se^{-2} (redução direta) em um processo envolvendo 6 elétrons. Estas duas etapas do processo eletroquímico são destacadas na Figura 14 (regiões hachuradas verde e azul (A) e pela linha laranja (B)).

De acordo com o mecanismo proposto nesta tese, a relação m/z teórica para a reação de transferência de $4e^-$ (Reação 22) é igual a $33,24 \text{ g mol}^{-1}$ e o valor obtido experimentalmente foi de $32,97 \text{ g mol}^{-1}$. Esta é a primeira evidência favorável à proposta do mecanismo de reação apresentada neste trabalho.

O estudo da relação m/z da Figura 15 para a região de potenciais da Reação 23 ($-0,22 \text{ V} - -0,31 \text{ V}$) mostra que a relação m/z teórica para este processo é igual a $40,48 \text{ g mol}^{-1}$ e o valor obtido experimentalmente foi de $42,08 \text{ g mol}^{-1}$. Esse é mais um indicativo de que a formação de H_2Se é favorecida nesta região de potenciais. Na mesma região de potenciais, entre $-0,22$ e $-0,38 \text{ V}$ pode se observar outra região linear (redução direta de $6e^-$), onde a relação m/z foi $28,12 \text{ g mol}^{-1}$, sendo que o valor de m/z teórico é $22,49 \text{ g mol}^{-1}$. Ou seja, a transferência de $6e^-$ ocorre paralelamente a formação do H_2Se . Além disso, pode-se observar que na região entre $+0,22 \text{ V} - -0,22 \text{ V}$ não há nenhuma evidência experimental de que ocorra uma transferência envolvendo $6e^-$.

Vale salientar que durante a reação, onde ocorre a transferência direta de $6e^-$ na eletrodeposição de Selênio, alguns autores propõem a formação de uma liga Au-Se com estequiometria não definida^{91,98}.

Outro processo que foi observado sobre o eletrodo de Au da MECQ modificado com Se_{ads} foi à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), observada após $-0,42 \text{ V}$, e uma variação de massa de aproximadamente $3,08 \text{ ng cm}^{-2}$, sugerindo a adsorção de 1,5 moles de hidrogênio sobre a superfície eletródica.

Durante a varredura reversa, a corrente não retorna a zero nos potenciais entre $-0,6 \text{ V}$ e $+0,35 \text{ V}$, e sugere a oxidação do H_2Se a Se^0 . A variação de massa observada nesse intervalo de potenciais é de aproximadamente $+73,8 \text{ ng cm}^{-2}$, que corresponde à formação de 0,93 monocamada de Se. No entanto, na região de potenciais onde deveria

ocorrer a oxidação (linha verde na Figura 14B) do Se_{ads}^0 , não ocorre a dissolução completa, mas somente uma parte ($-43,4 \text{ ng cm}^{-2}$) do que foi re-depositado, sugerindo assim a incorporação de Se no eletrodo de Au e concordando com a hipótese de formação de uma liga Au-Se^{91,98}.

Esse fato se confirma na região entre 1,1 e 1,7 V que deveria apresentar uma variação de massa em torno de $+32 \text{ ng cm}^{-2}$, mas se observa apenas $+25 \text{ ng cm}^{-2}$ (linha vermelha na Figura 14). A variação de $+32 \text{ ng cm}^{-2}$ seria referente à adsorção de oxigênio sobre Au ($16 \text{ g mol}^{-1} \times 2 \cdot 10^{-9} \text{ moles de Au}$), no entanto, devido à presença de Selênio sobre Au, esse processo não ocorre.

Isso pode ser explicado por dois motivos: primeiro, devido à formação da liga Au-Se, o oxigênio não se adsorve sobre Au-Se. Portanto a variação de massa observada (25 ng cm^{-2}) seria relacionada com a adsorção de oxigênio sobre os átomos de Au livres de Se na superfície do eletrodo.

O mecanismo de eletrodeposição do Selênio é complexo e requer uma análise sistemática dos dados. As reações paralelas e de desproporcionamento são comuns na eletroquímica do Selênio⁹⁸. Com base nos experimentos voltamétricos combinados com a MECQ foi possível abordar a complexidade da eletrodeposição de Selênio. Essa compreensão é fundamental para os estudos apresentados nesta tese.

O comportamento eletroquímico do Selênio em meio de ácido perclórico é semelhante ao observado em meio de ácido sulfúrico.

Como foi citado anteriormente, o filme de Se foi preparado de acordo com as observações experimentais durante o estudo da eletrodeposição maciça de Selênio sobre Au. Os filmes foram preparados por cronoamperometria, sem agitação da solução. A Figura 16 apresenta o cronoamperograma com sua respectiva variação de massa para a eletrodeposição de Selênio sobre o eletrodo de Au da MECQ em uma solução contendo $\text{SeO}_2 \text{ } 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O potencial aplicado foi igual a 0,1 V durante 600 segundos ($E_{\text{q}} = 0,7 \text{ V}$; $t = 2\text{s}$).

Figura 16: Cronoamperograma combinado com a variação de massa para a eletrodeposição de Se sobre o eletrodo de Au da MECQ. $E_d = 0,1$ V; $t = 600$ s e $E_q = 0,7$ V; $t = 2$ s

Durante o processo de eletrodeposição, a corrente diminui nos instantes iniciais do processo, e essa diminuição é associada à formação do Se^0 na superfície do eletrodo na forma de um filme fino. Entre 30 e 120 segundos a corrente diminui cerca de 10 vezes e nos tempos mais elevados de polarização ocorre uma diminuição de corrente até 400s, estabilizando até 600s.

Esse fato se deve a corrente limite de difusão para a formação do filme de Se sofrer uma interferência muito grande em função da resistividade do processo de eletrodeposição do Selênio.

Um processo eletroquímico que pode ser utilizado para ilustrar o fenômeno da corrente limite de difusão é a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} na Figura 17. A corrente limite de difusão para a oxidação do ferro é muito grande (em relação ao que se pode observar para a formação do filme de Se), pois a influência da resistência nesse processo é muito pequena, pois depende basicamente só da resistência a transferência de carga do eletrodo de Au.

A corrente limite de difusão depende de duas variáveis, o potencial aplicado e a resistência da superfície eletródica¹⁸. Neste caso comparativo, se considerarmos o mesmo potencial e a mesma superfície eletródica, a corrente limite de difusão para o processo eletroquímico envolvendo o Selênio deveria apresentar uma corrente limite de difusão cerca de quatro vezes maior do que para a oxidação do Ferro. Isto se deve ao

fato de um processo envolver quatro elétrons ($\text{Se}^{4+/0}$) e o outro processo envolver apenas um elétron ($\text{Fe}^{2+/3+}$).

Figura 17: Cronoamperograma da figura anterior, com a inserção do perfil voltamétrico do eletrodo de Au em meio de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A ampliação da figura mostra a diferença entre a corrente difusional e a corrente observada durante a cronoamperometria para a formação do filme de Selênio.

Mas o que se observa é que durante a eletrodeposição do Selênio, o filme formado altera drasticamente as condições de resistência a transferência de carga do eletrodo de Au, diminuindo, assim, consideravelmente a corrente limite de difusão para este processo. Já para a oxidação do $\text{Fe}^{2+/3+}$ as condições de resistência a transferência de carga do eletrodo de Au praticamente não se alteram.

As variações de massa durante a cronoamperometria e o comportamento eletroquímico do filme de Selênio

A variação de massa é constante durante toda a polarização, indicando que o filme cresce mesmo após a estabilização da corrente em função do tempo. Esse fato ocorre devido à alta resistividade apresentada pelo filme de Se, que se comporta como um semicondutor⁹⁹⁻¹⁰⁵.

A variação de massa em função do tempo mostra que ocorreu a formação de um filme fino de Selênio com aproximadamente 252 ng cm^{-2} . Para cada monocamada

de Se depositado, a variação de massa observada foi de $31,60 \text{ ng cm}^{-2}$, portanto, de acordo com a variação de massa observada durante a cronoamperometria pode-se concluir que o filme formado apresenta aproximadamente 8 monocamada de Selênio depositado. O Esquema 4, a seguir, apresenta o modelo de deposição dos átomos de Se na superfície do eletrodo de Au. Para a proposição da DRS dos metais Cd e Pb sobre este filme de Se, foi considerado que o filme cresce acompanhando a epitaxia da primeira monocamada de Se depositado.

Esquema 4: Modelo para a deposição do filme de Se sobre o eletrodo de Au da MECQ.

Outra consideração a ser feita é quanto à área eletroativa do filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ. A área eletroativa do filme de Se será igual a 13,75 cm². Esse valor foi obtido a partir de medidas de microscopia de força atômica realizadas sobre vários filmes de Se, obtidos em diferentes tempos de polarização, como descritos no *Apêndice 4*. Assim todos os valores de corrente obtidos para o filme de Se foram correlacionados com o valor da área eletroativa deste filme.

A Figura 18 apresenta o voltamograma cíclico para o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , com sua respectiva variação de massa.

(A)

(B)

Figura 18: (A) Voltamograma cíclico para o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ (2º ciclo). $E_i = 0,45$ V; $E_{inv} = -0,6$ V e $E_f = 0,45$ V. (B) A resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 0,1$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 18A apresenta um processo em -0,36 V que corresponde à formação do H_2Se sobre o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ. A variação de massa observada para este processo foi de -124,54 ng cm^{-2} , sugerindo a dissolução

de aproximadamente 4,0 monocamada do filme de Se que foi depositado por cronoamperometria. Após o pico (-0,36 V) observa-se a RDH sobre o filme de Se.

Durante a varredura reversa pode se observar um pico de oxidação em torno de -0,25 V que é associado à oxidação do H_2Se a Se^0 . A variação de massa para este processo foi de $+66,6 \text{ ng cm}^{-2}$, que corresponde à “formação” de 2,1 monocamada sobre o filme que havia sofrido dissolução.

A Figura 19 mostra o voltamograma de varredura linear para o filme de Se em potenciais mais positivos do que 0,4 V em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . Este experimento foi realizado em uma solução contendo apenas o eletrólito suporte, com o objetivo de eliminar interferências, como a presença de Se^{+4} em solução.

Figura 19: Voltamograma de varredura linear para o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ. $E_i = 0,0 \text{ V}$ e $E_f = 1,6 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A carga observada para a região de potenciais entre 0,7 V e 1,1 V foi igual a $393 \mu\text{C cm}^{-2}$, que corresponde a dessorção de 2,4 monocamada do filme de Se^{++} . A variação de massa observada (-88 ng cm^{-2}) corrobora com os dados voltamétricos que indicam a oxidação de aproximadamente 2,4 monocamada do filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ.

Finalmente, um processo observado em 1,1 V é atribuído a oxidação da primeira fração de monocamada de Selênio depositado durante a cronoamperometria.

⁺⁺ Considerando-se a carga para a dessorção de uma monocamada de Se igual a $162 \mu\text{C cm}^{-2}$.

De acordo com Stickney^{94,110} a deposição em subtensão é a primeira etapa do processo de eletrodeposição.

As conclusões sobre o comportamento eletroquímico e microgravimétrico do filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ é que o filme tem uma espessura de 8 monocamada. A aproximação feita neste trabalho é que os átomos de Se estão organizados acompanhando a epitaxia do substrato. A partir desta aproximação a quantidade de átomos de Se por cm^2 foi considerada igual a $1,0 \times 10^{-9}$ moles de átomos de Se por cm^2 . Cada átomo de Se ocupa dois átomos de Au, ou seja, metade dos átomos de Au na superfície.

A carga de deposição para 1,0 monocamada dos metais (Cd ou Pb) sobre selênio será considerada igual a $185 \mu\text{C cm}^{-2}$. Essa consideração foi feita a partir do princípio de que para cada 2 elétrons transferidos do Se para o Au, metade da carga é envolvida na transferência de 4 elétrons sobre o ouro.

Com a compreensão dos processos eletroquímicos e microgravimétricos sobre o filme de Se podemos começar os estudos da DRS dos metais Cd e Pb sobre os filme de Se depositados sobre o eletrodo de Au da MECQ.

Os resultados obtidos em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ são semelhantes aos apresentados até aqui. Com base nos experimentos voltamétricos, não foi observada nenhuma diferença notável entre as quantidades de Se depositado e oxidado, sugerindo que o ânion, neste caso, não exerce muita influência durante os processos redox do Selênio. Esta observação foi confirmada por estudos utilizando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, onde as variações de massa indicaram uma baixa adsorção de ânions perclorato durante os processos eletroquímicos estudados. Outros trabalhos na literatura apontam para esta mesma conclusão^{97,98,137}.

Estudos eletroquímicos da DRS de Cd e Pb sobre ouro: Voltametria Cíclica e MECQ

DRS de Cádmio sobre Au

A DRS de Cádmio sobre ouro é um tema bastante estudado visando a formação da liga Cd-Au, partindo de eletrólitos aquosos contendo Cd^{+2} na presença de ânions perclorato ou bissulfato¹⁰⁸⁻¹¹⁶. A Figura 20 apresenta um voltamograma cíclico com sua respectiva variação de massa para a DRS de Cd sobre o eletrodo de Au da MECQ em meio de H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹.

Figura 20: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹ + CdSO_4 1×10^{-3} mol L⁻¹. $E_i = 0,2$ V; $E_{\text{inv}} = -0,4$ V e $E_f = 0,25$ V. As linhas pontilhadas correspondem à variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1$ V.s⁻¹.

O perfil voltamétrico acima apresenta um pico em -0,1 V associado à DRS de Cd sobre ouro. O processo eletroquímico visualizado após este potencial se refere à deposição de uma liga Cd-Au e a deposição maciça de cádmio sobre Au¹⁰⁸. Durante a varredura reversa observa-se um pico correspondente a oxidação da DRS de Cd em -0,05 V. A carga de oxidação deste pico foi calculada a partir da integral, $1/\nu \int i dE$, com valor igual $66 \mu\text{C cm}^{-2}$.

A DRS de Cd ocorre com a ocupação de um átomo de Au para cada ad-átomo de Cd depositado em subtenção, com a transferência de 2 elétrons¹⁰⁹. Assim, a carga

obtida no pico de oxidação da DRS confere um recobrimento de 0,17 monocamada de Cd sobre Au.

A variação de massa observada durante a deposição em subtensão do Cd sobre o eletrodo de Au da MECQ apresenta um comportamento semelhante, tanto durante o processo de redução, como no processo de oxidação. A variação de massa observada foi de aproximadamente $-219,1 \text{ ng cm}^{-2}$, que é um valor muito maior do que o esperado para a DRS de Cd (0,17 monocamada).

Para a deposição de uma monocamada completa de Cd sobre Au espera-se uma variação de $224,8 \text{ ng cm}^{-2}$ ($MM_{\text{Cd}} \times 2 \cdot 10^{-9}$ moles de átomos de Au na superfície). No entanto, pela carga voltamétrica obtida, só ocorre a dessorção 0,17 monocamada de Cd, e assim, o valor esperado seria de $38,22 \text{ ng cm}^{-2}$. Pode-se concluir que a variação de massa observada experimentalmente é muito maior do que o valor calculado de acordo com a carga obtida pela integração do pico de oxidação da DRS. Isto pode ser explicado devido à co-adsorção prévia de ânions bissulfato durante a polarização do eletrodo. Portanto, o excesso de $181,9 \text{ ng cm}^{-2}$ pode ser atribuído a ânions bissulfato co-adsorvidos.

A Figura 21 mostra a relação entre massa e carga para a eletrodeposição de Cd^{+2} . O valor teórico para esta relação é $56,20 \text{ g mol}^{-1}$, e o valor experimental obtido foi $250,86 \text{ g mol}^{-1}$, colocando em evidência o excesso já observado na variação de massa.

Figura 21: Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre -0,22 V a 0,0 V no voltamograma da Figura 20.

Uma tentativa de explicar o gráfico Δm vs Δq , neste caso, foi proposto por Santos *et al*¹⁰⁹. Os autores sugerem a atribuição de fatores estequiométricos para as espécies aniônicas adsorvidas sobre o eletrodo de Au da MECQ e sobre os ad-átomos de Cd. A variação de massa na região estudada, observada, na Figura 21 é resultado da dessorção de Cd, da adsorção prévia sobre a superfície eletródica de ânions bissulfato e da contribuição de moléculas de H₂O, de acordo com a equação:

$$\Delta m = n_{Cd}M_{Cd} + n_{HSO_4^{-2}}M_{HSO_4^{-2}} + n_{H_2O}M_{H_2O} \quad \text{Equação 20}$$

onde n_x é o número de moles por cm² de cada espécie e M_x é a massa molar da espécie. A variação de densidade de carga, Δq na mesma região de potenciais é só associada à dessorção de Cd e, assim, segue a seguinte relação:

$$\Delta q = n_{Cd}\gamma F \quad \text{Equação 21}$$

onde n_{Cd} é o número de moles de Cd por cm², γ é a constante de eletrovalência e F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹).

Dividindo-se a Equação 20 pela Equação 21, tem-se que:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{Cd}}{\gamma} + \frac{n_{HSO_4^{-2}} \cdot MM_{HSO_4^{-2}}}{n_{Cd} \cdot \gamma} + \frac{n_{H_2O} \cdot MM_{H_2O}}{n_{Cd} \cdot \gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 22}$$

Devido o número de moles do ânion e água não ser quantidades conhecidas, esta equação não pode ser resolvida da maneira como apresentada na Equação 22. Uma maneira de tentar equacionar é colocar o número de moles de bissulfato em função do número de moles de Cd, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} n_{HSO_4^{-2}} &= xn_{Cd} \\ n_{H_2O} &= yn_{Cd} \end{aligned} \quad \text{Equação 23}$$

Substituindo a Equação 23 na Equação 22, tem-se que:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{Cd}}{\gamma} + \frac{xM_{HSO_4^-}}{\gamma} + \frac{yM_{H_2O}}{\gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 24}$$

Resolvendo a Equação 24, os valores de x e y , correspondem ao fatores estequiométricos para o ânion bissulfato e a água, respectivamente. Os valores obtidos são iguais a 3 e 5. Esses números mostram que para cada átomo de Cd adsorvido, existem 3 ânions bissulfato e 5 moléculas de água incorporados. Isto se deve aos valores obtidos com o recobrimento de Cd⁰ serem baixos. No entanto, essa é uma característica intrínseca do sistema Cd-Au¹⁰⁹

Com o objetivo de satisfazer a condição da relação Δm vs Δq da Figura 21, pode-se atribuir 3 moles de HSO₄⁻ mais 5 moles de H₂O, que somado a contribuição de Cd (56,20 g mol⁻¹) dá um valor de aproximadamente 250,86 g mol⁻¹, que corresponde ao valor esperado 250,86 g mol⁻¹.

O modelo proposto para a DRS de Cd sobre Au em meio de HClO₄, segue o mesmo apresentado para o H₂SO₄, que é a deposição de uma fração de monocamada de Cd sobre Au com transferência de 2 elétrons. A maior diferença observada foi a relação de adsorção para os ânions bissulfato e perclorato sobre a superfície eletródica. Os ânions perclorato adsorveram da mesma forma que os ânions bissulfato, porém com mais moléculas de água.

A Figura 22 apresenta o voltamograma, acompanhado de sua respectiva variação de massa para a DRS de Cd sobre o eletrodo de Au da MECQ, em uma solução contendo HClO₄ 1,0 mol L⁻¹. Inicialmente, pode-se observar no início da varredura (sentido negativo) que existe um processo eletroquímico em aproximadamente 0,0 V. Del Barrio *et al*¹¹⁵. atribuíram este processo a uma pre-adsorção de Cd, na forma de pequenas ilhas, e conseqüentemente, logo após a deposição de Cd em regime de subtensão. Assim, como foi abordado anteriormente, a varredura para potenciais mais negativos implica na deposição maciça de cádmio. Na varredura reversa (sentido positivo) um processo em -0,1 V é observado, e associado a oxidação do Cd depositado em subtensão. O valor da densidade de carga calculado para a oxidação do pico de DRS de Cd sobre o eletrodo de Au foi de 79 µC cm⁻², que dá um recobrimento de 0,2 monocamada com a transferência de 2e⁻.

Figura 22: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $E_i = 0,35 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,4 \text{ V}$ e $E_f = 0,35 \text{ V}$ As linhas pontilhadas correspondem à variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A variação de massa observada (Figura 22) para a oxidação da camada depositada em subtensão foi de -138 ng cm^{-2} . Esse valor é maior do que o esperado para a deposição de 0,2 monocamada de Cd sobre Au. O recobrimento com 1,0 monocamada de Cd corresponde a $224,2 \text{ ng cm}^{-2}$, logo 0,2 monocamada corresponde a $44,84 \text{ ng cm}^{-2}$. Assim, o excesso é igual a $93,16 \text{ ng cm}^{-2}$, que pode ser atribuído a co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água sobre a superfície eletródica. Pode-se observar aqui, que a adsorção de ânions perclorato é menor do que a adsorção observada nos estudos com ânions bissulfato.

O gráfico Δm vs Δq da Figura 23, mostra a região de oxidação da camada de Cd depositada sobre Au em subtensão, com uma tangente igual a $266,30 \text{ g mol}^{-1}$. O valor de -138 ng cm^{-2} para a oxidação de Cd, leva em consideração que $44,84 \text{ ng cm}^{-2}$ são atribuídos ao Cd depositado em subtensão. Já o valor de $266,30 \text{ g mol}^{-1}$ (tangente Δm vs $\Delta q \times F$), a contribuição do Cd é de apenas $56,20 \text{ g mol}^{-1}$ e os restantes $210,1 \text{ g mol}^{-1}$ são associados, novamente, à presença de ânions perclorato e moléculas de água previamente adsorvidos sobre a superfície eletródica.

Para o ânion perclorato foi feita uma análise semelhante àquela mostrada pra o ânion bissulfato, que possibilita explicar o fator estequiométrico envolvido na co-adsorção de ânions perclorato sobre 0,2 monocamada de Cd depositado em subtensão.

Figura 23: Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre -0,22 V a 0,0 V do voltamograma da Figura 22.

A partir do valor de $266,30 \text{ g mol}^{-1}$ da Figura 23, pode-se aplicar a lei de Faraday:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{Cd}}{\gamma} + \frac{n_{ClO_4^-}}{n_{Cd} \cdot \gamma} + \frac{n_{H_2O} \cdot MM_{H_2O}}{n_{Cd} \cdot \gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 25}$$

Mais uma vez, colocando o número de moles de perclorato e água como uma função do número de moles de Cd, tem-se que:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{Cd}}{\gamma} + \frac{zM_{ClO_4^-}}{\gamma} + \frac{wM_{H_2O}}{\gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 26}$$

O valores atribuídos para z e w são 3 e 7, que na verdade corresponde a um fator estequiométrico para a co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água sobre o eletrodo de Au e dos ad-átomos de Cd, mostra que existe uma interação maior grau de hidratação dos ânions perclorato na superfície, assim como foi apresentado nos estudos com o ácido perclórico sobre o eletrodo de Au da MECQ no início dos Resultados e Discussão.

Novamente, com o objetivo de satisfazer a condição da relação Δm vs Δq da Figura 23, pode-se atribuir uma quantidade de 3 moles de ClO_4^- , que somados a 7 moles de H_2O , mais a contribuição de Cd ($56,20 \text{ g mol}^{-1}$) resulta no valor de aproximadamente $268,45 \text{ g mol}^{-1}$, muito próximo ao valor esperado $266,30 \text{ g mol}^{-1}$. O Esquema 5 apresenta o modelo para a DRS de Cd sobre Au.

Esquema 5: Modelo para a DRS de Cd sobre o eletrodo de Au da MECQ.

As principais conclusões sobre os resultados experimentais apresentados até aqui sobre a DRS de Cd sobre Au, utilizando dois eletrólitos diferentes, nos permite identificar que a deposição em subtensão do Cd ocorre com a transferência de 2 elétrons, considerando a ocupação de 1 átomo de Au para cada ad-átomo de Cd, independentemente do eletrólito utilizado (H_2SO_4 e HClO_4).

A relação entre os ânions perclorato e bissulfato é a mesma, porém os ânions perclorato apresentam uma quantidade maior de moléculas de água adsorvidas.

DRS de Chumbo sobre Au

A DRS de Pb sobre eletrodos de Au é um tema muito estudado por vários autores^{75,82,119-122}. Vicente e Bruckenstein⁷⁴ observaram que a DRS de Pb sobre Au, ocorre na faixa de potenciais entre $0,0 \text{ V} > E > -0,6 \text{ V}$ vs eletrodo de calomelano saturado. Os autores mostraram que a deposição das espécies de Pb acontece com a formação de um cloro-complexo, e a evidência da formação dessas espécies cloro-Pb é baseada na forte adsorção dos íons Cl^- sobre Au, sugerindo a formação de ligações entre o cloreto e o Pb sobre o eletrodo de Au.

Os aspectos da dinâmica de eletrodeposição do chumbo é um tema recorrente e apresenta algumas peculiaridades, como a deposição *loosely packed* e a co-adsorção de ânions na região de subtensão do Pb sobre eletrodos de Au^{14,16,75,82}. Com a MECQ, o objetivo é procurar compreender como esta deposição se comporta sobre o eletrodo de Au da MECQ, e posteriormente sobre o filme de Se depositado sobre o piezo-elétrico.

A Figura 24 apresenta um voltamograma cíclico, acompanhado da sua respectiva variação de massa para a eletrodeposição de Pb em uma solução contendo $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. No caso do chumbo não foram realizados estudos em meio de bissulfato, pois ocorre a precipitação de PbSO_4 , mesmo em baixas concentrações.

Figura 24: Voltamograma cíclico para o eletrodo de Au da MECQ em HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $E_i = 0,65 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,5 \text{ V}$ e $E_f = 0,65 \text{ V}$. As linhas pontilhadas correspondem à variação de massa em função da varredura de potenciais. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

O comportamento eletroquímico do Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ mostra dois pares de picos (R_1/O_1 e R_2/O_2) associados a deposição em regime de subtensão do Pb. Não é possível determinar exatamente os valores de carga dos picos, devido à ausência de uma linha de base. No entanto, uma alternativa foi fazer um ajuste da linha de base utilizando o programa Origin 8.0 (OriginLab Corp., MA, USA). Assim, os valores de carga foram calculados para os picos de oxidação da DRS de Pb. O pico O_1 apresenta uma carga igual a $57 \mu\text{C cm}^{-2}$, que resulta no recobrimento de 0,31

monocamada, considerando-se que a deposição do Pb é do tipo *loosely packed* (ao contrário do cádmio e do selênio) com a transferência de 2 elétrons, e que cada ad-átomo de Pb ocupa dois átomos de Au^{75,82,85}.

A carga do pico O₂ foi de 44 $\mu\text{C cm}^{-2}$, que resulta no recobrimento de 0,24 monocamada, com a transferência de 2 elétrons e ocupação de dois átomos de Au da superfície. O pico O₂ é associado à oxidação do segundo pico de redução R₂, que tem uma energia maior. Isso se deve a uma característica da DRS, onde os metais podem apresentar mais de um pico de redução nessas condições (*e.g.* Cu sobre Pt)^{15,86,87}. Tal característica é devido à formação inicial de uma monocamada em subtensão. No entanto, o sistema M – S permite a deposição de uma quantidade maior de átomos em um potencial mais negativo do que o potencial que foi depositado a primeira camada (DRS₁), entretanto mais positivo do que o potencial de equilíbrio de Nernst. Porém, este segundo estágio (DRS₂) tem uma energia maior, e por isso se acomoda de forma menos favorável sobre o substrato. Conseqüentemente, a oxidação desta camada (DRS₂) ocorrerá primeiro, seguida da oxidação da(s) camada(s) que depositaram anteriormente.

Um aspecto importante sobre a variação de massa, observada na Figura 24, é um comportamento semelhante, tanto durante o processo de redução, quanto durante a oxidação do Pb⁰ à Pb⁺² e das espécies co-adsorvidas sobre o eletrodo de Au da MECQ. Isso indica que praticamente todas as espécies que se adsorveram (Pb⁺², ClO₄⁻ e H₂O) durante a varredura no sentido negativo, se desorveram durante a varredura reversa. Além disso, pode ser observada uma excelente reversibilidade do sistema Pb/Au, uma característica do processo de deposição em regime de subtensão dos ad-átomos de Pb^{86,87,119,122}.

A variação de massa, observada na Figura 24, apresenta um valor de Δm para o pico O₁ de -137,34 ng cm⁻², enquanto que para o pico O₂, Δm foi de -103,50 ng cm⁻². Em ambos os casos, os valores de variação de massa apresentam excesso, devido à co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água, como já observado na literatura^{75,82,119}. O pico O₁ deveria apresentar uma variação de massa correspondente à deposição de 0,31 monocamada (64,23 ng cm⁻²) e o pico O₂ um valor de 49,73 ng cm⁻² (0,24 monocamada).

A Figura 25 apresenta o gráfico Δm vs Δq para a oxidação dos picos da DRS de Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ. As tangentes assinaladas na Figura 25 estão com os valores em função da constante de Faraday ($\Delta m/\Delta q \times F$).

Figura 25: Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre -0,3 V a 0,1 V do voltamograma da Figura 24.

Os valores das tangentes para a oxidação do Pb^{+2} são iguais a $192,27 \text{ g mol}^{-1}$ ($1,99 \times 10^{-3} \text{ g C}^{-1}$) e $195,87 \text{ g mol}^{-1}$ ($2,03 \times 10^{-3} \text{ g C}^{-1}$), para o pico O_1 e O_2 , respectivamente. O valor teórico de $\Delta m / \Delta q$ para a oxidação do chumbo é $103,6 \text{ g mol}^{-1}$ ($1,1 \times 10^{-3} \text{ g C}^{-1}$), e os valores expressos pelas tangentes são maiores, concordando com a proposta de co-adsorção de ânions e água.

Pode-se observar que existe uma terceira região linear no gráfico (Figura 25), entre -0,18 V – -0,10 V, e de acordo com a Figura 24, esta região compreende o final do primeiro pico de oxidação (O_2) e o início do segundo pico de oxidação (O_1). A interpretação em termos de Δm vs Δq não indicaria nenhum tipo de dessorção de Pb ou espécies co-adsorvidas, uma vez que observando o voltamograma da Figura 24, tem-se somente o final de um processo eletroquímico e o início de outro, indicando estágios diferenciados de energia entre o adsorbato e a superfície eletródica.

Da mesma maneira que foi realizado para o Cádmio, por meio da equação de Faraday, tentar-se-á propor a colaboração de água e ânions. A partir do valor de $192,27 \text{ g mol}^{-1}$ (tangente do pico O_1) da Figura 25, pode-se aplicar a lei de Faraday (Equação 27):

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{\text{Pb}}}{\gamma} + \frac{n_{\text{ClO}_4^-}}{n_{\text{Pb}} \cdot \gamma} + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Pb}} \cdot \gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 27}$$

O número de moles de perclorato e água é uma função do número de moles de Pb ($n_{\text{ClO}_4^-} = an_{\text{Pb}}$ e $n_{\text{H}_2\text{O}} = bn_{\text{Pb}}$). Assim, tem-se que:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{\text{Pb}}}{\gamma} + \frac{aM_{\text{ClO}_4^-}}{\gamma} + \frac{bM_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 28}$$

O valores atribuídos para a e b são 1,5 e 2, que na verdade correspondem a um fator estequiométrico para a co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água sobre o eletrodo de Au e dos ad-átomos de Pb. Essa relação mostra que existe uma baixa adsorção de ânions perclorato na superfície, e apenas 2 moléculas de água co-adsorvidas. Neste caso, não se observou a marcante adsorção de ânions perclorato co-adsorvidos sobre a superfície eletródica, como foi analisado para a DRS de Cádmio.

Resolvendo a Equação 28, pode-se assumir uma quantidade de 1,5 moles de ClO_4^- , que somados a 2 moles de H_2O , mais a contribuição de Pb ($103,6 \text{ g mol}^{-1}$) resulta no valor de aproximadamente $196,23 \text{ g mol}^{-1}$, muito próximo ao valor esperado $192,27 \text{ g mol}^{-1}$. O Esquema 6 apresenta o modelo para a DRS de Pb sobre Au. A tangente observada para o pico O_2 tem um valor muito próximo ao da tangente do pico O_1 , e assim pode se atribuir as mesmas contribuições de ânions e água.

Esquema 6: Modelo para a DRS de Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ.

O que se pode concluir acerca da DRS de Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ é que ocorre em concordância com os resultados bem estabelecidos na literatura^{119,122}. Além disso, nos experimentos de voltametria cíclica ficou evidente que o Pb apresentou, em diferentes potenciais, dois picos adsorção/dessorção relacionados com a deposição em regime de subtensão. Os resultados analisados a partir da MECQ nos permite propor

um modelo de adsorção de ad-átomos de Pb acompanhados de ânions perclorato e moléculas de água. Isso foi comprovado nos estudos de massa/carga que mostraram um excesso de massa durante a formação da camada depositada em subtensão.

Estudos eletroquímicos da DRS de Cd e Pb sobre os filmes de Se: Voltametria cíclica, Voltametria de Varredura linear e MECQ

Após a compreensão sobre os processos de DRS dos metais Cd e Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ, podemos começar a analisar a deposição em subtensão desses metais sobre o filme de Se.

A Figura 26 apresenta um voltamograma cíclico da DRS de Cd sobre o filme de Se em uma solução contendo $\text{CdSO}_4 \ 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \ 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha pontilhada mostra o perfil do filme de Se realizado nas mesmas condições da Figura 18.

Figura 26: (A) Voltamograma cíclico da DRS de Cd sobre o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ (1º ciclo). $E_i = 0,45 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,6 \text{ V}$ e $E_f = 0,45 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: $\text{CdSO}_4 \ 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \ 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

De acordo com o voltamograma cíclico apresentado na Figura 26 pode-se observar um processo eletroquímico em $-0,3 \text{ V}$, associado à DRS de Cd sobre o filme de Se. Durante a varredura reversa, uma onda anódica em $-0,1 \text{ V}$ é referente à oxidação do Cd recém depositado. A carga obtida para o processo de oxidação do Cd sobre o Se foi

de $117 \mu\text{C cm}^{-2}$, com transferência de 2 elétrons. Nesse caso foi considerado que cada ad-átomo de Cd ocupa um átomo de Se na superfície do filme. Assim, a consideração feita quanto à carga de dessorção do Cd sobre o Selênio foi de que esse valor seria igual à carga de dessorção de uma monocamada de Se sobre Au¹³⁹ ($162 \mu\text{C cm}^{-2}$). Portanto, $195,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ corresponde à formação de 0,7 monocamada de Cd. Outro aspecto que pode ser observado é que a DRS de Cd interfere na formação do H_2Se , uma vez que não é observado um deslocamento de potencial para a ocorrência deste processo. A varredura para potenciais mais negativos favorece a deposição maciça de Cd^{108,141}.

A variação de massa esperada para a formação de 0,7 monocamada de Cd sobre o filme de Se é de $78,68 \text{ ng cm}^{-2}$ (para 1,0 monocamada o valor é de $112,4 \text{ ng cm}^{-2}$ ($MM_{\text{Cd}} \times 1 \cdot 10^{-9}$ moles de átomos de Se por cm^2)). No entanto, a variação de massa observada foi de $-88,60 \text{ ng cm}^{-2}$ indicando um excesso negligenciável durante a formação da monocamada de Cd. Assim, não se faz necessário um gráfico de $\Delta m/\Delta q$ para este processo.

Com o objetivo de comprovar que o processo observado na Figura 26 é a DRS de Cd sobre Se, o filme de Se foi colocado em uma solução contendo CdSO_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e foi realizada uma cronoamperometria no potencial de deposição em regime de subtensão do Cd sobre o filme de Se. ($E_{\text{pol}} = -0,45 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$, $E_{\text{eq}} = 0,4 \text{ V}$; $t = 2 \text{ s}$). A Figura 27 mostra a voltametria de varredura linear, acompanhada da respectiva variação de massa, para a dissolução da DRS de Cd sobre filme de Se. Neste experimento de varredura linear a solução não contém CdSO_4 .

Figura 27: Voltamograma de varredura linear para o filme de Se submetido a 600 s de polarização ($E_{\text{pol}} = -0,45$ V, $E_{\text{eq}} = 0,4$ V; $t = 2$ s) em uma solução contendo CdSO_4 1×10^{-3} mol L^{-1} + H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . $E_i = -0,6$ V e $E_f = 1,75$ V. A linha pontilhada vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 0,1$ V $\cdot$ s $^{-1}$.

O voltamograma da Figura 27 mostra que entre -0,5 V e 0,0 V ocorre a oxidação do Cd depositado em regime de subtensão sobre o filme de Se. A carga calculada para este processo foi de $43,8 \mu\text{C cm}^{-2}$, que resulta no recobrimento de 0,3 monocamada. À primeira vista, um valor menor do que o observado na Figura 26, porém no voltamograma de varredura linear (Figura 27) é possível observar que em torno de 0,6 V ocorre um novo processo de oxidação, que pode ser atribuído a oxidação de CdSe e de Se. A formação de calcogenetos é favorável em altos tempos de polarização¹⁴⁰, além disso, o Cd apresenta um alto coeficiente de difusão¹⁰⁸, da ordem de 10^{-16} cm s $^{-2}$.

A Figura 28 mostra a correlação entre os processos de oxidação envolvidos durante a deposição em subtensão do Cd sobre o filme de Se, a oxidação do filme de Se a varredura linear após a polarização do filme de Se em uma solução contendo Cd.

Figura 28: Voltamogramas de varredura linear para o filme de Se (linha azul), oxidação do Cd depositado por cronoamperometria (linha preta) e DRS de Cd sobre o filme de Se (linha pontilhada). Eletrólito suporte: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Em função da difusão do Cd no filme de Se, a variação de massa observada para a oxidação do Cd (Figura 27) depositado em subtensão sobre o filme de Se foi de $-88,38 \text{ ng cm}^{-2}$, semelhante à massa observada, anteriormente, na Figura 26. Entretanto, essa variação de massa apresenta um valor maior do que o calculado para a oxidação de 0,3 monocamada ($33,72 \text{ ng cm}^{-2}$).

A Figura 28 mostra que este fato pode ser explicado devido a formação de CdSe, com a difusão de Cd na fase do filme de Se, durante a cronoamperometria, o Cd oxidado entre $-0,5 \text{ V}$ e $0,0 \text{ V}$ é referente ao Cd superficial, que não difundiu. Por outro lado, como não foi constatado que a formação do H_2Se não infui na DRS de Cd, e a difusão de Cd sobre Se é expressadamente relatada na literatura, pode-se concluir que os processos de oxidação observados após $0,6 \text{ V}$ podem ser atribuídos a formação do composto CdSe e a oxidação do filme de Se.

As principais conclusões da DRS de Cd sobre filmes de Se são que o processo ocorre com a presença de um processo relacionado a adsorção e um outro processo de dessorção (oxidação). Além disso, em altos tempos de polarização o Cd difunde na fase do filme de Se, devido ao seu alto coeficiente de difusão em fase sólida. Corroborando com esses dados, a análise da variação de massa mostra que, durante a voltametria cíclica, praticamente todo o recobrimento de Cd depositado é oxidado durante a

varredura reversa. E após a polarização, na voltametria de varredura linear, fica evidente a oxidação de somente uma parte do Cd depositado em subtenção.

O Esquema 7, a seguir, apresenta um modelo para a DRS de Cd sobre o filme de Se. Cada ad-átomo de Cd ocupa somente um átomo de Selênio, com a transferência de $2e^-$ ($162 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Esquema 7: Modelo para a DRS de Cd sobre o filme de Selênio.

A Figura 29 apresenta o voltamograma cíclico da DRS de Pb sobre o filme de Se, em uma solução contendo $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha pontilhada indica o perfil do filme de Se em condições semelhantes a da Figura 18. Este filme de Se foi preparado em uma solução contendo SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 29: (A) Voltamograma cíclico da DRS de Pb sobre o filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ (1º ciclo). $E_i = 0,5 \text{ V}$; $E_{\text{inv}} = -0,60 \text{ V}$ e $E_f = 0,5 \text{ V}$. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. A linha pontilhada preta mostra o perfil do filme de Se em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito suporte: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha traço-ponto roxa mostra um voltamograma cíclico da DRS de Pb sobre o filme de Se com $E_{\text{inv}} = -0,25 \text{ V}$. As flechas pretas indicam a varredura no sentido negativo, e as flechas azuis a varredura no sentido positivo. $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

A DRS de Pb sobre o filme de Se ocorre com a formação de um pico de redução em $-0,15 \text{ V}$ (R). O pico observado após a DRS de Pb, corresponde ao pico de formação do H_2Se , que foi inibido em função do processo de DRS do Pb. A oxidação da camada depositada em subtensão ocorre com a formação de dois picos, O_1 e O_2 . A carga calculada para o pico O_2 foi de $47,4 \mu\text{C cm}^{-2}$, que resulta em um recobrimento de aproximadamente 0,6 monocamada, considerando-se que cada ad-átomo de Pb ocupa dois átomo de Se. Assim a carga associada a formação de uma monocamada de Pb sobre o filme de Se foi de $81 \mu\text{C cm}^{-2}$ (metade da carga de formação de uma monocamada de Se sobre Au).

Por outro lado, o pico O_1 se refere à DRS de Pb em um potencial onde ocorre a formação do H_2Se . Assim a adsorção dos ad-átomos de Pb, nesses potenciais, não ocorre da mesma forma que ocorreu a DRS no pico R. Se durante a formação do pico R, cada ad-átomo de Pb ocupava dois átomos de Se, no instante da formação do H_2Se , esse processo foi alterado, assim a DRS foi interrompida e alguns ad-átomos de Pb não se adsorveram sobre dois átomos de Se, e sim sobre apenas um átomo de Se. Isso explica a carga de oxidação do pico O_1 apresentar um valor de carga, de apenas $4,8 \mu C cm^{-2}$, que confere um baixíssimo recobrimento de 0,06 monocamada.

A variação de massa observada para a redução Pb sobre o filme de Se foi de $+126 ng cm^{-2}$, sendo que a variação de massa teórica para a formação de 0,6 monocamada de Pb sobre o filme de Se é $103,6 ng cm^{-2}$ ($MM_{Pb} \times 0,5 \cdot 10^{-9}$ moles de átomos de Se por cm^2). Assim fica evidente que existe uma influencia da co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de H_2O durante a deposição do Pb.

Neste sentido, a variação de massa observada durante o processo de oxidação (pico O_2) do Pb sobre o filme de Se foi de $110 ng cm^{-2}$, concordando com a proposta de co-adsorção de ânions e água.

Pode-se observar que no voltamograma da DRS de Pb sobre o filme de Se (Figura 29), com potencial de inversão em -0,25 V (linha-ponto roxa), que somente o pico O_2 aparece. Esta observação indica que existe uma correlação entre os processos R e O_2 , e que os processos de inibição do H_2Se e o pico O_1 podem ser correlacionados. Este fato coloca em evidencia a hipótese de que o processo de DRS do Pb sobre uma modificação, quanto a forma de acomodação dos ad-átomos de Pb sobre o filme de Se.

A Figura 30 apresenta o gráfico Δm vs Δq para a oxidação dos picos da DRS de Pb sobre o filme de Se.

Figura 30: Relação em Δm vs Δq para o intervalo de potenciais entre -0,06 V a 0,3 V do voltamograma da Figura 29

O valor da tangente da reta ($167,88 \text{ g mol}^{-1}$ ($1,4 \times 10^{-3} \text{ g C}^{-1}$)) é maior do que o valor esperado para a reação de redução do Pb^{+2} ($103,6 \text{ g mol}^{-1}$). Assim como foi observado na variação de massa da Figura 29, a relação massa/carga apresenta também um excesso que pode ser explicado em função da co-adsorção de ânions e água. Uma tentativa de propor valores para a contribuição de ânions e água é a utilização da equação de Faraday, assim como foi utilizada nos casos anteriores.

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{\text{Pb}}}{\gamma} + \frac{n_{\text{ClO}_4^-}}{n_{\text{Pb}} \cdot \gamma} + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Pb}} \cdot \gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 29}$$

O número de moles de perclorato e água é uma função do número de moles de Pb ($n_{\text{ClO}_4^-} = cn_{\text{Pb}}$ e $n_{\text{H}_2\text{O}} = dn_{\text{Pb}}$). Assim, tem-se que:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \left(\frac{MM_{\text{Pb}}}{\gamma} + \frac{cM_{\text{ClO}_4^-}}{\gamma} + \frac{dM_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma} \right) \frac{1}{F} \quad \text{Equação 30}$$

O valores atribuídos para c e d são 1 e 1,8, que na verdade correspondem a um fator estequiométrico para a co-adsorção de ânions perclorato e moléculas de água sobre o eletrodo de Au e dos ad-átomos de Pb. Essa relação mostra que existe uma baixa

adsorção de ânions perclorato na superfície, e que menos de duas moléculas de água co-adsorvidas. Assim como foi observado para a DRS do Pb sobre o eletrodo de Au da MECQ, no caso do filme de Se, também foi possível observar processos de co-adsorção de ânions e água.

Resolvendo a Equação 30, pode-se assumir uma quantidade de 1,0 mol de ClO_4^- , que somados a 1,8 moles de H_2O , mais a contribuição de Pb ($103,6 \text{ g mol}^{-1}$) resulta no valor de aproximadamente $169,55 \text{ g mol}^{-1}$, muito próximo ao valor esperado $167,88 \text{ g mol}^{-1}$.

O Esquema 8, a seguir, apresenta um modelo para a DRS de Pb sobre o filme de Se. Cada ad-átomo de Pb ocupa somente dois átomos de Selênio, com a transferência de $2e^-$ ($81 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Esquema 8: Modelo para a DRS de Pb sobre o filme de Selênio.

Com o objetivo de comprovar que o processo observado durante os estudos com voltametria cíclica na Figura 29 é realmente a deposição em regime de subtensão de Pb sobre o filme de Se, foi feita uma cronoamperometria ($E_{\text{pol}} = -0,2 \text{ V}$; $t = 600 \text{ s}$, $E_{\text{eq}} = 0,6 \text{ V}$; $t = 2 \text{ s}$). A Figura 31 mostra a voltametria de varredura linear, acompanhada da respectiva variação de massa, para a dissolução da DRS de Pb sobre filme de Se. Neste experimento de varredura linear a solução não contém $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

Figura 31: Voltamograma de varredura linear para o filme de Se submetido a 600 s de polarização ($E_{\text{pol}} = -0,45$ V, $E_{\text{eq}} = 0,4$ V; $t = 2$ s) em uma solução contendo $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ + HClO_4 1,0 mol L $^{-1}$. $E_i = -0,45$ V e $E_f = 1,75$ V. A linha vermelha indica a resposta da variação de massa em função da varredura de potenciais. Eletrólito suporte: HClO_4 1,0 mol L $^{-1}$, $\nu = 0,1$ V·s $^{-1}$.

Os processos eletroquímicos observados antes de 0,0 V são associados a oxidação do Se^{-2} a Se^0 , como já discutido anteriormente, e a oxidação de alguma fase do filme de Se combinado com Pb remanescente na superfície do filme. Além disso, a variação de massa observada (~ 100 ng cm $^{-2}$) não permite nenhuma interpretação sobre alguma quantidade de PbSe formada nesse potencial, durante um processo de oxidação.

O processo eletroquímico observado em 0,15 V corresponde à oxidação do Pb depositado em subtensão. A carga calculada para este pico foi de $50,3$ $\mu\text{C cm}^{-2}$, que corresponde a aproximadamente 0,6 monocamada de Pb. Isso indica que todo o chumbo que foi depositado, durante a cronoamperometria, foi oxidado durante a voltametria de varredura linear. A difusão do ad-átomos de Pb não é observada, assim como se observou na DRS de Cd, durante a oxidação do Se (entre 0,6 V – 1,2 V). A difusão em estado sólido do Pb é dificultada devido ao baixo coeficiente de difusão apresentado pelo metal.

A Figura 32 mostra uma correlação entre os processos de oxidação para a DRS de Pb, antes e depois da polarização no potencial de deposição em regime de subtensão.

Figura 32: Voltamogramas de varredura linear para o filme de Se (linha azul), oxidação do Pb depositado por cronoamperometria (linha preta) e DRS de Pb sobre o filme de Se (linha pontilhada). $E_i = -0,45$ V e $E_f = 1,65$ V. Eletrólito suporte: HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Entre 0,6 V e 1,2 V podem ser observados até três picos de oxidação, que correspondem à oxidação de diferentes fases do filme de Se¹²³, ou a oxidação de alguma quantidade de PbSe formado durante a polarização. Porém, a variação de massa observada para a oxidação da DRS de Pb, durante a voltametria de varredura linear (Figura 31) apresenta um valor de $-127,93 \text{ ng cm}^{-2}$. Este valor é semelhante ao valor observado durante a processo de redução dos ad-átomos de Pb sobre o filme de Se na Figura 29. Outro fator que deve ser observado é o fato da DRS de Pb influenciar fortemente o processo de formação do H_2Se , modificando assim a oxidação das fases do filme de Se. Portanto, não existem evidências claras, para este tipo de análise, de que ocorra a formação do composto PbSe.

Além disso, as contribuições de ânions e moléculas de água são semelhantes neste caso, e mostra que mesmo em altos tempos de polarização, estas espécies não influenciam na DRS de Pb.

As principais conclusões acerca do processo de DRS de Pb sobre o filme de Se é que o processo ocorre com a formação de um pico de DRS para a redução do Pb^{+2} , e dois picos relacionados a oxidação de diferentes espécies de Pb^{+2} . A deposição em subtensão do Pb inibe a formação do H_2Se . Não foram observadas evidências claras sobre a difusão dos ad-átomos de Pb fase do filme de Se, em função de apresentar um baixo coeficiente de difusão. Os estudos com a MECQ mostraram que os processos

eletroquímicos avaliados ocorrem com a presença da co-adsorção de ânions e moléculas de água, a exemplo do que ocorreu da DRS de Pb sobre o eletrodo de Au.

O Esquema 9 apresenta as regiões de potenciais onde os processos estudados sobre o filme de Se envolvendo a DRS dos metais Cd e Pb pode ser visualizada de forma simultânea.

Esquema 9: Estágios dos processos de DRS de ad-átomos de Cd e Pb sobre o filme de Se, com seus respectivos processos de oxidação e redução.

Pode-se observar que tanto para o Cd, assim como para o Pb o processo de deposição em regime de subtensão ocorre acompanhado da inibição da formação do H₂Se. Esta inibição foi mais evidente, durante a deposição dos ad-átomos de Pb, como já foi discutido. Por outro lado, em altos tempos de polarização para a DRS de Cd, foi observado um favorecimento na formação de CdSe, enquanto a formação do composto PbSe não foi observada com tanta evidência.

Conclusões

A análise dos resultados experimentais, obtidos nos estudos eletroquímicos e nanogravimétricos sobre a eletrodeposição de Selênio, mostraram que para a redução eletroquímica do Selênio (H_2SeO_3) em solução existe um mecanismo complexo, onde o Se^{+4} sofre dois processos de redução, sendo um envolvendo $4e^-$ e outro envolvendo $6e^-$. Por meio das variações de massa observadas nos processos eletroquímicos foi possível propor um mecanismo para os processos eletroquímicos envolvidos na oxidação e redução do Selênio. Esse mecanismo é muito relatado na literatura até a formação da primeira monocamada de Se sobre Au, entretanto, a deposição do Se maciço e a formação do H_2Se apresentam opiniões divergentes.

Com base na combinação sistemática dos resultados voltamétricos e de variação de massa, pode-se sugerir que a reação de redução de $6e^-$ do Se^{+4} (H_2SeO_3) ocorre paralelamente à redução do Se_{ads}^0 na superfície do eletrodo de Au. Ou seja, a formação do H_2Se ocorre paralelamente ao processo de redução envolvendo seis elétrons e o processo envolvendo quatro elétrons ocorre isolado, formando um filme fino de selênio sobre o eletrodo de Au. Corroborando com essa hipótese, durante os processos de re-oxidação do Se^{-2} a Se^0 e a oxidação do Se maciço e do Se depositado em subtensão, os resultados voltamétricos combinados com o balanço de massas indicam que essa proposta apresenta um bom embasamento teórico e experimental.

O filme de Selênio foi preparado utilizando a cronoamperometria. Esta técnica favorece, principalmente, a formação de filmes homogêneos. A preparação do filme, também, foi acompanhada com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. De acordo com os resultados apresentados foi possível observar que o filme apresenta aproximadamente 8,0 monocamada de Se, que corresponde a uma variação de massa de 252 ng cm^{-2} . O perfil voltamétrico do filme de Se, apresentou processo redox referentes à formação do H_2Se ($\Delta m = 124,54 \text{ ng cm}^{-2}$, aproximadamente 4,0 monocamada), a oxidação do Se^{-2} e a oxidação de diferentes fases do filme de Se, para potenciais mais positivos do que 0,4V. A área eletroativa do filme de Se foi calculada por microscopia de foga atômica. O valor obtido foi de $13,75 \text{ cm}^2$. Este valor foi utilizado para correlacionar os valores de corrente observados durante os processos de DRS dos metais Pb e Cd sobre o filme de Se. Para os cálculos relacionados com as variações de massa teóricas para a DRS dos metais Pb e Cd foi considerado que a quantidade de Se

por cm^2 foi de 1×10^{-9} mols de átomos de Se (metade da quantidade de átomos de Au por cm^2 , uma vez que cada átomo de Se ocupa 2 átomos de Au na formação da primeira monocamada).

A deposição em regime de subtensão dos metais Pb e Cd foram estudadas em meio ácido sobre o eletrodo de Au e filmes de Selênio, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. Dos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que a formação de monocamadas de Cd e Pb resultou em baixos recobrimentos, como era esperado para a DRS.

Inicialmente, na DRS de Cd sobre Au foi possível observar que há uma influência da co-adsorção de ânions (bissulfato e perclorato) e moléculas de água durante o processo de deposição em subtensão. O recobrimento obtido com o processo de DRS foi baixo (entre 0,15 – 0,2 monocamada), e a este fator está associada a co-adsorção de ânions. Isto foi comprovado por meio das relações entre Δm e Δq , onde os valores foram calculados e correlacionados utilizando a equação de Faraday. Não foi possível observar uma diferença muito grande entre a co-adsorção de ânions bissulfato e perclorato.

Nos estudos da DRS de Pb em meio ácido, só foi analisada a influência da co-adsorção de ânions perclorato, pois na presença de bissulfato o chumbo precipita na forma de PbSO_4 . Por outro lado, foi observado que os ad-átomos de Pb depositam sobre o eletrodo de Au com um empacotamento do tipo *loosely-packed*, diferentemente do que foi observado para o Cádmio e o Selênio (*closed-packed*). Isto se deve às interações laterais que os ad-átomos de Pb apresentaram durante o processo de eletrodeposição. Assim foram observados dois processos de redução (e dois de oxidação) para a DRS de Pb sobre Au. Ambos os processos conferem um baixo recobrimento de Pb (entre 0,2 – 0,3 monocamada) e ocorrem com a presença de perclorato e moléculas de água co-adsorvidos.

O processo de DRS dos metais Pb e Cd sobre os filmes de Se apresentaram peculiaridades relacionadas com a co-adsorção de ânions e a formação de compostos com o Selênio. A DRS de Pb sobre Se, que apresenta um mecanismo complexo, onde a formação de H_2Se é inibida, e modificou a acomodação dos ad-átomos de Pb sobre o filme de Se. O mesmo efeito da inibição do H_2Se foi observado na DRS de Cd, entretanto, em altos tempos de polarização, pode-se observar que o Cd difunde com facilidade na fase do filme de Se, devido ao alto coeficiente de difusão do Cádmio no estado sólido.

Para o Chumbo não se observou o fenômeno de difusão dos átomos de Pb na fase do filme de Se. Provavelmente, isso se deve ao baixo coeficiente de difusão no estado sólido para o átomo de Pb. Esses comportamentos ficaram evidentes nos estudos realizados por voltametria de varredura linear, após a polarização em potencial de subtensão desses metais.

Além disso, foi observado que o potencial de polarização escolhido para avaliar a formação das monocamadas depositadas em subtensão sobre Selênio mostrou que, mesmo em altos tempos de polarização, o máximo que pode ocorrer é a difusão do metal em solução na fase sólida do substrato, e conseqüentemente, a formação de compostos de Se (PbSe ou CdSe). Poré, a tendência a formação de compostos é uma característica inerente aos sistemas estudados, e esse aspecto pode ser comprovado por meio das técnicas e dos métodos utilizados para avaliar estes fenômenos.

“Às vezes o que parece certo afunda e o improvável voa, como um besouro. Analisando o design ninguém diria que o besouro seria capaz de voar.”

Humberto Gessinger

Trabalhos Futuros

A partir daqui novos objetivos podem ser traçados para a obtenção de materiais de grande interesse tecnológico, principalmente, quanto a conversão de energia solar em energia elétrica.

Em virtude dos filmes de Se apresentarem propriedades semicondutoras diferenciadas, como um baixo valor de *band gap*, torna-se atraente trabalhar com esse tipo de material. Tendo em vista toda a metodologia desenvolvida e as caracterizações eletroquímicas, podemos agora trabalhar com diferentes espessuras do filme de Selênio e avaliar as propriedades semicondutoras deste filme (condutividade, potencial de banda plana, energia de *band gap*, entre outras). A caracterização mais específica pode ser realizada com técnicas *ex-situ*, como a microscopia de força atômica, a espectroscopia de impedância faradaica, espectroscopia UV-vís e XPS.

Por outro lado, a deposição de ad-átomos de Zn e Hg podem ser potencialmente exploradas visando outras propriedades semicondutoras. Inicialmente, pode ser feita uma caracterização eletroquímica e nanogravimétrica sobre os processos redox do Zn e do Hg sobre Se, e depois assim estabelecer um paralelo entre os filmes dopados com Cd, Pb, Zn e Hg, além de avaliar a influência da natureza e da concentração de cada um desses dopantes. Esta segunda etapa pode ser caracterizada com análises energia dispersiva de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de condutividade por 4 pontas, efeito Hall, fotocondutividade, etc.

A discussão desses resultados favorece uma nova discussão e a elaboração de trabalhos com grande potencial inovador.

Referências Bibliográficas

1. IBACH, H. **Physics of surfaces and interfaces**. Berlin: Springer, 2006. v. 1.
2. SUGGS, D. W.; VILLEGAS, I.; GREGORY, B. W.; STICKNEY, J. L. Formation of compound semiconductors by electrochemical atomic layer epitaxy. **Journal of vacuum science & technology A - Vacuum surfaces and films**, v. 10, n. 4, p. 866-891, 1992.
3. Von WINDHEIM, J. A.; COCIVERA, M. Variation of resistivity of copper-doped cadmium telluride prepared by electrodeposition. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 23, n. 5, p. 581-586, 1990.
4. COHEN-SOLAL, C.; BARBE, M.; AFIFI, H.; NEV, G. Thin-film CdTe solar-cells. **Journal of Crystal Growth**, v. 72, n. 1-2, p. 512-524, 1985.
5. RASTOGI, A. C.; BALAKRISHNAN, K. S.; JAIN, K. Growth and properties of CdSe thin films by a new process of electrochemical selenization of Cd metal layers. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 8, p. 1319-1332, 1999.
6. LUDWING, F. **Electrochemistry of semiconductors and electronics : processes and devices**. New Jersey: Noyes Publications, 1992. v. 1.
7. Klotz, I. M.; Rosenberg, R. M. **Chemical thermodynamics: basics concepts and Methods**. New York: Wiley, 2008. 563 p.
8. WALL, F. T. **Chemical thermodynamics**. San Francisco: V. H Freeman, 1958. v. 1.
9. BARROW, G. M. **Physical chemistry**. London: McGraw-Hill, 1961. v. 1.
10. DESPIC, A. P.; POPOV, K. I. Electrochemical deposition of semiconductors. In: CONWAY, B. W. E BOCKRIS, J. O'M. (Ed.). **Transport-controlled deposition and dissolution of metals: modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum, 1972. v. 1.

11. HAMANN, C. H., HAMNETT, A., IWASITA, T., VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 2^a Ed.
12. KROLL, W. J. The fused salt electrolysis for the production of metal powders. **Transactions of the Electrochemical Society**, v. 87, p. 551-569, 1945.
13. BARIN, Claudia Smaniotto. **Estudos da eletrocrystalização de selenetos de cobre sobre ultramicroeletrodos de platina**. 2001. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
14. MACHADO, S. A. S.; TANAKA, A. A.; GONZALES, E. R. Underpotential deposition of lead on polycrystalline platinum and its influence on the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 17, p. 2591-7, 1994.
15. MACHADO, S. A. S.; TANAKA, A. A.; GONZALES, E. R. Underpotential deposition of copper and its influence in the oxygen reduction on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 8, p. 1325-1331, 1991.
16. MACHADO, Sergio Antonio Spinola. **Deposição em subtensão de cobre, Cádmio e Chumbo sobre platina e sua influência na reação de redução de oxigênio**. 1989. 314 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
17. ROGERS, L. B.; STEHNEY, A. F. The electrodeposition behavior of a simple ion. **Journal of Electrochemical Society**, v. 95, p. 25-32, 1949.
18. KOLB, D. M. Physical and Electrochemical Properties of Metal Monolayers on Metallic Substrates. In: GERISCHER, H. e TOBIAS, C. W. (Ed.) **Advances in electrochemistry and electrochemical engineering**. New York: John Wiley, 1978, v.1, p.125.
19. BRUCKENSTEIN, S.; SWATHIRAJAN, S. Potential dependence of lead and silver underpotential coverages in acetonitrile using a piezoelectric crystal oscillator method. **Electrochimica Acta**, v. 30, n. 7, p. 851-855, 1985.
20. SCHULTZE, J. W.; KOPPITZ, F. D. Bond formation in electrosorbates – I correlation between the electrosorption valency and pauling's electronegativity for aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 21, n. 5, p. 327-336, 1976.

21. KOPPITZ, F. D.; SCHULTZE, J. W. Bond formation in electrosorbates – II electrosorption and double layer properties in non-aqueous solvents. **Electrochimica Acta**, v. 21, n. 5, p. 337-343, 1976.
22. LORENZ, W.; SALIE, G. Partial charge transfer reactions in electrochemical kinetics. Review on the theory of measuring methods for electrode processes with adsorbed intermediates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 1-56, 1977.
23. SCHULTZE, J. W.; VETTER, K. J. Experimental determination and interpretation of the electrosorption valency γ . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 63-81, 1973.
24. LORENZ, W. Developments in charge transfer theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 191, n. 1, p. 31-58, 1985.
25. SALIE, G.; LORENZ, W. Partial changing of adsorbed species of Ti-amalgam/Ti⁺ reaction. **Electrochimica Acta**, v. 20, n. 4, p. 309-318, 1975.
26. TRASATTI, S.; PARSONS, R. Interphases in systems of conducting phases. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, n. 3, p. 437-454, 1986.
27. HUBBARD, A. T.; ISHIKAWA, R.; KATEKARU, J. Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction Part II. Comparison of the electrochemical activity of Pt(100) and Pt(111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 86, n. 2, p. 271-288, 1978.
28. CONWAY, B. E.; MARSHALL, S. Consequences of partial charge-transfer in lattice interactions amongst underpotential deposited ad-atoms. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 7, p. 1003-1010, 1983.
29. FELTER, T. E.; HUBBARD, A. T. LEED and electrochemistry of iodine on Pt (100) and Pt (111) single-crystal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 100, n. 1-2, p. 473-491, 1979.
30. SWATHIRAJAN, S.; MIZOTA, H.; BRUCKENSTEIN, S. Thermodynamic properties of monolayers of silver and lead deposited on polycrystalline gold in the underpotential region. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 13, p. 2480-2485, 1982.

31. ANGERTSINS-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; KLINGER, J. Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep: Part III. Monolayer formation by a nucleation and growth mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 113, n. 3, p. 301-320, 1978.
32. BOTT, A. W. Characterization of chemical reactions coupled to electron transfer reactions using cyclic voltammetry. **Current Separations**, v. 18, n.1, p. 9-16, 1999.
33. GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; Machado, S. A. S. Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
34. MAZO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. A Low Cost Current Follower for Voltammetric Measurements with Ultramicroelectrodes. **Instrumentation Science and Technology**, v. 22, n. 1, p. 61-72, 1994.
35. BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. New Jersey: John Wiley, 2006. 719 p.
36. WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: Wiley, 2005. 222 p.
37. Steinem, C.; Janshoff, A. **Piezoelectric sensors**. Berlim: Springer, 2007. p. 111-150 (Springer series on chemical sensors and biosensors – Methods and applications, 5).
38. BUTTRY, D.A.; WARD, M.D. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 6, p. 1355-1379, 1992.
39. VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R.M. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: A microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 664-679, 2000.
40. SAUERBREY, G.Z. Use from oscillation quartz to the weighing of thin layers and for micro weighing. **Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei**, v. 155, n. 2, p. 206-222, 1959.

41. MARTIN, S.J.; GRANSTAFF, V.E.; FRYE, G.C. Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 20, p. 2272-2281, 1991
42. SCHUMACHER, R.; BORGES, G.; KANAZAWA, K. The quartz microbalance a sensitive tool to probe surface reconstructions on gold electrodes in liquid. **Surface Science**, v. 163, p. L621-L626, 1985.
43. SCHUMACHER, R.; GORDON, J.; MELROY, O. Observation of morphological relaxation of copper and silver electrodes in solution using a quartz microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 216, p. 127-135, 1987.
44. MULLER, A., WICKER, M., SCHUMACHER, R., SCHINDLER, R.N. An electrochemical study on titanium-oxide and titanium-oxide electrodes with oscillating quartz crystals. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 92, n. 11, p. 1395-1399, 1988.
45. HEUSLER, K.E.; GRZEGORZEWSKI, A.; JACKEL, L.; PIETRUCHA, J. Measurement of mass and surface stress at one electrode of a quartz oscillator. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 92, n. 11, p. 1218, 1988.
46. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au – I. Chemical basis of process involving geometry of anions and the electrode surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 8, p. 1051-1061, 1986.
47. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; HAMELIN, A. Electrocatalytic mediation of oxidation of H₂ at gold by chemisorbed states of anions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 277, n. 1-2, p. 233-252, 1990.
48. VARELA, Hamilton. **Spatiotemporal pattern formation during electrochemical oxidation of hydrogen on platinum**. 2003. 175 f. eingereichte Dissertation – Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien, Universität Berlin, 2003.
49. JERKIEWICZ, G., VATANKHAH, G., LESSARD, J., SORIAGA, M. P., PARK, Y-S. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and auger electron spectroscopy measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9-10, p. 1451-1459, 2004.

50. CONWAY, B. E. Electrochemical surface science: the study of monolayers of ad-atoms and solvent molecules at charged metal interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 16, n. 1, p. 1 - 138, 1984.
51. ABERDAM, D., DURAND, R., FAURE, R., EL-OMAR, F. Structural changes of a pPt (111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions: a coupled voltammetry, leed and aes study. **Surface Science**, v. 171, n. 2, p. 303-330, 1986.
52. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B. E., SHARP, W. B. A. Real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces .1. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973.
53. NOVAK, D. M., CONWAY, B. E. Competitive adsorption and state of charge of halide-ions in monolayer oxide film growth-processes at Pt anodes. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 77, p. 2341-2359, 1981.
54. ZOLFAGHARI, A., CONWAY, B. E., JERKIEWICZ, G. Elucidation of the effects of competitive adsorption of Cl^- and Br^- ions on the initial stages of Pt surface oxidation by means of electrochemical nanogravimetry. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 8, p. 1173-1187, 2002.
55. ROSS, P. N. Structure sensitivity in the electrocatalytic properties of Pt .1. Hydrogen adsorption on low index single-crystals and the role of steps. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, n. 1, p. 67-77, 1979.
56. WAGNER, F. T., ROSS, P. N. Leed spot profile analysis of the structure of electrochemically treated Pt(100) and Pt(111) surfaces. **Surface Science**, v. 160, n. 1, p. 305-330, 1985.
57. BRUCKENSTEIN, S., SHAY, M. An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at a gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 188, n. 1-2, p. 131-136, 1985.
58. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B. E., HAMELIN, A., STOICOVICIU, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au .2. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, n. 1-2, p. 429-453, 1987.

59. TREMILIOSI-FILHO, G., JERKIEWICZ, G., CONWAY, B. E. Characterization and significance of the sequence of stages of oxide film formation at platinum generated by strong anodic polarization. **Langmuir**, v. 8, n. 2, p. 658-667, 1992.
60. Harrington, D. A. Simulation of anodic Pt oxide growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, n. 1-2, p. 101-109, 1997.
61. SATO, N., COHEN, M. The kinetics of anodic oxidation of iron in neutral solution .1. Steady growth region. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 111, n. 5, p. 512-519, 1964.
62. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; BARNETT, B.; MOZOTA, J. Role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble-metals - general features of the surface process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 100, n. 1-2, p. 417-446, 1979.
63. GORDON, J. S.; JOHNSON, D. C. Application of an electrochemical quartz microbalance to a study of water adsorption at gold surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 365, p. 267-274, 1994.
64. SCHUMACHER, R.; MÜLLER, A.; STÖCKEL, W. An in situ study on the mechanism of the electrochemical dissolution of copper in oxygenated sulphuric acid an application on the quartz microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 219, n. 1-2, p. 311-317, 1987.
65. ROGERS, L .B.; KRAUSE, D. P.; GRIESS JUNIOR, J. C.; EHRLINGER, D. B.; The electrodeposition behavior of traces of silver. **Journal of Electrochemical Society**, v. 95, n. 33, p. 25-32, 1949.
66. HAISSINSKY, M. Pauling's scale of electronegativity and heat of formation of inorganic compounds. **Journal of Physics Radium**, v. 7, n. 1, p. 7-11, 1946.
67. MILLS, T.; WILLIS, G. M. Closure to Discussion of `The Electrochemistry of the First Layers of Electrodeposited Metals [T. Mills and G. M. Willis (pp. 452–458)]. **Journal of Electrochemical Society**, v. 101, p. 336, 1954.
68. MILLS, T.; WILLIS, G. M. The Electrochemistry of the First Layers of Electrodeposited of Metals. **Journal of Electrochemical Society**, v. 100, n. 10, p. 452-458, 1953.

69. NICHOLSON, M.M. Anodic stripping voltammetry of nickel at solid electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 9, p. 1058-1062, 1960.
70. BREITER, M. W. Electrochemical Formation and Dissolution of Different Types of Copper Layers on Platinum. **Journal of Electrochemical Society**, v. 114, n. 11, p. 1125-1129, 1967.
71. BOWLES, B. J.; CRANSHAW, T. E. Observations of Mossbauer Effect in a monolayer of ¹¹⁹Sn on platinum. **Physics Letters**, v. 17, n. 3, p. 258- 259, 1965.
72. TINDALL, G.W.; BRUCKENSTEIN, S. A ring-disk electrode study of deposition and stripping of thin copper films at platinum in sulfuric acid. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 11, p. 1637-1862, 1968
73. CADLE, S.H.; BRUCKENSTEIN, S. Inhibition of hydrogen adsorption by submonolayer deposition of metals on platinum. **Analytical Chemistry**, v. 43, n. 13, p. 1858-1862, 1971.
74. VICENTE, V.A.; BRUCKENSTEIN, S. Rotating gold ring-disk study of tin(II) in 4.0 molar hydrochloric-acid. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 297-300, 1972.
75. VICENTE, V.A. E BRUCKENSTEIN, S. Rotating-ring-disk electrode study of adsorption of lead on gold in 0,5 M potassium-chloride. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 12, p. 2036-2043, 1973.
76. CADLE, S.H.; BRUCKENSTEIN, S. Electrochemical study of oxidation of fractional monolayer gold films on platinum. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 2225-2227, 1972.
77. HASSAN, M.Z.; BRUCKENSTEIN, S. Voltammetry of bismuth(III) at a continuously mercury-coated rotating platinum disk electrode. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 1827-1829, 1974.
78. FURUYA, N.; MOTOO, S. Surface geometry and electrocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 22, p. 309-323, 1989.
79. FURUYA, N., MOTOO, S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution .1. Order-disorder rearrangement of copper ad-atoms on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 165-175, 1976.

80. FURUYA, N.; MOTOO, S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution .2. Arsenic ad-atoms on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 78, n. 2, p. 243-256, 1977.
81. FURUYA, N.; MOTOO, S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution .3. Platinum ad-atoms on gold, and gold ad-atoms on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 151-160, 1978.
82. FURUYA, N.; MOTOO, S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution .4. Tin and lead ad-atoms on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 195-202, 1979.
83. FURUYA, N.; MOTOO, S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution .6. Germanium ad-atoms on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 19-28, 1979.
84. FURUYA, N.; MOTOO, S. Electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution .5. Selenium ad-atoms on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 102, n. 2, p. 155-163, 1979.
85. FURUYA, N.; MOTOO, S. Arrangement of ad-atoms of various kinds on substrates .1. Platinum substrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 189-194, 1979.
86. KOLB, D. M.; PRZASNYSKI, M.; GERISCHER, H. Underpotential deposition of metals and work function differences. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 54, p. 25-38, 1974.
87. SZABÓ, S. Underpotential deposition of metals on freeing metal substrates. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 207-248, 1991.
88. SANTOS, M.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; MASCARO, L.H. Studies of the underpotential deposition of metals. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 392-400, 2000.
89. PANICKER, M. P. R.; KNASTER, M.; KROGER, F. A. Cathodic deposition of CdTe from aqueous-electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 4, p. 566-572, 1978.
90. TOMKIEWICZ, M.; LING, I.; PARSONS, W.S. Morphology, properties, and performance of electrodeposited normal-CdSe in liquid junction solar-cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, n. 9, p. 2016-2022, 1982.

91. KAZACOS, M.S.; MILLER, B. Electrodeposition of CdSe films from selenosulfite solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, n. 11, p. 2378-2381, 1980.
92. ANDREWS, R. W.; JOHNSON, D. C. Voltammetric deposition and stripping of selenium(iv) at a rotating gold-disk electrode in 0,1M perchloric-acid. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 294-299, 1975.
93. WEI, C.; MYUNG, N.; RAJESHWAR, K. A combined voltammetry and electrochemical quartz-crystal microgravimetry study of the reduction of aqueous se(iv) at gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 375, n. 1-2, p. 109-115, 1994.
94. LISTER, T. E.; STICKNEY, J. L. Atomic Level Studies of Selenium Electrodeposition on Gold(111) and Gold(110). **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 50, p. 19568-19576, 1996.
95. HUANG, B. M.; LISTER, T. E.; STICKNEY, J. L. Se adlattices formed on Au(100), studies by LEED, AES, STM and electrochemistry. **Surface Science**, v. 392, n. 1-3, p. 27-43, 1997.
96. ALANYALIOGLU, M.; DEMIR, U.; SHANNON, C. Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(111) surfaces: The role of adsorbed selenate and selenite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, n. 1, p. 21-27, 2004.
97. SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. Microgravimetric, rotating ring-disc and voltammetric studies of the underpotential deposition of selenium on polycrystalline platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, n. 2, p. 203-210, 2004.
98. SOLALIENDRES, M. O.; MANZOLI, A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, S. A. S. The processes involved in the Se electrodeposition and dissolution on Au electrode: The H₂Se formation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 6, p. 679-686, 2008.
99. IVANOV, D.K.; OSIPOVICH, N.P.; POZNYAK, S.K.; STRELTSOV, E.A. Electrochemical preparation of lead-doped amorphous Se films and underpotential deposition of lead onto these films. **Surface Science**, v. 532-535, p. 1092-1097, 2003.

- 100.STRELTSOV, E.A.; OSIPOVICH, N.P.; IVASHKEVICH, L.S.; LYAKHOV, A.S.; SVIRIDOV, V.V. Electrochemical deposition of PbSe films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 8, p. 869-873, 1997.
- 101.STRELTSOV, E.A.; OSIPOVICH, N.P.; IVASHKEVICH, L.S.; LYAKHOV, A.S. Electrochemical deposition of $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ solid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 2-3, p. 407-413, 1998.
- 102.OSIPOVICH, N.P.; STRELTSOV, E.A. Lead ad-atoms on submonolayers of selenium and tellurium deposited on a gold electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 1-7, 2000.
- 103.RABCHYNSKI, S.M.; IVANOU, D.K.; STRELTSOV, E.A. Photoelectrochemical formation of indium and cadmium selenide nanoparticles through Se electrode precursor. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 10, p. 1051-1056, 2004.
- 104.STRELTSOV, E.A.; POZNYAK, S.K.; OSIPOVICH, N.P. Photoinduced and dark underpotential deposition of lead on selenium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 18, n. 2, p.103-114, 2002.
- 105.KAMBOJ, M.S.; KAUR, G.; THANGARAJ, R. Dark and photoconductivity of amorphous Se-Te-Pb thin films. **Thin Solid Films**, v. 420-421, p.350-353, 2002.
- 106.GIRIJA, T. C.; SANGARANARAYANAN, M. V. Estimation of electrochemical quartz crystal microbalance frequencies from cyclic voltammetric data: - underpotential deposition of metal as an illustration. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p. 621-626, 2005.
- 107.NESHKOVA, M. T.; NIKOLOVA, V.; PETROV, V. New real time applications of electrochemical quartz crystal microbalance. Stoichiometry and phase composition monitoring of electrodeposited thin chalcogenide films. **Analytica Chimica Acta**, v. 573-574, p. 34-40, 2006.
- 108.INZELT, G.; HORÁNYI, G. On the alloy formation in the course of upd of Cd on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, p. 111-116, 2000.
- 109.SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltammetric and microgravimetric studies of the ânions influence in the underpotential deposition of cadmium on polycrystalline gold electrodes. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 465-472, 2001.

110. LAY, M. D.; STICKNEY, J. L. Electrodeposition of Au-Cd alloy nanostructures on Au(111). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 5, p. 1352-1355, 2003.
111. LAY, M. D.; VARAZO, K.; SRISOOK, N.; STICKNEY, J. L. Cd underpotential deposition (upd) from a sulfate electrolyte on Au(111): studies by in situ STM and UHV-EC. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 221-231, 2003.
112. ZHANG, Y.; MAUPAI, S.; SCHMUKI, P. EC-STM tip induced Cd nanostructures on Au(111). **Surface Science**, v. 551, n. 1-2, p. L33-L39, 2004.
113. BARRIO, M. C.; GARCIA, S. G.; SALINAS, D. R. Alloy formation in the system Au(111)/Cd during the UPD process. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 762-766, 2004.
114. BARRIO, M. C.; GARCIA, S. G.; SALINAS, D. R. Electrochemical formation of ultrathin Ag/Cd films onto Au(111) substrates. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 6, p. 1382-1387, 2007.
115. BARRIO, M. C.; GARCIA, S. G.; MAYER, C. E.; SALINAS, D. R. New insights on the CdUPD on Au(111). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 1, p. 22-26, 2008.
116. LOGLIO, F.; INNOCENTI, M.; D'ACAPITO, F.; FELICI, R.; PEZZATINI, G.; SALVIETTI, E.; FORESTI, M. L. Cadmium selenide electrodeposited by ECALE: electrochemical characterization and preliminary results by EXAFS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, n. 1, p. 161-167, 2005.
117. RABCHINSKII, S. M.; BAGAEV, S. I.; STREL'TSOV, E. A. Cadmium Atomic Layers on Tellurium Electrodes. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 8, p. 823-829, 2006.
118. OSIPOVICH, N. P.; POZNYAK, S. K. Underpotential deposition of cadmium ad-atoms on Te and CdTe. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 996-1002, 2006.
119. KIROWA-EISNER, E.; BONFIL, Y.; TZUR, D.; GILEADI, E. Thermodynamics and kinetics of upd of lead on polycrystalline silver and gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 552, n. 30, p. 171-183, 2003.

120. SEO, M.; YAMAZAKI, M. Changes in surface stress of gold electrode during underpotential deposition of Pb. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 8, p. E276-E281, 2004.

121. IVANOV, D. K.; POZNYAK, C. K.; OSIPOVICH, N. P.; STRELTSOV, E. A. Electrochemical formation of amorphous selenium films doped by lead selenide nanoparticles. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 40, n. 10, p. 1044-1051, 2004.

122. ARRIGAN, G.; HERZOG, D. W. M. Application of disorganized monolayer films on gold electrodes to the prevention of surfactant inhibition of the voltammetric detection of trace metals via anodic stripping of underpotential deposits: Detection of copper. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 2, p. 319-323, 2003.

123. CABRAL, M. F.; SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, S. A. S. Electrodeposition and characterization of thin selenium films modified with lead ad-atoms. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 17, p. 5612-5617, 2008.

124. IVES, D. J. G.; JANZ, G. J. **Reference electrode: theory and practice**. New York: Academic Press, 1960. v. 1.

125. TRASSATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, p. 353-376, 1992.

126. TIAN, M.; PELL, G.; CONWAY, B. E. Nanogravimetry study of initial stages of anodic surface oxide film growth at Au in aqueous HClO₄ and H₂SO₄ by means of EQCN. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2675-2689, 2003.

127. BAE, I. T.; XING, X.; YEAGER, E. B.; SCHERSON, D. Ionic transport effects in in situ fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy [1]. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 1164, 1989.

128. ATAKA, K.; YOTSUYANAGI, T.; OSAWA, M. Potential-dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 25, p. 10664-10672, 1996.

129. XIA, S. J.; BIRSS, V. I. A multi-technique study of compact and hydrous Au oxide growth in 0.1 M sulfuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. 1-2, p. 562-573, 2000.

130. IWASITA, T., NART, F. C., RODES, A., PASTOR, E., WEBER, M. Vibrational spectroscopy at the electrochemical interface. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 53-59, 1995.
131. WEBER, M., NART, F. C. New results on the adsorption of sulfate species at polycrystalline gold electrodes. An in situ FTIR study. **Langmuir**, v. 12, n. 7, p. 1895-1900, 1996.
132. MORAES, I. R., da CUNHA M. C. P. M., NART, F. C. Vibrational spectroscopy of adsorbed sulfate and nitrate ions on Au(100) electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 7, n. 6, p. 453-460, 1996.
133. de MORAES, I. R., NART, F. C. Sulfate ions adsorbed on Au(hkl) electrodes: in situ vibrational spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 461, n. 1-2, p. 110-120, 1999.
134. UCHIDA, H.; IKEDA, N.; WATANABE, M. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on gold electrodes. Part II. Further discussion on the specific adsorption of anions from solutions of perchloric and sulfuric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 424, p. 5-12, 1997.
135. HORANYI, G. E RIZMAYER, E. M. Radiotracer study of the adsorption of Cl^- and HSO_4^- ions on a porous gold electrode and on underpotential deposited metals on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 152, p. 211-222, 1983.
136. JUSYS, Z. E BRUCKENSTEIN, S. Electrochemical quartz crystal microgravimetry of gold in perchloric and sulfuric acid solutions. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 1, n. 2, p. 74-76, 1998.
137. SANTOS, M. C.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S. Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 692-696, 2000.
138. MANZOLI, A.; SANTOS, M. C.; MACHADO, S. A. S. A voltammetric and nanogravimetric study of ZnSe electrodeposition from an acid bath containing Zn(II) and Se(IV). **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6860-6866, 2007.
139. SANTOS, Mauro Coelho. **Estudo da deposição em regime de subtensão de Cd, Se e Te e da formação de monocamada atômicas ordenadas de CdSe e CdTe sobre diferentes substratos em meios ácidos**, 2001. 227 f. Tese Doutorado. – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

140. GOMEZ, H.; HENRIQUEZ, R.; SCHREBLER, R.; RIVEROS, G.; CORDOVA, R. Nucleation and growth mechanism of CdTe at polycrystalline gold surfaces analyzed through $\Delta m/t$ simulation transients. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 821-827, 2001.
141. INZELT, G.; HORÁNYI, G. On the alloy formation in the course of upd of Cd on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, n. 1-2, p. 111-116, 2000.

Apêndice 1

Cálculos para as densidades de carga na deposição e dissolução – Arranjos matemáticos

A possibilidade de aplicação da MECQ em conjunto com a voltametria cíclica é muito interessante, principalmente, sobre o aspecto de novos trabalhos voltados à elucidação de mecanismos de transferência de carga.

No entanto, o cálculo da variação de frequência na MECQ combinada com experimentos de voltametria cíclica, simultâneos e *on line*, merecem um tratamento de dados e um arranjo matemático-experimental detalhado. A demonstração de cada reação entre os dados da MECQ em conjunto com a voltametria cíclica abre um caminho diferente para a compreensão de fenômenos interfaciais.

O cálculo da carga de um voltamograma parece à primeira vista, simples, mas é preciso uma análise sistemática dos processos redox envolvidos, para uma boa correlação entre Δm e Δq , com o objetivo de uma boa análise dos dados. A obtenção dos valores de carga para os voltamogramas e a correlação entre massa e carga (massograma) está explicado no organograma 1.

Caso não seja possível obter os valores de dt , direto do equipamento ou no programa que faz a interface entre o potenciostato/galvanostato/MECQ, pode se obter os valores de tempo por meio de um polinômio. Este polinômio deve ser inserido em uma coluna do programa Origin 8.0 (OriginLab Corp., MA, USA) ou versões anteriores.

A fórmula matemática do polinômio é:

$$0 + (i - 1) \times x \quad \text{Equação 31}$$

onde x é igual ao valor da velocidade de varredura (V/s) dividido pelo valor do incremento da velocidade de varredura (V). Assim, aparecerá na coluna selecionada, uma série de valores tempo (segundos), que corresponderá ao intervalo de tempo para cada valor de potencial variado.

Organograma 1: Etapas envolvidas na obtenção dos valores de densidade de carga para os processos eletroquímicos.

Apêndice 2

Cálculo do coeficiente de sensibilidade do cristal da MECQ

O cálculo do coeficiente de sensibilidade foi realizado por meio de um método proposto por Bruckenstein e Swaithiarajan^{§§} e é amplamente utilizado em vários trabalhos na literatura.

Como no método proposto pelos autores acima, a calibração da MECQ foi realizada por meio da deposição potenciostática de Ag. Os experimentos foram realizados em solução de 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ contendo 10⁻⁴ mol L⁻¹ de AgSO₄. Após a polarização em 0,15 V (vs EHMS), a dissolução da Ag foi acompanhada com a variação de frequência. A polarização foi realizada em diferentes tempos (2, 5, 10, 20, 30, 120, 300 e 600 s), assim diferentes variações de frequência foram observadas. As massas para cada tempo de polarização foram obtidas por meio da lei de Faraday (A1), a partir das cargas de oxidação da Ag depositada previamente.

^{§§} BRUCKENSTEIN, S E SWAITHIARAJAN, S. Potential dependence of lead and silver underpotential coverages in acetonitrile using a piezoelectric crystal oscillator method. **Electrochimica Acta**. v. 30, n. 7, p. 851-855. 1985

$$Q = \frac{m}{MM_{Ag}} F n e^{-} \quad (A1)$$

Onde m é a massa em gramas de Ag oxidada, MM_{Ag} é a massa molar da prata, F é a constante de Faraday e ne^{-} é o número de elétrons envolvidos na oxidação da Ag ($1e^{-}$).

A Ilustração 3A apresenta a dissolução da prata recém depositada. Com o aumento do tempo de polarização pode-se observar o aumento das correntes de oxidação da Ag. A Ilustração 3B mostra a massa da prata depositada em função da variação de frequência. O comportamento linear da massa com relação à frequência é uma reta com intercepto em -8 ng cm^{-2} , e um coeficiente angular igual a $0,055 \text{ Hz/ng cm}^{-2}$ (coeficiente de sensibilidade). O valor do intercepto é diferente de zero em virtude do carregamento da dupla camada elétrica contribuir na corrente de deposição da prata.

Ilustração 3: (A) Voltamograma de varredura linear para a dissolução da Ag depositada sobre Au, potenciostaticamente em 0,15 V (vs EHMS) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $AgSO_4$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Relação entre a massa de Ag depositada e a variação de frequência no cristal da MECQ.

O valor obtido experimentalmente é muito próximo do valor teórico para um cristal de 5 MHz ($0,056 \text{ Hz/ng cm}^{-2}$). O pequeno desvio observado entre o valor teórico e o valor experimental corresponde a um erro desprezível, e não interfere nas medidas. Este desvio pode ser associado ao fato de que o valor experimental foi obtido em condições diferentes do vácuo, diferentemente do valor teórico.

A Tabela 1 apresenta os valores de carga, massa e frequência para a deposição potenciostática de Ag sobre o eletrodo de Au da MECQ. Os valores obtidos foram previamente tratados no programa Origin 8.0 (OriginLab Corp., MA, USA).

Tabela 1: Valores de carga e frequência obtidos para a deposição de Ag em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

Tempo de deposição (s)	Q (μC cm ⁻²)	Massa (g)	Variação de frequência (Hz)
2	47	5,25×10 ⁻⁸	10,35
5	70	7,83×10 ⁻⁸	15,69
10	90	1,00×10 ⁻⁷	18,80
20	122	1,36×10 ⁻⁷	25,23
30	135	1,51×10 ⁻⁷	28,34
120	244	2,72×10 ⁻⁷	51,25
300	408	4,56×10 ⁻⁷	88,59
600	653	7,3×10 ⁻⁷	131,44

Apêndice 3

Cálculos para as áreas geométrica e eletroativa

Na microbalança da MAXTEK.Inc[®] o cristal apresenta duas faces com áreas diferentes, e portanto os valores de corrente e frequência obtidos deverão ser divididos pela área eletroativa da face do cristal correspondente.

Existe uma relação entre a área eletroativa (A_e) e a área geométrica (A_g), e é denominado fator de rugosidade (F_R), que será explicado adiante.

Essa relação foi utilizada para se determinar a área eletroativa da face do cristal que fica voltada para o oscilador de frequência da MECQ. Assim, os valores de corrente foram divididos pela área eletroativa da face que fica voltada para a solução e os valores de frequência são divididos pela área eletroativa do cristal que fica na parte interna. Esse valor foi obtido a partir da relação (A2). Sendo que a face que fica voltada para a solução tem $A_g = 1,37 \text{ cm}^2$ e a face que fica voltada para a parte interna tem $A_g = 0,39 \text{ cm}^2$. De acordo com o F_R de cada eletrodo, os valores entre as áreas geométrica e eletroativa são correlacionados com o fator de rugosidade.

$$F_R = \frac{A_e}{A_g} \quad (\text{A2})$$

A Ilustração 1 mostra os cristais com suas respectivas áreas geométricas, com a indicação da face que fica voltada para a solução e a face interna do cristal que vibra na frequência fundamental do cristal de quartzo, de 5 MHz.

Ilustração 4: Desenho esquemático dos cristais de quartzo da MECQ, recoberto com Au e suas respectivas áreas geométricas.

A A_e foi obtida por meio dos métodos descritos por Trasatti e Petrii^{***}. A área eletroativa leva em conta, além da área geométrica, também pequenas cavidades na superfície do eletrodo que afetam diretamente as variações de corrente e conseqüentemente, de frequência. A quantidade de óxido formado é medida em termos da integração do pico de redução do óxido de ouro formado após a oxidação de uma monocamada de oxigênio. Neste método, os autores recomendam um mínimo de carga para a oxidação do eletrodo de ouro, pois é indicativo do recobrimento com uma monocamada de espécies O adsorvidas. Este valor, geralmente, é em torno de $400 \mu\text{C cm}^{-2}$. Nos nossos experimentos foi possível observar um valor de F_R igual a 3,6 para o eletrodo de Au da MECQ. Este valor é considerado alto, porém os eletrodos comerciais fornecidos pela MAXTEK são do tipo *unpolished* (do inglês, não polido), o que justificaria este alto valor de rugosidade.

Outro dado importante utilizado neste trabalho foi a quantidade de átomos de Au por cm^2 . Este valor é fundamental para se determinar as variações de massa teórica. Para chegar ao valor de aproximadamente $2,0 \times 10^{-9}$ moles de átomos de Au/ cm^2 são necessárias algumas correlações com a geometria da célula unitária e a densidade volumétrica da célula, e aplicar o Teorema de Pitágoras.

^{***} TRASATTI, S. e PETRII, O.A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure & Applied Chemistry**. v. 63, n. 5, p. 711-734, 1991.

O ouro apresenta uma geometria espacial do tipo cubo de face centrada, e os átomos estão alinhados como na Ilustração 5. Fazendo uma projeção de um triângulo retângulo entre os átomos de Au, e tendo o valor teórico do raio atômico do átomo de Au (162 pm), pode-se aplicar o teorema de Pitágoras^{†††} e obter a densidade volumétrica do ouro.

Ilustração 5: Cella unitária para os átomos de Au na forma geométrica espacial de um cubo de face centrada.

A Ilustração 5 mostra que três faces do cubo são representadas por esferas pretas. Na face frontal, a estrutura cúbica de face centrada é cortada pela diagonal d , sendo que $d=4r$, onde r é o raio metálico do Au e de acordo com o Teorema de Pitágoras, tem-se que:

^{†††} Kelly, B. S. e Splittgerber, A. G. The Pythagorean Theorem and Solid State. **Journal of Chemical Education**. v. 82, n. 5, p. 756 – 761, 2005.

$$d = 4r; r : \text{raio}$$

$$v = s^3; v : \text{volume}$$

$$s = 2\sqrt{2}r$$

$$v = (2\sqrt{2}r)^3 = 16\sqrt{2}r^3 \quad (\text{A3})$$

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{\left[\frac{(4)(196,96)(g/mol)}{6,022 \times 10^{23}} \right]}{(16\sqrt{2})(1,62 \times 10^{-8} cm)^3} = 13,67 \frac{g}{cm^3}$$

Sendo que no numerador, a massa molar do metal é multiplicada por quatro, uma vez que quatro átomos participam da célula unitária do ouro. Já o denominador é representado pelo volume da célula unitária. O valor de densidade calculado é igual a $13,67 \text{ g/cm}^3$. A célula unitária é uma representação tridimensional da estrutura cristalina. Utilizando uma relação entre a massa molar do ouro e a sua densidade, obtém-se a quantidade de moles de Au na célula unitária:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de Au} &\rightarrow 196,96 \text{ g} \\ A &\rightarrow 13,67 \text{ g/cm}^3 \\ A &= 0,0694 \text{ moles de Au/cm}^3 \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

Com o valor de moles de Au, obtêm-se o valor da densidade de átomos/cm³ para 0,0694 moles de Au:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de Au} &\rightarrow 6,022 \times 10^{23} \text{ átomos de Au} \\ 0,0694 \text{ moles de Au/cm}^3 &\rightarrow B \\ B &= 4,1793 \times 10^{22} \text{ átomos de Au/cm}^3 \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

Com o valor da densidade de átomos de ouro, e utilizando a equação a seguir, a concentração de átomos da superfície, σ (átomos/cm²) é igual a $1,20 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$. A densidade de átomos é diretamente proporcional à densidade volumétrica (ρ)^{†††}.

^{†††} Siervo, A. de. Determinação estrutural de ligas metálicas de superfície via difração de fotoelétrons. 2002. 131 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin” Universidade de Campinas, Campinas, 2002.

$$\sigma \propto \rho^{\frac{2}{3}}$$

$$\sigma \propto \sqrt[3]{(4,1793 \times 10^{22})^2} = 1,20 \times 10^{15} \text{ átomos de Au} / \text{cm}^2 \quad (\text{A6})$$

Finalmente, a partir da relação entre um mol e a quantidade de átomos em um mol podemos chegar ao número de moles de átomos de Au/cm²:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de átomos} &\rightarrow 6,022 \times 10^{23} \text{ átomos} / \text{cm}^2 \\ C &\rightarrow 1,20 \times 10^{15} \text{ átomos} / \text{cm}^2 \quad (\text{A7}) \\ C &\equiv 2,0 \times 10^{-9} \text{ moles de átomos de Au} / \text{cm}^2 \end{aligned}$$

Os cálculos acima mostraram que existe uma correlação entre a estrutura da célula unitária e a densidade volumétrica de um metal. O método proposto neste trabalho pode ser aplicado, ainda, em outros tipos de estruturas cristalinas, como: hexágono de face centrada, cubo centrado, compostos binários, etc^{§§§}. Com o conhecimento prévio de trigonometria e derivações da densidade volumétrica é possível fazer o desenvolvimento para outros metais, íons ou moléculas.

Apêndice 4

Estimativa do fator de rugosidade do filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ

O filme de Se depositado sobre o eletrodo de Au da MECQ apresenta uma espessura de aproximadamente 8,0 monocamada de Se. Para uma melhor compreensão e interpretação dos resultados obtidos para o comportamento do filme de Se e da DRS dos metais Cd e Pb sobre este filme, a área eletroativa do filme de Se precisa ter um valor aproximado, assim como o eletrodo de Au tem uma área eletroativa calculada. Este parâmetro é importante em função dos cálculos que serão apresentados para a DRS dos metais Cd e Pb sobre o filme de Se, e para criar um modelo de interpretação dos perfis voltamétricos do filme de Se e das espécies que se adsorvem sobre o filme.

^{§§§} Kelly, B. S. e Splittgerber, A. G. The Pythagorean Theorem and Solid State. **Journal of Chemical Education**. v. 82, n. 5, p. 756 – 761, 2005.

Para isso foram preparados filme de Se sobre um substrato de Au (CD-R) nas mesmas condições experimentais que foram realizadas as medidas no eletrodo de Au da MECQ. O substrato de Au se constitui de um filme de Au depositado sobre mídias de CD-R, e a caracterização deste substrato de Au foi realizada por microscopia de força atômica (AFM). Os experimentos de AFM para o estudo da topografia da superfície do eletrodo de ouro antes e após a modificação com os filmes de selênio foram obtidas utilizando o aparelho da Digital Instruments® modelo Multimade, utilizando o modo não contato (NC-AFM).

A Ilustração 6 mostra a topografia da superfície do substrato após o tratamento com ácido nítrico (tratamento descrito na seção 3.1.3). Na sequência os eletrodos (CD-R) foram previamente ciclados em solução de ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹ para a ativação desse substrato.

Ilustração 6: Imagens de NC-AFM do eletrodo de Au. (A) Área de varredura 5×5 µm² e (B) Área de varredura 2×2 µm².

As imagens foram obtidas no modo não-contato. Os “vales” observados no substrato são comuns ao longo da topografia desse substrato. Esta característica do relevo da superfície, além de ser periódica tem altura e largura bem definidas. Este tipo de topografia está de acordo com o trabalho de Lowinsohn *et al*^{****}, que mostra este tipo de periodicidade no relevo do substrato.

Com o auxílio do programa Nanoscope III 5.12b43[®] foi calculada a altura e a espessura desses “vales”. A Ilustração 7 apresenta o tratamento das imagens pelo programa onde foi calculada a altura de 121 nm e a largura de 966 nm. O Nanoscope III 5.12b43[®] também foi utilizado para calcular a rugosidade média quadrática (RMS) do

**** LOWINSOHN, D., RICHTER, E.M., ANGLES, L., BERTOTTI, M. Disposable gold electrodes with reproducible area using recordable CDs and toner masks. *Electroanalysis*, v. 18, n.1, p. 89-94, 2006.

eletrodo de Au (CD-R). O valor calculado foi de aproximadamente 1,5 nm, com um erro menor do que 10% para uma média de 5 medidas realizadas em pontos diferentes da amostra.

Ilustração 7: Tratamento das imagens pelo programa Nanoscope III 5.12b43® demonstrando os “vales” e “picos” presentes ao longo do substrato de ouro utilizado. As imagens de NC-AFM foram obtidas em uma área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. (A) Seção horizontal e (B) Seção transversal da imagem.

Após a caracterização deste tipo de substrato utilizado para a deposição dos filmes de Se, os filmes de selênio são preparados em modo potencioestático, por cronoamperometria (Ilustração 8). Foram realizados também estudos sobre o eletrodo de Au da MECQ. Este tipo de substrato possibilitou a realização de estudos de caracterização em diferentes tempos de polarização (30, 60, 120, 300, 400 e 600 s) utilizando um substrato descartável e economicamente viável.

Ilustração 8: Imagens de NC-AFM para os filmes de selênio depositados por cronoamperometria, a partir de uma solução contendo SeO_2 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Amostra 1 ($t = 30 \text{ s}$), Amostra 2 ($t = 60 \text{ s}$), Amostra 3 ($t = 120 \text{ s}$), Amostra 4 ($t = 300 \text{ s}$), Amostra 5 ($t = 400 \text{ s}$), Amostra 6 ($t = 600 \text{ s}$). Área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

As designações “Amostra” são relacionadas com o tempo de deposição de cada filme de selênio. Pode-se observar que o crescimento do filme é gradual com o tempo, onde a população de pequenos grãos de selênio vão crescendo sobre o substrato.

A Ilustração 9 mostra como foi realizado o cálculo da rugosidade média quadrática (*RMS*) para todas as amostras de filmes de selênio (A1, A2, A3, A4, A5 e A6).

A análise mais complexa foi realizada na amostra 4, pois apresentava uma falha no substrato que dificultava uma análise mais precisa dos valores de *RMS*, entretanto, não comprometeu a análise das demais amostras. A Tabela 2 apresenta os valores de *RMS* para o substrato de Au e dos filmes de selênio. Nestes valores de *RMS* para os filmes não foi subtraída a *RMS* do eletrodo de Au, e os valores são representativos da média de três pontos escolhidos aleatoriamente sobre o plano dos filmes.

Ilustração 9: Representação das imagens de NC-AFM ao longo do filme de selênio. O cálculo da RMS para os filmes foi realizado na seção transversal. Área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. A1 ($t = 30 \text{ s}$), A2 ($t = 60 \text{ s}$), A3 ($t = 120 \text{ s}$), A4 ($t = 300 \text{ s}$), A5 ($t = 400 \text{ s}$) e A6 ($t = 600 \text{ s}$).

Tabela 2: Valores de RMS para o eletrodo de Au e para os filmes de Selênio preparados em diferentes tempos de deposição.

Au/Filme	Tempo de deposição	RMS
Au	–	1,50 nm
Amostra 1	t = 30 s	3,54 nm
Amostra 2	t = 60 s	4,62 nm
Amostra 3	t = 120 s	6,71 nm
Amostra 4	t = 300 s	7,20 nm
Amostra 5	t = 400 s	8,50 nm
Amostra 6	t = 600s	13,75 nm

Pode-se observar que os valores de *RMS* aumentam com o tempo de deposição dos filmes de selênio, indicando que este tipo de análise topográfica é válida, porém seria imprudente avaliar esses resultados com caráter quantitativo. No entanto, para efeitos da estimativa do valor da rugosidade do filme, a rugosidade calculada mostra que este valor pode ser correlacionado com a área geométrica do eletrodo de Au da MECQ, e assim pode-se calcular a área eletroativa do filme de Se, que será correlacionada nos estudos envolvendo o eletrodo de Au da MECQ recoberto com Selênio e a DRS dos metais Cd e Pb sobre o filme de Se.

O valor da área eletroativa do filme de Se foi calculado de acordo com a relação (A2), no Apêndice 2. A área eletroativa do piezo-elétrico também foi re-calculada para o para correlacionar os valores de variação de frequência (massa). O valor da área eletroativa do filme de Se foi obtida entre o produto da área geométrica do eletrodo da MECQ (face voltada para a solução) e o valor da *RMS* para o filme da Amostra 6.