

# Chronoamperometric Characterization of the Reduction of the Tin Film Electrogenerated in Sodium Hydrogenocarbonate

S.H. Bonilla, B.F. Giannetti,\* T. Rabóczkay<sup>a</sup>

Universidade Paulista, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia,  
04026 002, São Paulo, Brasil

<sup>a</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 05508 900, São Paulo, Brasil

Received 10 September 2002; accepted in revised form 9 August 2004

---

## Abstract

The observation of current hysteresis in the cathodic voltammetric profiles of the Sn/bicarbonate electrochemical system motivated chronoamperometric studies, since it is mentioned in literature the correlation between nucleation processes occurrence and current hysteresis presence. The nucleation occurrence was verified by chronoamperometric techniques when films electrogenerated within the passivation region are reduced. Mathematical adjustment between experimental data and calculated according theoretical modelling, was done by employing non-linear least squares fitting routines. This way, the electroreduction of the film formed at lower potentials can be explained in terms of diffusion and progressive nucleation and 3-D growth controlled by charge transfer. On the other hand, the reduction of the film formed at higher potentials follows the model of progressive nucleation and 3-D growth but with the inclusion of induction time. The analysis of the parametric dependence on potential step, enabled to evaluate the role of parallel and normal rate constants for each experimental case.

**Keywords:** electrochemical reduction, chronoamperometric techniques, tin electrodes.

---

## Introdução

Os processos que ocorrem no eletrodo de estanho no meio bicarbonato de sódio (pH = 8.6) têm sido extensamente estudados empregando técnicas potenciodinâmicas (sem e com rotação do eletrodo) e espectroscopia de

---

\* Corresponding author. E-mail address: biafgian@unip.br.

impedância eletroquímica [1,2]. Tanto os processo anódicos quanto os catódicos foram focalizados; porém os estudos se remetem aos primeiros estágios de formação de filme na superfície do eletrodo. Quando a extensão do potencial positivo é aumentada, o filme potenciodinamicamente formado no decorrer de uma varredura positiva no eletrodo de estanho, mostra histerese de corrente na região do principal pico de redução quando é revertida a direção da varredura. Esse tipo de histerese no perfil voltamétrico tem sido considerado na literatura [3] como uma evidência positiva de ocorrência de processos de nucleação. As técnicas cronoamperométricas evidenciam de forma clara a presença de nucleação e embora não seja possível estabelecer uma correlação direta entre resultados obtidos mediante o emprego de técnicas diferentes, conclusões úteis podem ser obtidas da comparação criteriosa dos resultados.

No presente trabalho o emprego da técnica cronoamperométrica completa as evidências experimentais recolhidas mediante voltametria cíclica no decorrer do trabalho indicativas da presença de fenômenos de nucleação no processo catódico. Assim, empregando rotinas de análise de mínimos quadrados não lineares, foi feito o ajuste entre os resultados experimentais e os calculados usando modelos teóricos.

### **Experimental**

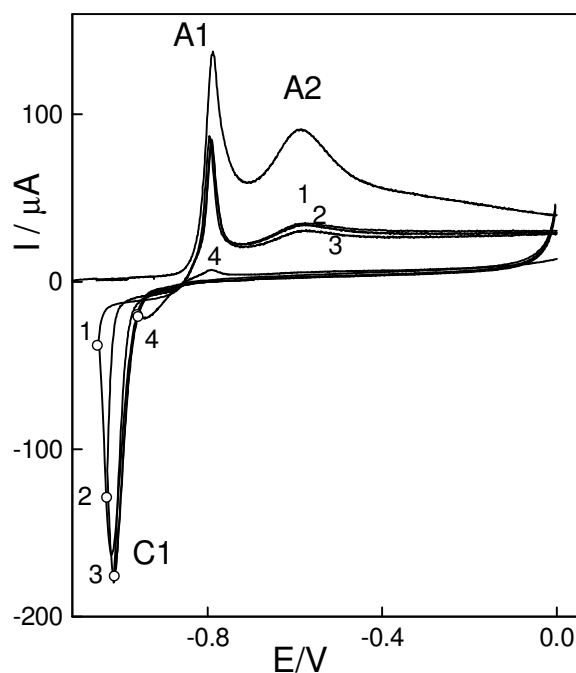
Para as medições eletroquímicas foi empregado o potenciostato/galvanostato (Autolab, modelo PGSTAT20) interfaceado a um microcomputador. A célula eletroquímica utilizada era do tipo convencional com três eletrodos. Os eletrodos de trabalho consistiram num disco de estanho de diâmetro geométrico 0.25 cm. Os eletrodos de trabalho foram sujeitos a um pré-tratamento em duas etapas, uma mecânica (polimento com lixa d'água granulometria 600) e outra eletroquímica (polarização catódica em -1.8 V). O eletrodo de referência usado foi Ag/AgCl comercial, e um espiral de Pt foi usado como contra eletrodo. A solução de trabalho, NaHCO<sub>3</sub> 0.5 mol/L, foi desaerada com N<sub>2</sub>. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e todos os potenciais são referidos ao eletrodo de referência.

## Resultados e discussão

### a) Resultados preliminares

Nos perfis potenciodinâmicos do estanho em meio bicarbonato de sódio são evidenciados dois picos de corrente anódica (A1 e A2). No perfil catódico só um pico C1 é observado na curva para as condições de limite negativo,  $E_{\lambda c} = -1.8$  V e positivo  $E_{\lambda a} = 0$  V.

A Fig. 1 reúne os perfis voltamétricos registrados para  $E_{\lambda a} = 0$  V quando eram variados os valores de  $E_{\lambda c}$  na região do pico de redução C1. Se o valor de  $E_{\lambda c}$  localiza-se no trecho descendente do pico C1, evidencia-se na varredura positiva seguinte, histerese de corrente (ver curva 4).



**Figura 1.** Detalhe dos perfis potenciodinâmicos registrados para  $E_{\lambda a} = 0$  V e valores de  $E_{\lambda c}$  entre -1.05 e -0.93 V,  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>.

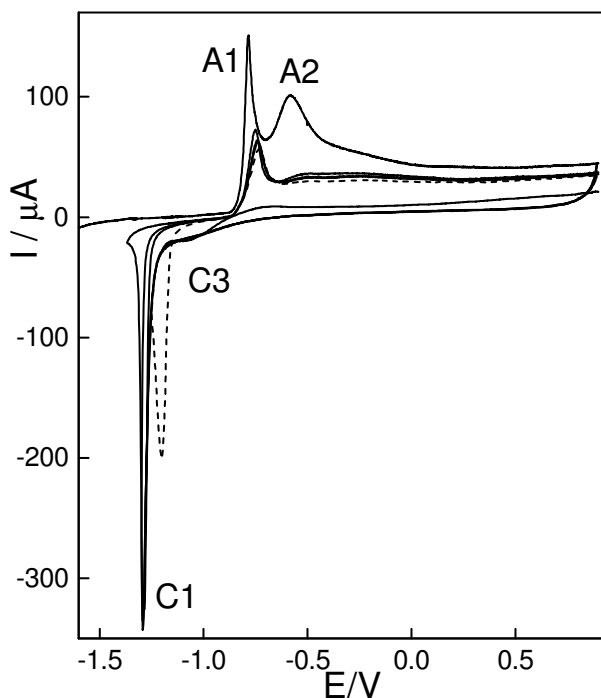
Por outro lado, quando a varredura positiva abrange uma janela de potencial maior, registra-se além dos picos A1 e A2, um patamar de corrente localizado a partir de 0 V. Um pequeno pico de corrente catódica C3 é observado em potenciais apenas menos negativos que o pico principal C1. A Fig. 2 mostra os

voltamogramas registrados para  $E_{\lambda} = 0.9$  V e valores de  $E_{\lambda c}$  variando na região do principal pico de redução C1. A mudança de sentido da varredura no trecho descendente do pico C1 leva ao aparecimento de histerese de corrente (curva tracejada da Fig. 2).

A histerese de corrente observada em voltametria tem sido considerada evidência positiva de processos de nucleação [3]. Numa primeira instância pode-se atribuir a histerese neste sistema à presença de núcleos de estanho que aparecem na superfície do eletrodo durante a redução.

### ***b) Resultados derivados de medidas cronoamperométricas***

A eletrorredução do filme potenciostaticamente formado no decorrer da varredura positiva com as seguintes características:  $E_{\lambda} = 0$  V,  $E_{\lambda c} = -1.8$  V e  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>, pode ser interpretada em termos de ocorrência de processos de nucleação. Assim, na Fig. 3 são mostradas as curvas cronoamperométricas resultantes da aplicação de um degrau de potencial com valor inicial  $E_i = 0$  V e final  $E_f$  variando no intervalo compreendido entre -1.0 e -1.6 V.

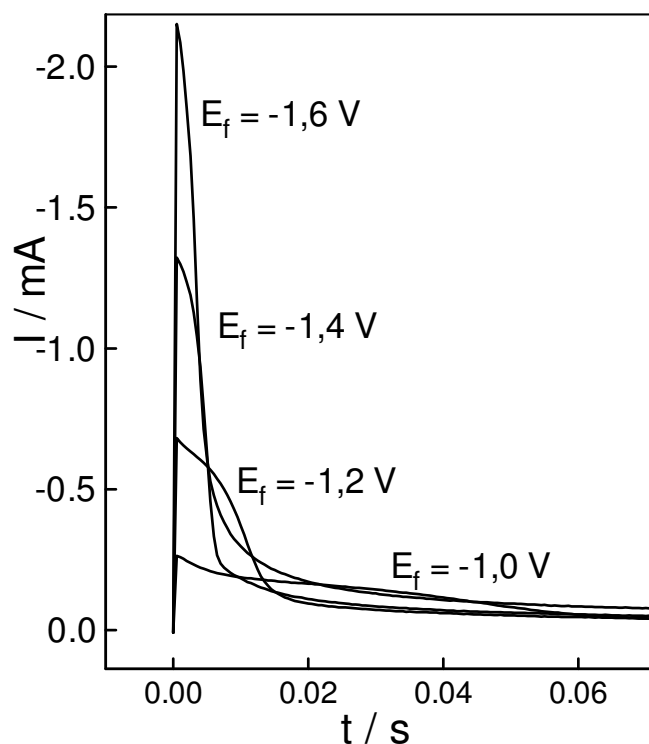


**Figura 2.** Voltamogramas registrados para  $E_{\lambda} = 0.9$  V e  $E_{\lambda c}$  variando entre -1.37 e -1.2,  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>.

As curvas exibem formato atípico já que o registro da porção inicial dos máximos de corrente é inacessível nas condições experimentais. Observa-se que a posição e a altura do máximo de corrente varia segundo o tamanho do degrau aplicado. Assim, evidencia-se que o processo de crescimento dos núcleos é mais rápido conforme aumenta o intervalo que abrange o degrau.

Baseados em dados termodinâmicos, os produtos superficiais formados no decorrer da varredura positiva até  $E_{\lambda} = 0$  V podem envolver tanto compostos contendo Sn(II) quanto Sn(IV). Entretanto, o fato dos cronoamperogramas exibirem um único máximo, pode ser interpretado como a eletrorredução de uma camada homogênea de filme anódico. As curvas cronoamperométricas podem ser descritas empregando a seguinte expressão (Eq. 1):

$$i = P_1[1-\exp(-P_2t^3)]\exp(-P_2t^3) + P_3t^{-1/2} \quad (1)$$



**Figura 3.** Cronoamperogramas registrados para  $E_f$  no intervalo de potenciais entre -1.0 e -1.6 V, após uma varredura até  $E_{\lambda} = 0$  V para  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>. O degrau teve seu início em  $E_i = 0$  V.

Onde os parâmetros correspondem a:

$$P_1 = z F k_1$$

$$P_2 = (\pi M^2 k_2^2 A) / (3 \rho^2)$$

$$P_3 = z F D^{1/2} \Delta c / \pi^{1/2}$$

As constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  descrevem o crescimento perpendicular e paralelo à superfície do eletrodo, respectivamente,  $M$  e  $\rho$  são a massa molar e a massa específica da fase que está crescendo, e  $A$  é a constante de velocidade de nucleação.  $D$  corresponde ao coeficiente de difusão,  $\Delta c$  é o gradiente de concentração,  $F$  a constante de Faraday e  $t$  simboliza o tempo.

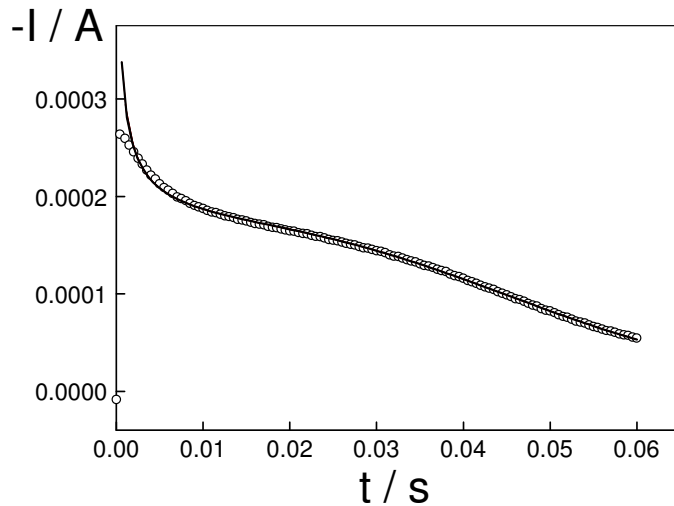
A expressão da (Eq. 1) corresponde à adição de dois termos, o primeiro relativo à nucleação eletroquímica progressiva e crescimento 3-D controlado por transferência de carga [4], e o segundo relativo à difusão simples.

Empregando rotinas de análise de mínimos quadrados não lineares, foi feito o ajuste entre os resultados experimentais e os calculados usando o modelo descrito pela (Eq. 1), Fig. 4.

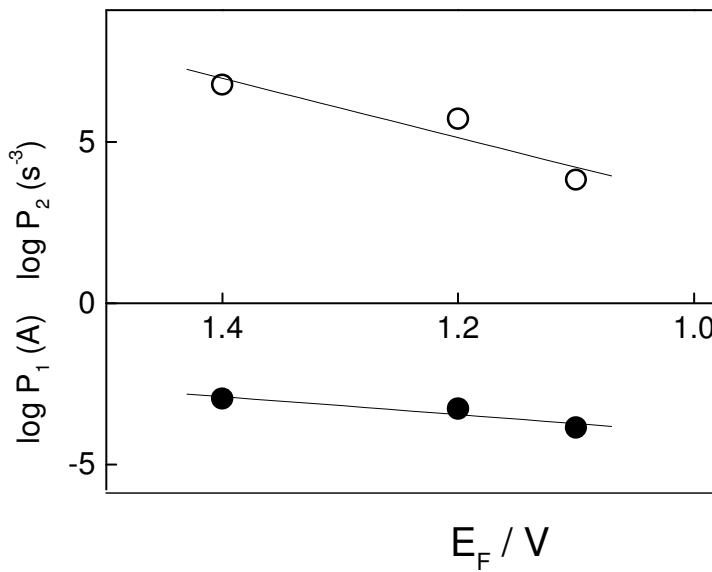
A correlação observada na Fig. 4 é considerada a de melhor ajuste segundo os critérios de ajuste adotados, e só são observadas pequenas diferenças no início da curva experimental, mas que podem ser atribuídas a limitações no registro. Entretanto, à medida que valores maiores do degrau são impostos, a correlação embora aceitável sob o aspecto matemático-estatístico, dá origem a curvas teóricas mais afastadas dos valores experimentais. Assim, as curvas logarítmicas dos parâmetros  $P_1$  e  $P_2$  derivadas do ajuste com a (Eq. 1) vs. o valor de degrau, evidenciaram que os valores estimados para o caso relativo a  $E_f = -1.6$  V, se afastam da linearidade. As curvas logarítmicas que correspondem a valores de  $E_f$  de -1.0, -1.2 e -1.4 V são apresentadas na Fig. 5.

Os valores de  $P_1$  e  $P_2$  estimados a partir da curva com  $E_f = -1.6$  V não aumentam na proporção esperada, sendo que o primeiro permanece praticamente inalterado se comparado com o valor para  $E_f = -1.4$  V. Este fato poderia indicar que a velocidade mais afetada é a perpendicular à superfície. Entretanto, é citado na literatura [5] que  $k_2$  apresenta uma dependência menor (ou até igual em alguns

casos) que  $k_1$  com o potencial, embora nunca maior. Se  $k_1$  permanece quase inalterado já que  $P_1$  não muda, provavelmente  $k_2$  não tenha mudado significativamente. O afastamento dos valores de  $P_1$  e  $P_2$  do comportamento esperado, pode ser atribuído a limitações no crescimento tanto paralelo quanto normal à superfície, e pode evidenciar a transição do mecanismo de crescimento.

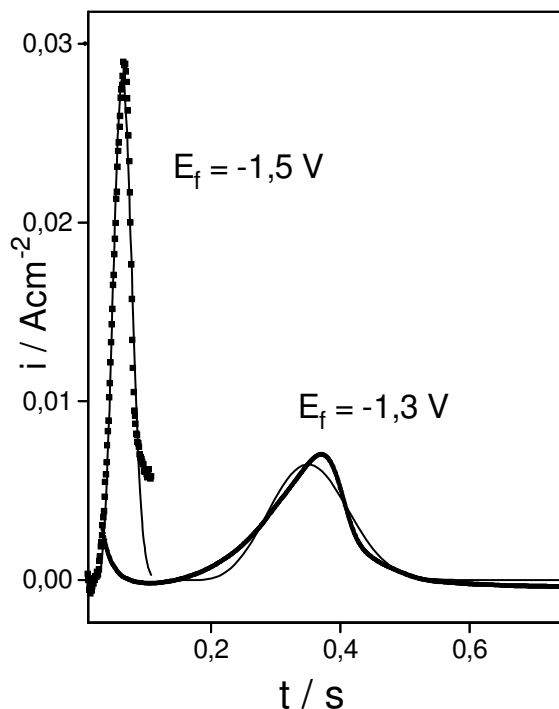


**Figura 4.** Cronoamperograma (○) registrado para  $E_f = -1.0$  V, após uma varredura até  $E_{\lambda} = 0$  V para  $v = 0.2$  V  $s^{-1}$ . O degrau teve seu início em  $E_i = 0$  V. Em linha grossa a curva teórica.



**Figura 5.** Dependência dos parâmetros  $P_1$  e  $P_2$  resultantes da correlação entre os dados experimentais e a (Eq. 1).

Se a varredura positiva de potencial atinge valores maiores de  $E_{\lambda}$ , os picos relativos à nucleação nas curvas cronoamperométricas aparecem completos e melhor definidos, Fig. 6, em pontilhado.



**Figura 6.** Cronoamperogramas (pontilhados) registrados para valores de  $E_f$  de -1.3 e -1.5 V após varredura de potencial até  $E_{\lambda} = 1.1$  V com  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>. O degrau teve seu início em  $E_i = 1.1$  V. Em linha contínua as curvas teóricas ajustadas segundo (Eq. 2).

A localização e o máximo do pico de corrente são função do tamanho do degrau aplicado. A (Eq. 2) foi empregada para descrever as curvas experimentais.

$$i = P_1 \{ 1 - \exp[-P_2(t-P_4)^3] \} \exp[-P_2(t-P_4)] \quad (2)$$

Os parâmetros  $P_1$  e  $P_2$  já foram definidos.  $P_4$  corresponde ao tempo de indução. Os valores dos parâmetros resultantes do modelado das curvas experimentais aparecem na Tabela 1. Nela, são comparados os valores obtidos para as curvas relativas aos valores de  $E_f = -1.3$  e  $E_f = -1.5$  V.

Observa-se que o parâmetro  $P_2$  foi mais afetado que o  $P_1$  para o mesmo aumento de tamanho de degrau (o primeiro parâmetro aumenta 80 vezes comparado com 4 vezes do segundo parâmetro). Poderia atribuir-se esse crescimento ao aumento de  $k_2$  mais acentuado que o aumento de  $k_1$ . Entretanto, como foi citado na literatura



[5] a dependência de  $k_2$  com o potencial não é maior que aquela de  $k_1$ . A partir da discussão anterior é possível afirmar que o aumento da velocidade na direção paralela à superfície não pode ser o único responsável do aumento significativo do parâmetro  $P_2$ . Assim, o fator  $A$  que corresponde à velocidade de nucleação, deve crescer também e ser parte responsável do aumento de  $P_2$ . Resumindo, com a aplicação de um degrau maior, a velocidade de nucleação cresce, assim como as velocidades de crescimento paralela e ortogonal à superfície. O tempo de indução é menor quanto maior for o degrau aplicado.

**Tabela 1.** Valor dos parâmetros  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_4$  resultantes do ajuste matemático das curvas experimentais, empregando a (Eq. 2). Cronoamperogramas obtidos para valores de  $E_f$  de -1.3 e -1.5 V após varredura até  $E\lambda_a = 1.1$  V para  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>. O degrau teve seu início em  $E_i = 1.1$  V.

	$P_1 / (\text{A cm}^{-2})$	$P_2 / \text{s}^{-3}$	$P_4 / \text{s}$
$E_f = -1.3$ V	0.026	118	0.17
$E_f = -1.5$ V	0.112	9090	0.021

### Comentários finais

A histerese de corrente ocorre para determinadas condições experimentais que podem ser resumidas da seguinte forma: a) valores de limites positivos de potencial de varredura ( $E\lambda_a$ ) entre 0 e 1.1 V aproximadamente; b) reversão no sentido negativo da varredura de potencial no início do principal pico de redução. O filme formado no decorrer da varredura positiva para valores de  $E\lambda_a$  entre 0 e 1.1 V apresenta características de filme passivante, e pode ser observado um patamar de corrente no perfil voltamétrico. A histerese de corrente observada no ramo catódico do voltamograma, na região de potenciais do principal pico catódico, foi interpretada em termos da ocorrência de um processo de nucleação. O processo de nucleação é atribuído à presença de núcleos de metal que aparecem na superfície do eletrodo durante a redução.

A eletrorredução do filme potenciostaticamente formado no decorrer de uma varredura positiva com as seguintes características:  $E_{\lambda a} = 0$  V,  $E_{\lambda c} = -1.8$  V e  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>, pode ser explicada em termos de processos de nucleação. Assim, as curvas cronoamperométricas resultantes da aplicação de um degrau de potencial com valor inicial  $E_i = 0$  V e final  $E_f$  variando no intervalo compreendido entre -1.0 e -1.6 V apresentam boa correlação com a expressão que corresponde à soma de dois termos, nucleação eletroquímica progressiva e crescimento 3-D controlado por transferência de carga e o segundo relativo à difusão simples. Os parâmetros teóricos relativos ao valor de  $E_f = -1.6$  V, não crescem conforme ao esperado. Tal comportamento é consequência da diminuição dos valores das constantes de velocidade que descrevem o crescimento paralelo e perpendicular à superfície do eletrodo.

Quando  $E_{\lambda a} = 1.8$  V, o processo de nucleação catódico pode ser interpretado em termos de nucleação progressiva e crescimento 3-D controlado por transferência de carga. A assimilação de tempo de indução está relacionada à situação energética que deve atingir a superfície para começar a ocorrer a formação dos núcleos. O crescimento do fator  $A$  que reflete a velocidade de nucleação, é parte responsável do importante aumento de  $P_2$  quando aumenta o degrau de potencial aplicado.

### **Agradecimentos**

Os autores S.H. Bonilla e B.F. Giannetti são gratos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelo apoio financeiro (projeto 95/9333-2).

## **Caracterização Cronoamperométrica da Redução do Filme de Estanho Electrogerado em Bicarbonato de Sódio**

### **Resumo**

Os estudos cronoamperométricos foram motivados pela observação de histerese de corrente nos perfis de redução dos voltamogramas realizados no sistema Sn/bicarbonato, já que é sabido na literatura que a presença de histerese é considerada indicativo de ocorrência de processos de nucleação. A ocorrência de nucleação foi verificada mediante técnica cronoamperométrica quando filmes eletrogerados na região de passivação são reduzidos. Empregando rotinas de análise de mínimos quadrados não lineares, foi obtido o ajuste entre os resultados experimentais e os calculados usando modelos teóricos que descrevem a nucleação eletroquímica. Assim, a eletrorredução do filme formado no extremo inferior da região estudada, pode ser explicada em termos de difusão e nucleação progressiva e crescimento 3-D controlado por transferência de carga.

Por outro lado, a redução do filme eletrogerado no extremo superior segue o modelo de nucleação progressiva e crescimento 3-D controlado por transferência de carga, com a presença de tempo de indução. A análise da variação dos parâmetros modelísticos com o tamanho do degrau de potencial permitiu estabelecer a influência dos valores das constantes de velocidade paralela e perpendicular à superfície para cada caso experimental.

**Palavras chave:** redução eletroquímica, cronoamperometria, estanho.

### **References**

1. S.H. Bonilla, B.F. Giannetti, *Z. Phys. Chem.* 218 (2004) 837.
2. S.H. Bonilla, J. Rodriguez, C.F. Zinola, C. Bello, B.F. Giannetti, *Corros. Sci.* no prelo.
3. M. Noel, K.I. Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry", cap. 8, p. 387, Aspect Publications Ltd., London (1990).
4. R.D. Armstrong, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.* 11 (1966) 208.
5. C.A. Gervasi, J.R. Vilche, P.E. Alvarez, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 455.