

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MONOCRISTALINOS

Joelma Perez, Hebe M. Villullas\* e Ernesto R. Gonzalez  
Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 4/12/96; aceito em 20/2/97

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SINGLE CRYSTAL ELECTRODES.** Studies of the kinetics of electrocatalytic reactions on well oriented single crystal surfaces have demonstrated the influence of surface structure on the rate and mechanisms of many electrochemical processes. The preparation and characterization of these surfaces is the first step in this type of studies. In this paper, a methodology employed in order to ensure the quality and cleanliness of single crystals and their utilization as rotating electrodes is described.

**Keywords:** single crystal electrodes; electrocatalysis.

## INTRODUÇÃO

As reações electrocatalíticas envolvem a participação de espécies adsorvidas. Tais espécies, que podem ser intermediários, produtos e/ou mesmo reagentes, podem interagir fortemente com a superfície do eletrodo reduzindo drasticamente as barreiras energéticas para os processos de transferência de elétrons. Desta forma é de particular interesse em electroquímica conhecer as características dessas espécies, sua interação com a superfície, bem como sua relação com as propriedades eletrônicas e morfológicas da superfície. Além dos fatores estruturais e eletrônicos, o material do eletrodo tem um papel importante nas etapas elementares envolvidas nas reações electroquímicas. Um exemplo extremo é a reação de desprendimento de hidrogênio, para a qual a densidade de corrente de intercâmbio pode variar até onze ordens de magnitude, dependendo dos materiais de eletrodo utilizados<sup>1</sup>.

Em consequência, uma compreensão a nível molecular da influência do material do eletrodo e dos fatores eletrônicos e estruturais sobre as etapas elementares das reações electrocatalíticas persiste como objetivo de muitos dos trabalhos de investigação.

Uma das motivações importantes para realizar estudos electroquímicos sobre monocristais é a possibilidade de estabelecer uma correlação entre a estrutura superficial e a cinética da reação. Para que seja possível estabelecer esta correlação é necessário que o processo electroquímico em estudo ocorra sobre uma superfície quimicamente limpa e fisicamente bem definida.

A superfície de um eletrodo policristalino é em geral uma superfície de características reprodutíveis quando se controlam rigorosamente as condições de preparação. Ao mesmo tempo, é sempre altamente complexa no que se refere a estrutura e o estado físico é, de certo modo, arbitrário porque é fortemente dependente dos tratamentos utilizados. Há muitos exemplos na literatura que demonstram a influência dos distintos pré tratamentos aplicados a superfície do eletrodo sobre o comportamento electroquímico. Assim, é necessário enfatizar o uso de eletrodos monocristalinos que permitem estudar uma reação electroquímica ocorrendo sobre uma superfície de estrutura bem definida e que ademais pode variar suas características de forma controlada e elegante, variando-se o plano cristalino exposto.

A profunda influência que a estrutura superficial do eletrodo tem na adsorção de muitas espécies iônicas tem se tornado evidente a partir de numerosos estudos de deposição de metais a

subpotencial e de adsorção de ânions sobre uma ampla variedade de substratos e orientações cristalográficas<sup>2-8</sup>. Tem se demonstrado que os perfis voltamétricos para os processos de deposição a subpotencial são específicos tanto para cada plano cristalográfico como para cada substrato. Por outro lado, estudos têm demonstrado que existe uma influência acentuada da estrutura superficial do eletrodo em reações como a oxidação electroquímica de CO<sup>9</sup> e outras moléculas orgânicas como HCOOH, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, etilenoglicol e glicose<sup>10-15</sup>. Os perfis corrente-potencial para a formação e redução de uma monocamada de óxido sobre monocristais de ouro, também mostram uma significativa dependência com a orientação do substrato<sup>16-19</sup>.

Os efeitos devidos ao grau de pureza e a natureza do eletrólito podem, por sua vez, dificultar a determinação da dependência da cinética com a estrutura superficial e complicar a interpretação dos dados. Um exemplo claro é a oxidação da glicose, para a qual tem se estabelecido que existe uma dependência da cinética com a estrutura superficial para eletrodos de Au<sup>20</sup> e de Pt<sup>21</sup>. Alguns autores informaram que o Au apresenta uma pobre atividade catalítica para esta reação em meio ácido<sup>22,23</sup>. Isto foi explicado por Hsiao et al.<sup>15</sup> que encontraram recentemente que a atividade catalítica é bloqueada por ânions que se adsorvem fortemente sobre a superfície.

A reação de redução de oxigênio em meio alcalino sobre os planos (111) e (110) de monocristais de ouro parece ocorrer sempre via 2 elétrons gerando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto que sobre o plano (100) é quase exclusivamente um processo de 4 elétrons<sup>24-26</sup>. Em contraste, estudos recentes sobre monocristais de Pt em meio ácido apresentam contradições sobre a dependência da velocidade desta reação com a orientação cristalográfica da superfície<sup>27-31</sup>. Em soluções de HClO<sub>4</sub>, Markovic et al.<sup>30</sup> observaram pequenas diferenças na atividade catalítica dos diferentes planos cristalográficos. Recentemente, utilizando a metodologia descrita no presente trabalho, foi estabelecido que os valores das constantes de velocidade dependem do plano cristalográfico e da natureza dos ânions adsorvidos na superfície<sup>32,33</sup>.

A influência da orientação na adsorção de hidrogênio sobre platina tem sido amplamente estudada e se tem encontrado uma forte sensibilidade deste processo com o plano cristalino exposto<sup>34-43</sup>. Em contraste com este comportamento, a cinética da reação de desprendimento de hidrogênio sobre eletrodos de platina parece ser independente da estrutura superficial<sup>44</sup>. Há, por outro lado poucos estudos da reação de desprendimento de hidrogênio sobre monocristais de outros metais e as diferenças observadas sobre os distintos planos cristalográficos parecem ser muito pequenas<sup>16, 45-48</sup>.

\* INFIQC, Departamento de Físico - Química/UNC, Córdoba - Argentina

A preparação de superfícies monocristalinas limpas e bem ordenadas e a transferência para uma célula eletroquímica sem contaminação é de fundamental importância para realização de experimentos eletroquímicos; a tal ponto de que muitas contro- vérsias publicadas na literatura entre os resultados experimen- tais obtidos em diferentes laboratórios pode ser, a princípio, atribuído a qualidade da superfície, a presença de impurezas e à natureza do eletrólito<sup>19,49-50</sup>.

O trabalho com eletrodos monocristalinos é uma tarefa qua- se artesanal, exigindo a preparação de peças especiais, além de ser um trabalho extremamente cuidadoso e criterioso. Este arti- go tem como objetivo principal discutir e mostrar os principais problemas envolvidos desde a preparação da superfície do ele- trodo monocristalino até o experimento eletroquímico, com ên- fase na utilização da técnica de eletrodo de disco rotatório com menisco pendente (EDRMP)<sup>51</sup>.

## PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Monocristais de diversos metais podem ser adquiridos de di- versas firmas. Em alguns casos podem ser preparados no labora- tório utilizando o método de Bridgman ou por fusão controlada de um fio do metal<sup>52-55</sup>. Depois de obtido o monocristal, para se expor um plano cristalino particular um monocristal é cortado com relação ao plano de interesse, e isto geralmente é feito por eletro-erosão. Como consequência do trabalho do corte o monocristal apresenta uma camada superficial deformada. Esta camada superficial rugosa e desordenada deve ser eliminada para se obter uma superfície plana e fisicamente bem definida que possibilite utilizar este cristal como eletrodo. Isto se consegue através de polimentos mecânicos feitos em politriz seguidos de polimentos químicos e/ou eletroquímicos e tratamentos térmicos que variam de acordo com o material do eletrodo.

Os monocristais são em geral extremamente frágeis e, por- tanto, difíceis de serem polidos mecanicamente sem o risco de introduzir deformações por pequenas pressões e, consequente- mente, perda de orientação das faces cristalográficas.

Para garantir a preservação e a precisão na orientação cristalográfica o polimento mecânico deve ser realizado colo- cando o monocristal em um suporte especial que permita orien- tar o plano cristalino de interesse com respeito a superfície de polimento<sup>56</sup>. A orientação dos monocristais neste suporte se faz por difração de raios X utilizando-se o método de Laue por reflexão<sup>57</sup>. O suporte foi especialmente projetado e confeccionado em alumínio e aço inoxidável (Figura 1). Através de um conjunto de parafusos é possível alinhar a face cristalográfica em relação ao plano de polimento, além de permitir um controle permanente da orientação e da pressão exercida pela amostra sobre o prato da politriz para minimizar o risco de deformações.

Os materiais empregados para realizar o polimento mecâni- co (abrasivos, panos e lubrificantes) e os tratamentos químicos ou térmicos posteriores estão condicionados pela dureza do metal e suas propriedades. Os tratamentos térmicos se realizam geral- mente aquecendo os cristais a temperaturas da ordem de 2/3 da temperatura de fusão do material. Nesta temperatura os átomos nas camadas mais superficiais tem mobilidade suficiente para se reorganizar seguindo a ordem existente no seio do metal.

Neste trabalho utilizaram-se monocristais de Au e Pt de baixo índice ((100), (110) e (111)) (Metal Crystals and Oxi- des, Cambridge, Inglaterra), 99,999% de pureza. Todos os cris- tais possuem a forma cilíndrica ( $\approx 5$  mm de diâmetro e 7 mm de comprimento) e expõem o plano cristalográfico de interesse na base.

Os eletrodos monocristalinos de Pt foram polidos mecanica- mente utilizando papel esmeril (Microcut 1200, Buehler), segui- do de pasta de diamante (3 a 1 $\mu$ m) e de alumina (0,3 a 0,05  $\mu$ m). Para a platina é de consenso geral que apenas tratamento térmico na chama ("flame annealing") é necessário para eliminar

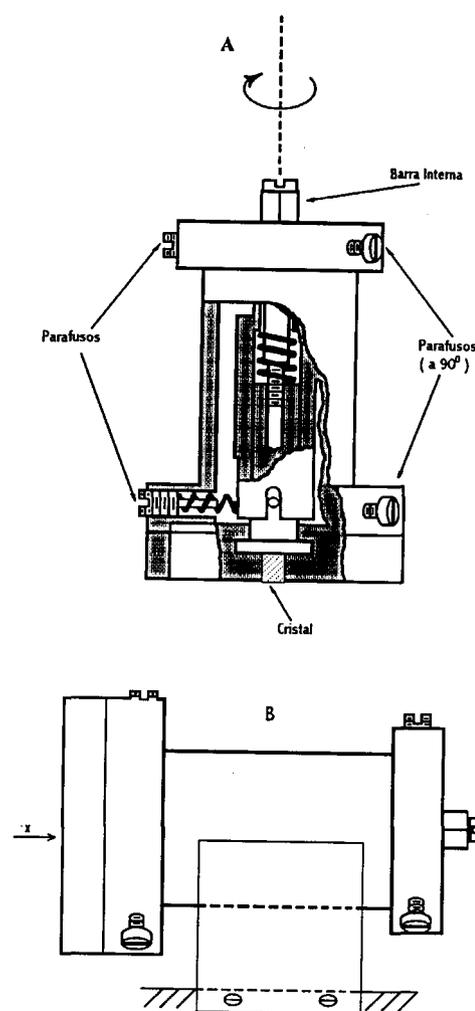


Figura 1. (a) Suporte em alumínio (corpo) e aço inoxidável (base) confeccionado para o polimento dos eletrodos monocristalinos, (b) Representação esquemática do suporte de polimento no banco óptico do equipamento de raios X.

o dano superficial provocado pelo polimento mecânico, como sugerido originariamente por Clavilier<sup>55</sup>. Os monocristais de Pt são tratados termicamente a 1000°C por 5 minutos e resfriados em atmosfera de argônio. Em continuação a superfície do monocristal é protegida com uma gota de eletrólito de trabalho para evitar a contaminação da superfície durante a transferência para a célula eletroquímica.

No caso de monocristais de Au que são extremamente mo- les, se utilizaram várias etapas de polimento mecânico, come- çando com papel esmeril (Microcut 1200, Buehler) e prosse- guindo com suspensão de alumina de diferentes granulações (de 3 $\mu$ m até 0,05 $\mu$ m). Depois é necessário realizar um eletropoli- mento em um banho contendo cianeto e a etapa final é em geral tratamento térmico na chama<sup>17,18</sup>. Uma alternativa para a etapa final é crescer um óxido espesso, em seguida dissolvê-lo em HCl concentrado, e lavar o cristal exaustivamente com água quente, eliminando qualquer vestígio de cloreto<sup>19</sup>.

Os tratamentos e materiais utilizados têm que ser escolhi- dos de acordo com o material do eletrodo. Por exemplo, para monocristais de prata, que como os de ouro são extremamente frágeis, as etapas de polimento mecânico são semelhantes e os tratamentos químicos posteriores envolvem banhos ácidos com CrO<sub>3</sub><sup>58,59</sup>. Tratamentos térmicos na chama e resfriamento em atmosfera de argônio são normalmente utilizados na etapa fi- nal<sup>60</sup>. No caso de monocristais de Ir, o polimento é similar ao

da Pt, e o tratamento final é "flame annealing" a 2000°C, seguido de um resfriamento em atmosfera de hidrogênio<sup>61</sup>.

Finalizada a etapa de preparação da superfície, a orientação dos monocristais deve ser novamente verificada. Isto é feito realizando um alinhamento óptico da superfície monocristalina polida com relação ao banco óptico do equipamento de raios X utilizando-se um pequeno autocolimador. Através dos procedimentos expostos, a precisão na orientação das superfícies expostas em relação ao plano cristalográfico de interesse é de 0,5°.

## ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO COM MENISCO PENDENTE

A utilização de eletrodos rotatórios no estudo da cinética e o mecanismo dos processos eletroquímicos é largamente conhecida. Um eletrodo de disco rotatório convencional é normalmente construído colocando o material do eletrodo dentro de uma camisa de material isolante (Teflon ou plásticos). Entretanto, este procedimento é inadequado para eletrodos monocristalinos devido a que estes materiais são frágeis e facilmente sofrem deformações, mesmo sob pequenas pressões. Adicionalmente, a utilização de plásticos ou resinas expõe os eletrodos ao risco de infiltração do eletrólito entre os lados do monocristal e o material isolante, a contaminações (particularmente por substâncias orgânicas), além de gerar dificuldades de alinhamento entre a face desejada do monocristal e o eixo de rotação do eletrodo.

Em contraste, na técnica do eletrodo de disco rotatório com menisco pendente (EDRMP)<sup>51</sup> o material de eletrodo é utilizado sem uma camisa isolante. O eletrodo é simplesmente colocado em contato com a solução com a qual forma um menisco como ilustrado na figura 2. Esta técnica é uma das mais indicadas para a montagem de monocristais como eletrodos de disco rotatório para estudos eletroquímicos e tem a vantagem de permitir a realização de tratamentos químicos e térmicos que não são possíveis quando o eletrodo está embutido em Teflon ou plásticos.

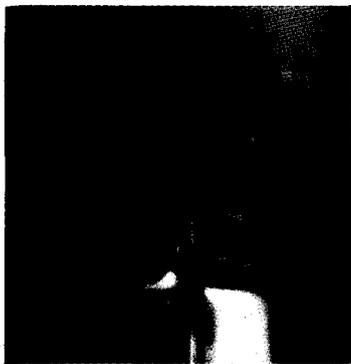


Figura 2. Foto do menisco formado em um eletrodo de ouro policristalino.

Basicamente, a montagem de um EDRMP necessita de uma pinça especial, similar às utilizadas em pequenos tornos, para sustentar o monocristal e mantê-lo de forma concêntrica e adaptada ao aparelho rotatório utilizado. Neste trabalho empregou-se um sistema rotatório comercial da Pine Instruments Co. (Grove City, PA, USA). As pinças podem ser metálicas ou plásticas desde que os materiais sejam facilmente usináveis, suficientemente duros e inertes às soluções eletrolíticas utilizadas. Para o controle da altura do menisco utilizou-se um relógio comparador (Mitutoyo do Brasil S.A., São Paulo, SP) colocado no sistema de disco rotatório. O nível zero é estabelecido com o abaixamento do sistema adaptador do eletrodo até o contato da superfície do eletrodo com a solução.

O EDRMP comporta-se de forma semelhante ao EDR convencional. Tem sido demonstrado que os gráficos de Levich ( $I_L$  vs.  $\omega^{1/2}$ , onde  $I_L$  é a corrente limite e  $\omega$  a velocidade de rotação do eletrodo) apresentam a mesma inclinação que a observada para um EDR da mesma área geométrica. Entretanto, o coeficiente linear possui valor negativo e é uma função linear da altura do menisco<sup>62</sup>. A figura 3 mostra o gráfico de Levich para a oxidação de ferrocianeto sobre ouro tanto para um EDR convencional como para um EDRMP. A presença de um coeficiente linear negativo é garantia de que não foi molhada a lateral do eletrodo, o que provocaria a contribuição indesejável de outras faces cristalográficas<sup>63,64</sup>.

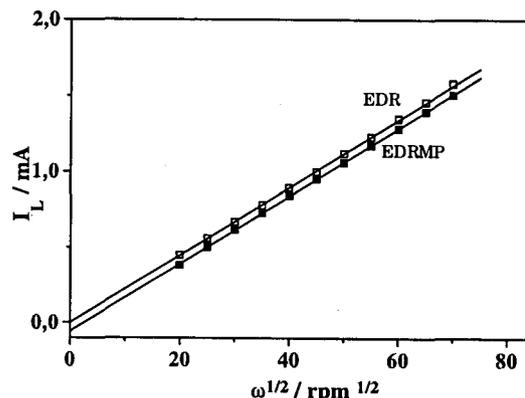


Figura 3. Gráficos  $I_L$  vs.  $\omega^{1/2}$  para a oxidação do ferrocianeto sobre eletrodos de Au nas configurações: (□) EDR e (■) EDRMP. Altura do menisco = 0,185 cm; diâmetro do eletrodo = 0,3 cm.

## CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS SUPERFÍCIES

Depois de preparada a superfície, os eletrodos são colocados na pinça e transferidos para a célula eletroquímica. Como o objetivo dos estudos sobre eletrodos monocristalinos é sempre estabelecer uma correlação entre a cinética da reação eletroquímica e a estrutura superficial, é necessário verificar que a superfície do eletrodo está efetivamente limpa e o comportamento eletroquímico corresponde a estrutura desejada. No caso dos eletrodos de Au e Pt esta verificação pode ser feita utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. A figura 4 mostra os voltamogramas cíclicos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio para as três faces da Pt em  $H_2SO_4$  0,05 mol  $dm^{-3}$ . Na figura 5 são apresentados os voltamogramas cíclicos para a formação e redução de uma monocamada de óxido para os três planos de baixo índice de Au em  $HClO_4$  0,1 mol  $dm^{-3}$ . A comparação destes resultados com os dados da literatura mostra a eficiência da metodologia de preparação das superfícies monocristalinas.

## CONCLUSÃO

A metodologia descrita resultou ser adequada para a preparação e controle de eletrodos monocristalinos rotatórios. A técnica requer a implementação de diversos procedimentos, mas é simples de ser realizada e acessível a maioria dos laboratórios de eletroquímica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e a Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro. Também agradecemos ao Laboratório de Química Estrutural pelo auxílio com a orientação dos monocristais.

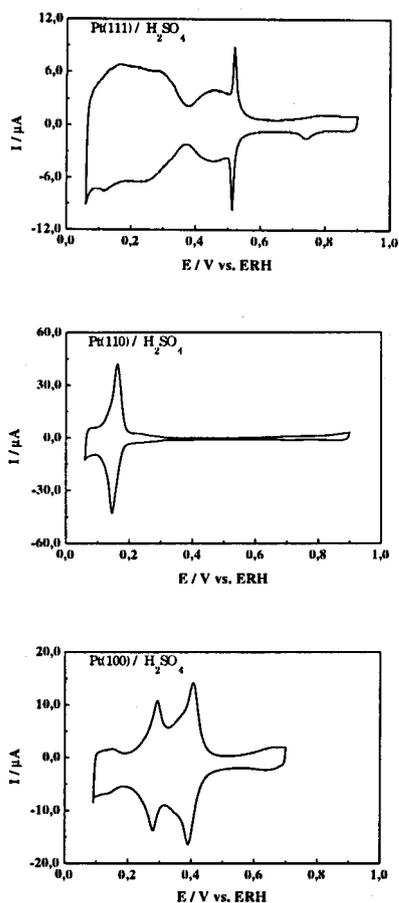


Figura 4. Voltamogramas cíclicos para os EDRMP: Pt(111), Pt(110) e Pt(100) em solução  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saturada com  $\text{N}_2$ ; velocidade de varredura:  $50 \text{ mV/s}$ . Eletrodo de referência: eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

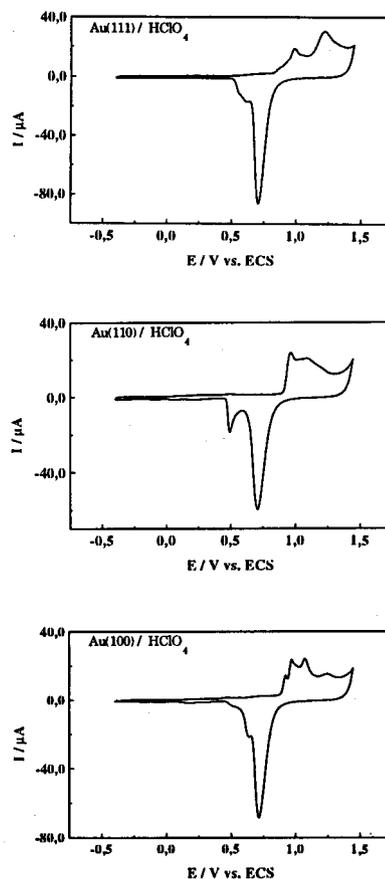


Figura 5. Voltamogramas cíclicos para os EDRMP: Au(111), Au(110) e Au(100) em solução  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{HClO}_4$ , saturada com  $\text{N}_2$ ; velocidade de varredura:  $80 \text{ mV/s}$ . Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado (ECS).

## REFERÊNCIAS

- Appleby, A. J.; Chemla, M.; Kita, H.; Bronoel, G. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Vol. IX, Bard, A., Ed.; M. Dekker; NY, 1982.
- Kolb, D. In *Advances Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. I, Gerischer, H.; Tobias, C., Eds., J. Wiley and Sons, NY, 1978.
- Adzic, R. R.; Yeager, E. B.; Cahan, B. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 474.
- Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 285.
- Hamelin, A.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *171*, 317.
- Andriacos, P.; Ross, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *167*, 301.
- Schultze, J. W.; Dickertmann, D.; *Surf. Sci.* **1976**, *54*, 489.
- Engelsmann, K.; Lorenz, W. J.; Schmidt, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *114*, 1; **1980**, *114*, 11.
- Santos, E.; Leiva, E.; Vielstich, W.; Linke, U.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *227*, 199.
- Adzic, R. R.; O'Grady, W.; Srinivasan, S.; *Surf. Sci.* **1980**, *94*, 191.
- Adzic, R. R.; Tripkovic, A.; O'Grady, W.; *Nature (London)* **1982**, *296*, 137.
- Adzic, R. R.; Tripkovic, A.; O'Grady, W. In *Proc. Symp. on Electrocatalysis*, Will, F. G.; Ross, P. N., Eds., The Electrochemical Society Princeton, NJ, 1982.
- Clavilier, J.; Parsons, R.; Durand, R.; Lamy, C.; Leger, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *124*, 321; **1981**, *125*, 249.
- Adzic, R. R.; Avramov-Ivic, M.; *J. Catalysis* **1986**, *101*, 532.
- Hsiao, M. W.; Adzic, R. R.; Yeager, E. B.; *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 357.
- Brugg, G. J.; Sluyters-Rebach, M.; Sluyters, J. H.; Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *181*, 245.
- Angerstein-Kozlowka, H.; Conway, B. E.; Hamelin, A.; Stoicoviciu, L.; *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1051.
- Kolb, D. M.; Schneider, J.; *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929.
- Cahan, B. H.; Villullas, H. M.; Yeager, E. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *306*, 213.
- Adzic, R. R.; Hsiao, M. W.; Yeager, E. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *260*, 475.
- Kokkinidis, G.; Leger, J. M.; Lamy, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *242*, 221.
- Vassilyev, Yu. B.; Khazova, O. A.; Nikolaeva, N. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *196*, 127.
- Beden, B.; Cetin, I.; Kahyaoglu, A.; Takky, D.; Lamy, C.; *J. Catalysis* **1987**, *104*, 37.
- McIntyre, J. D. E.; Peck, W. F.; *Proc. Electrochem. Soc. 84-12* (Chem. Phys. Electrocat.), 102, The Electrochemical Society, Pennington, 1984.
- Adzic, R. R.; Markovic, N. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *138*, 443.
- Markovic, N. N.; Adzic, R. R.; Vesovic, V. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *165*, 121.
- Ross, Jr., P. N.; *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 78.
- El Kadiri F.; Faure, F. R.; Durand, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *301*, 177.

29. Kita, H.; Han-Wei Lei, Gao Y.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 407.
30. Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross Jr., P. N.; *J. of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 3411.
31. Markovic, N. M.; Adzic, R. R.; Cahan, B. D.; Yeager, E. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 249.
32. Perez, J.; Villullas, H. M.; Gonzalez, E. R.; *X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Livro de Resumos, EF28, 85-87, São Carlos - SP, 1996.
33. Perez, J.; Villullas, H. M.; Gonzalez, E. R.; *J. Electroanal. Chem.*, no prelo.
34. Ishikawa, R. M.; Hubbard, A. T.; *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *69*, 317.
35. Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205.
36. Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 211.
37. Wagner, F. T.; Ross, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 141.
38. Aberdam, D.; Durand, R.; Faure, R.; El-Omar, F.; *Surf. Sci.* **1986**, *171*, 303.
39. Love, B.; Seto, K.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 219.
40. Al Jaaf-Golze, K.; Kolb, D. M.; Scherson, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *200*, 353.
41. Clavilier, J.; Armand, D.; Eun, E. C.; Potit, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *205*, 267.
42. Tripovic, A. V.; Adzic, R. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *205*, 335.
43. Markovic, N. N.; Hanson, M.; McDougall, G.; Yeager, E. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *214*, 555.
44. Seto, K.; Ianelli, A.; Love, B.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *226*, 351.
45. Peraldo Bicelli, L.; Graziano, R.; *Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere* **1962**, *A 96*, 98.
46. Peraldo Bicelli, L.; Romagnani, C.; *Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere* **1963**, *A 97*, 155.
47. Hamelin, A.; Weaver, M. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *227*, 171.
48. Hamelin, A.; Stoicoviciu, L.; Chang, S.; Weaver, M. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 183.
49. Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 175.
50. D'Agostino, A.; Ross, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *189*, 371.
51. Cahan, B. D.; Villullas, H. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 263.
52. Lawson, W. S.; Nielsen, S.; *Preparation of Single Crystals*, Butterworth, London, 1958.
53. Hamelin, A. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 16, B. Conway and J. Bockris, Eds., 1986.
54. Bardsley, W.; Hurle, D. L. J.; Mullin, J. E.; *Crystal Growth: A Tutorial Approach*, North-Holland, Amsterdam, 1979.
55. Bockris J. O'M., e Khan, S. U. M.; *Sufarce Eletrochemistry*, Plenum Press, New York, 1993, p 158-163.
56. Villullas, H. M.; *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 1989.
57. Cullity, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co., 1980.
58. Hamelin, A.; Stoicoviciu, L.; Doubova, L.; Trasatti, S.; *Surf. Sci.* **1988**, *201*, L498.
59. Hamelin, A.; Doubova, L.; Stoicoviciu, L.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *244*, 133.
60. Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *220*, 155.
61. Motoo, S.; Furuya, N.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *167*, 309; **1984**, *181*, 301.
62. Villullas, H. M.; López Teijelo, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 25.
63. Villullas, H. M.; López Teijelo, M.; *J. Applied Electrochem.* **1996**, *26*, 353.
64. Villullas, H. M.; López Teijelo, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *385*, 30.