

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE INGENIERIA

Departamento de Ingeniería Química

**Análisis dinámico de sistemas en procesos de  
corrosión y pasivación de los metales aluminio  
y cobalto**

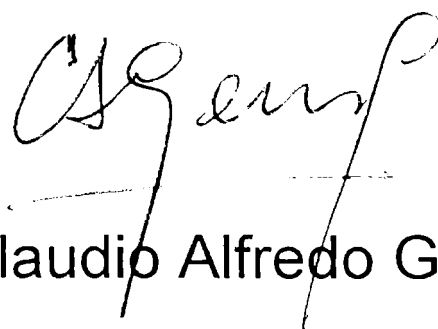
CLAUDIO ALFREDO GERVASI

Febrero 1997

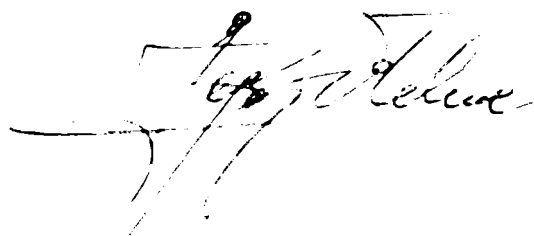
Tesis presentada para el grado de

**DOCTOR EN INGENIERIA**

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas bajo la dirección del Profesor Ing. Jorge Roberto Vilche y se pone a la consideración de las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata, a fin de optar al grado académico de Doctor en Ingeniería.



Ing. Claudio Alfredo Gervasi



Prof. Ing. Jorge Roberto Vilche

Director

Deseo expresar mi gratitud:

Al Ing. Jorge R. Vilche por su valiosa ayuda y apoyo científico.

Al Dr. Alejandro J. Arvia por sus sugerencias e interés constante.

A los compañeros del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas por su amistad y la ayuda prestada durante la concreción de este trabajo.

A mis padres que con su aliento y gran paciencia hicieron mas soportables los momentos difíciles enfrentados durante el transcurso de este trabajo.

## INDICE

<b>CAPITULO I.....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPITULO II .....</b>	<b>5</b>
<b>CONSIDERACIONES GENERALES .....</b>	<b>5</b>
II.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES SOBRE PASIVIDAD DE METALES .....	5
II.1.1. TEORIAS DE LA PASIVACION .....	6
II.1.2. TIPOS DE PELICULAS PASIVANTES.....	7
II.1.3. PROPIEDADES DE LAS PELICULAS PASIVANTES .....	8
II.1.3.1. ESTRUCTURA, ESPESOR Y COMPOSICION .....	8
II.1.3.2. DISOLUCION DE METALES EN EL ESTADO PASIVO.....	8
II.1.3.3. PROPIEDADES ELECTRONICAS .....	9
II.1.3.4. CONDUCCION IONICA .....	10
II.2. PELICULAS PASIVANTES SOBRE ALUMINIO.....	12
II.2.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE ANODIZADO DE ALUMINIO.....	12
II.2.2. CARACTERISTICAS DE LAS PELICULAS BARRERA. ....	13
II.2.2.1. CONDUCCION ELECTRONICA. ....	14
II.2.2.2. LUMINISCENCIA EN LAS PELICULAS DE ALUMINIO ANODIZADO.....	15
II.2.2.3. RECTIFICACION FARADAICA EN LAS PELICULAS BARRERA DE ALUMINIO.....	16
II.3. PELICULAS PASIVANTES SOBRE COBALTO.....	18
II.3.1. CONSIDERACIONES GENERALES .....	18
II.3.2. EL ELECTRODO DE COBALTO EN SOLUCIONES ALCALINAS. ....	18
<b>CAPITULO III.....</b>	<b>21</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>21</b>
III.1. CELDA ELECTROLITICA.....	21
III.2. ELECTRODOS .....	21
III.3. SOLUCIONES ELECTROLITICAS .....	23
III.4. INSTRUMENTAL .....	23
III.4.1. MEDIDAS POTENCIOSTATICAS Y POTENCIODINAMICAS .....	23
III.4.1.1. POTENCIOSTATOS .....	23
III.4.1.2. GENERADOR DE FUNCIONES DE POTENCIAL .....	24
III.4.1.3. REGISTRADOR X-Y .....	25
III.4.1.4. OSCILOSCOPIO .....	25
III.4.1.5. ROTANTE .....	25
III.4.2. SISTEMA DE ELECTRODOS DISCO-ANILLO ROTANTES.....	25
III.4.2.1. BIPOTENCIOSTATO.....	25
III.4.3. MEDIDAS DE FOTOCORRIENTE Y FOTOPOTENCIAL .....	26
III.4.4. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA. ....	26
III.4.3.1. ANALIZADOR DE RESPUESTA DE FRECUENCIA.....	26
III.4.3.2. INTERFASE ELECTROQUIMICA .....	27
III.4.5. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE ELECTROLUMINISCENCIA.....	27
II.4.6 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.....	28
<b>CAPITULO IV .....</b>	<b>29</b>
<b>ESTUDIO DEL PROCESO DE ELECTROLUMINISCENCIA EN PELICULAS PASIVANTES SOBRE ALEACIONES BINARIAS DE ALUMINIO .....</b>	<b>29</b>

<b>CAPITULO V.....</b>	<b>40</b>
<b>ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRONICAS DE PELICULAS BARRERA DE OXIDOS DE ALUMINIO .....</b>	<b>40</b>
<b>CAPITULO VI.....</b>	<b>63</b>
<b>ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COBALTO EN SOLUCIONES DE CARBONATO-BICARBONATO .....</b>	<b>63</b>
<b>CAPITULO VII .....</b>	<b>81</b>
<b>ESTUDIO CINETICO DE LA ELECTORREDUCCION DE PELICULAS ANODICAS EN ELECTRODOS DE COBALTO .....</b>	<b>81</b>
<b>CAPITULO VIII.....</b>	<b>111</b>
<b>DISCUSION .....</b>	<b>111</b>
VIII.1. DISCUSION DE RESULTADOS DEL SISTEMA AL/OXIDO BARRERA/ELECTROLITO.....	111
VIII.1.1. ELECTROLUMINISCENCIA EN CAPAS ANODICAS SOBRE ALEACIONES BINARIAS DE ALUMINIO. ....	111
VIII.1.2. PROCESOS ELECTRONICOS EN PELICULAS BARRERA SOBRE ALEACIONES BINARIAS DE ALUMINIO. ....	115
VIII.2. DISCUSION DE RESULTADOS DEL SISTEMA Co/OXIDO ANODICO/ELECTROLITO. ....	119
VIII.2.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COBALTO EN SOLUCIONES TAMPON DE CARBONATO-BICARBONATO. ....	119
VIII.2.2. ELECTORREDUCCION DE PELICULAS ANODICAS EN ELECTRODOS DE COBALTO. ....	124
<b>CAPITULO IX.....</b>	<b>132</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>132</b>
IX.1. CONCLUSIONES RESPECTO AL SISTEMA AL/OXIDO BARRERA/ELECTROLITO. ....	132
IX.1.1. ELECTROLUMINISCENCIA EN CAPAS ANODICAS SOBRE ALEACIONES BINARIAS DE ALUMINIO. ....	132
IX.1.2. PROCESOS ELECTRONICOS EN PELICULAS BARRERA SOBRE ALEACIONES BINARIAS DE ALUMINIO. ....	135
IX.2. CONCLUSIONES RESPECTO AL SISTEMA Co/OXIDO ANODICO/ELECTROLITO. ....	134
IX.2.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COBALTO EN SOLUCIONES CONTENIENDO IONES CARBONATO-BICARBONATO.....	134
IX.2.2. ELECTORREDUCCION DE PELICULAS ANODICAS EN ELECTRODOS DE COBALTO. ....	134
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>136</b>
<b>APENDICE.....</b>	<b>141</b>

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

La disolución anódica es un proceso electroquímico en el cual iones de la superficie de la red metálica se transfieren a la solución, formando iones metálicos complejados o solvatados.

El metal se pasiva por formación de algún tipo de película superficial que impide la reacción de disolución. El metal pasivado resiste la disolución inducida por una posterior polarización anódica, a pesar de la tendencia favorable para reaccionar espontáneamente, según las predicciones termodinámicas.

La pasividad de metales no nobles, como hierro, aluminio o titanio, y sus aleaciones, es la base de su uso comercial e industrial. Por otra parte la ruptura de la pasividad es la causa de diversas formas de corrosión tales como picado, corrosión bajo tensión, corrosión fatiga, corrosión en rendijas etc.

Tanto la pasivación como la reducción de los óxidos pasivantes se enmarcan en el ámbito más amplio de los procesos de formación de nuevas fases. A su vez, la formación de una fase por vía electroquímica comprende un gran número de fenómenos a considerar, tales como: i) fenómenos interfaciales (transferencia de carga, adsorción-desorción, transporte de materia) que conducen a la formación de un centro de nucleación; ii) la activación del núcleo, como un hecho estocástico; iii) el crecimiento de los núcleos; iv) la interacción entre los núcleos o efectos de solapamiento y coalescencia, que determinan la variación del grado de cubrimiento en el tiempo; y v) el crecimiento de multicapas.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la formación y reducción de películas anódicas pasivantes así como sus propiedades fisicoquímicas. Estos compuestos superficiales electroformados tienen una gran importancia tecnológica no sólo en la prevención de la corrosión metálica sino también en procesos de acabado electrolítico de metales, en reacciones en electrodos de baterías y en capacitores electrolíticos. Desde un punto de vista tecnológico el entendimiento del mecanismo y las características de la pasividad es esencial en el desarrollo de nuevos materiales para los fines específicos antes mencionados.

El *Capítulo II* de este trabajo, con la intención de facilitar la comprensión del material que le sucede, presenta un resumen de conceptos fundamentales sobre pasividad de metales, así como una visión general del estado actual del conocimiento para los casos específicos de aluminio y cobalto, atendiéndose exclusivamente a los óxidos pasivantes de estos metales electroformados en diferentes medios electrolíticos. Esta información es la que se complementa con los objetivos específicos de este trabajo.

Los experimentos realizados en lo que respecta a las técnicas de medición, equipamiento y procedimientos experimentales se describen en el *Capítulo III*.

El *Capítulo IV* presenta los resultados obtenidos para estudiar el mecanismo y la cinética del proceso de electroluminiscencia durante el anodizado de aluminio y sus aleaciones en electrolitos formadores de películas barrera, mientras que el *Capítulo V* contiene los resultados obtenidos con técnicas de impedancia electroquímica y fotocorriente para películas pasivantes sobre aluminio.

Los resultados de la disolución y pasivación de cobalto policristalino en soluciones tampón de carbonato-bicarbonato se muestran en el *Capítulo VI*, en tanto que los resultados de la reducción potencioestática de esas películas superficiales se describen en el *Capítulo VII*.

El *Capítulo VIII* contiene la discusión de los sistemas estudiados.

Finalmente en el *Capítulo IX* se presentan las conclusiones a las que se llegó en este trabajo.

## CAPITULO II

### CONSIDERACIONES GENERALES

#### *II.1. Conceptos fundamentales sobre pasividad de metales*

Un metal se encuentra en estado pasivo cuando resiste apreciablemente el proceso de disolución resultante de un potencial marcadamente mas positivo que potenciales en el estado activo. En esta definición de caracter fenomenológico no hay referencia a las causas mecanísticas o estructurales de la pasividad. Desde su enunciación se ha avanzado sustancialmente en la comprensión de estos aspectos basándose en conceptos de adsorción, óxidos superficiales y películas salinas para describir el estado pasivo de un metal.

La determinación de la curva de polarización anódica de un metal pasivable en una dada solución permite poner en evidencia los cambios de la velocidad de disolución del mismo para valores crecientes del potencial. La corriente crece rápidamente desde el potencial de reposo del electrodo activo en la denominada zona de **disolución activa** hasta alcanzar la región de **transición entre los estados activo y pasivo**. Esta última está caracterizada bien por un pico de corriente simple con una brusca disminución de la corriente anódica a partir de un potencial crítico (potencial de pasivación), por una corriente límite que se extiende durante unas décimas de volt y es atribuída a la formación de una película difusional o una capa salina no protectora previa a la pasivación, o por múltiples picos de corriente, comunmente dos o tres, que revelan prepasivación y pasivación conforme a un mecanismo complejo de reacción. A partir de aquí la corriente anódica, de varios órdenes de magnitud menor, permanece por lo general constante en una amplia zona de potencial en la denominada **región pasiva** (corriente de pasivación). A potenciales mas positivos que aquellos de la pasividad, ocurre para la mayoría de los metales el fenómeno de **transpasividad**, caracterizado por una corriente anódica que vuelve a crecer algunos órdenes de magnitud por formación de óxidos de valencia superior. Finalmente tiene lugar, en los casos en que el óxido permite el pasaje de electrones, la descomposición del medio electrolítico que para electrolitos acuosos corresponde al desprendimiento de oxígeno.



La formación de películas pasivas puede ocurrir mediante tres procesos alternativos: i) **Formación directa de la película.** El metal reacciona con algún componente de la solución, formando una película de oxígeno adsorbido, un óxido compacto o una sal sobre la superficie del metal; ii) **Disolución-precipitación.** Consiste en la disolución anódica del metal seguido por la precipitación de los iones metálicos disueltos en la forma de una película pasiva de óxido o de sal; iii) **Deposición anódica.** Implica una reacción consecutiva de disolución anódica del metal seguida por la electro-oxidación de los iones metálicos disueltos a un estado de valencia superior para producir el depósito anódico de un óxido o una sal.

### *II.1.1. Teorías de la pasivación*

Las diferentes teorías existentes para describir el fenómeno de la pasivación están basadas en las dos más importantes: la **teoría de adsorción** y la **teoría de la película de óxido.**

La teoría de adsorción, desarrollada por Uhlig *et al.* (Uhlig, 1958; 1967; Uhlig y King, 1959; Feller y Uhlig, 1960; Foroulis y Uhlig, 1964; Mansfeld y Uhlig, 1968, 1969), Frumkin, 1956, Kabanov y Leikis, 1958 y Kolotyrkin, 1958 tiene como postulado fundamental que los metales pasivados están cubiertos por una película quimisorbida de oxígeno atómico o molecular. Esta capa disloca las moléculas de agua adsorbidas sobre el metal y reduce la velocidad de disolución anódica. En otras palabras, las especies adsorbidas disminuyen la densidad de corriente de intercambio de la reacción de disolución, tal que menos de una monocapa de estas especies puede tener un efecto parcialmente pasivante.

La primera propuesta de formación de una película de óxido protector para explicar la pasividad de los metales se debe a Faraday (ver Uhlig, 1978). Dicha película de óxido es considerada como una fase nueva, pudiendo ser su espesor tan delgado como una monocapa (Fleischmann y Thirsk, 1963) o suficientemente grueso como para ser retirada de la superficie y examinada separadamente (Evans, 1958). Se postuló, inicialmente (Müller, 1927), que la pasivación está precedida por la formación de una capa primaria porosa, de baja conductividad, debida a la precipitación de un compuesto del metal sobre su superficie. Conforme se incrementa el potencial, aumenta la corriente a través de los poros y a un dado valor del potencial de pasivación se forma una capa verdaderamente pasivante. Esta capa pasivante, a su vez libre de poros, se presenta como una barrera que

puede o no ser conductor electrónico entre el metal y el medio, y se disuelve muy poco en el electrolito.

Otros autores como Arnold y Vetter, 1960 y Gromoboy y Shreir, 1966 sugieren la formación directa de una película de óxido de dimensiones monomoleculares. Según esta idea, el inicio de la pasividad ocurre con formación de una fase simple (óxido) en la región de potencial inmediatamente anterior al potencial de pasivación, la cual crece hasta una monocapa compacta, cuando hay pasivación completa. La formación del óxido es una reacción dependiente del potencial e involucra la oxidación directa del metal con la participación de agua. La referida disminución de la densidad de corriente en la curva de polarización anódica, corresponde al decrecimiento del área metálica expuesta por formación de la película, y a la influencia de éste sobre la cinética de la reacción de disolución del metal.

### *II.1.2. Tipos de películas pasivantes*

Las formas más comunes en que se presentan las películas pasivantes sobre metales pueden clasificarse de la siguiente forma (Macagno y Vilche, 1982): i) Películas formadas por una capa de oxígeno adsorbida; ii) Películas barrera, tridimensionales, por ejemplo la generada sobre hierro en medios ácidos, que consiste de una interna de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una externa de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; iii) Películas barrera sobre una capa poco protectora, por ejemplo la formada sobre cobalto en soluciones neutras y alcalinas, en donde la pasividad primaria se debe a la capa de  $\text{CoO}$  y la secundaria a la de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  yuxtapuesta; iv) Películas barrera recubiertas de un depósito hidratado, por ejemplo, la del hierro en soluciones neutras y alcalinas; y v) Películas barrera recubiertas de otra porosa de la misma composición, como se encuentra en la oxidación anódica de aluminio en electrolitos con cierta capacidad de disolución del óxido.

Entre estos tipos generales de películas se han seleccionado las de cobalto en medios neutros y alcalinos y las de aluminio en soluciones neutras para el desarrollo del presente trabajo.

### II.1.3. Propiedades de las películas pasivantes

La densidad de corriente en la región pasiva, así como las conductividades iónica y electrónica, el espesor, y la composición y estructura configuran las propiedades que mejor caracterizan el comportamiento de las películas pasivantes y sobre las cuales se hará una breve revisión.

#### II.1.3.1. Estructura, espesor y composición

El espesor de las películas pasivantes anódicas crece generalmente con el aumento del potencial de polarización, en tanto que el valor del mismo en estado estacionario puede variar con la corriente de disolución en la región pasiva y con la conductividad electrónica de la película (Brusic, 1972). A partir de experimentos de coulombimetría y elipsometría se ha puesto en evidencia que el espesor varía desde dimensiones monomoleculares en la región activa de potencial hasta decenas de nanómetros en la región pasiva. En la mayoría de los casos, sin embargo, el espesor no supera los 10 nm. Cabe asimismo señalar que películas de dimensiones monomoleculares pueden presentar propiedades pasivantes.

La composición y estructura de los filmes pasivantes, en estado estacionario, son funciones del potencial y de la composición de la solución (Uhlig, 1978). La dificultad en determinar la composición y estructura de estas películas es grande, ya que las cantidades disponibles para el análisis son pequeñas y, dependiendo de la técnica utilizada, los resultados son cuestionables, en particular si son obtenidos *ex-situ*.

#### II.1.3.2. Disolución de metales en el estado pasivo

Sato y Okamoto, 1981, sugieren que la disolución de metales pasivados tiene lugar a través de la película pasivante y la corriente iónica estacionaria a través de la película es igual a la corriente de disolución de película. La velocidad de disolución  $j_d$  está controlada por la diferencia de potencial en el plano de Helmholtz,  $\phi_H$ , relacionada al campo eléctrico en la película:

$$j_d = j_d^0 \exp(\alpha z F \phi_H / R T) \quad (II.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente iónico de transferencia de carga para la disolución del ión metálico,  $z$  la carga del ión,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura.

Para Fe en soluciones ácidas y Ni en soluciones neutras las curvas  $\phi_H$  vs.  $\log j_d$  cumplen una relación del tipo de Tafel como la (II.1), indicando una disolución electroquímica de la película en la interfaz película/solución.

El aumento de la velocidad de disolución no-estacionaria de películas pasivas de Fe con la corriente anódica aplicada muestra que en estas condiciones el proceso, no corresponde simplemente a la disolución química del óxido superficial sino que en el mismo intervienen reacciones electroquímicas. Estas reacciones corresponderían a la transferencia de iones  $Fe^{3+}$  a la solución y a la incorporación de iones oxígeno en la película.

### *II.1.3.3. Propiedades electrónicas*

La medición de fenómenos fotoeléctricos en películas pasivas se ha transformado en una nueva e importante herramienta en la investigación de dichos compuestos superficiales (Stimming, 1986; Peter, 1987). La excitación de corrientes por acción de la luz provee información sobre los niveles electrónicos de energía en la capa de óxido, la distribución de cargas y los procesos de transferencia de carga a través de la película (Morrison, 1980). Los experimentos fotoelectroquímicos en combinación con la medida de la capacitancia interfacial proveen el soporte básico a la interpretación de las propiedades electrónicas de las películas pasivantes mediante el modelo de bandas (Pleskov y Gurevich, 1986).

Las propiedades electrónicas, particularmente la conductividad electrónica, han sido materia de amplia discusión. Sobre la base del estado de conocimiento se puede expresar que para la mayoría de los metales la película pasivante es un pobre conductor electrónico con propiedades que varían desde un semiconductor hasta un aislante. Sin embargo, las reacciones redox en solución pueden tener lugar por tuneo electrónico si la película es suficientemente delgada (Gerischer, 1990).

Para capas poliatómicas homogéneas de espesor mayor a 2 nm el modelo de bandas conforma una buena aproximación y se puede aplicar a un óxido masivo. La

mayoría de los óxidos anódicos son semiconductores tipo n, con excepción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{NiO}$ . El modelo de estructura de bandas se ha desarrollado a partir de medidas de la capacitancia en función del potencial y del espesor. La estructura de bandas de un semiconductor eléctrico está determinada por el potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ), por la concentración de donores y aceptores (N) y por el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ). Si el espesor de la región de carga espacial es menor que el de la capa de óxido, vale, en principio, la ecuación de Schottky-Mott (Morrison, 1980).

Con el apartamiento del potencial de electrodo respecto del  $E_{fb}$  disminuye la concentración de portadores libres y crece el espesor del espacio de cargas en el óxido. A muy altos apartamientos respecto al  $E_{fb}$  se puede provocar un cambio drástico en la distribución de cargas tal que la capa de óxido se comporta como un semiconductor pero de naturaleza distinta (p si originalmente era n, y viceversa) (Myamlin y Pleskov, 1967). Películas anódicas con un valor grande de  $E_g$  se comportan como aislantes, que es el caso típico de los óxidos gruesos de los metales válvula.

#### II.1.3.4. Conducción iónica

El primer modelo sobre la conductividad iónica de capas pasivantes fué propuesto por Verwey para explicar el comportamiento no óhmico de la corriente de formación de óxidos anódicos en aluminio y tantalio (Dignam, 1981). Según este modelo la corriente iónica ocurre predominantemente a través del movimiento de defectos en el retículo de óxido y depende de la concentración de esos defectos y de la magnitud del campo eléctrico. La influencia de éste último consiste en disminuir la barrera de energía potencial para el salto de un defecto desde una posición a otra próxima en el retículo. En consecuencia, la expresión general de la densidad de corriente iónica  $j_i$  para el movimiento de iones a través de un campo eléctrico  $x_f$  en el interior de la película es:

$$j_i = zF 2a v n \exp(-S/kT) \sinh(qax_f /kT) \quad (II.2)$$

donde  $a$  es la distancia de activación en el interior de la película,  $v$  la frecuencia de vibración propia de la red,  $n$  la concentración de defectos,  $S$  la barrera de energía potencial en ausencia del campo,  $q$  la carga que transporta la especie iónica móvil y  $k$  la

constante de Boltzmann. Para altos campos eléctricos, mayores o iguales a  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ , la corriente iónica en sentido inverso puede despreciarse y la corriente total resulta una función exponencial del campo eléctrico, que puede ser expresada como:

$$j_i = zF a v n \exp(-S/kT) \exp(qax_f /kT) \quad (II.3)$$

Cabe señalar que, de acuerdo al modelo de Verwey, el factor limitante de la velocidad es el movimiento del ión de una posición intersticial a otra en el interior de la película.

Posteriormente Mott y Cabrera propusieron un modelo semejante al recién expuesto, sólo que la velocidad global de transporte esta limitada por la etapa de entrada de defectos iónicos en la interfaz metal/película. La expresión de la corriente iónica en condiciones de control interfacial es:

$$j_i = zF a' v n \exp(-V/kT) \exp(q a' x_{M/f} /kT) \quad (II.4)$$

donde  $V$  es la barrera de energía potencial que el ión tiene que superar para penetrar en el óxido,  $a'$  es la distancia de activación interfacial y  $x_{M/f}$  el campo en la interfaz metal/óxido.

Dewald y Young extendieron los modelos anteriores, incluyendo efectos de carga espacial debidos al movimiento de los iones. Se demostró que para películas delgadas (menores que 10 nm), la contribución de la carga espacial es despreciable y por lo tanto son aplicables los modelos propuestos por Mott-Cabrera y Verwey.

Sato y Cohen, 1964, propusieron un modelo diferente para explicar la conducción iónica a través de la película, basado en un mecanismo de *intercambio de posiciones*, el cual considera que la propagación de los iones ocurre por un intercambio de posiciones simultáneo entre todos los pares M-O pertenecientes a una misma fila de átomos del retículo de óxido. El modelo prevee que la energía de activación aumenta linealmente con el espesor de la película.

## *II.2. Películas pasivantes sobre aluminio*

### *II.2.1. Aspectos generales sobre anodizado de aluminio*

Los procesos de oxidación anódica de los metales válvula, particularmente de aluminio, atrajo considerable atención debido a la amplia aplicación en diferentes campos tecnológicos. Tradicionalmente, el aluminio es anodizado para protegerlo de la corrosión, para mejorar su resistencia a la abrasión y facilitar la operación de pintado. Más reciente, y de acelerado crecimiento, es su utilización en componentes electrónicos debido a las adecuadas propiedades dieléctricas de la película de óxido, que es además perfectamente plana y de buena reproducibilidad en su producción (Wernick y Pinner, 1972).

La abundante literatura sobre las películas de óxidos anódicos de aluminio ha sido objeto de revisiones bibliográficas que abarcan los diferentes aspectos de interés (Diggle et.al., 1969; Tajima, 1970; Vilche y Arvia, 1981; Despic' y Parkhutik, 1989).

El tipo de películas anódicas que pueden obtenerse sobre aluminio como sustrato depende fundamentalmente de la naturaleza del baño de anodizado. Los electrolitos en los cuales el óxido es completamente insoluble generan películas no porosas y delgadas del tipo **barrera**; entre éstos se cuentan las soluciones neutras de ácido bórico, boratos, citratos, y tartratos de amonio (pH 5-7), ácido sulfúrico diluido, así como diferentes electrolitos orgánicos que incluyen los ácidos cítrico, málico, y glicólico. Por otra parte, en los que promueven la disolución de la película anódica electroformada se generan capas **porosas**, como las obtenidas en soluciones acuosas de los ácidos sulfúrico, oxálico y fosfórico. En general se observa que la estructura de los óxidos porosos es un arreglo compacto de celdas hexagonales, cada una conteniendo en su centro un poro normal a la superficie del sustrato y separado de aquél por una capa barrera. Es posible obtener también óxidos porosos no ordenados por anodizado en ácido crómico y en baños alcalinos.

Estos dos tipos de película difieren en el espesor que pueden alcanzar y en los parámetros que gobiernan dicho espesor. Además de la temperatura del electrolito, el voltaje aplicado es la única variable que controla el espesor de las películas barrera, mientras que en las capas porosas también influyen la densidad de corriente de trabajo y el tiempo de anodizado. El espesor máximo de la capa barrera está restringido a un voltaje inferior al de la ruptura dieléctrica del óxido (500-700 V), 0.7-1  $\mu\text{m}$ . En las capas porosas pueden obtenerse espesores de hasta algunos cientos de micrones. A bajas temperaturas

(0-5 °C) la película porosa es gruesa, compacta y dura ("anodizado duro") en tanto que a altas temperaturas (60-75 °C) resulta delgada, blanda y no protectora pues se disuelve tan pronto como se forma ("electropulimentado").

### *II.2.2. Características de las películas barrera.*

La película barrera está compuesta de  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo, según el orden de los cationes en la estructura espinela. Los óxidos más delgados son amorfos mientras que los más gruesos están parcialmente en estado cristalino. Young, 1961, ha discutido la información en una extensa monografía.

El crecimiento galvanostático de estas películas está caracterizado por un aumento lineal del potencial con el tiempo, lo cual implica una velocidad constante de aumento del espesor. Se ha encontrado experimentalmente una relación lineal entre el potencial y la inversa de la capacidad del óxido (Bessone, et.al., 1983), reflejando esta última el espesor en un modelo de capacitor de placas paralelas, con la suposición de una permitividad dieléctrica constante. Esto es consecuencia de la necesidad de un campo eléctrico constante en la película para transportar una dada corriente iónica, como lo requieren las ecuaciones (II.2) y (II.3).

La conductividad electrónica de las películas barrera de óxido de aluminio es muy baja. En consecuencia, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga durante su crecimiento, fenómeno que comparte el aluminio con los así llamados metales válvula (Ta, Nb). El óxido anódico se forma por migración del ion positivo (del metal oxidado) y de los iones negativos (oxígeno, hidroxilo, o aniones del electrolito) dentro de la película en dirección a la interfase opuesta. Dicha migración es asistida por un campo eléctrico muy alto, creado fundamentalmente por el campo externo aplicado. Estudios con técnicas de marcadores de gases inertes (Davies, et.al., 1965; Pringle, 1973) mostraron que los números de transporte de aniones y cationes son aproximadamente iguales a 0,5, de modo que ambas especies contribuyen en igual proporción a la formación de la película.



### *II.2.2.1. Conducción electrónica.*

La conducción electrónica no juega un papel relevante en la formación del óxido ya que en condiciones de polarización anódica y con un alto campo positivo los electrones son forzados a incorporarse al metal. Sin embargo, la creciente utilización de estas películas fuera del electrolito, en componentes electrónicos, presupone el conocimiento de sus propiedades electrofísicas así como el mecanismo de conducción electrónica.

La forma tradicional de encarar el estudio de la conducción electrónica de películas dieléctricas delgadas, y de óxidos anódicos de aluminio en particular, está basado en el ajuste de las relaciones corriente-potencial experimentales conforme a alguno de los mecanismos de conducción electrónica clásicos, tales como tuneleo electrónico, emisión Schottky o efecto Poole-Frenkel y flujo limitado por espacio de cargas (Lamb, 1967; Simmons, 1970). La estructura amorfa de los óxidos, la composición química variable en su espesor y la influencia de estados superficiales hace cuestionable la validez de las suposiciones de los modelos teóricos cuando son aplicados a estos sistemas. Algo más adecuado resulta el modelo de conducción por saltos de electrones a través de estados localizados (niveles de impurezas, defectos de estructura, pequeños polarones, etc.) en un dieléctrico desordenado (Mott y Davies, 1979). Las mediciones se realizan usualmente fuera de la celda de anodizado, reemplazando el electrolito por un contacto metálico (sistema seco) y a veces con un tratamiento térmico del óxido posterior a su generación. Existe sin embargo una diferencia fundamental entre estos sistemas y los sistemas húmedos. En los primeros, es decir aquellos con una estructura del tipo Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-metal, el voltaje aplicado mide la diferencia del nivel de Fermi a través del sistema, y ésta es la fuerza impulsora de la corriente. En los sistemas húmedos, en cambio, la carga es inyectada a través de la interfaz por los procesos de electrodo.

Las películas barrera de alúmina presentan dos propiedades fundamentales al ser polarizadas en un medio electrolítico: el fenómeno de electroluminiscencia y el efecto de rectificación de la corriente. Ambas guardan una estrecha relación con la conductividad electrónica y son objeto de consideración en el presente trabajo.

### II.2.2.2. Luminiscencia en las películas de aluminio anodizado.

El fenómeno de luminiscencia durante el anodizado de aluminio es conocido desde hace largo tiempo. Fué inicialmente informado en 1898 por Braun (Tajima, 1977) de acuerdo a experimentos realizados en soluciones diluídas de ácido sulfurico y mediante la aplicación de una corriente alterna. Este fenómeno incluye dos variantes: la electroluminiscencia (*e/*), tambien denominada galvanoluminiscencia (*g/*), y la fotoluminiscencia (*p/*) que ocurre al irradiar el aluminio anodizado con luz *uv*. Cabe destacar que la primer variante es completamente diferente de la electroquimiluminiscencia en la cual la emisión de luz es debida a la quimiluminiscencia inducida en la vecindad de un electrodo (por ejemplo de Pt) durante una electrólisis con electrolitos orgánicos y que tiene lugar sin participación de una película anódica.

La *e/* no está restringida al aluminio anodizado sino que se manifiesta en otros metales válvula (Ta, Ti, Zr), pero el caso del aluminio ha despertado el mayor interés pues exhibe la emisión más intensa de todas (Ikonopisov, 1975).

Para aluminio de alta pureza, es decir libre de impurezas que actúen como activadores, en el anodizado en ácidos inorgánicos (ácido bórico), la *e/* es débil y asociada a la presencia de puntos débiles en el óxido, llamados flaws, mientras que el anodizado en ácidos alifáticos (particularmente el ácido oxálico) permite generar una emisión más intensa, debido a centros luminiscentes formados por la incorporación de iones carboxilato en la película. Durante el anodizado en ácidos aromáticos no se observa ni *e/* ni *p/* (Tajima et.al., 1977).

La electroluminiscencia asociada con la aplicación de una corriente alterna es mucho más intensa que la equivalente con corriente continua, independientemente del tipo de electrolito y de la presencia o no de impurezas en el óxido. En los espectros de emisión pueden distinguirse tres formas de electroluminiscencia (Tajima, 1977): (i) brillo anódico ("anode glow") o emisión débil durante la polarización anódica en corriente continua; (ii) destello catódico ("cathodic flash") que se obtiene al invertir rapidamente la polaridad del electrodo y cuya intensidad decae hasta desaparecer; y (iii) destello anódico que ocurre luego de una nueva inversión de la polaridad, con una intensidad que decae hasta el nivel correspondiente al brillo anódico. Se propusieron diferentes mecanismos para explicar el brillo anódico en óxidos libres de flaws. Por ejemplo, la ionización o excitación de los centros luminiscentes por colisiones inelásticas con electrones

inyectados en la banda de conducción del óxido y provenientes de la descarga de aniones o de la reacción de desprendimiento de oxígeno (Shimizu y Tajima, 1979; Éidel'berg, 1983).

La *el* durante el anodizado de aluminio dopado con impurezas tiene un interés particular en su relación al diseño, por ejemplo, de diodos emisores de luz. Así, una celda de *el* de estado sólido, del tipo Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Eu)-SnO<sub>2</sub>, ha sido informada en la literatura (Tajima et al., 1973). Diferentes elementos actúan como dopantes activadores de la emisión (Mn, Eu, Tb, etc.), siendo el Mn el más activo de todos, ya que su adición en concentraciones del 1,5 % incrementa la intensidad de la emisión de 20 a 30 veces. Ganley, et al., 1969, estudiaron la influencia de distintos elementos dopantes incorporados a un sustrato de aluminio anodizado en ácido fosfórico y concluyeron que la *el* era un fenómeno asociado únicamente a la presencia de impurezas activadoras. Si bien en dicho trabajo se prestó atención a la pureza del sustrato, no se hizo lo propio con el pretratamiento y los defectos superficiales, ya que entonces se desconocía el origen diverso de los centros luminiscentes. Debido a esto, el postulado que Cu, Fe y Si actuaran como activadores fue posteriormente puesto en duda por otros autores (Tajima, 1977).

Está claro entonces, que el fenómeno depende de como se generan los centros luminiscentes (o sea, del pre-tratamiento de la superficie, de la presencia de impurezas dopantes en el óxido y de la naturaleza del electrolito) y también de la perturbación eléctrica utilizada para su excitación.

Uno de los objetivos específicos de este trabajo, se centra en el estudio del mecanismo de la electroluminiscencia en aleaciones binarias de aluminio, particularmente Al-Mn, prestando especial atención a la naturaleza de los destellos anódico y catódico y la influencia del potencial de perturbación en la emisión lumínica.

### *II.2.2.3. Rectificación faradaica en las películas barrera de aluminio*

El mecanismo de rectificación faradaica de los óxidos delgados formados sobre metales válvula es todavía una cuestión controvertida, mientras que por ejemplo el comportamiento de películas aislantes comparativamente gruesas (tales como las de sulfuro de cadmio) con contactos metálicos parece estar razonablemente comprendido. Sin embargo, el sistema aquí considerado presenta complicaciones particulares: (i) una

reacción electroquímica ocurre cuando la carga fluye a través de la interfaz óxido/solución; (ii) el material de la película puede ser modificado por la aplicación de una corriente; (iii) cuando la película es extremadamente delgada los espacios de carga interfaciales no pueden ser tratados como los que existen en un material semi-infinito; y finalmente, (iv) la evidencia que una buena proporción de la corriente observada está relacionada a defectos en el óxido ("flaws").

Diferentes teorías fueron presentadas para aclarar el efecto de rectificación. Así por ejemplo, se propuso que la formación de una juntura p-n dentro del óxido era responsable del mismo. Es decir, el contacto entre una capa de óxido tipo p cercana a la solución y el resto del óxido supuesto tipo n (Young, 1961). Posteriormente se postuló que el óxido consiste de tres regiones diferentes, a saber: (i) una de espesor menor a 5 nm en contacto con el sustrato metálico en donde al suponerse que los iones metálicos son la única especie móvil, esta capa de óxido es una región de exceso de metal y por lo tanto un semiconductor tipo n; (ii) un óxido central más grueso de composición estequiométrica y características aislantes; y (iii) la región externa del óxido adyacente al electrolito, donde se propone un exceso de aniones o semiconductor tipo p. Tal juntura p-i-n tendría características rectificadoras. Estas teorías fueron cuestionadas en base a datos de características corriente-voltaje para el aluminio, ya que esos modelos teóricos implicaban corrientes mucho más altas que las obtenibles experimentalmente. Se sugirió también que la presencia de defectos tipo flaws, es la causa tanto de las corrientes catódicas como de las corrientes anódicas de fuga (Vermylea, 1963). Durante la polarización catódica la corriente debe concentrarse en estos puntos de menor espesor en la capa de óxido, de modo que los protones penetran el óxido, y al alcanzar el metal se descargan y recombinan generando hidrógeno gaseoso que puede ser promotor de fisuras localizadas. Esta última teoría del deterioro localizado del óxido durante la polarización catódica, si bien es más aceptada en la actualidad, no explica porque ocurre el efecto de rectificación faradaica aún en ausencia de flaws.

Otro objetivo del presente trabajo fue presentar un modelo de conducción electrónica para películas barrera, electroformadas sobre aluminio con espesores delgados, que contemple aspectos aún no considerados, tales como los espesores relativos de la película y de la capa de agotamiento en la misma o la presencia de estados superficiales, y que además, resulte descriptivo en aquellos casos en los que los modelos hasta aquí mencionados no lo son.

### *II.3. Películas pasivantes sobre cobalto*

#### *II.3.1. Consideraciones generales*

La información existente sobre la electroquímica de cobalto en medios alcalinos (Maki y Tanaka, 1975; Gómez Meier et al., 1980) es considerablemente menor que la correspondiente a hierro y níquel, a pesar de la importancia que reviste el conocimiento de la cinética y el mecanismo de las reacciones electroquímicas de cobalto y sus óxidos e hidróxidos en aplicaciones técnicas. Así, la incorporación de pequeñas cantidades de cobalto a electrodos de níquel produce un marcado aumento en la eficiencia de las placas positivas de las baterías alcalinas (Shamina et.al., 1976; Pickett y Maloy, 1978; Maladin et.al., 1980). Por otra parte, los óxidos de cobalto del tipo espinela tienen propiedades electrocatalíticas para el desprendimiento electrolítico de oxígeno en soluciones alcalinas (Boggio et.al, 1987; Iwakura, et.al., 1981; Singh, et.al., 1990a), que sumadas al menor costo y mayor disponibilidad frente al  $\text{RuO}_2$ , y a su razonable estabilidad, los hace muy ventajosos como ánodos en celdas de electrólisis de agua en medio alcalino (Chen y Noufi, 1984; Singh, et.al., 1990 b). Finalmente, el uso de cobalto en aleaciones quirúrgicas y dentales así como en aplicaciones magnéticas es la razón básica del estudio de los procesos de corrosión de este metal (Rice, et.al., 1979).

#### *II.3.2. El electrodo de cobalto en soluciones alcalinas.*

Varios óxidos e hidróxidos pueden formarse durante el anodizado de cobalto en soluciones alcalinas (El Wakkad y Hickling, 1950; Göhr, 1966; Benson et.al, 1966) pero hasta el presente la estructura exacta de las especies generadas a los distintos potenciales está en discusión. Algunos autores encuentran tres diferentes estados de oxidación, los que fueron asignados a la formación de  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (El Wakkad y Hickling, 1950), mientras que otros informan sólo dos descriptos como  $\text{Co}(\text{OH})_2$  y  $\text{CoOOH}$  (Cowling y Riddiford, 1969).

La aplicación de técnicas de voltametría cíclica, disco y disco-anillo rotantes en soluciones 0,2 - 8 M KOH indican la formación de especies solubles de  $\text{Co}(\text{II})$  durante la electrodisolución del metal (Behl y Toni, 1971) y el crecimiento de una capa de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  que posteriormente se electrooxida a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoOOH}$  (Jayaraman, et.al., 1975; Burke,

et.al., 1982). Técnicas complejas de perturbación a potencial controlado permiten poner en evidencia efectos de envejecimiento de las películas anódicas formadas en soluciones de KOH (Gomez Meier, et.al., 1982a, 1982b)

La pasividad de cobalto en soluciones tampón de borato-ácido bórico a pH entre 7 y 11 (Sato y Ohtsuka, 1978) fue relacionada a una película compuesta por diferentes capas de óxidos de cobalto hidratados. La capa primaria, de espesor aproximadamente 2,5 nm, corresponde a CoO hidratado. En la región de pasividad secundaria se forma una bicapa de CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cuyo espesor total varía con el potencial entre 1,5 y 5,0 nm. Finalmente, se observa una región de pasividad terciaria donde puede generarse una bicapa descrita como CoO/Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La electroreducción de las películas pasivantes formadas en la región secundaria procedería inicialmente a través de una disolución reductiva de la capa externa de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con formación de Co<sup>2+</sup>(ac.), y al completarse esta etapa puede ocurrir la reducción de la capa interna de CoO para generar una nueva fase de Co sobre el electrodo. Experimentos *in situ* realizados mediante espectroscopía Mössbauer con electrodos de cobalto en solución tampón de borato a pH 8,5 (Simmons, et al., 1976; Simmons, 1978) revelan la formación de Co(OH)<sub>2</sub> cuando el potencial aplicado es -0,1 V (vs. SCE), mientras que la especie superficial predominante sería β-CoOOH entre 0,2 V y 0,5 V, y probablemente CoO<sub>2</sub> en la región de transpasividad (> 0,8 V).

Davies y Burstein realizaron un estudio comparativo de las películas anódicas electroformadas sobre cobalto en electrolitos de bicarbonato y borato (pH 8,8) que señala la evidencia de similar composición de las películas pasivantes (Burstein y Davies, 1980), si bien el ión bicarbonato presenta un efecto agresivo sobre la película de Co(II) a través de la formación de un complejo en solución de Co(II) con el anión bicarbonato (Davies y Burstein, 1980).

El estudio del comportamiento electroquímico de Co en soluciones conteniendo el par iónico CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es de interés práctico para comprender la corrosión de este metal en medios que absorben CO<sub>2</sub> y ofrece además la posibilidad de controlar adecuadamente el pH de la solución. Se presenta en este trabajo un estudio del sistema Co / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, abarcando un amplio alcance de valores de pH y fuerza iónica del medio electrolítico y en el cual se considera, también, la influencia de la hidrodinámica de la solución en las reacciones de electrodo. Finalmente se estudia la participación de procesos de nucleación y crecimiento en la cinética de la electroreducción de las películas

pasivantes electroformadas, se correlacionan los resultados así obtenidos con las características de los óxidos anódicos reaccionantes y se analizan los procesos de envejecimiento potencioestático de dichos compuestos superficiales.

## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### *III.1. Celda Electrolítica*

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de vidrio pyrex, con tres compartimentos separados por placas de vidrio sinterizado, para los diferentes electrodos. En el compartimento central se coloca el electrodo de trabajo donde un sistema permite burbujear nitrógeno en el seno de la solución, o que éste circule por sobre el nivel del líquido. El objetivo del uso de nitrógeno es desoxigenar, previo a cada experimento, las soluciones electrolíticas y la celda de medida como así mantenerlas libres de oxígeno durante el curso del mismo. El electrodo de referencia va alojado en el segundo compartimento, el cual finaliza en un capilar de Luggin-Haber muy cerca del electrodo de trabajo a fin de minimizar la caída óhmica en la solución entre ambos electrodos. En el tercer compartimento se ubica el contraelectrodo o electrodo auxiliar.

Las medidas de espectroscopía de electroluminiscencia se efectuaron en celdas que contienen un único compartimento para un arreglo de dos electrodos, dotado de un serpentín de refrigeración y equipado en una de sus paredes con una ventana plana de cuarzo. La celda utilizada para medidas de fotocorriente también disponía de una ventana de cuarzo en un compartimento único, pues en ella los experimentos fueron con control de potencial del electrodo de trabajo, empleando un electrodo de referencia a través de una vaina que finaliza en un capilar de Luggin-Haber.

#### *III.2. Electrodo*

Fueron utilizados los siguientes electrodos de trabajo:

a) Discos de aluminio policristalino (pureza 99.996%) y de aleación Al-0,4%Mn, de área aparente  $1,13 \text{ cm}^2$ , montados en soportes de Teflon. El pretratamiento de la superficie consistió en un pulido electroquímico a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  en un baño compuesto por una mezcla ácida de etanol y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$  16% en volúmen), durante dos minutos a 5 V y con agitación vigorosa.



b) Placas de Al-99,996%, Al-x%Mn ( $0,01 \leq x \leq 0,4$ ) y aleaciones binarias de aluminio conteniendo 0,4% de uno de los siguientes metales de alta pureza: Mn, Cu, Fe, Si, Pb, Ni, Mg, Ti y Cr, presentando un área aparente de  $1,13 \text{ cm}^2$ . La preparación superficial correspondió a la descrita en a).

c) Electrodo de cobalto policristalino calidad "Specpure", Johnson Matthey Chemicals Ltd., en forma de alambre fijo (diámetro 0,5 mm; área aparente  $0,25 \text{ cm}^2$ ) o de disco rotante (área aparente  $0,071 \text{ cm}^2$ ), montados en soportes de Teflon. Previo a cada experimento estos electrodos fueron pulidos inicialmente con papel esmeril de grado 400 y 600, y luego con suspensiones de alúmina  $1,0$  y  $0,3 \mu\text{m}$  en acetona, enjuagados con agua tridestilada y finalmente sometidos a catodización en la región de potencial de desprendimiento de hidrógeno durante 5 min, de manera de obtener una superficie inicial reproducible de cobalto electroreducido.

d) Electrodo de disco rotante de cobalto-anillo de oro, con una eficiencia de recolección del anillo de 0,27 fueron utilizados para detectar la formación de especies solubles durante los procesos de disolución de cobalto y electrorreducción de sus óxidos.

Como electrodo de referencia se utilizó bien uno de calomel saturado  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{sat})$  (potencial reversible referido al electrodo de hidrógeno normalizado  $E_{\text{rev}} = 0,242 \text{ V}$ ) o bien uno de sulfato mercurioso saturado  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$  ( $E_{\text{rev}} = 0,640 \text{ V}$ ). En el texto, y donde no se especifique un electrodo de referencia en particular, los potenciales se presentan respecto al electrodo normal de hidrógeno. En particular, con el objeto de reducir errores por corrimiento de fase a las altas frecuencias para los experimentos realizados con espectroscopía de impedancia electroquímica, se acopló al electrodo de referencia una punta de prueba, consistente en una esferita de platino activado, en conexión paralela a través de un capacitor de  $10 \mu\text{F}$ .

El contraelectrodo consistió en una chapa de platino de gran área, la cual fue tratada previamente de la siguiente manera: inmersión en  $\text{HNO}_3$  concentrado, caliente, durante 30 min, luego calentamiento en llama reductora y por último, lavado en agua tridestilada.

### *III.3. Soluciones electrolíticas*

Los experimentos con electrodos de aluminio y sus aleaciones se realizaron en 0,006 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o bien en 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pH 7,4).

Los electrolitos utilizados con electrodos de cobalto tenían la siguiente composición: x M KHCO<sub>3</sub> + y M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $0,0075 \leq x \leq 0,75$  ;  $0,0005 \leq y \leq 1,5$ ) cubriendo el alcance de pH 8,4–11,6.

Los experimentos se llevaron a cabo termostatazando la celda de trabajo a 20°C.

Las drogas empleadas fueron de calidad “proanálisis” y las soluciones se prepararon con agua tridestilada (hervida previamente para eliminar CO<sub>2</sub>, cuando ello fue necesario).

### *III.4. Instrumental*

#### *III.4.1. Medidas Potenciostáticas y Potenciodinámicas*

Para la determinación del comportamiento electroquímico de los electrodos metálicos en condiciones potenciostática y potenciodinámica se emplearon los equipos que se describen a continuación.

##### *III.4.1.1. Potenciostatos*

Para velocidades de barrido de potencial comprendidas entre 0,001 Vs<sup>-1</sup> y 2 Vs<sup>-1</sup> se utilizó un potenciostato “LYP Electrónica”, de impedancia de entrada 10<sup>7</sup> ohms y tiempo de respuesta igual a 10<sup>-5</sup> s, provisto de un compensador de caída óhmica.

Alternativamente, y en particular para experimentos potenciostáticos, se utilizó un potenciostato “Wenking”, modelo POS 73, con alcance ±10 V, impedancia de entrada mayor a 10<sup>11</sup> ohms, y tiempo de respuesta menor a 3x10<sup>-7</sup> s. Este equipo posee una gran estabilidad, con una deriva de 200 μV/10 h. De este modo, como el mismo potenciostato tiene una unidad de generación de señal rampa del potencial, se pudieron realizar medidas precisas a muy bajas velocidades de barrido.

### III.4.1.2. Generador de Funciones de Potencial

Se usaron generadores de funciones rampa marca "LYP Electrónica" para obtener las distintas formas de programas de perturbación de potencial (E/t). En todos los casos las funciones (E/t) están caracterizadas por los potenciales de conmutación catódico y anódico,  $E_{s,c}$  y  $E_{s,a}$ , respectivamente y las velocidades de barrido de potencial en sentido positivo  $v_a$  y negativo  $v_c$ . La forma de las funciones de potencial que se aplican depende del tipo de información buscada, pues el generador de funciones permite seleccionar los potenciales de conmutación, las velocidades y el sentido del barrido de potencial, permitiendo, si se desea, variar la velocidad de barrido de potencial en el alcance  $10^{-3} \text{ Vs}^{-1} \leq v \leq 10^3 \text{ Vs}^{-1}$  con un error de pendiente del 2%. Las medidas a bajas velocidades de barrido fueron comprobadas repitiendo el experimento con la unidad incluida en el potencióstato "Wenking POS 73", que permite realizar rampas simples o triangulares a la misma velocidad en dirección positiva y negativa, con una desviación menor que 0,01%.

En los experimentos con escalones de potencial se utilizó un generador de pulsos galvanostáticos multicanal "Mega-Physik", que puede generar una señal de  $\pm 300 \text{ mA}$ , convertible a  $\pm 20 \text{ V}$  con un tiempo de respuesta menor a  $10^{-7} \text{ s}$ . A su vez, estos escalones de potencial pueden tener un intervalo de duración variable desde  $10^{-6} \text{ s}$  hasta permanente. El equipo cuenta con varias unidades MP-IM 452 Y MP-IM 450 generadoras de escalón que pueden conectarse en serie o paralelo, de modo de producir una gran variedad de señales de salida.

Los programas (E/t) empleados consistieron en barridos de potencial triangulares simples (BPTS) y repetitivos (BPTR) y programas complejos de variación controlada de potencial incluyendo tiempos de espera ( $\tau$ ) y barridos combinados con escalones simples o dobles de potencial. En distintas figuras del texto se indica el programa (E/t) empleado.

Para la excitación de los destellos transitorios de intensidad de luz se utilizó una fuente "Phitronics", 100 V/10 A, y un generador de onda cuadrada que permite variar las amplitudes de la onda cero-a-pico en el rango 40V-100V, y las frecuencias de perturbación entre 0,2 Hz y 20 Hz.

#### *III.4.1.3. Registrador X-Y*

Los perfiles potenciodinámicos (I/E) para velocidades inferiores a  $0,4 \text{ Vs}^{-1}$  fueron obtenidos mediante un registrador "OMNIGRAPHIC, Houston Instruments" de exactitud  $\pm 0,2\%$  y linealidad  $\pm 0,1\%$ , alcanzando hasta  $10 \text{ cm s}^{-1}$  la velocidad de la pluma.

#### *III.4.1.4. Osciloscopio*

Los perfiles potencioestáticos corriente/tiempo (I/t) para intervalos de tiempo menores a 10 s, así como todos los transitorios de la intensidad de emisión  $eI$  fueron registrados utilizando un osciloscopio "Nicolet NIC-110", el cual puede funcionar en modo analógico o digital. Operando en modo digital tiene un tiempo de respuesta menor a  $10^{-6} \text{ s}$ , permitiendo introducir hasta dos señales independientes, con un error de pendiente de 3%, distribuidas en 2048 puntos durante intervalos de tiempo comprendidos entre  $5 \times 10^{-6} \text{ s}$  y 10s, digitalizando a velocidades comprendidas entre 100 Hz y 1 MHz, respectivamente. El osciloscopio permite ser acoplado a un registrador, para graficar finalmente la información obtenida.

#### *III.4.1.5. Rotante*

Se utilizó un rotante "Tacussel", tipo Tachyprocesseur que permite controlar y leer velocidades de rotación del electrodo hasta  $10^4 \text{ rpm}$  con exactitud  $\pm 2\%$ .

### *III.4.2. Sistema de Electrodo Disco-Anillo Rotantes*

#### *III.4.2.1. Bipotenciostato*

Se empleó un bipotenciostato-galvanostato para disco-anillo "LYP electrónica" modelo BDA M3 que permite operar en forma potencioestática, tanto en el disco como en el anillo, en alcances de voltaje de  $\pm 30\text{V}$  y  $\pm 15\text{V}$ , respectivamente, con una exactitud de 0,2%. Posee indicadores digitales independientes para disco y anillo, común para medida de corrientes y potenciales. Además, dicho equipo puede ser conectado para recibir señales desde un generador de función externo para trabajar en forma potenciodinámica.

El tiempo de respuesta es menor que  $5 \times 10^{-6}$  s y las salidas de corriente máxima para el disco y para el anillo son  $\pm 200$  mA y  $\pm 20$  mA, respectivamente.

Como instrumental adicional en las experiencias de disco-anillo, se requiere usar el generador de función de potencial, el osciloscopio y el registrador X-Y descritos previamente.

#### *III.4.3. Medidas de Fotocorriente y Fotopotencial*

Como fuente de luz se utilizó un laser de excimeros de emisión pulsada (EL, Lamda Physik, EMG 101). Los pulsos laser de longitud de onda  $\lambda = 308$  nm (4 eV de energía, línea de XeCl) tienen una duración de semionda de 10 ns y una intensidad entre 0,3 y 1,5 mJ (aproximadamente  $10^{16}$  fotones por pulso). Las propiedades de esta fuente de luz permiten extender su potencia dentro del UV pero sin provocar daños en la película de óxido por causa de la radiación (Plieth y Rieger, 1989). Otra ventaja importante de éste en comparación a las fuentes de luz continua reside en la alta relación fotocorriente/corriente oscura y en el mejoramiento de la relación señal/ruido. La fotocorriente se registra en un osciloscopio digital, mientras que en una computadora personal (Apple IIe) se pueden promediar e integrar los pulsos de fotocorriente (fotocarga) para luego ser graficados en registrador o impresora en función tanto del tiempo como del potencial.

#### *III.4.4. Medidas de Impedancia Electroquímica.*

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron utilizando técnicas basadas en el empleo de señales sinusoidales a frecuencias discretas. El control del sistema fue potencioestático sobre un arreglo de celda de tres electrodos. Los equipos utilizados se detallan a continuación.

##### *III.4.3.1. Analizador de Respuesta de Frecuencia*

El equipo empleado fue un analizador de respuesta de frecuencia FRA 1250 Solartron Schlumberger, el cual correlaciona la respuesta temporal de la celda frente a una señal sinusoidal de perturbación, con dos señales de referencia (una en fase y otra

con un desfase de  $90^\circ$ ) para calcular las componentes real e imaginaria de la impedancia a una frecuencia dada.

Las tres secciones básicas del FRA 1250 son: i) el generador que produce la señal de excitación en forma de ondas sinusoidales, ondas cuadradas u ondas triangulares; ii) el analizador que mide la respuesta al estímulo; y iii) el visor del equipo que muestra los resultados de la medida en las formas cartesiana ( $a, jb$ ), polar ( $r, \theta$ ) y log-polar ( $\log r, \theta$ ).

Este equipo permite excitar el sistema en el alcance de frecuencias  $10^{-3} \text{ Hz} \leq f \leq 6,55 \times 10^4 \text{ Hz}$ . La señal de perturbación tiene una amplitud variable entre 0 V y 10,23 V y puede ser superpuesta a una señal de continua cuyo potencial varía entre -10,25 V y 10,25 V.

El FRA 1250 fue conectado por medio de una interfase IEEE-488 a una computadora APPLE IIe, y periféricos (plotter HP-7470), desde donde es posible gobernar el desarrollo del experimento.

#### *III.4.3.2. Interfase electroquímica*

La interfase electroquímica IE 1186 Solartron provee los requerimientos para el control y medida de las características de una celda electroquímica. Puede ser usada como único equipo o conectada a un analizador de respuesta de frecuencia como el ya descrito. Este equipo permite fijar niveles de polarización entre -12 V y 12 V y puede ser controlado en forma galvanostática o potencioestática, disponiendo de un sistema de compensación por caída óhmica.

#### *III.4.5. Medidas de Espectroscopía de Electroluminiscencia*

Los espectros de emisión se midieron usando un sistema óptico convencional que incluía un monocromador "Bausch y Lomb" de 1350 líneas/mm y un fotocátodo "RCA" 1P28B. Las medidas cinéticas se realizaron utilizando un filtro amarillo debido a que experimentos preliminares mostraron una emisión en la vecindad de los 580 nm. El filtro fue seleccionado de modo de asegurar una absorbancia menor que 0,05 en el alcance 500-650 nm. Para este propósito se determinaron los espectros de transmisión con un espectrofotómetro "Applied Physics Corp." Cary 14. Las condiciones de máximas

transmisión y sensibilidad del sensor se establecieron a través de las correspondientes curvas de calibración, las cuales fueron consideradas en la presentación de los espectros.

#### *11.4.6 Microscopio Electrónico de Barrido*

Para observaciones de la superficie de los electrodos electrooxidados mediante microscopía electrónica de barrido, las muestras debieron ser metalizadas con oro y la examinación fue realizada con un SEM-Philips 500.

## CAPITULO IV

### ESTUDIO DEL PROCESO DE ELECTROLUMINISCENCIA EN PELICULAS PASIVANTES SOBRE ALEACIONES BINARIAS DE ALUMINIO

En la figura IV.1 se muestran electrodos anodizados en condiciones de emisión electroluminiscente. La figura IV.1a corresponde a un electrodo Al-99,99% anodizado en solución 0,25 M de ácido oxálico y a un voltaje eficaz en corriente alterna de 40 V y la figura IV.1b a un electrodo Al-0,4%Mn en solución 0,006 M de ácido sulfúrico y 120 V. La diferente naturaleza de los centros emisores se constata a partir de la coloración e intensidad particulares de cada emisión.

Los espectros de emisión de electroluminiscencia ( $eI$ ) para electrodos de aluminio puro y dopado con Mn (0,4%) ó Cu (0,4%) en la zona de longitudes de onda 350-700 nm se muestran en la figura IV.2. Estos fueron obtenidos mediante anodizado de los electrodos en solución de ácido sulfúrico 0,006 M a un voltaje eficaz  $V_{\text{eff}} = 120$  V, el cual corresponde al rms de la onda sinusoidal (es decir, a la raíz cuadrada del valor cuadrático medio del voltaje instantáneo). En estas medidas espectrales se seleccionaron voltajes de anodizado compatibles con emisiones intensas, pero mucho menores que las correspondientes a la ruptura eléctrica del óxido, fenómeno que también está asociado con efectos lumínicos en forma de chisporroteo o arcos voltáicos sobre la superficie del electrodo (Tajima, 1977; Ikonopisov, 1977).

La intensidad de luz que corresponde a una lectura en mV, tenía un valor medio de "corriente oscura" de 0,1 mV. Se empleó, en todos los experimentos, la misma abertura en el detector (fotomultiplicador) para que las intensidades promedio en cada región del espectro resultaran comparables.

Los espectros dependen marcadamente de la composición de la aleación y están caracterizados por picos de emisión amplios. Con electrodos de Al-99,996% de pureza se obtienen respuestas espectrales caracterizadas por una emisión continua y débil con un pequeño pico en los 580 nm y una banda ancha que se inicia cerca de los 400 nm. Con excepción de las aleaciones que contienen Mn y Cu, el resto de las aleaciones binarias ensayadas Al-M (M = Fe, Si, Pb, Ni, Mg, Ti y Cr) presentan espectros de emisión idénticos al de aluminio puro. Para electrodos dopados con Mn y Cu la intensidad resulta considerablemente reforzada en comparación con aquella del espectro de aluminio puro.



Las muestras conteniendo Mn como impureza activadora muestran una fuerte banda de emisión luminiscente con máximo en los 580 nm, mientras que las muestras dopadas con Cu exhiben una banda amplia de emisión con picos en los 500 y 580 nm. Se debe destacar que para el resto de las aleaciones y aluminio puro en particular se presenta una banda de baja intensidad cercana a los 580 nm (Figura IV.2, curva punteada). Sin embargo, es difícil que dicha contribución sea debida exclusivamente a posibles contaminantes de Mn, ya que éste se encuentra en esas aleaciones y en las Al-Cu en el orden de 1 ppm. De modo que se puede inferir, que en las aleaciones Al-Cu existe un refuerzo de la emisión a dicha longitud de onda por la presencia de Cu como dopante, solapada a un efecto mucho menor que se origina a partir de la contaminación por Mn.

La influencia de Mn y Cu en los espectros de *el* es altamente comparable con la informada en la literatura para fósforos sólidos a través de una inyección de carga, es decir, incrementando la densidad de energía espectral a las mismas longitudes de onda que para los óxidos de aluminio aquí ensayados (Rindone, 1966) (Ver Apéndice).

Los flashes anódico y catódico sólo pueden detectarse luego de la correspondiente inversión de polaridad del electrodo. Por lo tanto para estudiar la cinética de estos destellos transitorios de *el* se procedió a anodizar los electrodos a un valor  $V_{\text{eff}}$  constante para electroformar la película de óxido, y posteriormente aplicar una onda cuadrada de voltaje centrada en cero, de amplitud (U) y frecuencia (f) variables. En general, a valores constantes de U y  $V_{\text{eff}}$  en un dado experimento, la intensidad de la emisión del flash catódico es marcadamente mayor que la correspondiente al flash anódico. Esto puede advertirse directamente en la figura IV.3, donde se presentan transitorios catódico (curva A) y anódico (curva B) de la intensidad de emisión para  $V_{\text{eff}} = 66 \text{ V}$  y  $U = 80 \text{ V}$ , y filtrada  $\lambda = 580 \text{ nm}$  con un electrodo de Al-0,4%Mn. En la figura se muestra además la variación temporal de la perturbación U de acuerdo a la onda cuadrada de potencial aplicado a la celda. De la integración de los transitorios de *el* resultan 680 unidades de intensidad de luz por segundo durante la polarización catódica y 59 unidades de intensidad de luz por segundo durante la aplicación de la polarización anódica.

Se considerarán inicialmente los transitorios de luminiscencia correspondientes a la polarización catódica de los electrodos. Para parámetros fijos de la onda aplicada de tensión de excitación, el decaimiento de las curvas a 580 nm para los electrodos de Al-0,4%Mn muestra una relación lineal entre el  $\ln$  (Intensidad de luz) y el tiempo transcurrido,

tal como se muestra en la figura IV.4. Los valores experimentales pueden ajustarse por una expresión del tipo:

$$I = I_0 \exp (-k_c t) \quad (\text{IV.1})$$

donde  $I$  representa el valor instantáneo de intensidad de luz medido a partir de  $I_0$  (valor máximo de  $I$  a  $t = 0$ ) y  $k_c$  corresponde a la constante de velocidad para un decaimiento de primer orden.

Los valores de  $I_0$  resultan independientes del voltaje eficaz  $V_{\text{eff}}$ , al menos en el alcance ensayado  $50\text{V} \leq V_{\text{eff}} \leq 100\text{V}$ .

Los datos de la figura IV.4, para  $V_{\text{eff}} = 66\text{ V}$  y  $U = 80\text{ V}$ , permiten evaluar  $\tau^*$ , o sea el tiempo necesario para que la intensidad de luz decaiga hasta un valor  $1/e$  respecto del inicial:

$$\tau^* = 1 / k_c \quad (\text{IV.2})$$

Para el experimento en consideración, resulta un valor de  $k_c$  aproximadamente igual a  $35\text{ s}^{-1}$ , o sea  $\tau^* \approx 0,029\text{ s}$ .

La figura IV.5 presenta los valores de  $\ln k_c$  en función de la relación  $U/d$ , es decir la amplitud de la onda cuadrada de excitación dividida por el espesor  $d$  estimado para la película de óxido barrera conforme a la ecuación (Diggle, et.al., 1969; Zahavi, et.al., 1982):

$$d = 14(\text{Å/V}) V_{\text{eff}} \quad (\text{IV.3})$$

La ordenada al origen en el gráfico de la figura IV.5 se incrementa a medida que disminuye el espesor de la capa barrera. Si bien los valores de  $k_c$  dependen de  $V_{\text{eff}}$  y  $U$ , resultan independientes de la frecuencia de la onda cuadrada de excitación para frecuencias  $0,2\text{ Hz} \leq f \leq 20\text{ Hz}$ .

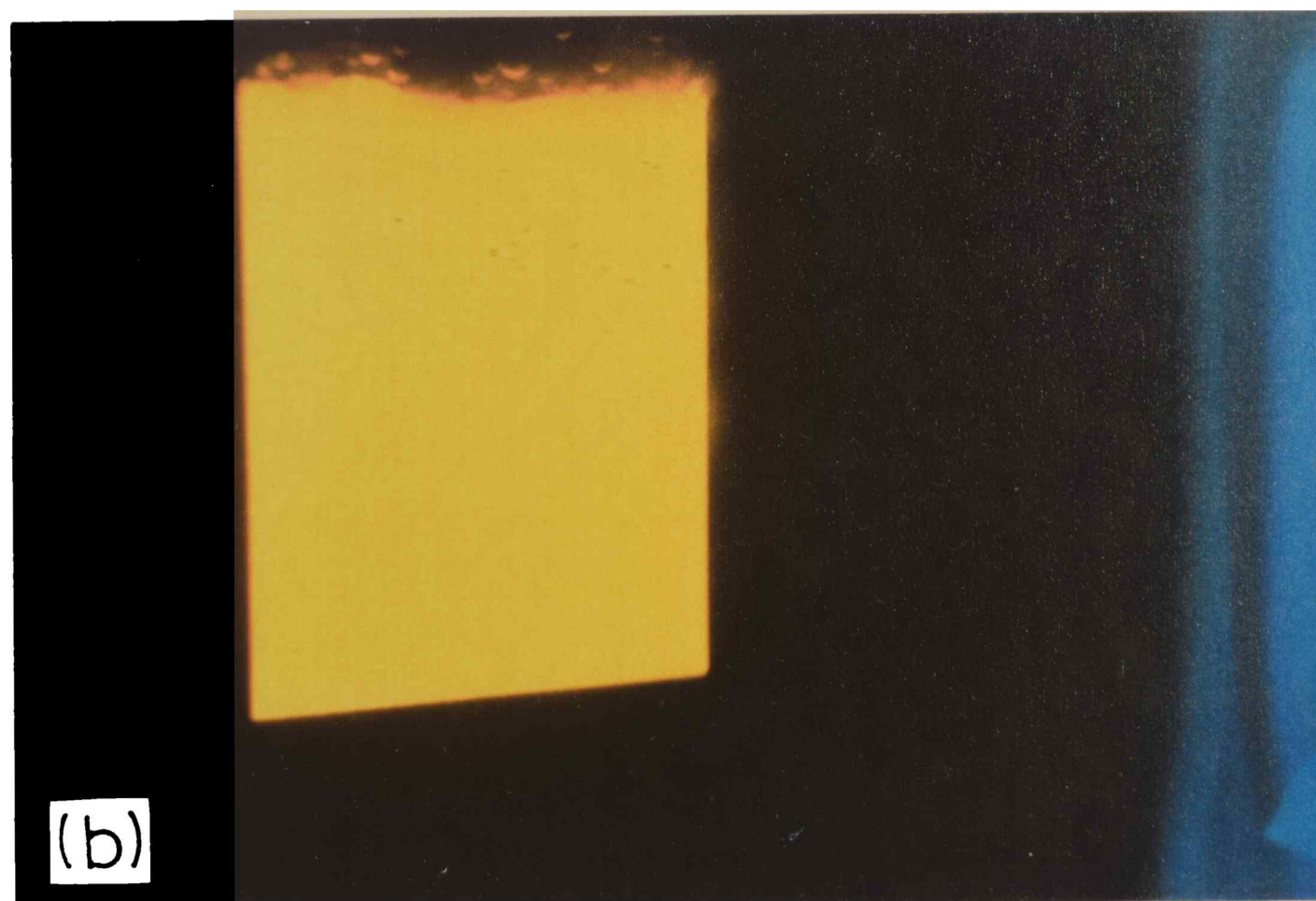
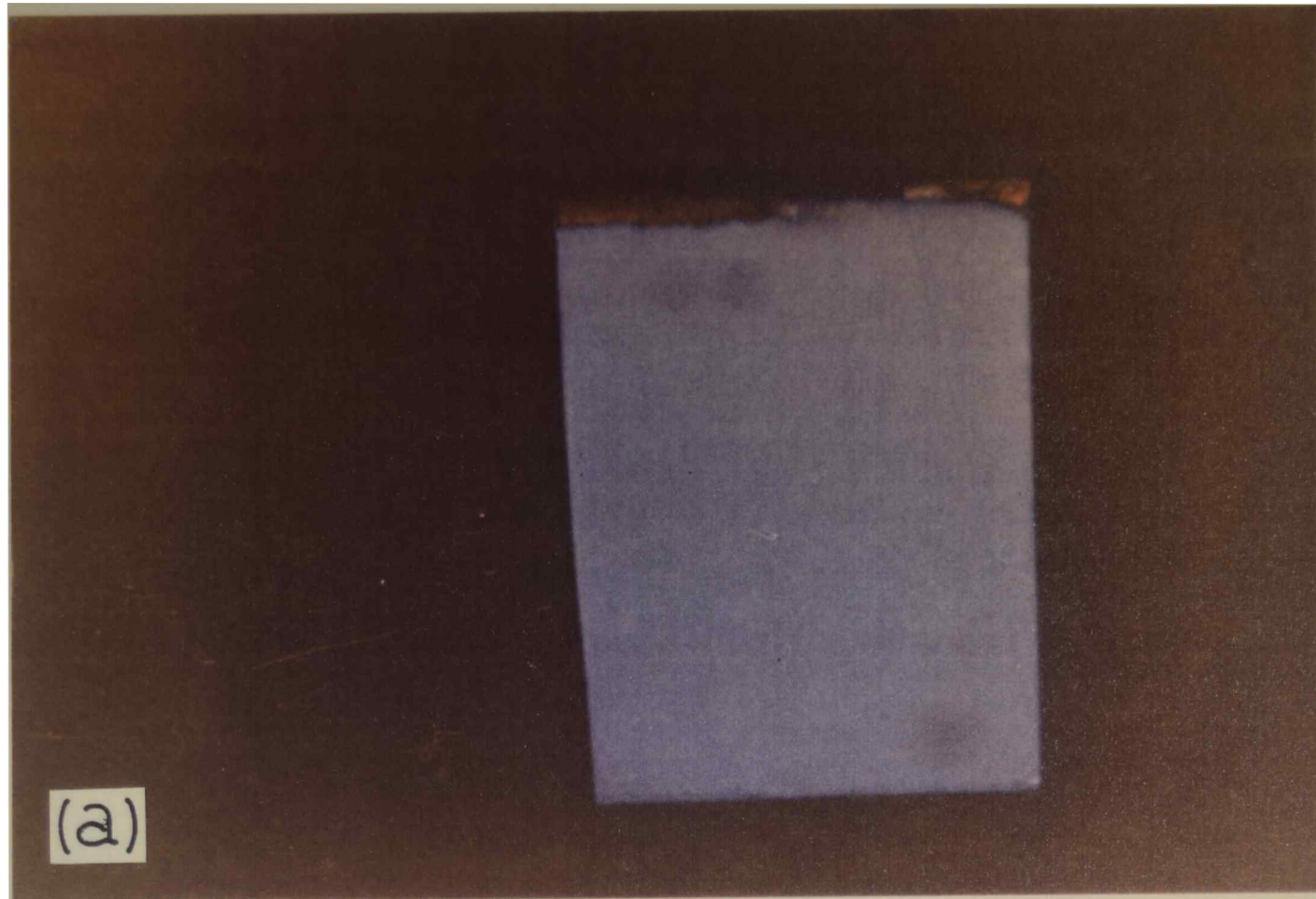
Consideremos ahora los transitorios de intensidad de luz correspondientes a la polarización anódica de electrodos Al-0,4%Mn (Figura IV.4). A pesar del mayor error experimental presente en el registro de estos transitorios, ya que involucran una menor relación señal/ruido, se observa que el rápido decaimiento inicial de la intensidad de luz

con el tiempo ajusta también, razonablemente, una relación lineal  $\ln I$  vs.  $t$ , para la cual la constante de velocidad de decaimiento anódica ( $k_a$ ) de primer orden resulta aproximadamente igual a  $39 \text{ s}^{-1}$ . Este valor de  $k_a$  es cercano al obtenido para la polarización en sentido catódico a iguales condiciones de  $V_{\text{eff}}$  y  $U$ . El tramo final de los transitorios anódicos puede describirse, tentativamente, mediante una relación lineal  $\ln I$  vs.  $t$ . La pendiente de dicha recta es casi la mitad de la correspondiente al decaimiento inicial (Figura IV.4). Sin embargo la porción final de los transitorios anódicos también ajustan, de modo aceptable, una relación lineal  $I$  vs.  $t^{-1}$ . Así, la figura IV.6 muestra graficados nuevamente los valores experimentales de los transitorios de intensidad de luz de la polarización anódica para tiempos mayores que 20 ms, ya presentados en la figura IV.4, pero aquí en función de la inversa del tiempo. De este modo, el error involucrado en la escala de intensidad de luz a tiempos largos (véase por ejemplo, curva B en la figura III.3.a) impide sacar conclusiones definitivas sobre el cumplimiento de la ley semilogarítmica para el decaimiento a estos tiempos largos. A pesar de esto, es posible advertir claramente en el gráfico  $\ln I$  vs.  $t$  (Figura IV.4) una transición en el comportamiento cinético de los decaimientos de  $I$  para los electrodos polarizados anódicamente.

Por otra parte, se estudió la dependencia de los valores de  $k_c$  con la temperatura del medio electrolítico. La figura IV.7 presenta una dependencia tipo Arrhenius, para temperaturas entre  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . En consecuencia se puede expresar la constante  $k_c$  en la forma:

$$k_c = A \exp(-\Delta E^*/RT) \quad (\text{IV.4})$$

donde  $\Delta E^*$  es la energía aparente de activación,  $A$  el factor pre-exponencial,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. El valor estimado para  $\Delta E^*$  es  $12,0 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Lamentablemente, no fue posible extender el estudio a mayores valores de temperatura, ya que ello implicaría un incremento marcado en la velocidad de disolución de la capa anódica.



**Figura IV.1.** (a) Electrodo de Al-99,99% anodizado en 0,25 M  $(\text{COOH})_2$  a 40 V (CA); y (b) electrodo de Al-0,4% Mn anodizado en 0,006 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 120 V (CA).

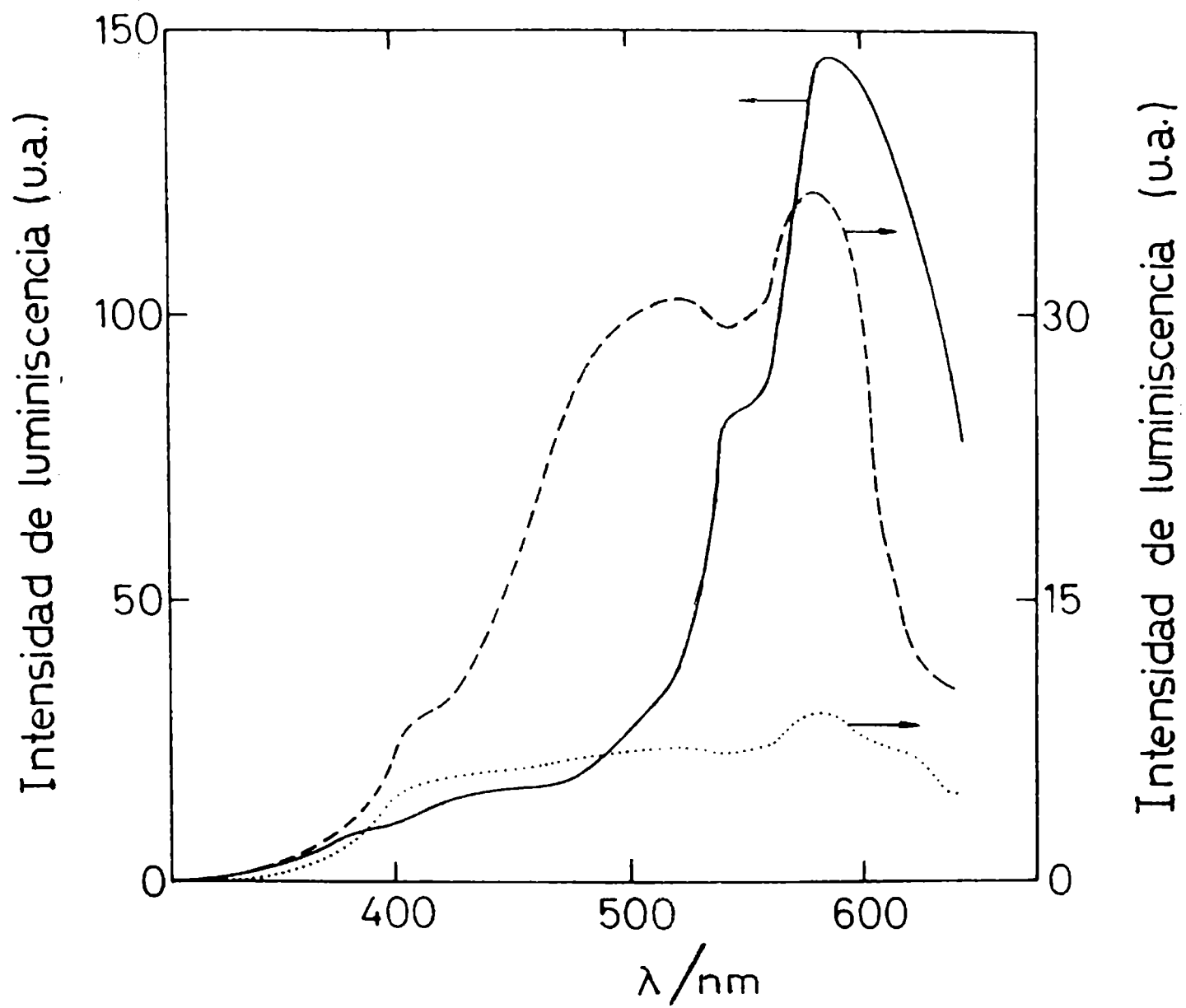
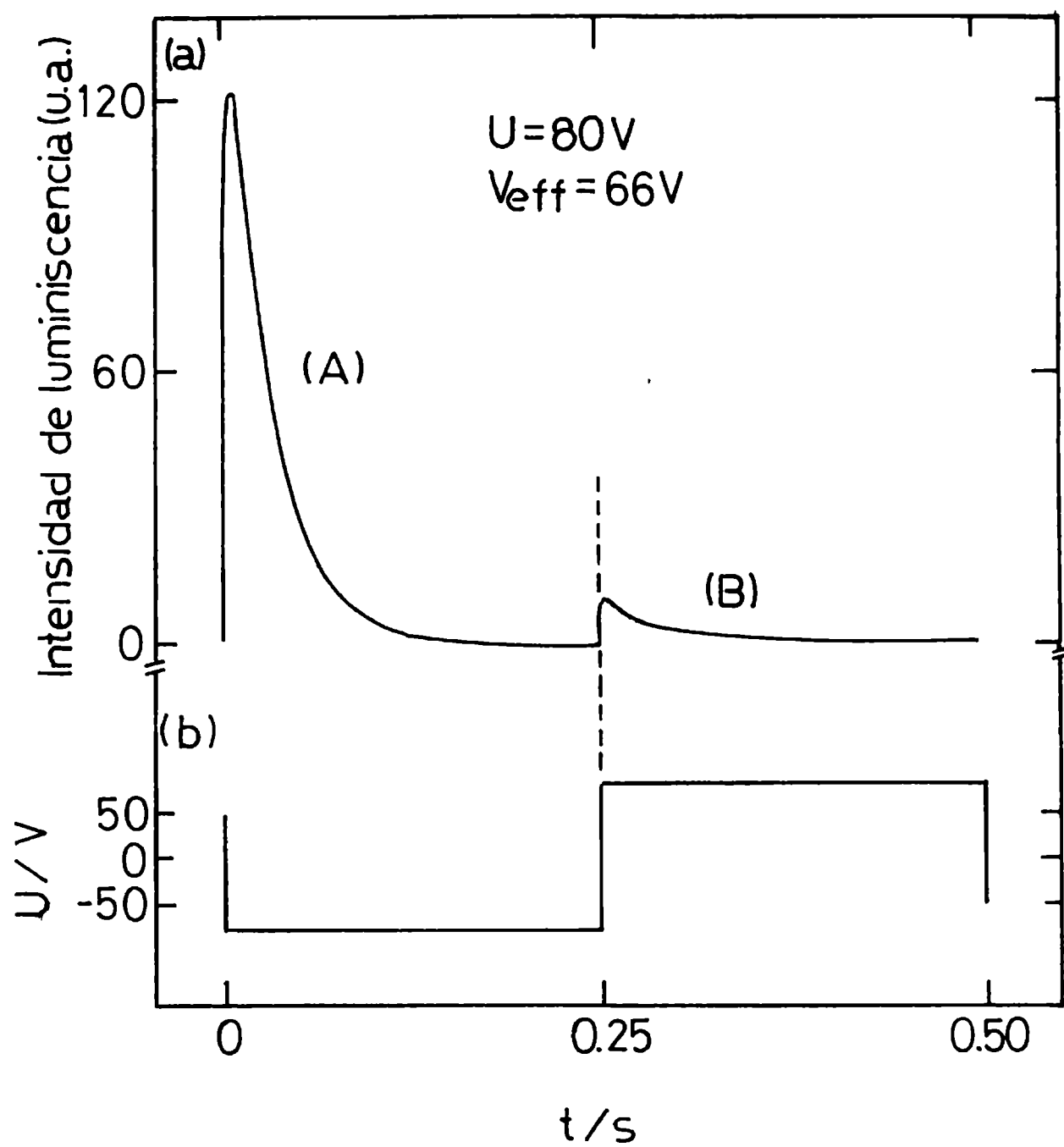
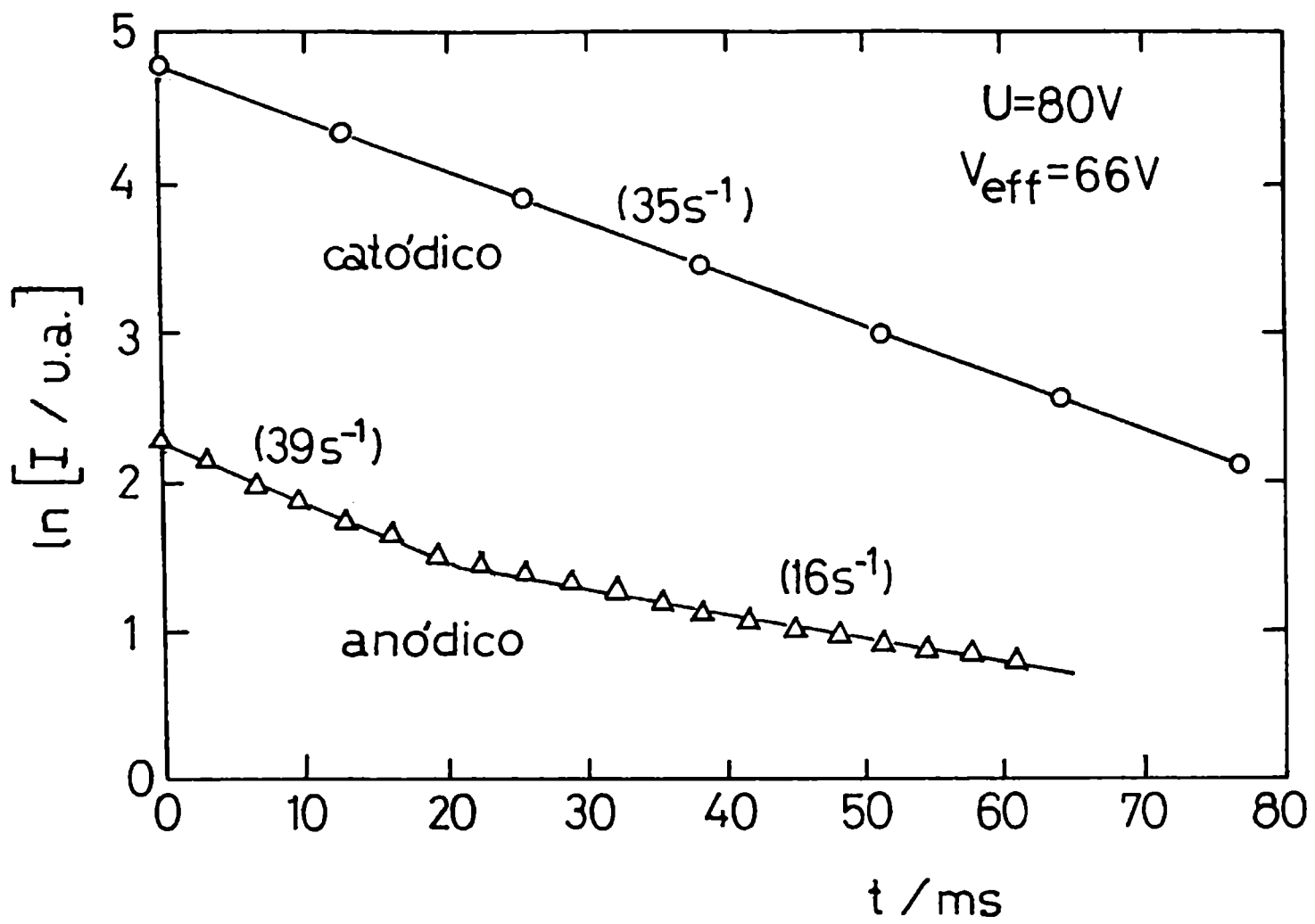


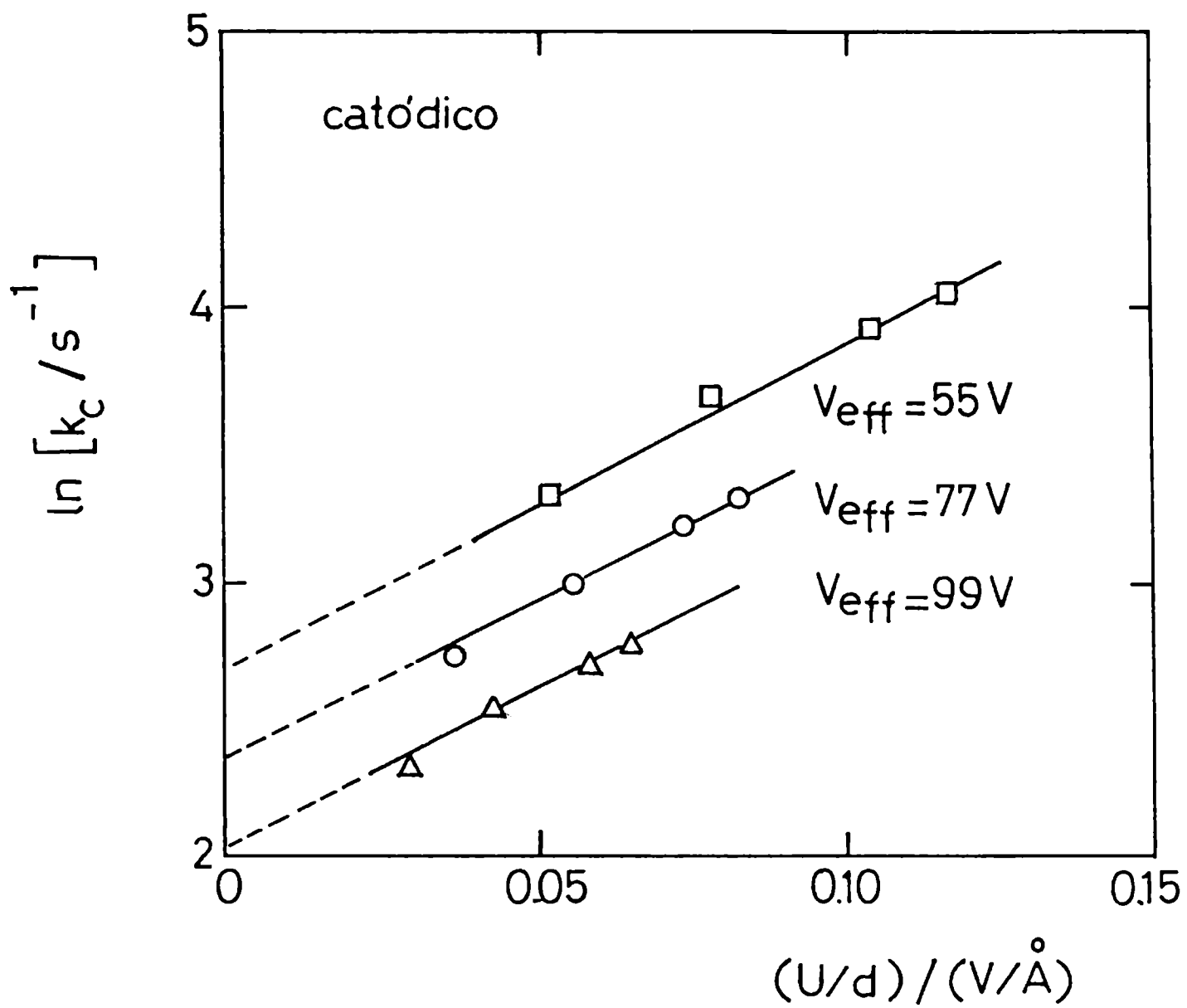
Figura IV.2. Espectros de emisión de electroluminiscencia de electrodos de aluminio puro ( $\cdot\cdot\cdot$ ); dopados con Cu ( $---$ ); y dopados con Mn ( $—$ ). La intensidad de luminiscencia fue graficada en unidades arbitrarias (u.a.).  $V_{\text{eff}} = 120$  V.



**Figura IV.3.** (a) Transitorios catódico (curva A) y anódico (curva B) de la intensidad de emisión para  $V_{eff} = 66$  V y  $U = 80$  V y filtrada  $\lambda = 580$  nm con un electrodo de Al-0,4%Mn.  
 (b) Onda cuadrada de voltaje de excitación.

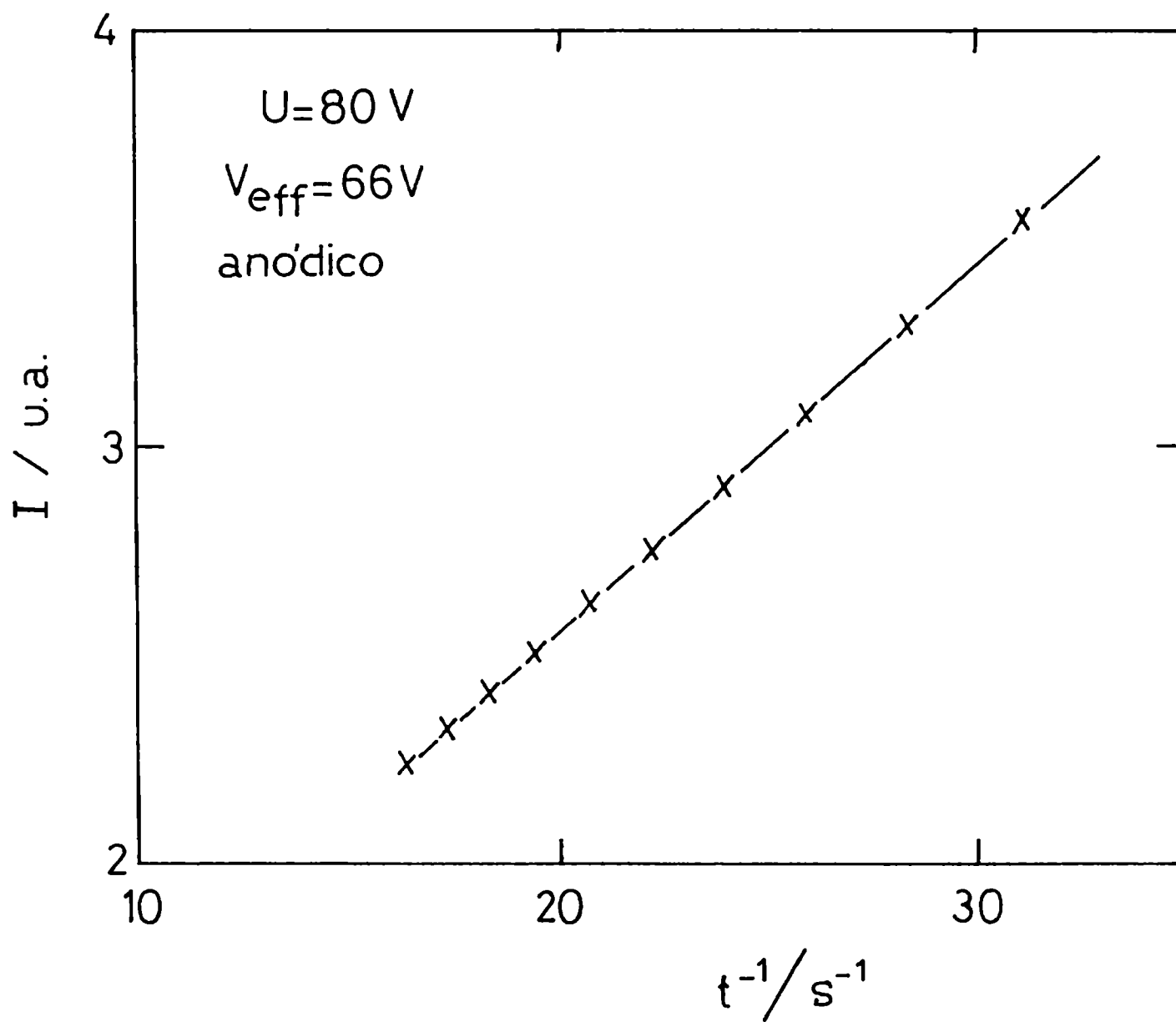


**Figura IV.4.** Dependencia de la intensidad de electroluminiscencia con el tiempo durante las polarizaciones catódica y anódica para  $U = 80$  V. Electrodo de óxido de aluminio dopado con Mn, formados a  $V_{\text{eff}} = 66$  V. Los valores de  $k_a$  y  $k_c$  (en  $s^{-1}$ ) se indican entre paréntesis.

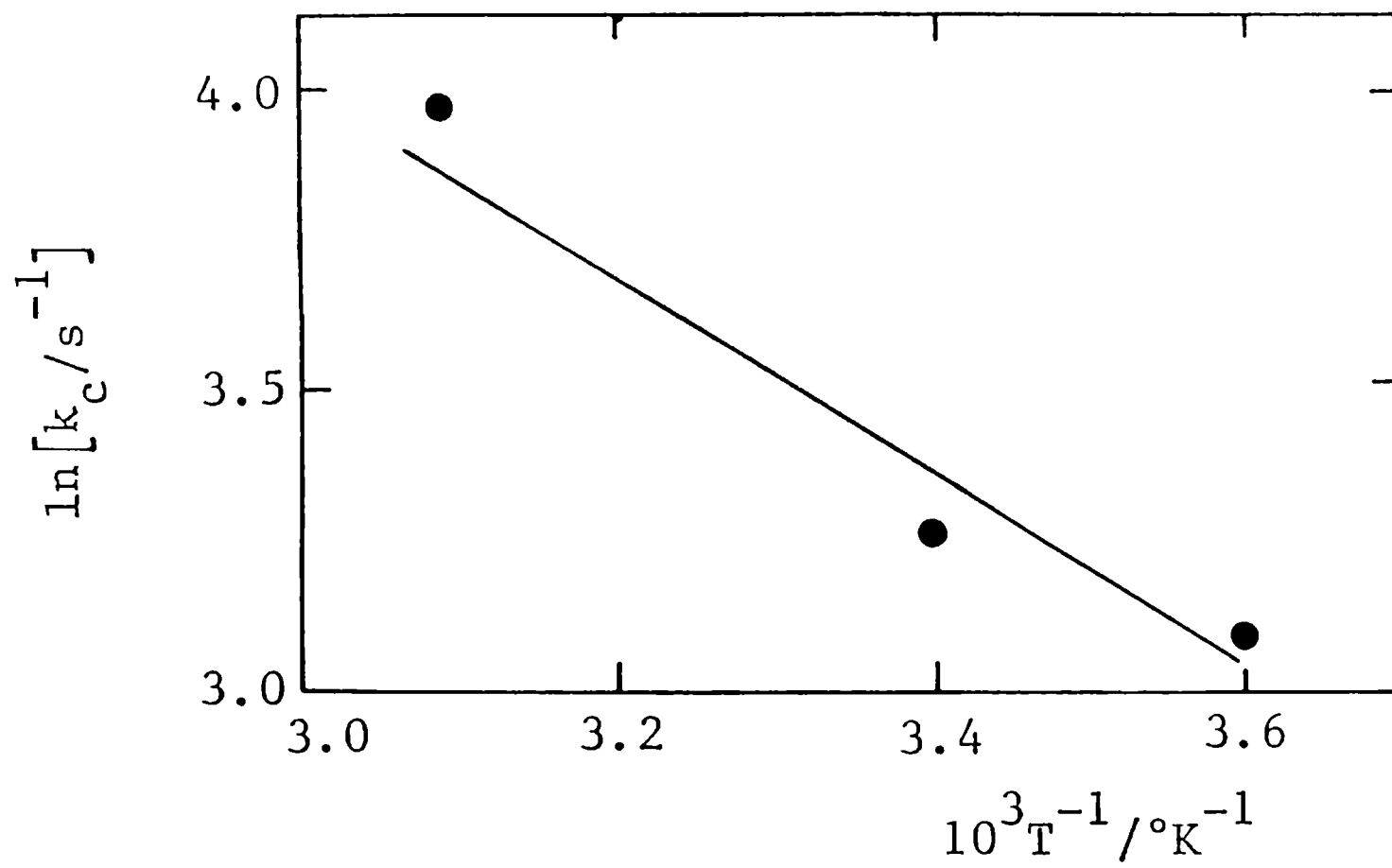


**Figura IV.5.** Dependencia de  $k_c$  con la relación  $U/d$ . Electrodo de óxido de aluminio dopado con Mn, formado a diferentes  $V_{\text{eff}}$ .





**Figura IV.6.** Intensidad de electroluminiscencia vs.  $t^{-1}$  para la porción final de los transitorios. Hemiciclo anódico de tensión aplicada a  $U = 80$  V. Electrodo de óxido de aluminio dopado con Mn, formado a  $V_{\text{eff}} = 66$  V.



**Figura IV.7.** Gráfico de Arrhenius para  $k_c$ . Electrodo de óxido de aluminio dopado con Mn.  $U = 70 \text{ V}$ ;  $V_{\text{eff}} = 66 \text{ V}$ .

## CAPITULO V

### ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRONICAS DE PELICULAS BARRERA DE OXIDOS DE ALUMINIO

Las películas barrera sobre aleaciones Al-x%Mn ( $x \leq 0,4$ ) fueron electroformadas en 0,006 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solución A) y en 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (solución B) por aplicación de un voltaje efectivo  $ac$   $V_{eff} = 6,4$  V. Posteriormente y en control potencioestático se midieron pulsos de fotocorriente a diferentes valores del potencial de electrodo. El área iluminada fué 1,13 cm<sup>2</sup> y la longitud de onda de la excitación laser  $\lambda = 308$  nm. En la figura V.1 se presentan estos resultados correspondientes a un electrodo de Al-0,01%Mn en solución A y para valores de potencial de electrodo entre 5 V y -2 V. La respuesta del sistema a la excitación laser en condiciones de potencial controlado es un rápido crecimiento inicial de la fotocorriente, de acuerdo a la aparición de un fotopotencial, y luego de pasar por un máximo se observa un decaimiento lento. Se detectaron tanto valores positivos como negativos de la fotocorriente ( $i_{ph}$ ). Las medidas de fotocorriente informadas en la literatura para aluminio puro en solución neutra, muestran principalmente fotocorrientes catódicas con un cambio de signo de catódico a anódico a potenciales menos negativos que en este trabajo (Menezes, et al., 1989; Shukla y Stimming, 1989). La fotocarga  $Q_{ph}$  (integración de los transitorios de fotocorriente) decrece continuamente con la disminución del potencial anódico tal como se muestra en la figura V.2. La ausencia de un máximo en dicha dependencia permite descartar un cambio en las propiedades o tipo de óxido en la región de potencial considerada, en particular las transiciones electrónicas con estados localizados de niveles de energía profundos.  $Q_{ph}$  es independiente de los parámetros eléctricos del sistema, como caída óhmica en el electrolito o capacidad del electrodo, y por lo tanto es proporcional a la eficiencia de conversión fotón/corriente. De acuerdo a la intensidad de la luz y  $Q_{ph}$ , la eficiencia cuántica varía aproximadamente entre  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  electrones por fotón. Este valor es del mismo orden de magnitud que el de la respuesta en fotocorriente de capas de óxido de Ti excitadas con luz de energía inferior a la de la banda prohibida ("band gap") (Badawy et.al., 1989) y de la respuesta en fotocorriente de aluminio puro con intensidades de luz menores a las de este trabajo (Shukla y Stimming, 1989).

La cinética de relajación del fenómeno de fotocorriente se puede determinar a partir de la dependencia de el  $\ln(i_{ph})$  con el tiempo. Por ejemplo en la figura V.3 se muestran los datos experimentales de las curvas 1 y 2 de la figura V.1 y las correspondientes rectas de regresión. Los resultados muestran un decaimiento de los valores de la fotocorriente de acuerdo a una ley de primer orden que puede escribirse:

$$i_{ph} = i_{ph}^{\circ} \exp(-\epsilon t) \quad (V.1)$$

donde  $i_{ph}^{\circ}$  es un valor proporcional al número de fotones en el flash.

Conforme a las pendientes de las rectas de ajuste, la constante de tiempo resulta  $\epsilon = (1,04 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , valor comparable al obtenido para óxidos de Ni con la misma técnica experimental (Plieth y Rieger, 1989).

La figura V.4 es una gráfica de los valores pico de los pulsos de fotocorriente en función del potencial de electrodo, obtenidos para la aleación Al-0,01%Mn en las soluciones electrolíticas A y B conforme a las condiciones de polarización descritas para la figura V.1. Es posible derivar de esta gráfica los valores de potencial de campo nulo en el óxido, los cuales dependen del electrolito utilizado, reflejando probablemente los cambios de pH entre las soluciones consideradas, pero resultan independientes de la presencia de Mn en la aleación.

En experimentos con control galvanostático de los electrodos iluminados se midieron los transitorios de fotopotencial ( $V_{ph}$ ) a distintos valores de corriente de operación entre -5 mA y 5 mA. En la figura V.5 se presentan los resultados para la aleación Al-0,1%Mn en la solución A, donde se detectaron valores positivos y negativos de  $V_{ph}$ . La dependencia lineal de  $V_{ph}$  con el tiempo en gráfico semilogarítmico (Figura V.6) sugiere un proceso de decaimiento con control difusional.

Puesto que las películas anódicas formadas en la solución B muestran pulsos de fotocorriente pero no de fotovoltaje, los procesos de recombinación son más rápidos en esta solución. Los resultados no presentan diferencias para las distintas concentraciones de Mn en el óxido (hasta concentraciones de 0,4%), tal que el origen de la fotocorriente no puede ser asociado con la presencia de estados electrónicos vinculados al Mn como dopante.

Completando el estudio de las propiedades electrónicas de estas películas pasivantes se realizaron medidas con la técnica de espectroscopía de impedancia. En la figura V.7 se muestra un típico diagrama de Bode de la película pasiva formada sobre Al-99,996% en solución B a  $V_{\text{eff}} = 6,4 \text{ V}$ , el cual está caracterizado por un comportamiento netamente capacitivo en la región de frecuencias estudiadas. La estabilidad en el tiempo así como la reproducibilidad del diagrama de impedancia sugieren, al igual que los valores despreciables de la corriente estacionaria a potencial constante, que la formación del óxido es un proceso altamente irreversible. Esto permite suponer que las propiedades de la capa pasiva se mantienen inalteradas al aplicar, posteriormente a su formación, un potencial de continua menos positivo que el potencial de formación  $E_{\text{for}}$ .

Con el objeto de estudiar películas barrera de espesores delgados, como las utilizadas en los componentes electrónicos, se realizaron experimentos a un potencial máximo de formación de aproximadamente 1,8 V y particularmente en la solución B, ya que el comportamiento electroquímico y la estructura de estos óxidos han sido ampliamente descritos en la literatura (Takahashi y Nagayama, 1978; Konno, et al., 1980).

La película de óxido fue electroformada potenciodinámicamente a una velocidad de barrido del potencial  $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  comenzando al potencial de circuito abierto, hasta un potencial de formación  $E_{\text{for}} = 1,79 \text{ V}$ . Este nivel de polarización se mantuvo por una hora a fin de alcanzar un estado cuasi-estacionario, el cual corresponde a un espesor de película constante, del orden 10 nm. Se obtuvieron espectros de impedancia en el alcance de frecuencias  $0,1 \text{ Hz} \leq f \leq 50 \text{ kHz}$ . Las medidas de impedancia comenzaron al potencial de formación y continuaron luego de aplicar cada vez sucesivas disminuciones del potencial en sentido negativo de 0,2 V.

La observación del diagrama presentado en la figura V.7 no permite decidir si en las altas frecuencias está involucrado más de un proceso de relajación, es decir si deben considerarse múltiples constantes de tiempo en la correspondiente función de transferencia del sistema. Inicialmente, y en vistas a explorar con mayor profundidad esta cuestión, se realizó un ajuste por cuadrados mínimos no-lineales de acuerdo a una función de transferencia o impedancia teórica  $Z(j\omega)$  con un número creciente de constantes de tiempo (Milocco et al., 1989).

En la figura V.8 se presenta un diagrama de impedancia de la película pasiva formada a  $E_{for} = 1,79$  V sobre la aleación Al-0,4%Mn, y el ajuste de acuerdo a la ecuación teórica de la impedancia del sistema  $Z(j\omega)$ :

$$Z(j\omega) = [P_o + P_1(j\omega)] / [1 + Q_1(j\omega)] \quad (V.2)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$  y  $\omega$  es la frecuencia angular. Los valores óptimos de los parámetros de ajuste son  $P_o = 7106,2 \Omega$ ;  $P_1 = 2,27 \text{ s}^{-1} \Omega$ ; y  $Q_1 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ . Se observa que la curva de simulación obtenida, suponiendo una única contribución capacitiva en  $Z(j\omega)$ , exhibe un pobre ajuste de los datos experimentales.

Sin embargo, la inclusión de una segunda constante de tiempo en la función de transferencia permite obtener un ajuste satisfactorio de los resultados experimentales tal como se muestra en la figura V.9. La función de transferencia impedancia queda expresada entonces de la siguiente forma:

$$Z(j\omega) = [P_o + P_1(j\omega) + P_2(j\omega)^2] / [1 + Q_1(j\omega) + Q_2(j\omega)^2] \quad (V.3)$$

La ecuación V.3 puede ser adecuadamente representada por un circuito equivalente conteniendo dos constantes de tiempo, en correspondencia con el orden de los polinomios  $P_i(j\omega)$  y  $Q_i(j\omega)$ . Los valores óptimos de los parámetros del ajuste con los datos experimentales en la figura V.9 son  $P_o = 7937,1 \Omega$ ,  $P_1 = 41,85 \text{ s}^{-1} \Omega$ ,  $P_2 = 0,0069 \text{ s}^{-2} \Omega$ ,  $Q_1 = 0,018 \text{ s}^{-1}$  y  $Q_2 = 0,000042 \text{ s}^{-2}$ .

Los dos procesos capacitivos pueden ser asociados con dos modos de acumulación de carga en la película pasiva (ver descripción del modelo teórico en el capítulo VIII), los cuales están caracterizados por una capacidad del espacio de cargas en el interior de la capa de óxido ( $C_{sc}$ ) y una capacidad de estados superficiales ( $C_{ss}$ ). La contribución de la capacidad de la capa de Helmholtz en la solución electrolítica ( $C_H$ ) se consideró despreciable en comparación con las otras dos. Esta suposición se justifica en que los valores de  $C_{sc}$  y  $C_{ss}$  resultaron ser un orden de magnitud menor que el valor típico, más conservador, de  $C_H = 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Durante el proceso de ajuste de los resultados experimentales se obtuvieron, además, los valores  $\tau_{ss} = C_{ss} R_{ss}$  (constante de

tiempo de los modos de acumulación de carga en estados superficiales) y  $R_p$  (resistencia incluida para modelar la corriente oscura faradaica).

El valor del potencial de banda plana  $E_{fb}$  es uno de los parámetros más importantes a determinar para el estudio de las propiedades semiconductoras de los óxidos anódicos formados sobre sustratos metálicos. Para la interface semiconductor/electrolito puede considerarse válida, en principio, la relación de Mott-Schottky entre la capacidad del espacio de carga en la capa de óxido  $C_{sc}$  y el potencial de electrodo  $E$  (Finklea, 1987; Morrison, 1980):

$$C_{sc}^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0eN_D)(E - E_{fb} - kT/e) \quad (V.4)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del óxido,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $e$  la carga del electrón y  $N_D$  el nivel de dopantes. En consecuencia, la representación  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$  permite estimar  $E_{fb}$  y  $N_D$ . La intersección de la recta con el eje de abscisas (obtenible durante la formación de una capa de agotamiento) es  $E_{fb} + 0,026$  V, sin embargo como la exactitud de la técnica de medida es  $\pm 0,05$  V, usualmente se ignora el término  $kT/e$  (Finklea, 1987).

Con vistas a obtener resultados mas confiables de la capacidad del espacio de cargas a altas frecuencias, los ajustes se realizaron en el plano de admitancias ( $Y = Z^{-1}$ ), el cual se caracteriza por un incremento de los valores absolutos con el aumento de la frecuencia considerada. Los datos de las figuras V.8 ó V.9 se muestran en la figura V.10 como admitancias y presentan una excelente concordancia con los valores teóricos.

Los valores calculados de  $C_{sc}$  resultan independientes de la presencia de Mn como impureza dopante y disminuyen para potenciales de electrodo crecientes en sentido anódico hasta alcanzar un valor constante en la proximidad del potencial de formación (figura V.11a). Los diagramas Mott-Schottky  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$  exhiben una porción lineal hasta alcanzar un comportamiento constante (figura V.11b). Suponiendo un valor de la constante dieléctrica  $\epsilon = 8$ , la concentración de especies donoras determinada a partir de la pendiente de la región lineal de los diagramas Mott-Schottky, resulta  $N_D = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . El potencial de banda plana obtenido con electrodos no dopados y dopados con Mn es aproximadamente  $E_{fb} = -3,95$  V. La figura V.12 muestra un gráfico de  $(i_{ph})^{1/2}$  vs.  $E$  para los valores experimentales de la curva correspondiente a la solución B en la figura V.4. La

dependencia lineal que exhibe este tipo de representación permite determinar más exactamente el potencial de establecimiento del proceso de fotocorriente por extrapolación a  $i_{ph} = 0$ , y el cual puede considerarse como una medida del potencial de banda plana. El valor resultante  $E_{fb} = -4,1$  V está en buen acuerdo con el determinado a partir de medidas de impedancia.

El espesor del espacio de cargas en la película  $W$  varía de acuerdo al potencial aplicado según (Kautek et.al., 1987):

$$W = (2 \varepsilon \varepsilon_0 |E - E_{fb}| / e N_D)^{1/2} \quad (V.5)$$

Introduciendo en la ecuación V.5 el valor de la pendiente del diagrama de Mott-Schottky y  $E = E_{for} = 1,79$  V se obtiene el espesor máximo de la capa de agotamiento  $W = 9,9$  nm.

Por otra parte, el espesor de la película pasiva en condiciones estacionarias presenta una dependencia lineal con el potencial de electrodo, lo cual permite determinar el potencial de espesor nulo  $E_0$ . A partir de medidas de impedancia llevadas a cabo a potenciales de formación crecientes se puede estimar la capacidad del óxido por extrapolación a frecuencia infinita  $C_\infty$  (Bohé et.al., 1989), la cual presenta la siguiente dependencia con el potencial:

$$(C_\infty)^{-1} = R_a (E - E_0) / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (V.6)$$

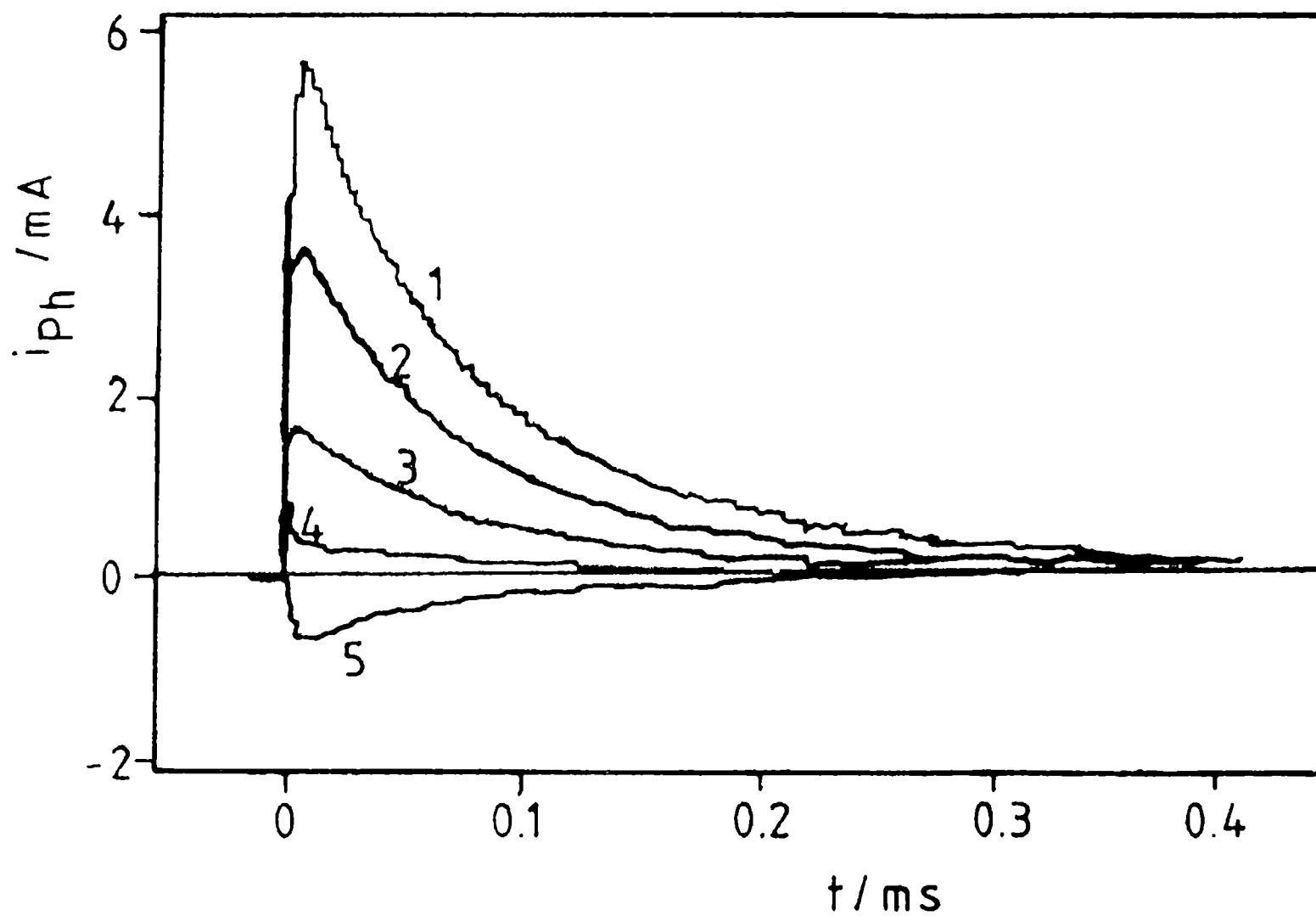
donde  $R_a$  es la relación de anodizado  $R_a = d (E - E_0)^{-1}$  y  $d$  el espesor del óxido. En la figura V.13 se muestra un gráfico de la inversa de  $C_\infty$  con el potencial, cuya linealidad confirma la dependencia explicitada en la ecuación V.6, con pendiente  $\alpha / \varepsilon \varepsilon_0 = 2,5 \times 10^5$  cm<sup>2</sup> A<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y cuya extrapolación al eje de abscisas resulta  $E_0 = -4,35$  V.

Considerando  $R_a = 1,7$  nm V<sup>-1</sup> (de acuerdo a Takahashi y Nagayama, 1978) se obtiene un valor de la constante dieléctrica  $\varepsilon = 8$ , el cual está en concordancia con los valores informados para otras películas barrera de óxido de aluminio (Bessone, et. al., 1983). El análisis precedente permite calcular el espesor del óxido anódico en las condiciones experimentales de este trabajo:  $d = R_a (E_{for} - E_0) = 10,4$  nm.

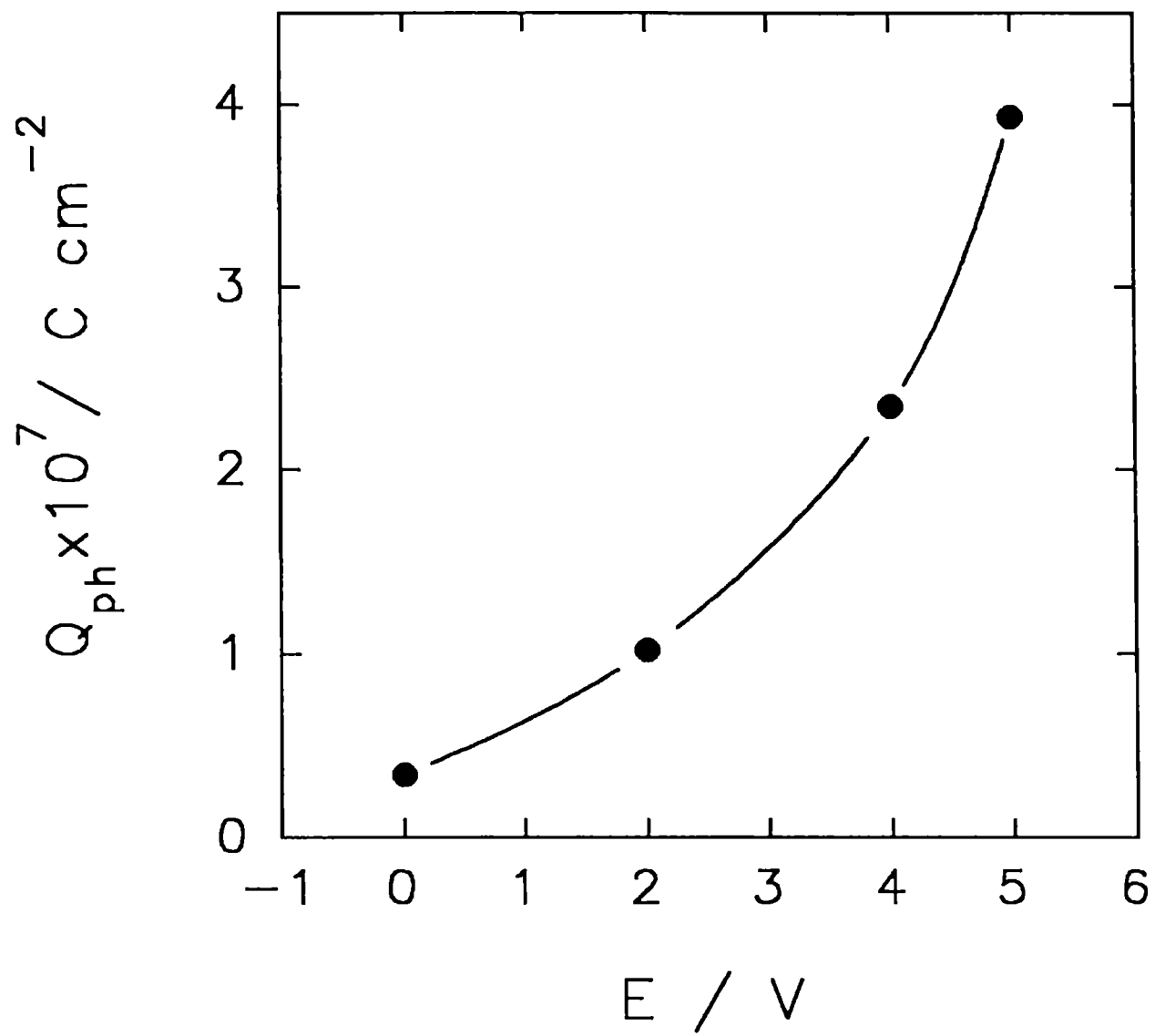


En el proceso de ajuste se permitió que los parámetros del modelo teórico puedan variar libremente sin acotar su alcance de validez. Así resulta que  $R_p$  varía muy poco con el potencial aplicado, como corresponde a su interpretación física (figura V.14).

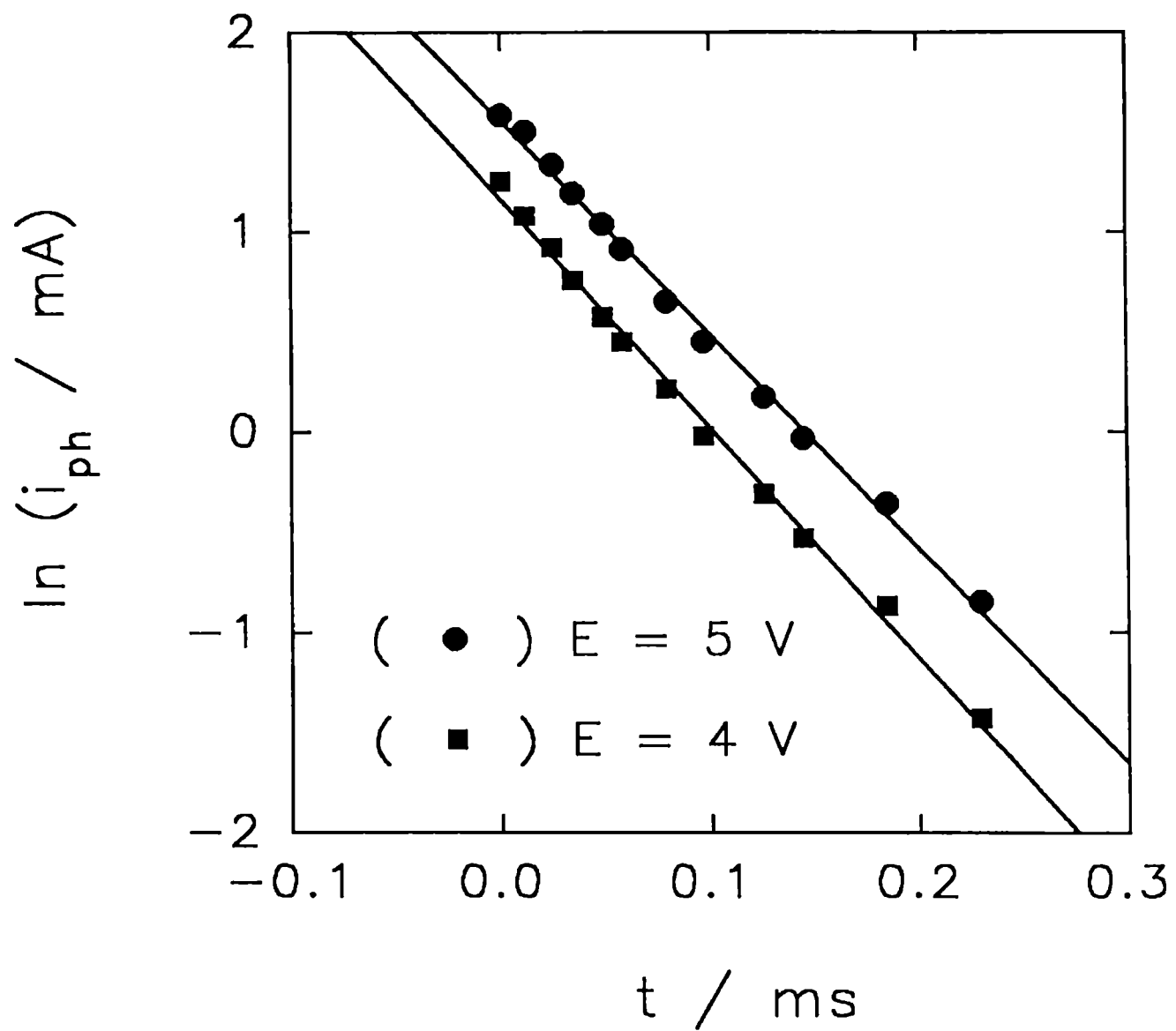
En las figuras V.15 a y b se muestran las variaciones de  $C_{ss}$  y  $R_{ss}$  con el potencial. La curva de la capacidad diferencial de los estados superficiales presenta un máximo en la proximidades de  $E = 1$  V y un comportamiento inverso con el potencial para los valores de la resistencia de los estados superficiales. En consecuencia la constante de tiempo  $\tau_{ss} = C_{ss}R_{ss}$  permanece invariante con el potencial según puede verse en la figura V.16



**Figura V.1.** Pulsos de fotocorriente para la aleación Al-0,01%Mn en 0,006 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes potenciales: (1) E = 5 V; (2) E = 4 V; (3) E = 2 V; (4) E = 0 V; (5) E = -2 V. Area iluminada 1,13 cm<sup>2</sup>.  $\lambda = 308$  nm.



**Figura V.2.** Fotocarga  $Q_{ph}$  en función del potencial de electrodo. Al-0,01%Mn en 0,006 M  $H_2SO_4$ .  $\lambda = 308 \text{ nm}$ .



**Figura V.3.** Logaritmo del decaimiento de la fotocorriente con el tiempo para la aleación Al-0,01%Mn en 0,006 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (●) E = 5 V; (■) E = 4 V.  $\lambda = 308$  nm.

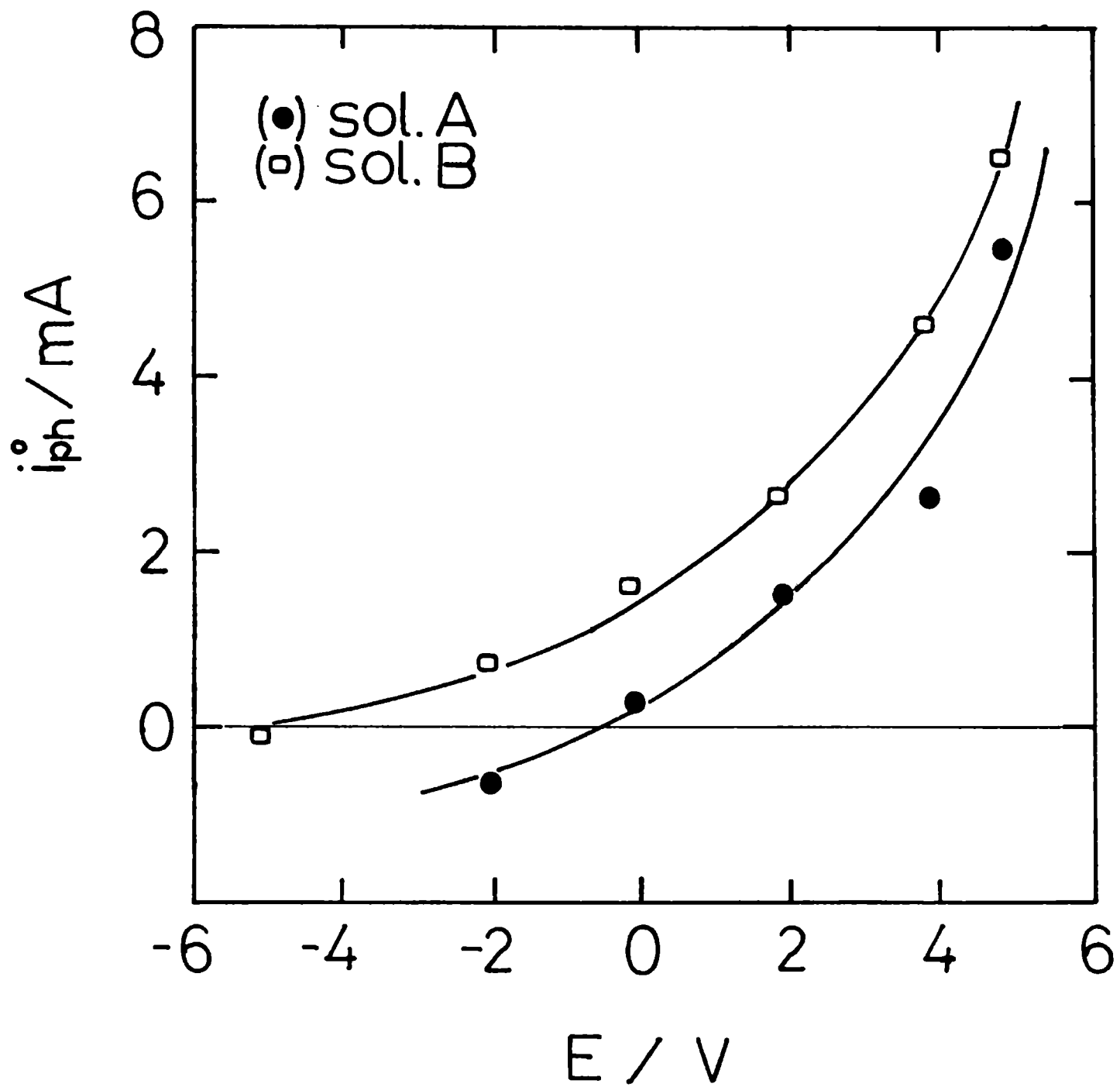
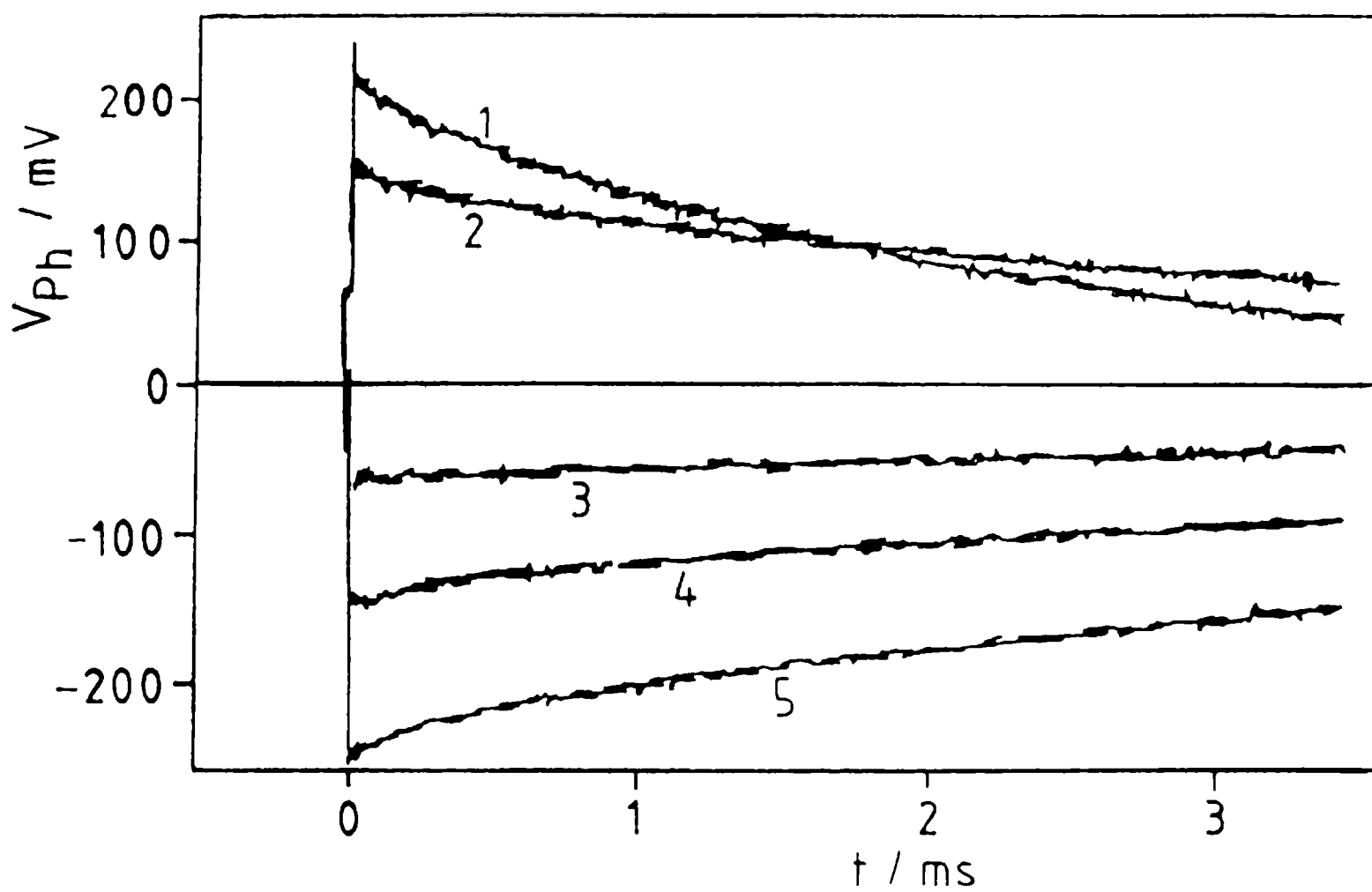
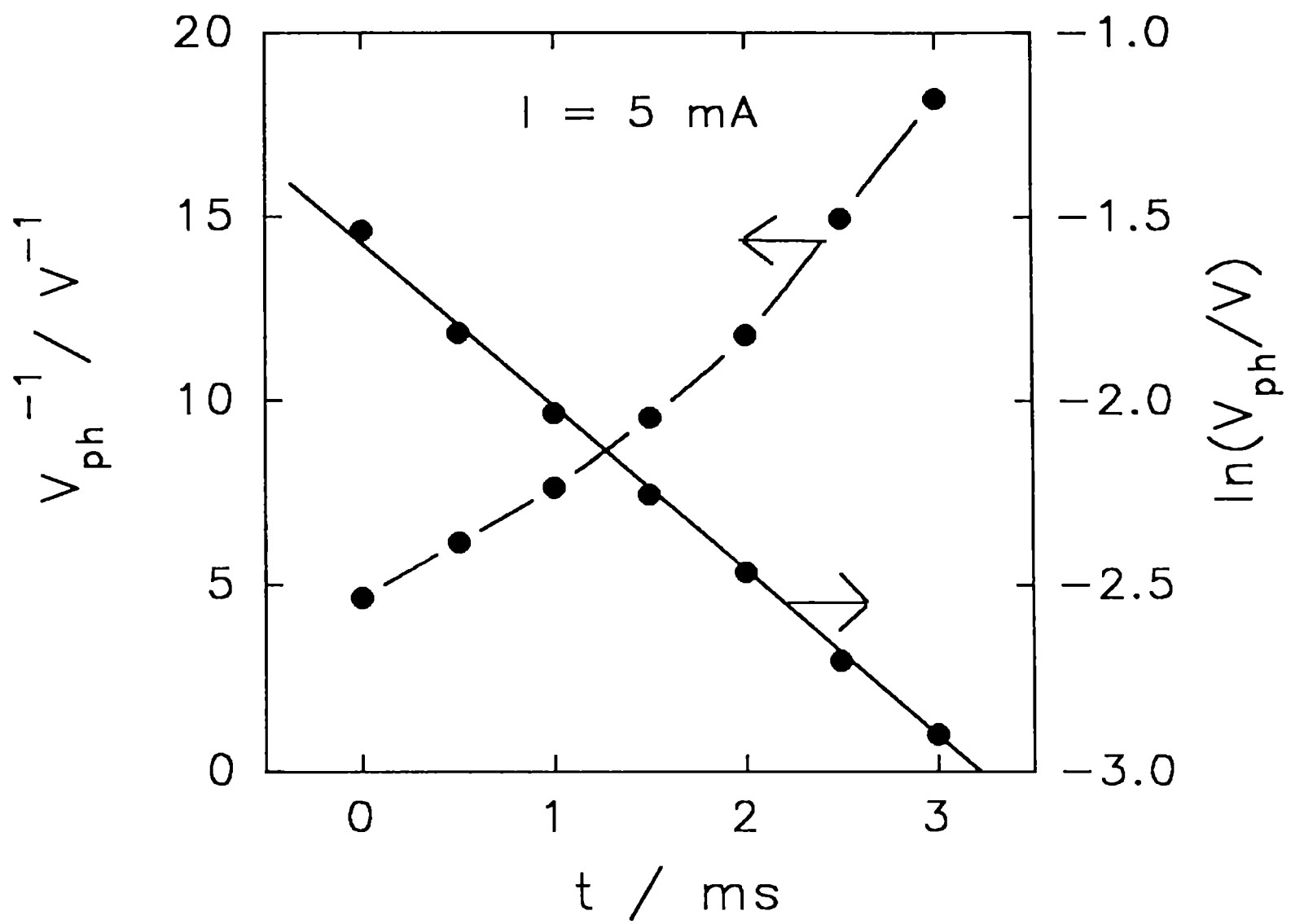


Figura V.4. Fotocorriente de pico  $i_p^o$  en función del potencial de electrodo, para la aleación Al-0,01%Mn en las soluciones A (●) y B (□).



**Figura V.5.** Pulsos de fotopotencial  $V_{ph}$  para Al-0,1%Mn en la solución A a diferentes valores de corriente en régimen galvanostático: (1) 5 mA; (2) 1mA; (3) -1 mA (4) -3 mA; y (5) -5 mA.  $\lambda = 308$  nm.



**Figura V.6.** Decaimiento del fotopotencial: (1) gráfico del logaritmo natural de  $V_{ph}$  vs. tiempo; (2) gráfico de los valores recíprocos de  $V_{ph}$  vs. tiempo.

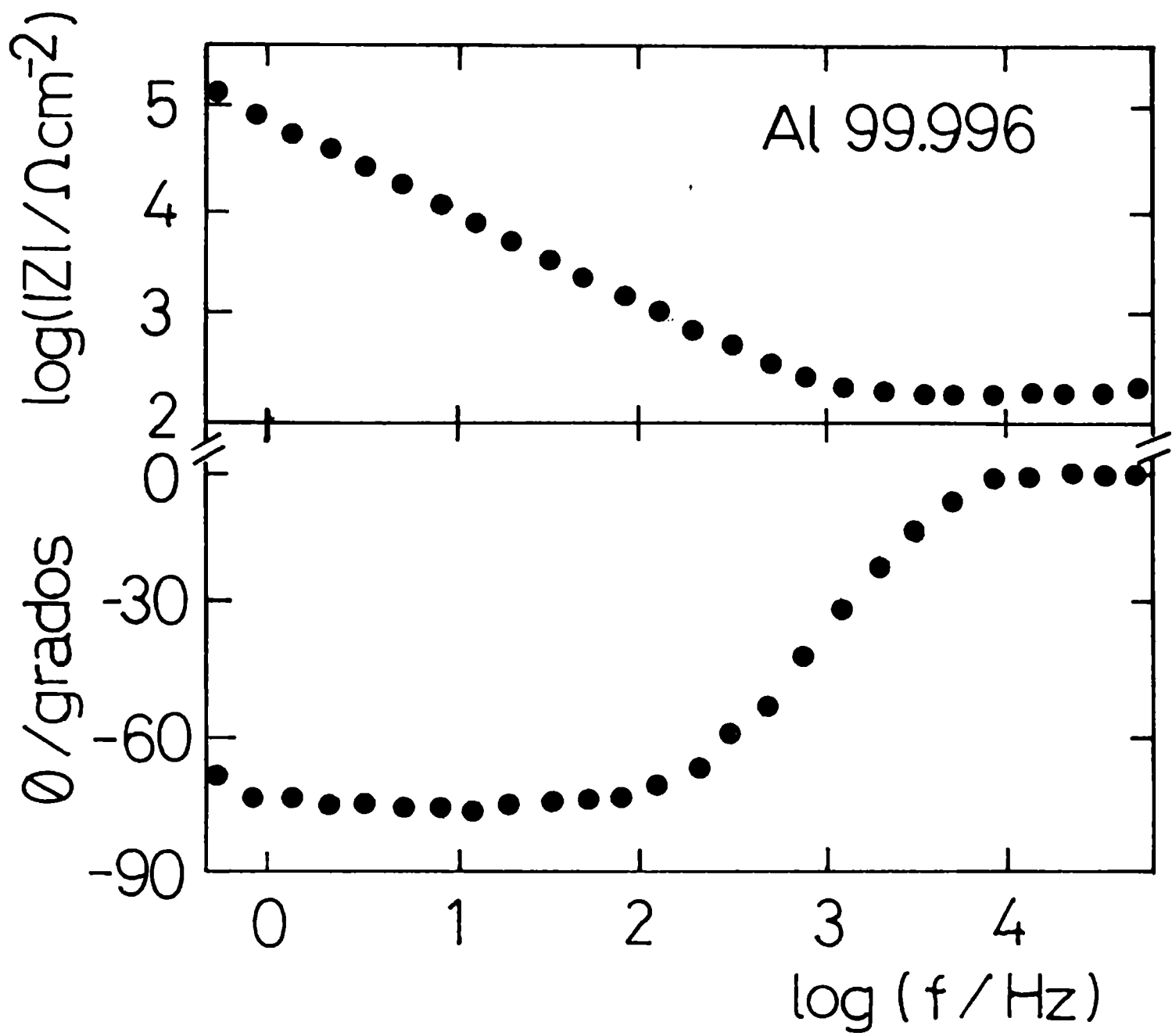
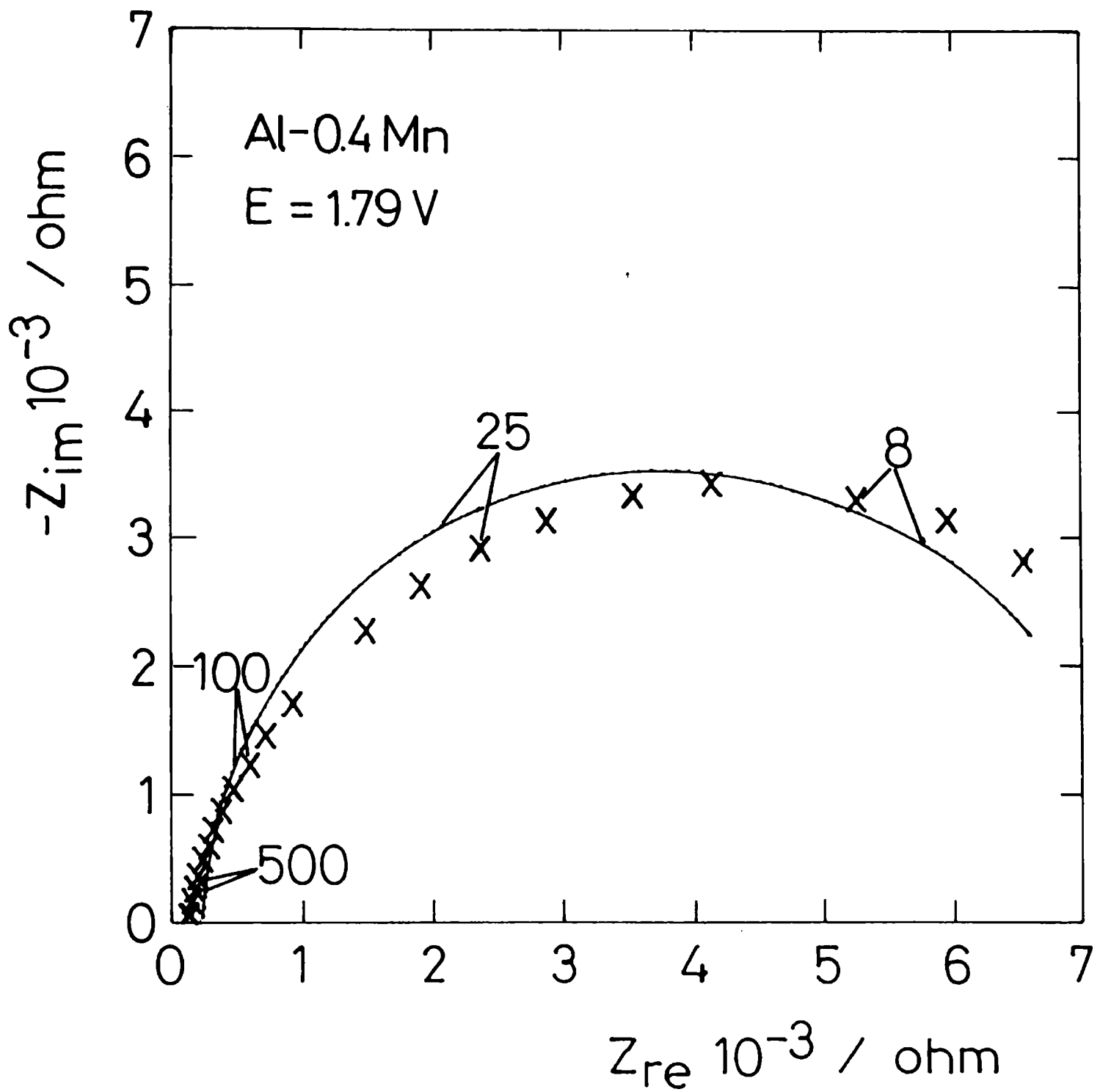


Figura V.7. Diagrama de Bode de la película pasiva formada sobre Al-99,996% en solución B a  $V_{\text{eff}} = 6,4 \text{ V}$ ,  $15^\circ\text{C}$ .





**Figura V.8.** Diagramas de Nyquist de la película pasiva formada sobre Al-0,4%Mn. Datos experimentales (x) y curva ajustada (—) con la ecuación V.2. Los números sobre las curvas indican la frecuencia en Hz.

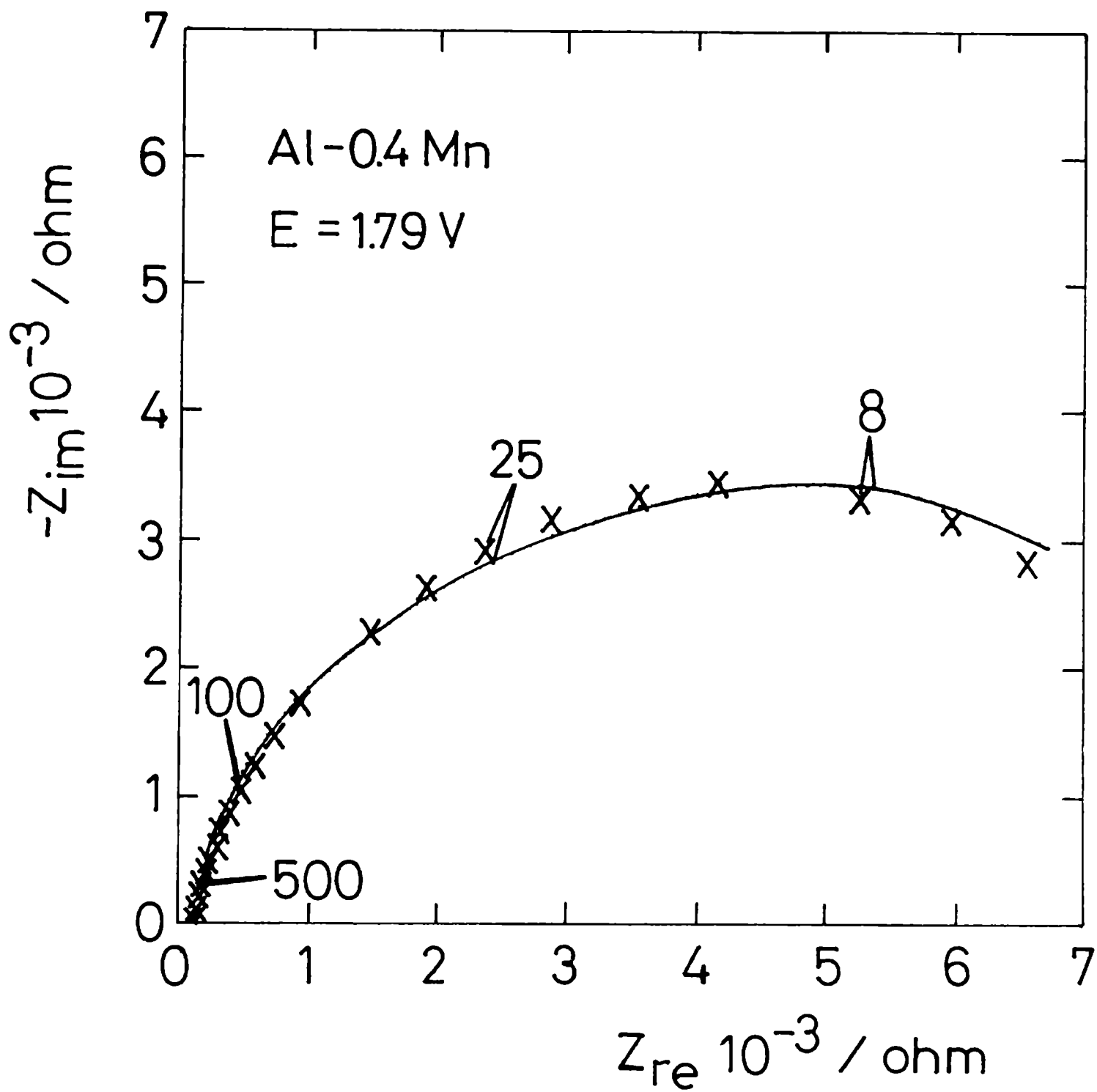


Figura V.9. Diagramas de Nyquist del sistema descrito en la Figura V.8. Datos experimentales (x) y curva ajustada (—) con la ecuación V.3. Los números sobre las curvas indican la frecuencia en Hz.

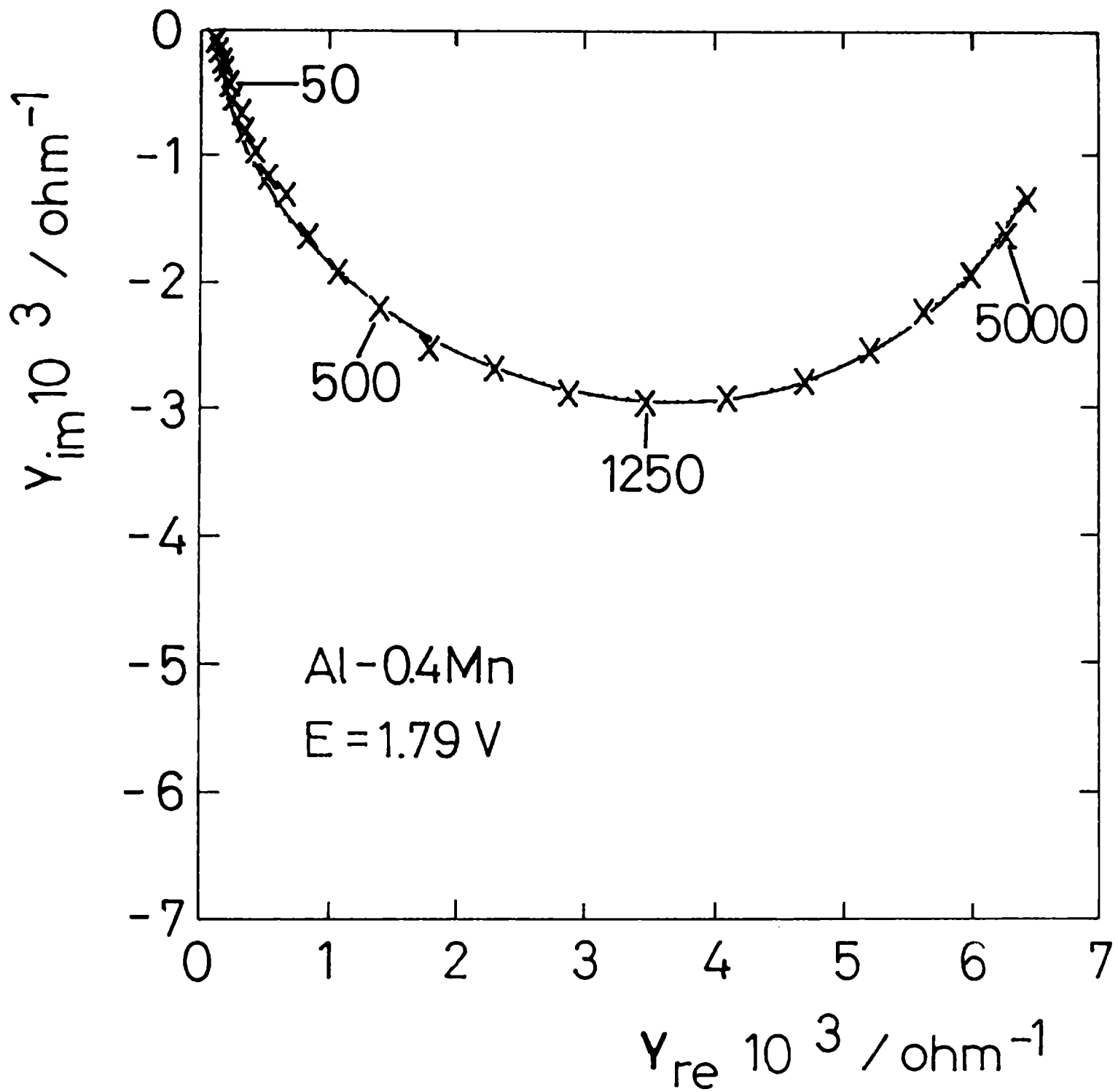


Figura V.10. Diagramas de admitancias en el plano complejo para el sistema de la Figura V.8. Datos experimentales (x) y curva simulada (—). Los números indican las frecuencias en Hz.

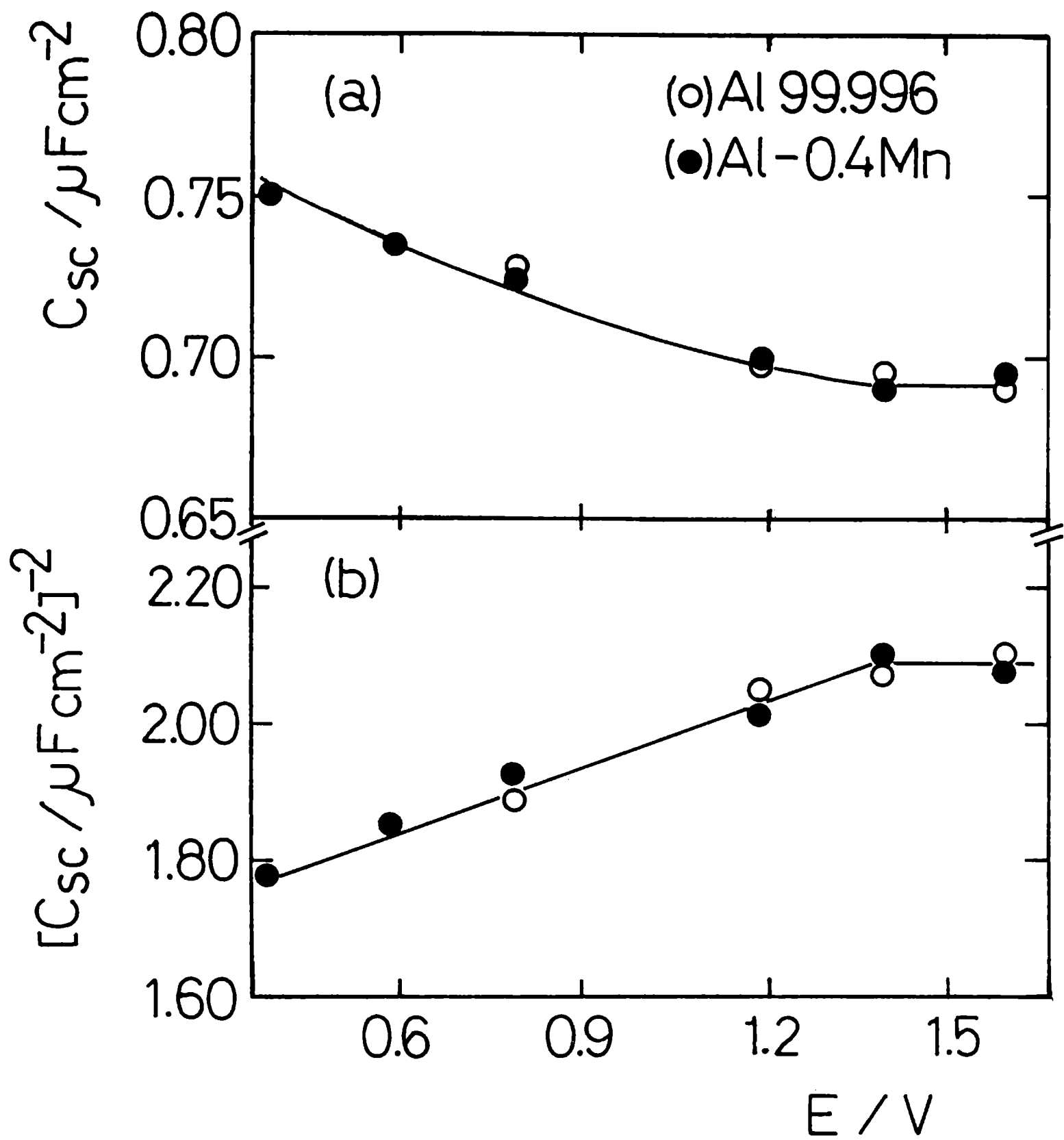
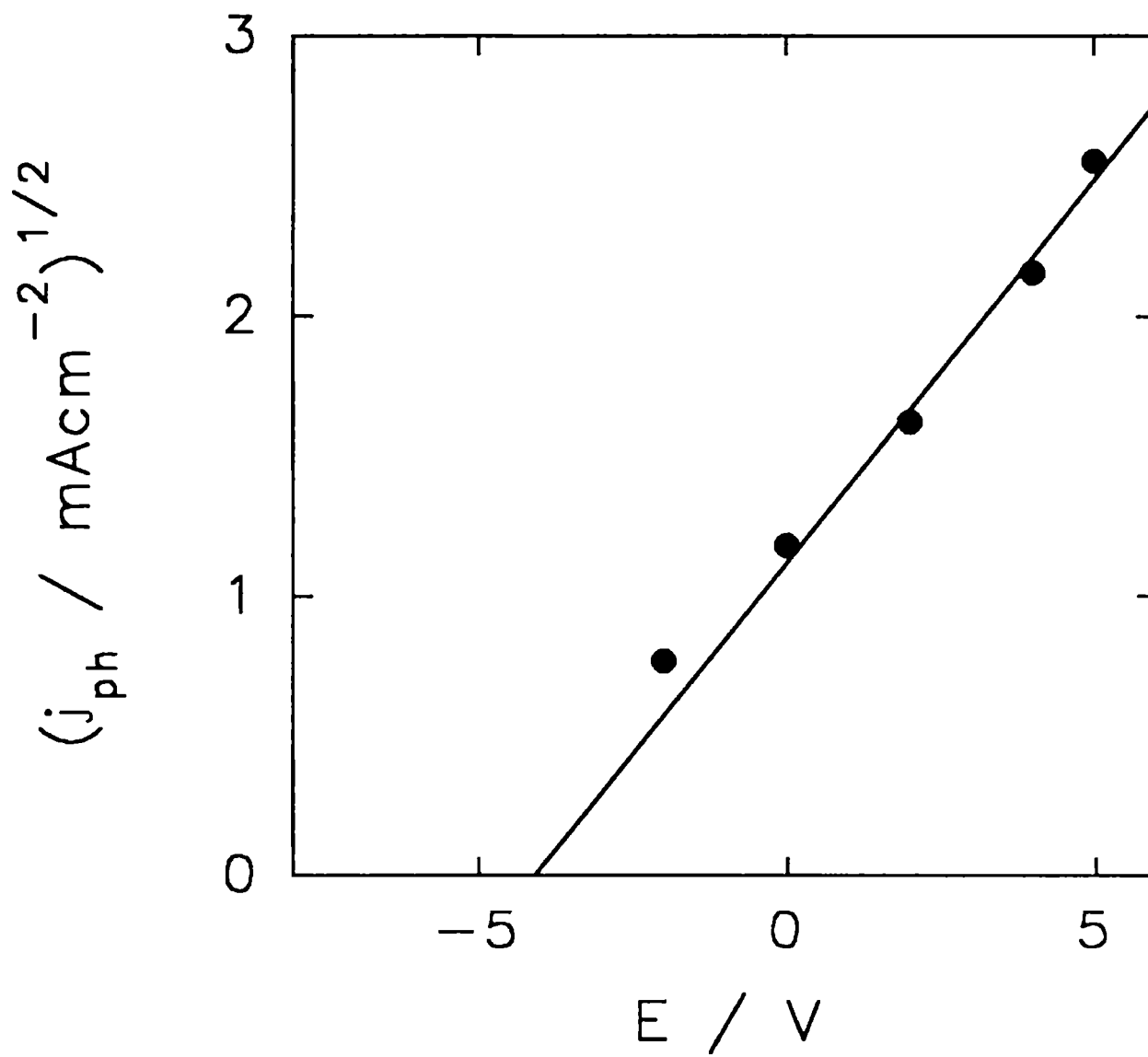
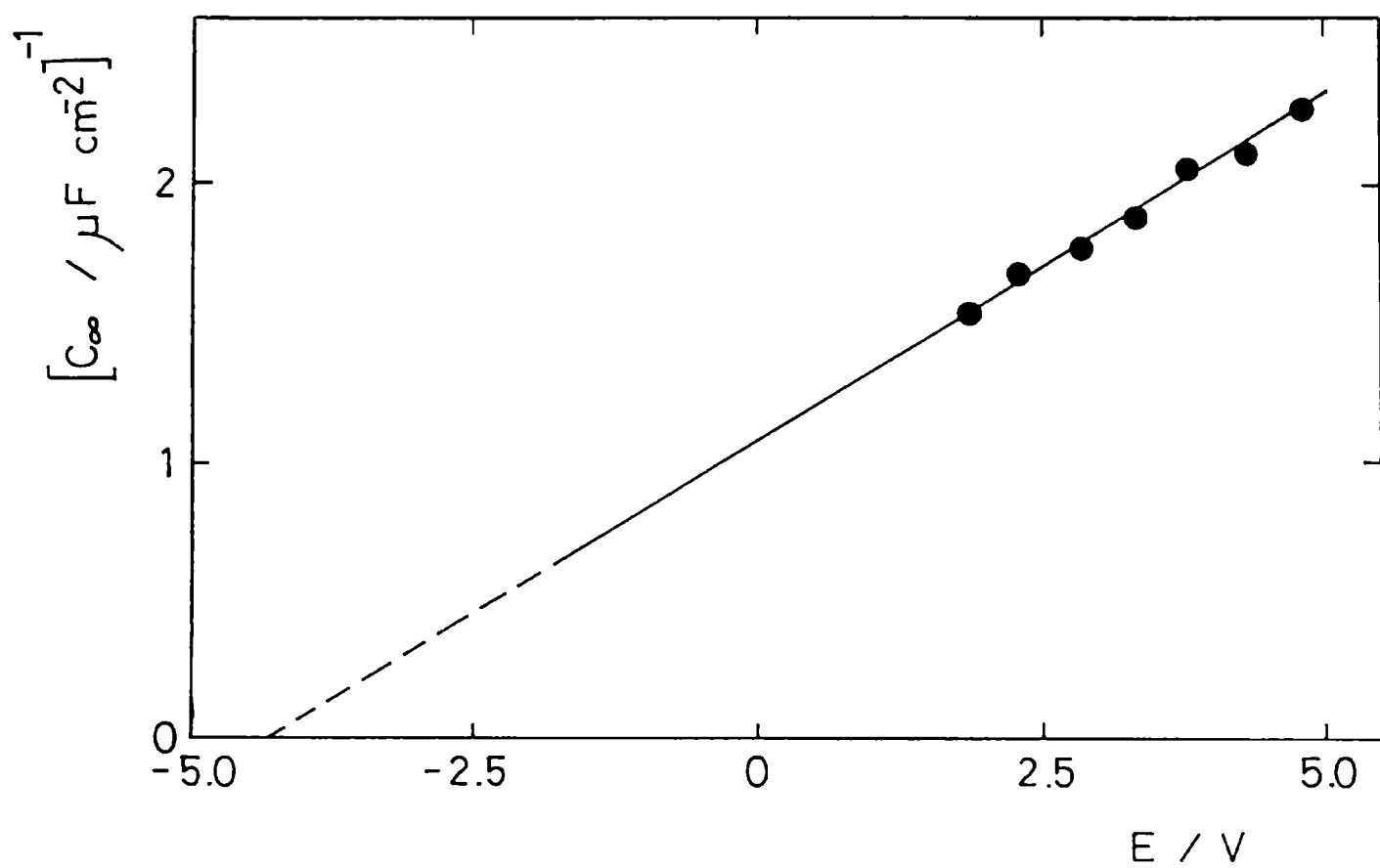


Figura V.11. (a) Dependencia de la capacidad del espacio de cargas  $C_{sc}$  con el potencial de electrodo y (b) diagramas Mott-Schottky, de las películas pasivas formadas sobre Al-99.996 (O) y Al-0,4%Mn (●).



**Figura V.12.** Dependencia de la densidad de fotocorriente con el potencial de electrodo; extrapolación a  $j_{ph} = 0$  para obtener el valor de  $E_{fb} \approx -4,1$  V.



**Figura V.13.** Dependencia de la inversa de la capacidad a frecuencia infinita  $C_\infty$  con el potencial de electrodo, para las capas pasivas del sistema de la figura V.7.

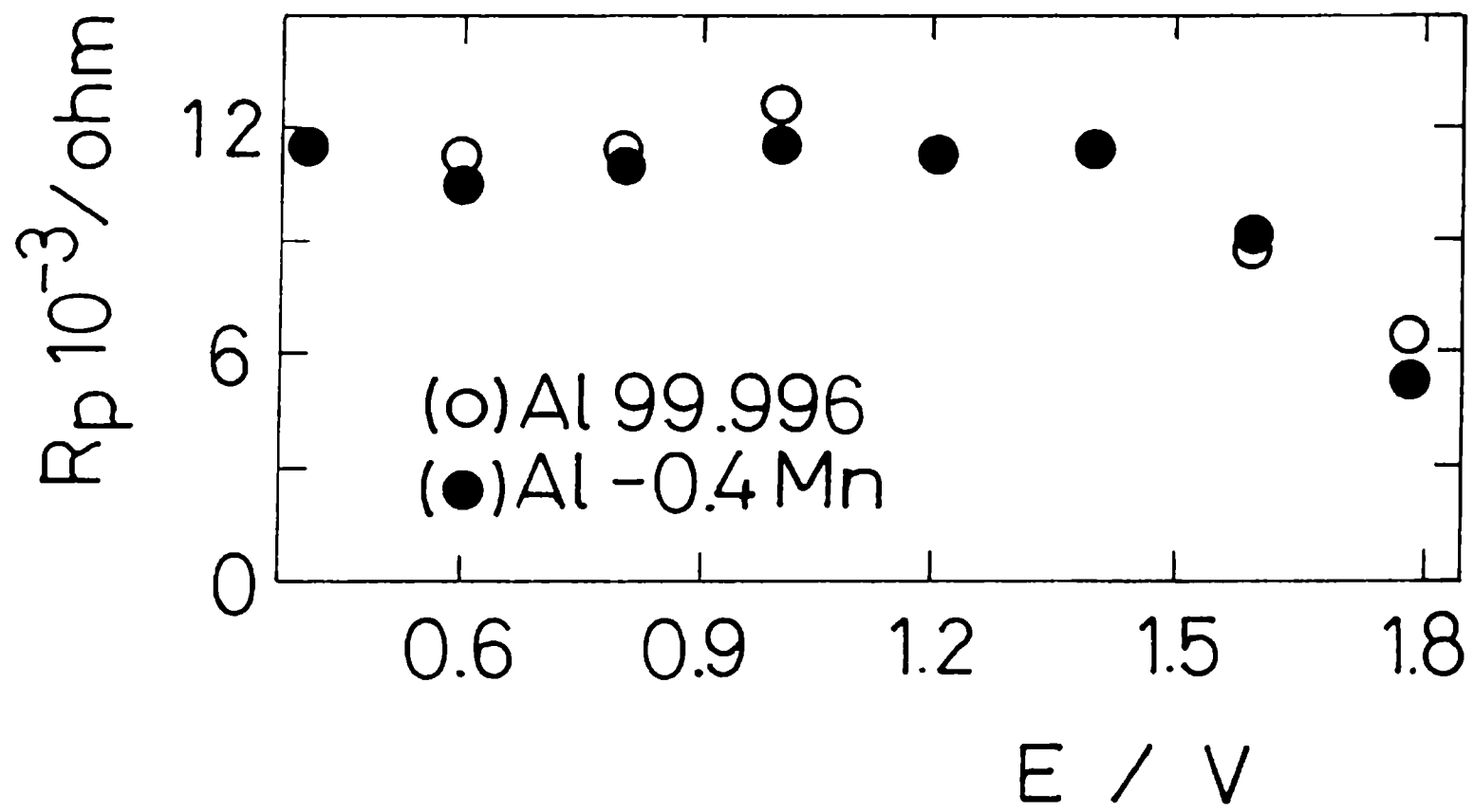


Figura V.14. Dependencia de  $R_p$  con el potencial de electrodo para los sistemas de la figura V.11.

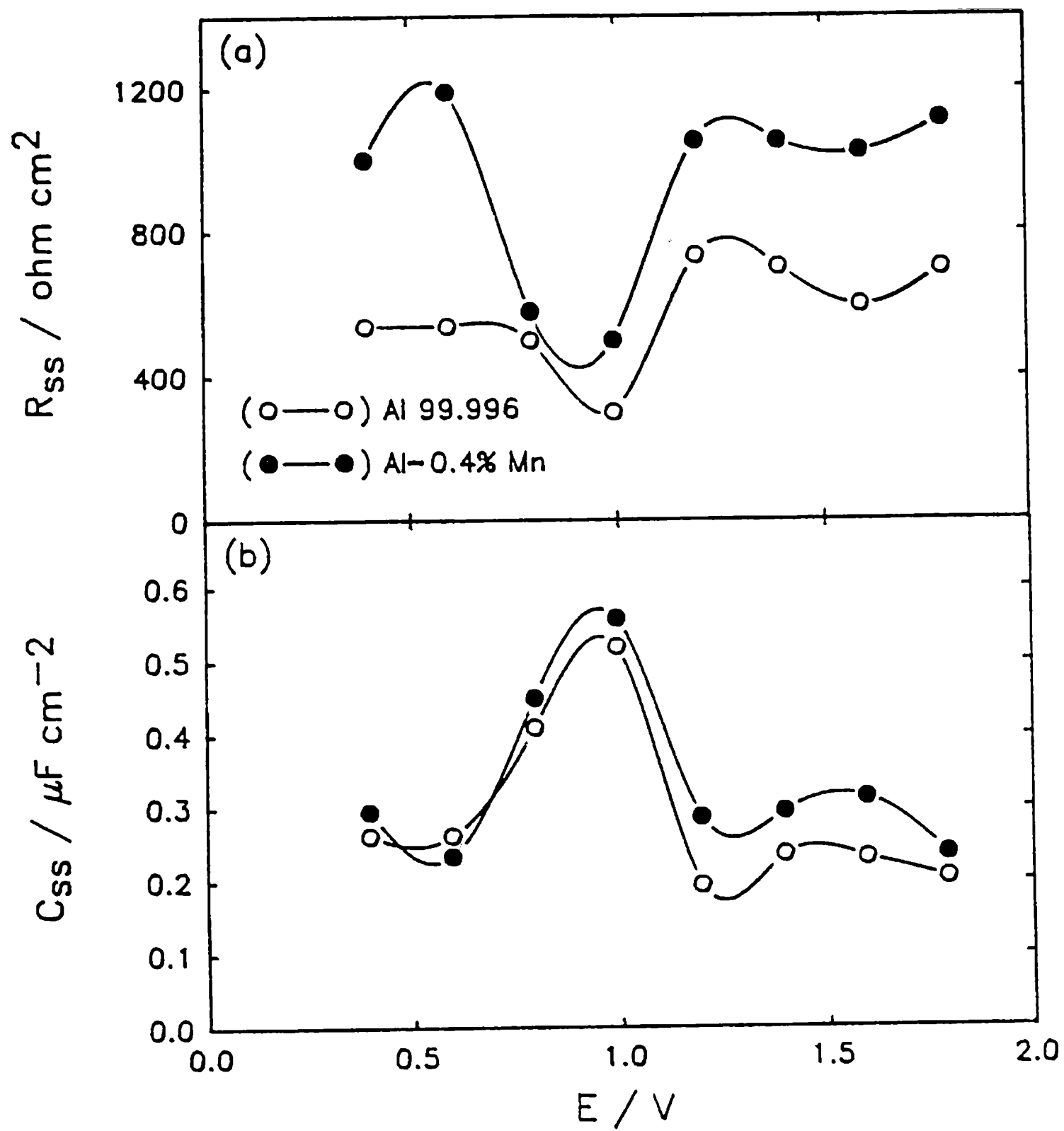
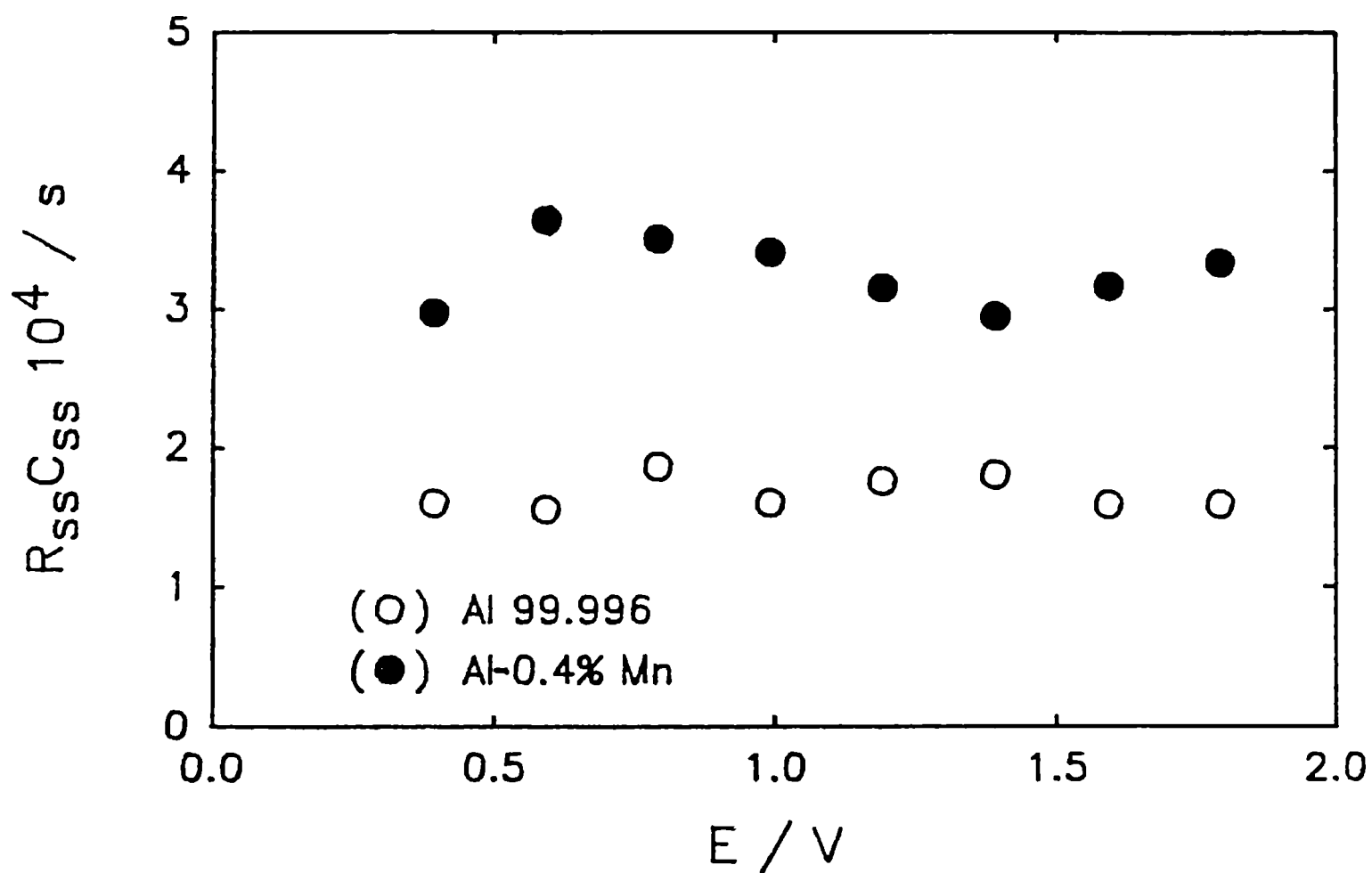


Figura V.15. Dependencias con el potencial de electrodo de (a)  $R_{ss}$  y (b)  $C_{ss}$  para los sistemas de la figura V.11.





**Figura V.16.** Dependencia con el potencial de electrodo de la constante de tiempo de relajación de los modos de acumulación de carga en los estados superficiales  $\tau_{ss} = R_{ss} C_{ss}$ .

## CAPITULO VI

### ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE COBALTO EN SOLUCIONES DE CARBONATO-BICARBONATO

El voltamperograma de cobalto correspondiente a la transición entre estados activo-pasivo en solución no agitada 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,05 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pH 8,9, muestra para barridos de potencial entre  $E_{s,c} = -0,86$  V y  $E_{s,a} = 0,74$  V a velocidad de barrido  $v = 0,025$   $\text{V s}^{-1}$  (Figura VI.1a) un pico anódico principal aproximadamente a -0,17 V (pico II) con dos pequeños hombros a cada lado, uno a -0,33 V (en adelante relacionado al pico I) y otro a 0,07 V (pico II\*), el cual precede la región de corriente pasiva que comienza a partir de 0,25 V. El barrido de retorno presenta una pequeña reactivación del proceso de electrooxidación a -0,10 V, un pico catódico bien definido a -0,63 V, y una corriente catódica relativamente grande a potenciales por debajo de -0,75 V la cual es debida, en su mayor proporción, a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. El voltamperograma cambia de modo apreciable durante el ciclado, particularmente al pasar del primer al segundo ciclo, pero entre el segundo y aún luego de 100 ciclos, no hay prácticamente cambio alguno. En el voltamperograma estabilizado, las dos contribuciones alrededor del pico II y la reactivación anódica durante el barrido en dirección catódica desaparecen casi por completo. Por otra parte, la respuesta potenciodinámica obtenida con electrodo rotado a 1000 rpm, exhibe un pico anódico amplio y más asimétrico a -0,12 V (pico II') (Figura VI.1b) seguido de una pequeña meseta de corriente entre 0,2 V y 0,4 V, precediendo el abrupto descenso de corriente debido al establecimiento de la pasividad. La agitación produce una notable reactivación del proceso de electrooxidación durante el barrido de retorno y una pequeña inflexión en la curva de corriente anódica a -0,3 V. De igual modo, el pico de corriente catódica que precede la región de desprendimiento de hidrógeno con electrodo estático (ver Figura VI.1a), desaparece con la rotación del electrodo y los voltamperogramas se vuelven prácticamente independientes del ciclado (Figura VI.1b).

La contribución del proceso de reactivación anódica observada durante el barrido de retorno depende fuertemente de la velocidad de barrido del potencial  $v$ , del límite de conmutación anódico  $E_{s,a}$  y de la velocidad de rotación del electrodo  $\omega$  (Figura VI.2). Es decir, se incrementa con el aumento de  $\omega$  y la disminución de  $v$ . A  $v = 0,01$   $\text{V s}^{-1}$ , sin

embargo, para solución no agitada ocurre un marcado aumento del proceso de reactivación al fijarse  $E_{s,a}$  más positivo (Figura VI.2a, b), aunque con agitación del medio puede observarse claramente el efecto opuesto (Figura VI.2c). En ambos casos el potencial del máximo de corriente asociado con el proceso de reactivación es cercano al potencial del pico II',  $E_{p,II'}$ . De igual modo, la pequeña meseta de corriente a ca. -0,3 V se define mejor para valores menos positivos de  $E_{s,a}$ . Así para  $E_{s,a} = 0,8$  V esta inflexión no se observa. Para el caso de solución estanca la contribución del pico catódico aumenta al desplazar  $E_{s,a}$  hacia valores más positivos. Mayores detalles a cerca de la influencia de  $\omega$  en los voltamperogramas estabilizados a  $v = 0,0025$  Vs<sup>-1</sup> pueden observarse en la figura VI.3, donde se detecta nitidamente el proceso de reactivación en soluciones agitadas. Estos resultados sugieren que la cinética de la electrooxidación esta controlada por transporte de materia, particularmente en la zona de potencial del pico II'.

La figura VI.4 muestra la influencia de  $v$  en los voltamperogramas obtenidos en solución estanca, mientras que la figura VI.5 presenta las correspondientes relaciones paramétricas para el pico II. A  $\omega = 0$ , la densidad de corriente del pico II,  $j_{p,II}$  aumenta linealmente con  $v^{1/2}$  (Figura VI.5a) y el potencial del pico II,  $E_{p,II}$  varía linealmente con  $\log v$ , siendo la pendiente  $\partial E_{p,II} / \partial \log v = 0,045 \pm 0,005$  V/década (Figura VI.5b). Una razonable relación lineal se encuentra para la densidad de carga  $Q_{p,II}$ , medida desde  $E_{s,c}$  hasta  $E_{p,II}$ , graficada en función de  $v^{-1/2}$ . El valor extrapolado de  $Q_{p,II}$  para  $v \rightarrow \infty$  resulta del orden de 2 mC cm<sup>-2</sup> (Figura VI.5c), y puede ser asignada a la capa pasiva primaria. Resultados similares pueden obtenerse para la dependencia de los parámetros del pico II con  $v$ , a partir de los voltamperogramas estabilizados en solución estanca cuando  $E_{s,a}$  se fija exactamente al final del alcance de potencial del pico II (Figura VI.6). Desafortunadamente, datos comparables relacionados al pico I son de valor limitado, debido al gran error relativo impuesto por el solapamiento de los picos I y II, y la comparativamente menor contribución del pico I respecto del pico II (véase por ejemplo, Figuras VI.4 y VI.6).

Por otra parte, con agitación del medio electrolítico y fijando  $E_{s,a}$  en un valor comprendido entre  $E_{p,II'}$  y el potencial de la contribución satelital ubicada del lado de los potenciales positivos del pico II', los voltamperogramas estabilizados a  $\omega$  constante y  $v$  baja tienden a coincidir en ambas direcciones del barrido de potencial (Figura VI.7). Es interesante observar que el gráfico  $j$  vs  $E$  correspondiente a los valores tomados de la figura VI.7a ( $v \leq 0,01$  V s<sup>-1</sup>) se vuelve prácticamente independiente de  $v$  debido a que se

alcanza un estado pseudo-estacionario para la reacción electroquímica. Esto es válido en todos los alcances de pH y de fuerza iónica considerados en este trabajo. A  $v \leq 0,01 \text{ V s}^{-1}$  y valores constantes de pH y  $\omega$ , tanto el pico II' como la reactivación del proceso de electrooxidación se incrementan con el aumento de la fuerza iónica del medio.

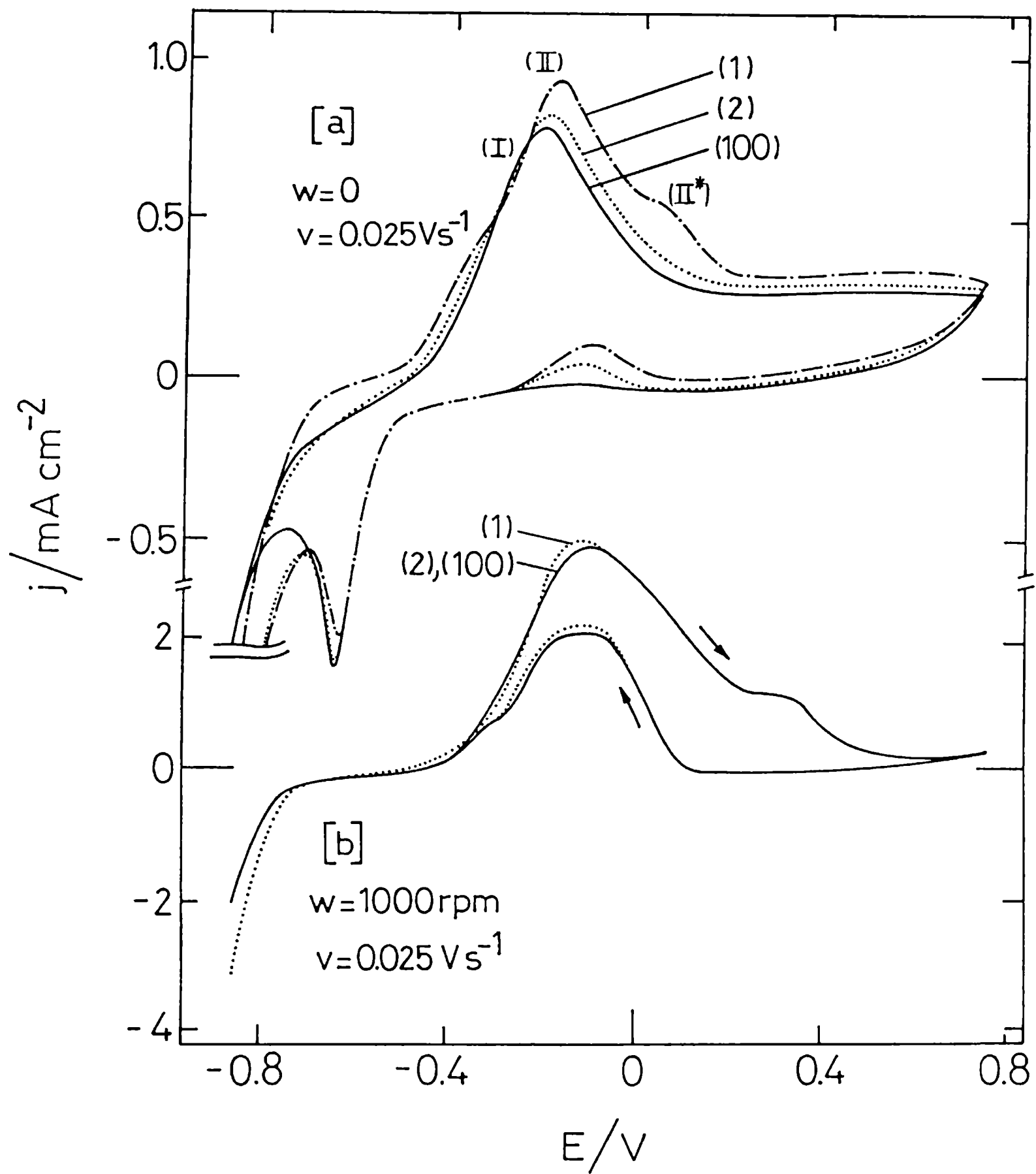
Para todas las composiciones de electrolito ensayadas  $j_{p,II'}$  aumenta linealmente con  $\omega^{1/2}$ , y las pendientes de esas rectas y sus ordenadas al origen aumentan con el incremento en la concentración de ión bicarbonato (Figura VI.8). A pH constante, los valores de  $\log j_{p,II'}$  para  $\omega \rightarrow 0$  muestran dependencia lineal con el logaritmo de la concentración del ión bicarbonato  $\log c_{\text{HCO}_3^-}$ , con pendientes iguales a  $0,80 \pm 0,05$ . Por otra parte, a  $\omega$  constante, la dependencia de  $j_{p,II'}$  con el pH es diferente, según cual sea el anión cuya concentración se fija como variable independiente (Figura VI.9). Así, a concentración constante de ión carbonato (líneas punteadas en la figura VI.9) se obtienen relaciones lineales  $\log j_{p,II'}$  vs pH con pendientes  $-0,9 \pm 0,1$ , mientras a concentración de ión bicarbonato constante (líneas llenas en la figura VI.9) se observan dos comportamientos límites, a baja concentración de ión bicarbonato  $j_{p,II'}$  tiende a ser independiente del pH y a altas concentraciones de ese ión resultan relaciones lineales  $\log j_{p,II'}$  vs pH con pendientes  $0,5 \pm 0,1$ . Las mismas conclusiones pueden derivarse a partir de los gráficos  $\log j_{p,II'}$  vs  $\log c_{\text{HCO}_3^-}$  (Figura VI.10), donde las pendientes de las rectas son  $0,9 \pm 0,1$  a bajos valores de pH y  $1,4 \pm 0,1$  a altos valores de pH.

Para soluciones estancas, las relaciones cinéticas del pico catódico que precede la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) pueden ser evaluadas para distintas condiciones de formación de la capa anódica mediante la variación sistemática de  $E_{s,a}$  y  $v_c$ . Cuando el valor de  $E_{s,a}$  se fija en la zona de potencial del pico I (Figura VI.11a) y el barrido de potencial en sentido positivo se realiza a una velocidad constante  $v_a$  (*i.e.*  $0,025 \text{ V s}^{-1}$ ), la densidad de carga catódica  $Q_{p,c}$ , medida desde  $E_{s,a}$  hasta  $E_{p,c}$  tiende a un valor constante,  $Q_{p,c} \approx 0,5 \text{ mC cm}^{-2}$  para los valores más grandes de  $v_c$  (Figura VI.11b<sub>1</sub>). Esto es consistente con la ocurrencia simultánea de la electroreducción de la delgada capa superficial de óxido y la HER. La carga de electroreducción de la película es al parecer independiente de  $v$ , mientras que aquella de la HER disminuye al aumentar  $v$  debido a la irreversibilidad propia de esta reacción. Se obtienen relaciones lineales  $\log j_{p,c}$  vs  $\log v_c$  (Figura VI.11b<sub>2</sub>) y  $E_{p,c}$  vs  $\log v_c$  (Figura VI.11b<sub>3</sub>) con pendientes de aproximadamente 0,5 y  $-0,012 \text{ V/década}$ , respectivamente, aunque el pequeño valor de la última pendiente

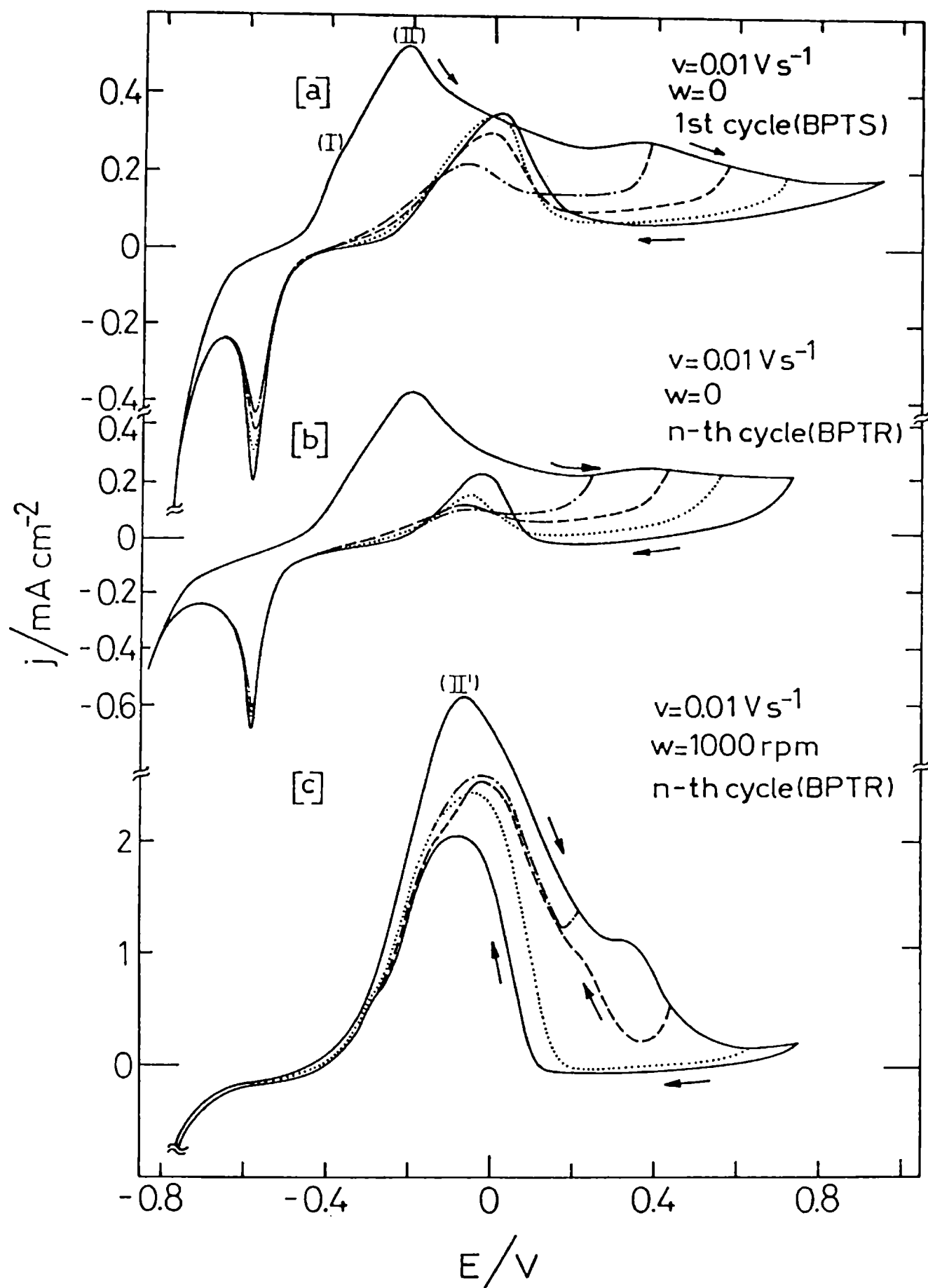
puede resultar de la ocurrencia simultánea de los procesos catódicos antes mencionados. Por otra parte, cuando  $E_{s,a}$  se fija en la zona de potencial del pico II (Figura VI.12), es decir  $E_{s,a} = -0,16 \text{ V}$ , tanto  $j_{p,c}$  cuanto  $E_{p,c}$  varían linealmente con  $v^{1/2}$ , y  $Q_{p,c}$  alcanza un valor cercano a los  $5 \text{ mC cm}^{-2}$  permaneciendo prácticamente independiente de  $v_c$  para  $v_c \geq 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Estos resultados sugieren que la cinética del proceso de electroreducción está bajo control óhmico (Calandra et.al., 1974). Cuando  $E_{s,a} = -0,15 \text{ V}$  y  $v_c \geq 0,01 \text{ V s}^{-1}$  (Figura VI.12) es factible que tenga lugar un único proceso de electroreducción que involucra una capa gruesa de óxido. En este caso, la capa de óxido resultaría más resistente a una disolución química por reacción con los componentes de la solución. Está claro entonces que la capa gruesa de óxido resulta mucho más difícil de electroreducir que la capa delgada formada en un alcance más restringido de potencial.

Los experimentos realizados con electrodo de disco y anillo rotantes (RRDE) (Figura VI.13) confirman la generación de especies de cobalto solubles durante los barridos positivo y negativo del potencial. La corriente del anillo se detecta para diferentes potenciales, en particular, a valores muy positivos (Figura VI.13b<sub>1</sub>), a un potencial en la zona del pico I (Figura VI.13b<sub>2</sub>), y un potencial negativo cubriendo en parte la zona de la HER (Figura VI.13b<sub>3</sub>). Estos transitorios de corriente son diferentes en signo y magnitud de la carga involucrada, y proveen una información directa acerca de especies solubles producidas durante los ciclos de oxidación-reducción, al tiempo que ofrecen la posibilidad de interpretar más detalladamente los procesos químicos y electroquímicos involucrados, tal como se analiza en el correspondiente capítulo de discusión.

Las micrografías SEM de electrodos de cobalto previamente polarizados al potencial  $E_{p,II}$  durante 60 minutos en soluciones de carbonato-bicarbonato son marcadamente diferentes según el anodizado haya tenido lugar en solución estanca o agitada (Figura VI.14). Para la última, se puede observar una corrosión inhomogénea del sustrato metálico, el cual está cubierto por una película delgada de productos anódicos (Figura VI.14a), mientras que en el primer caso una gruesa capa de producto anódico impide la observación del metal base (Figura VI.14b). Las grandes cavidades presentes en este óxido grueso son causadas, probablemente, por deshidratación durante el vacío aplicado para observar la muestra.



**Figura VI.1.** Voltamperogramas obtenidos a  $v = 0,025 \text{ Vs}^{-1}$  entre  $E_{s,c} = -0,86 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0,74 \text{ V}$  en  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ . Se muestran los ciclos de potencial 1; 2 y 100. **(a)**  $\omega = 0$ ; **(b)**  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ .



**Figura VI.2.** Influencia del límite de conmutación anódico  $E_{s,a}$  en los voltamperogramas obtenidos a  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$  en  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ , con las siguientes condiciones experimentales: **(a)**  $\omega = 0$ , BPTS; **(b)**  $\omega = 0$ , respuesta estabilizada con BPTR; **(c)**  $\omega = 1000 \text{ rpm}$  BPTR.

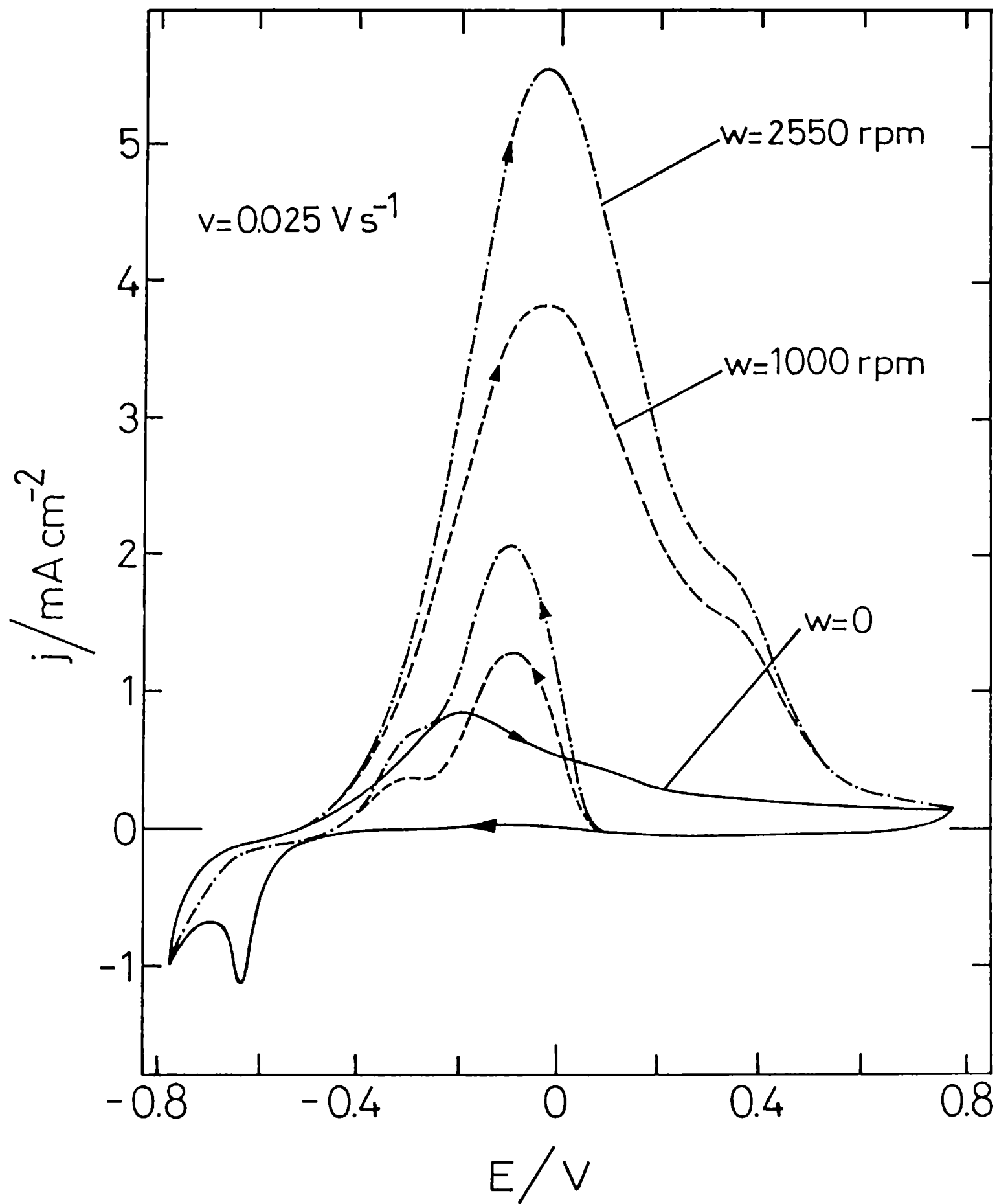
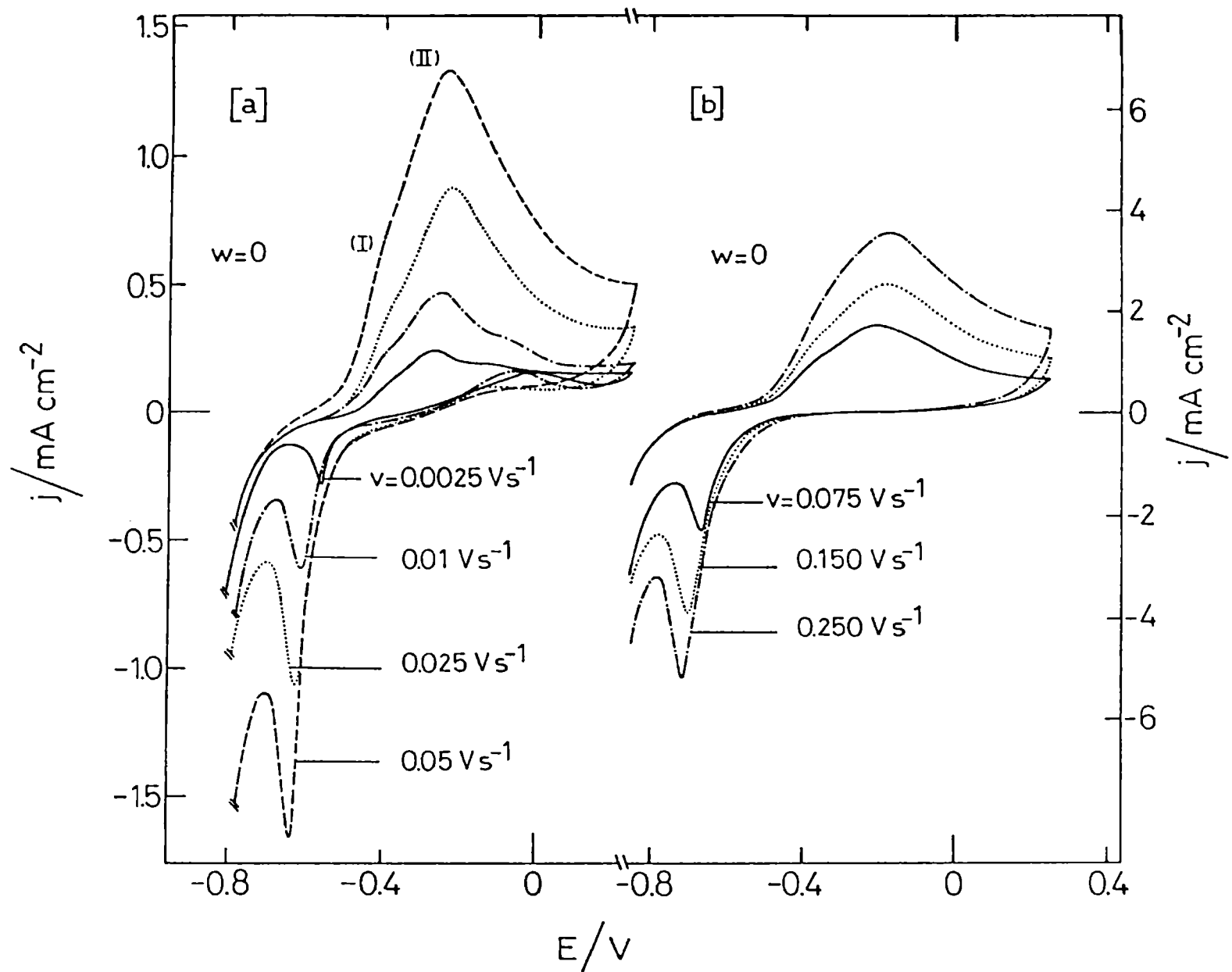
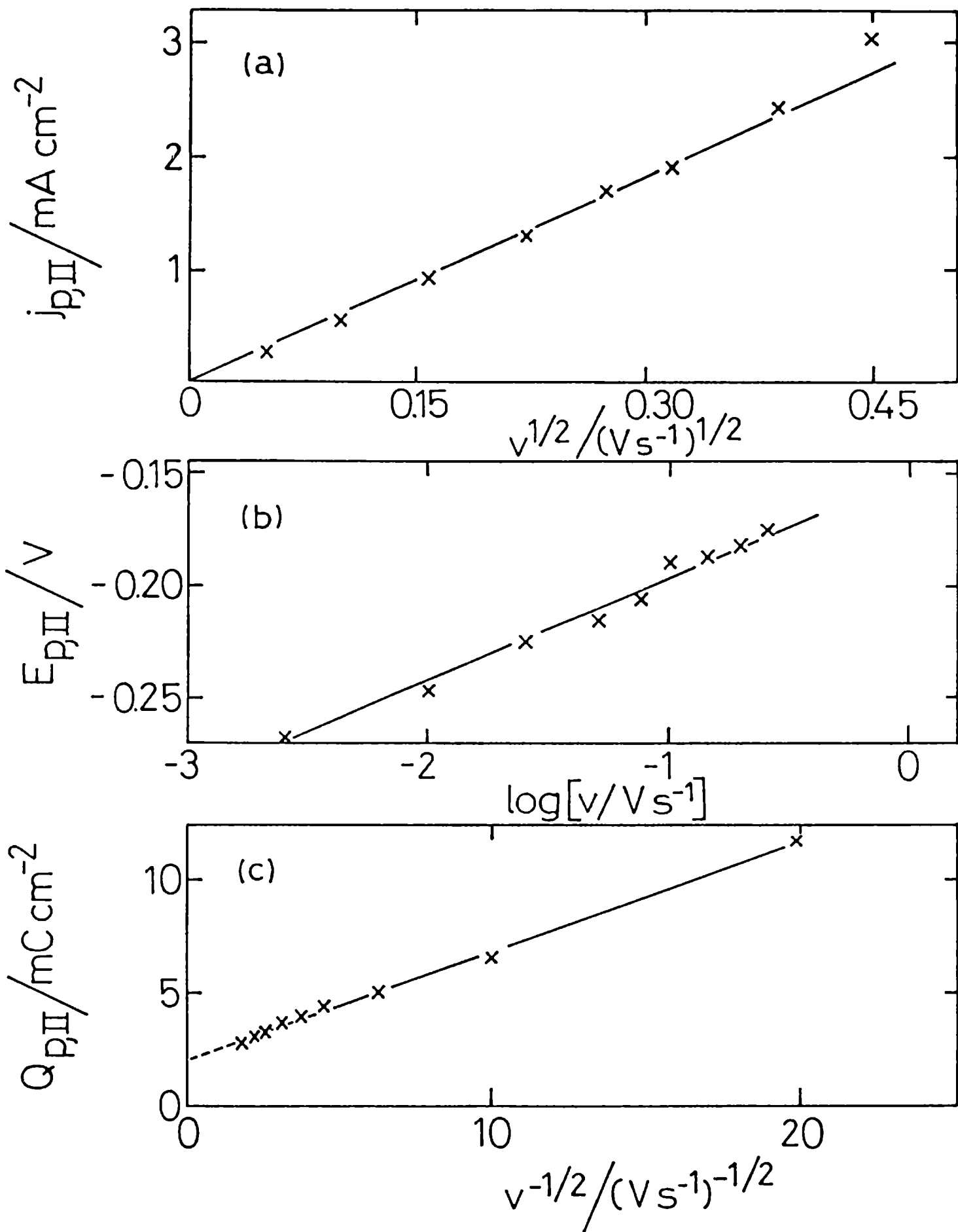


Figura VI.3. Influencia de la condición hidrodinámica en los voltamperogramas estabilizados obtenidos a  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$  entre  $E_{s,c} = -0,76 \text{ V}$  y  $E_{s,a} = 0,74 \text{ V}$  en  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ .

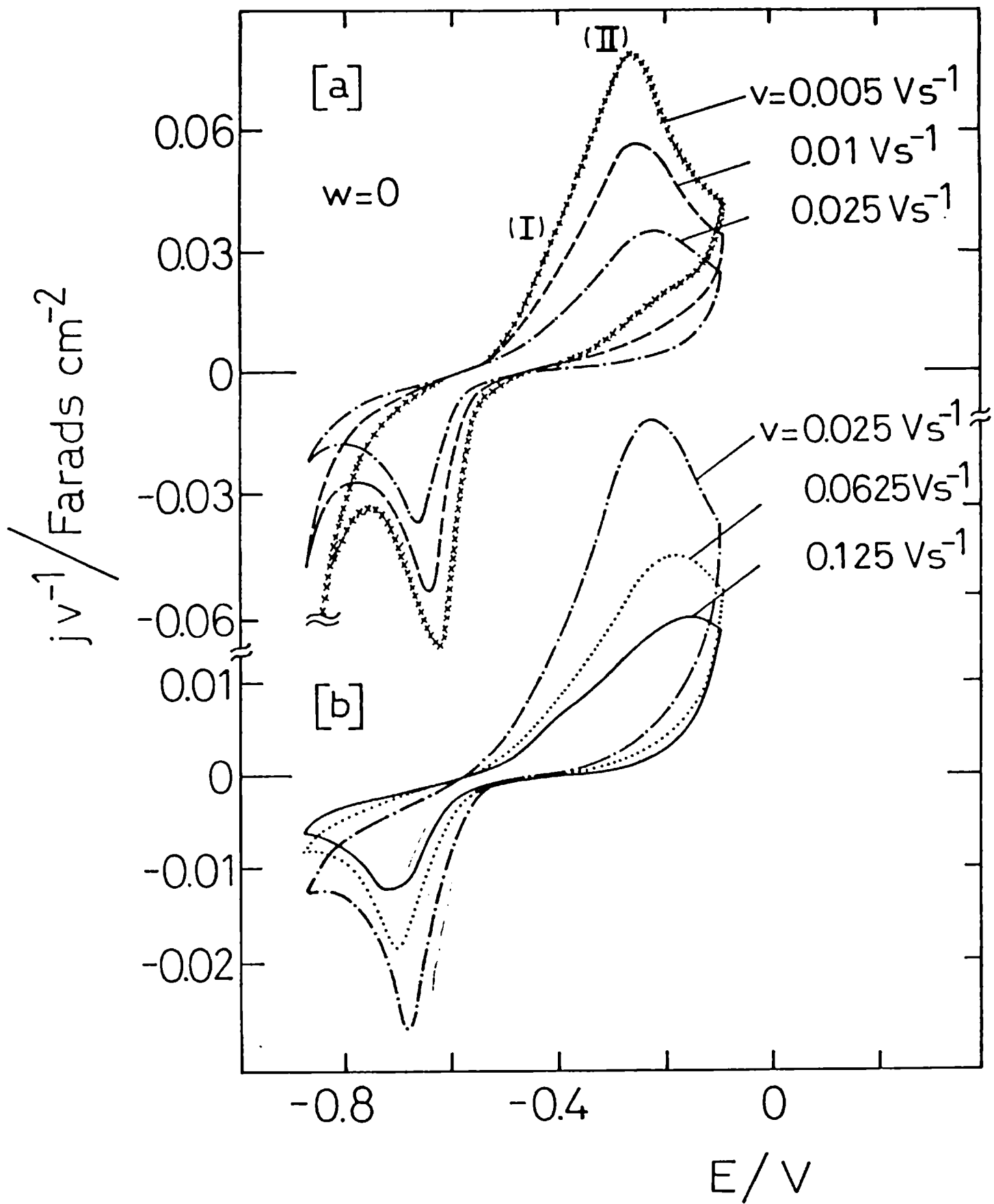




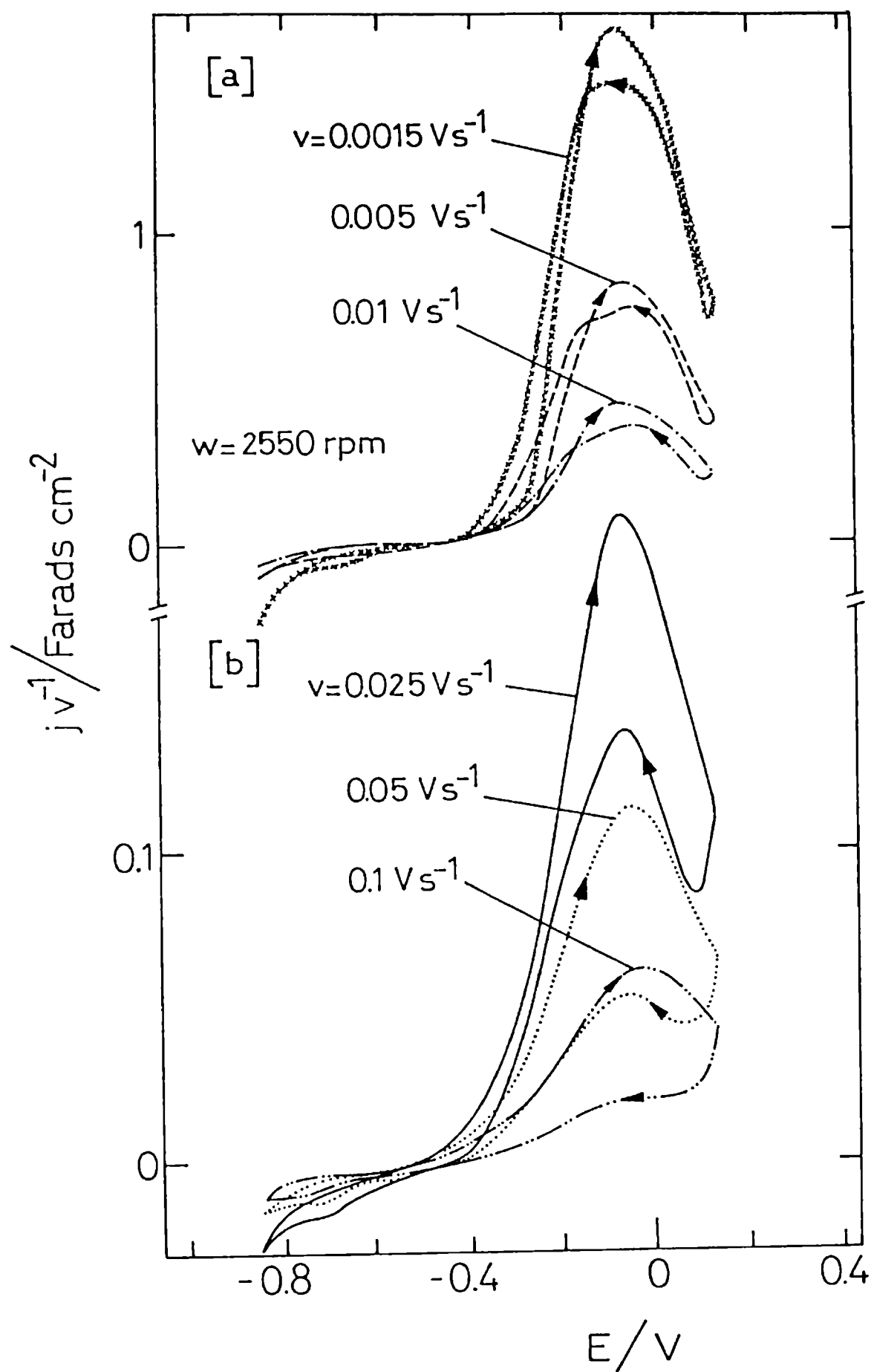
**Figura VI.4.** Influencia de la velocidad de barrido del potencial  $v$  en los voltamperogramas obtenidos con BPTS entre  $E_{s,c} = -0,86$  V y  $E_{s,a} = 0,24$  V en solución estanca  $0,75$  M  $\text{KHCO}_3$  +  $0,05$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



**Figura VI.5.** Dependencia de la densidad de corriente de pico  $j_{p,II}$  (a), del potencial de pico  $E_{p,II}$  (b), y de la densidad de carga hasta el pico  $Q_{p,II}$  (c), para el pico II con la velocidad de barrido de potencial  $v$  a partir de los voltamperogramas de la Figura VI.4.



**Figura VI.6.** Influencia de la velocidad de barrido del potencial  $v$  en los gráficos  $jv^{-1}$  vs.  $E$  correspondientes a los voltamperogramas obtenidos entre  $E_{s,c} = -0,86$  V y  $E_{s,a} = -0,06$  V en solución estanca  $0,75$  M  $\text{KHCO}_3 + 0,05$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



**Figura VI.7.** Influencia de la velocidad de barrido del potencial  $v$  en los gráficos  $jv^{-1}$  vs.  $E$  correspondientes a los voltamperogramas obtenidos entre  $E_{s,c} = -0,86$  V y  $E_{s,a} = 0,14$  V en  $0,75$  M  $\text{KHCO}_3 + 0,05$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\omega = 2550$  rpm.

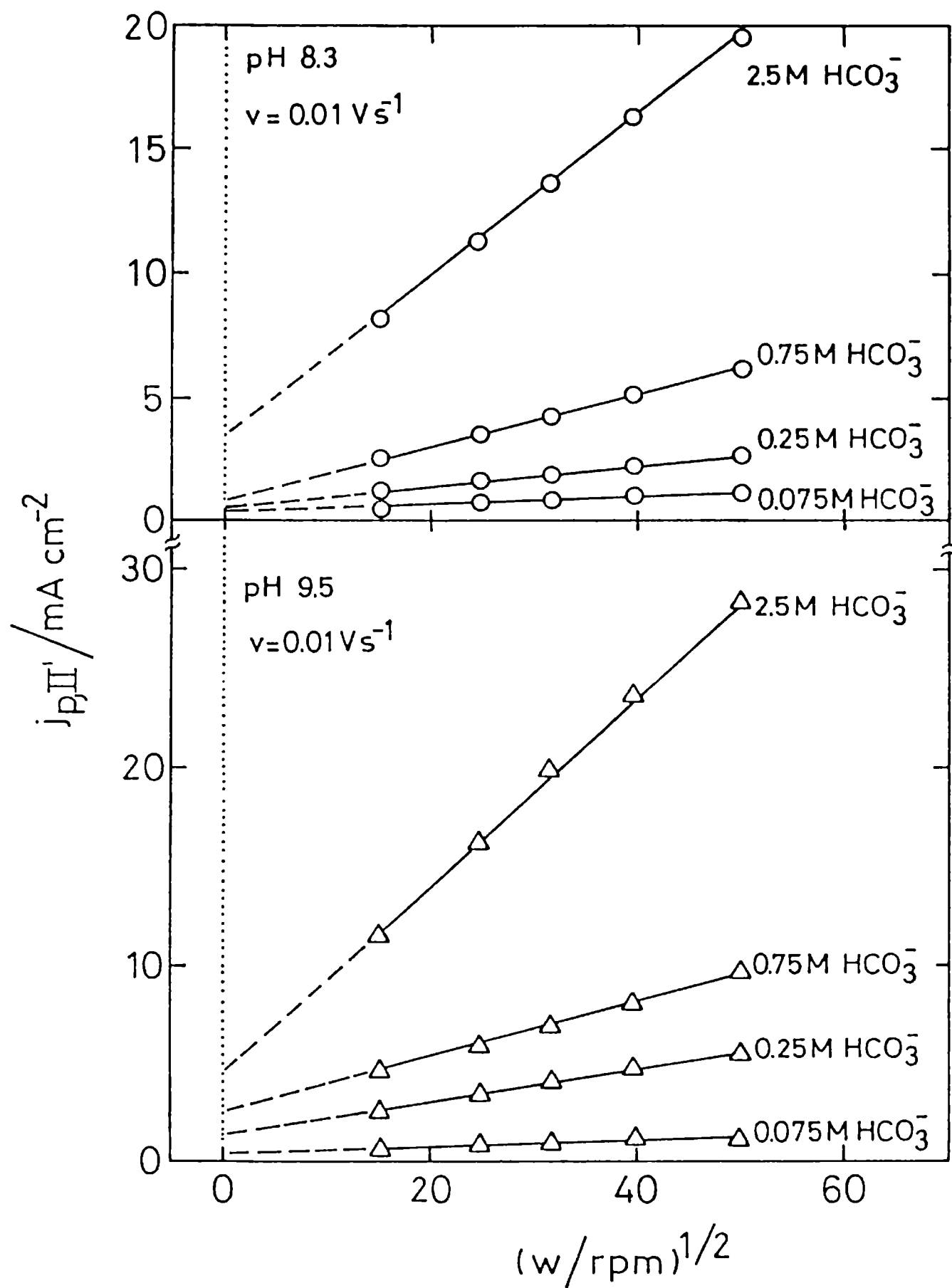
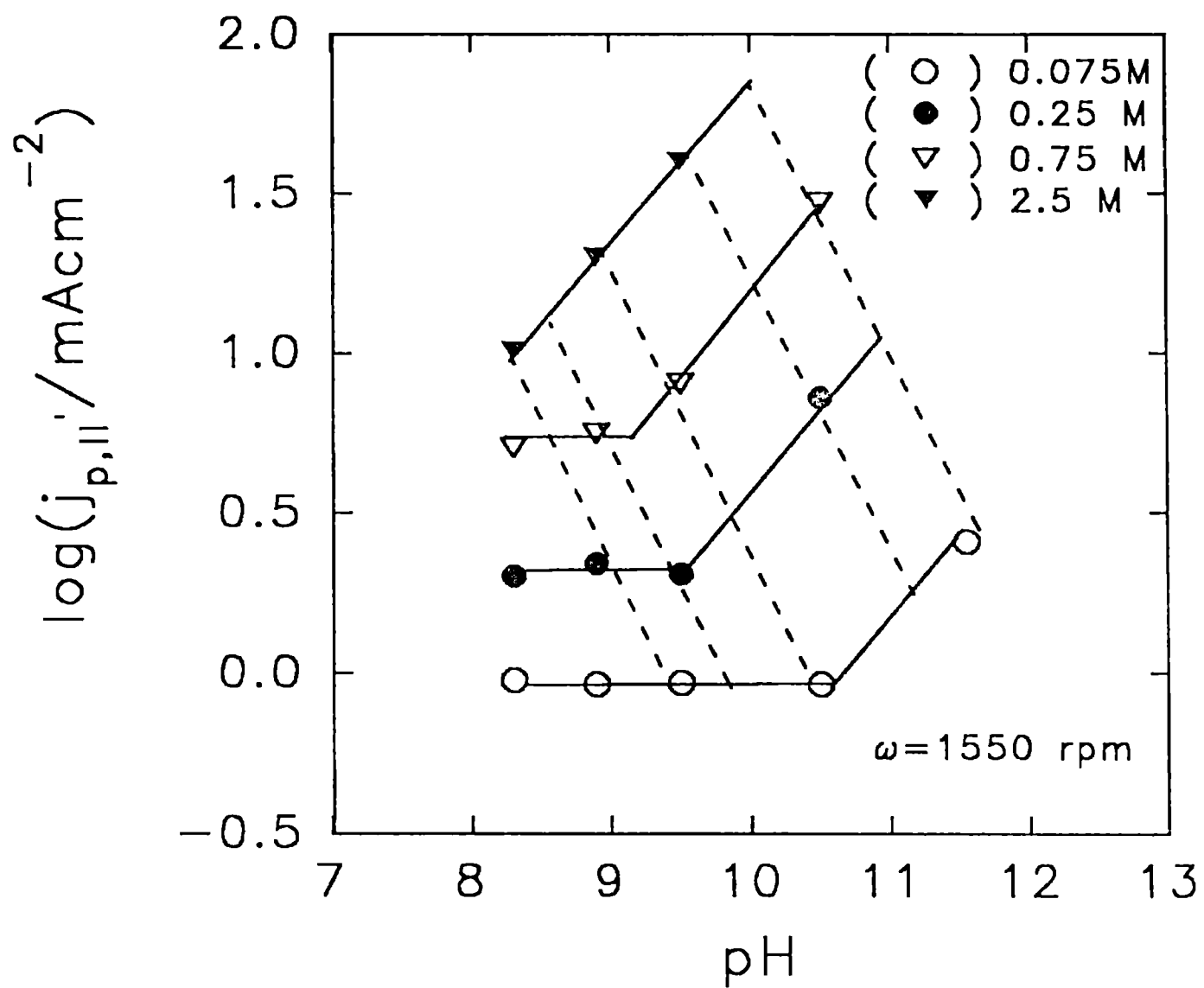


Figura VI.8. Dependencia de la densidad de corriente del pico II'  $j_{pII'}$  con  $\omega$  a  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$  en  $x \text{ M KHCO}_3 + y \text{ M K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{pH } 8,3$  y  $9,5$ .



**Figura VI.9.** Dependencia de la densidad de corriente del pico II' con el pH para diferentes soluciones conteniendo iones carbonato y bicarbonato, de acuerdo a los voltamperogramas obtenidos a  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$  y  $\omega = 1550 \text{ rpm}$ . Las líneas llenas y discontinuas corresponden a concentraciones constantes de  $\text{KHCO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , respectivamente.

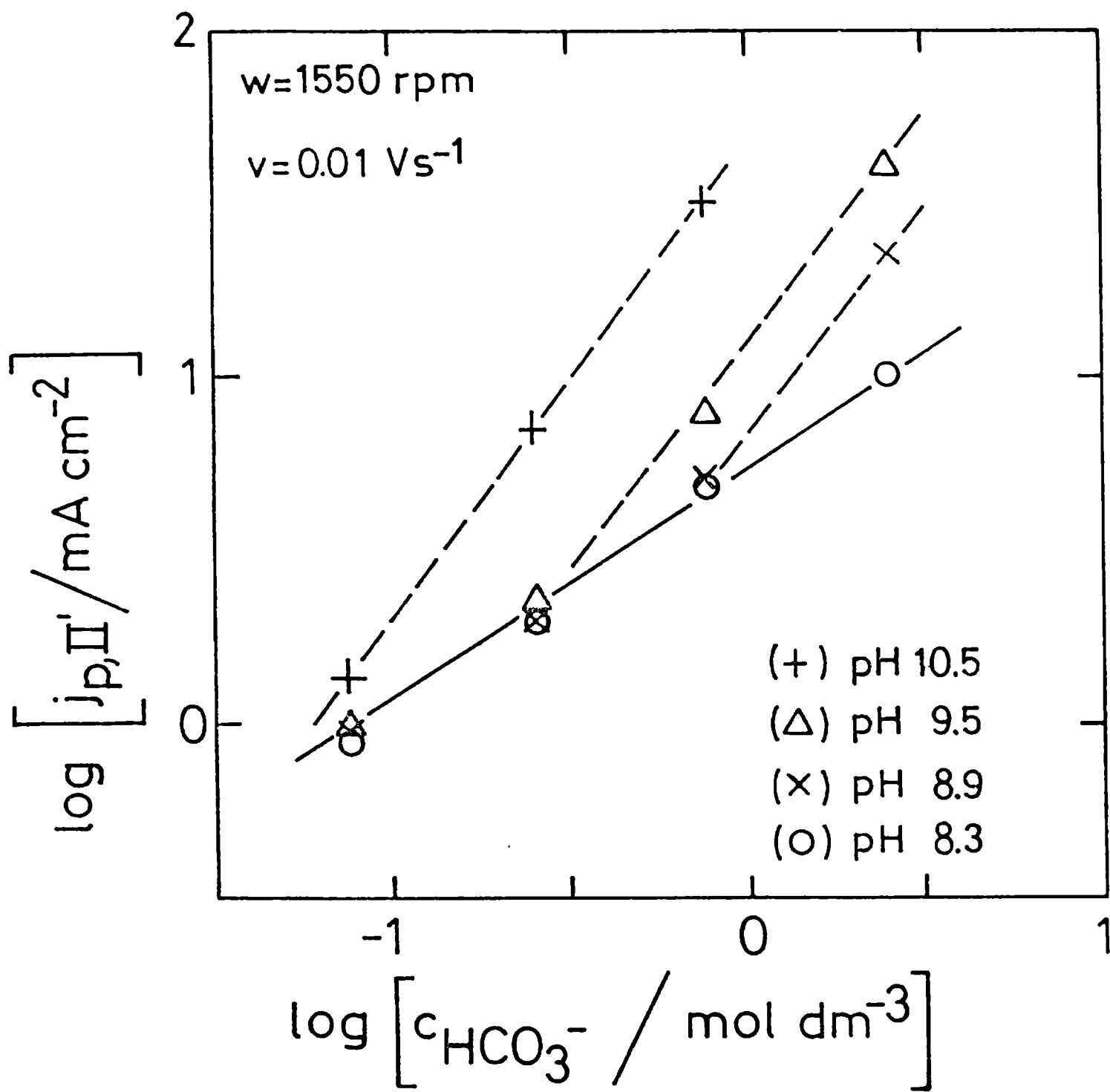
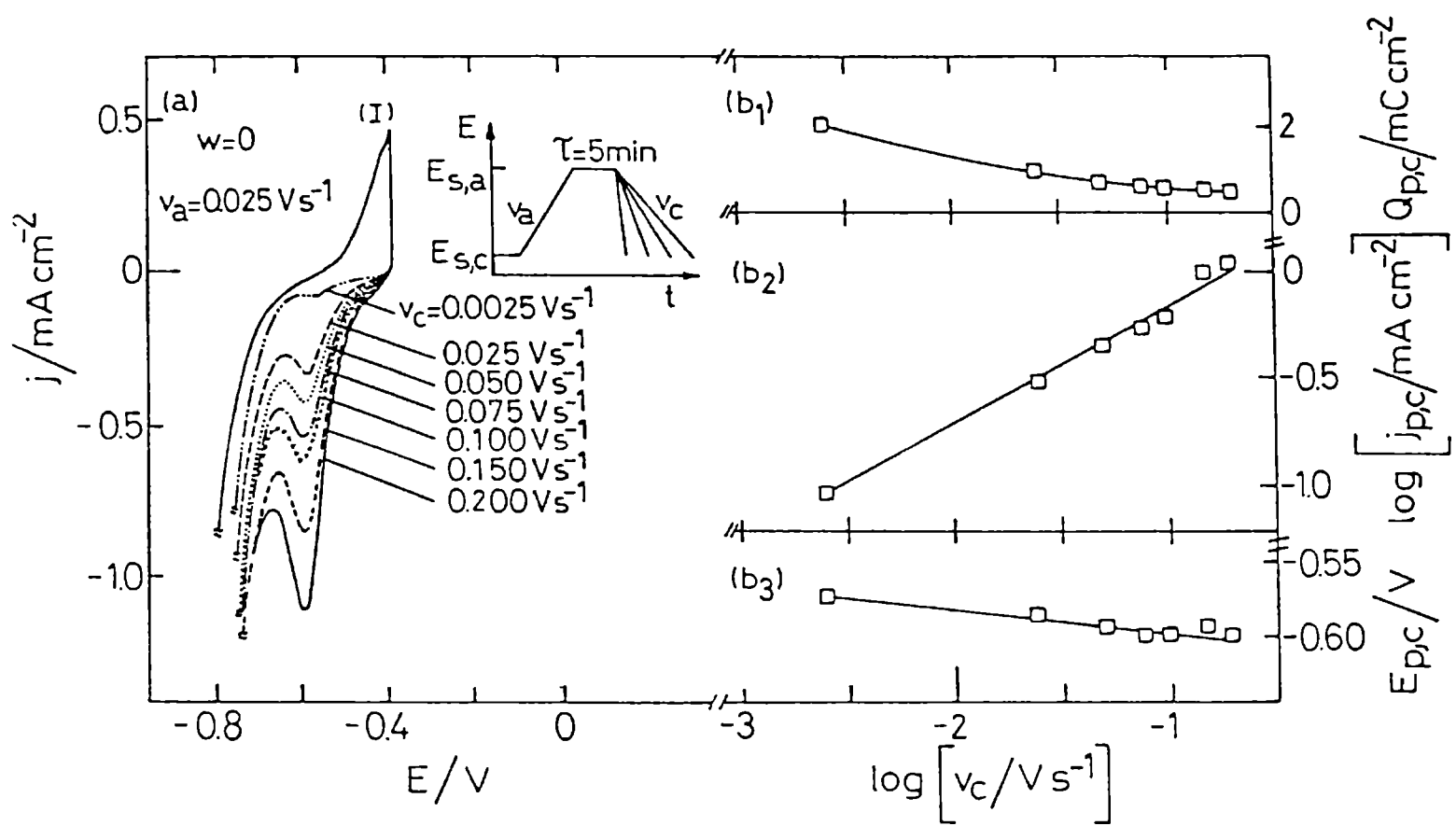


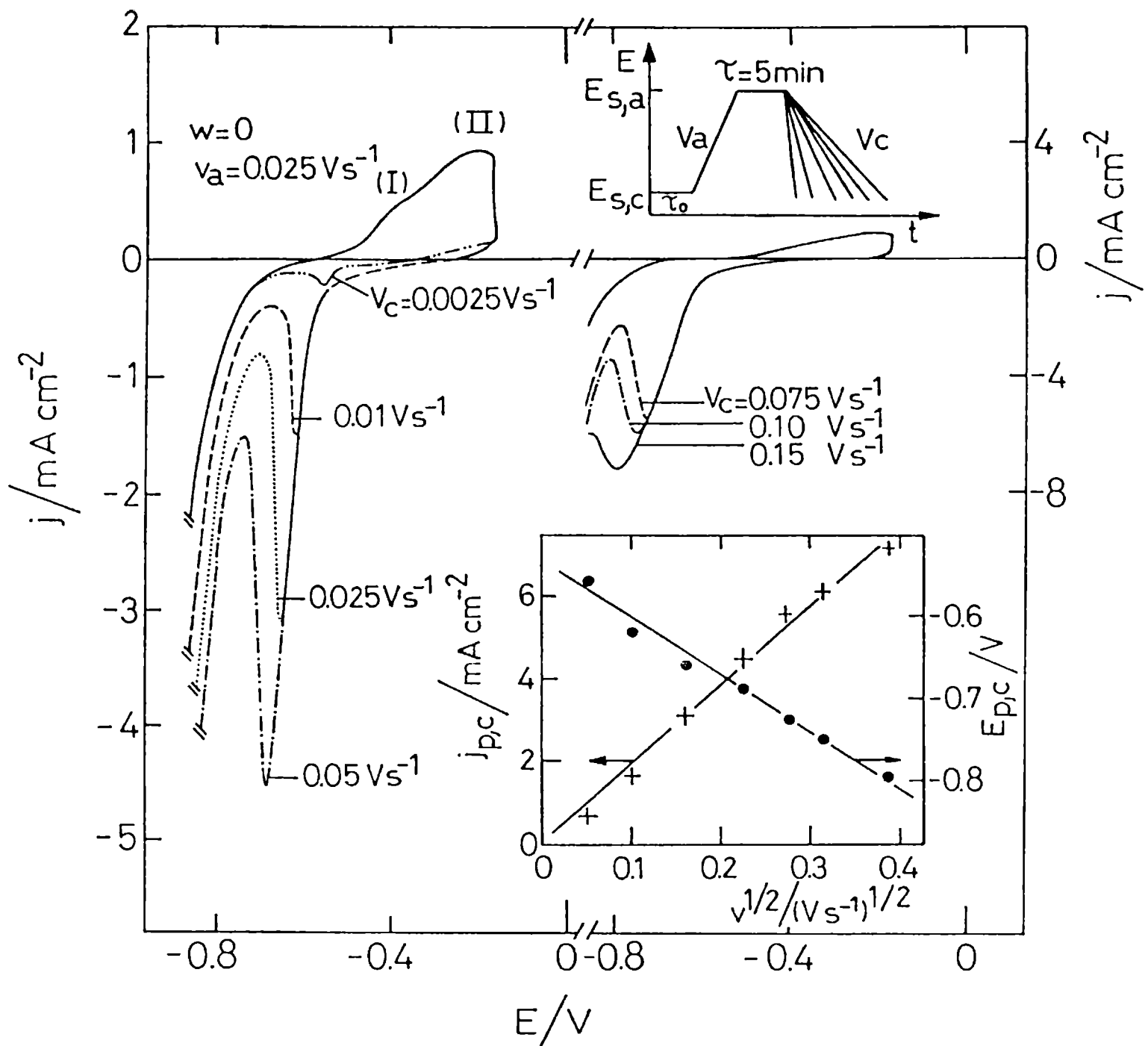
Figura VI.10. Dependencia de la densidad de corriente del pico II' con la concentración del ión bicarbonato a partir de los voltamperogramas obtenidos a  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$  y  $\omega = 1550 \text{ rpm}$  en soluciones de distinta composición.



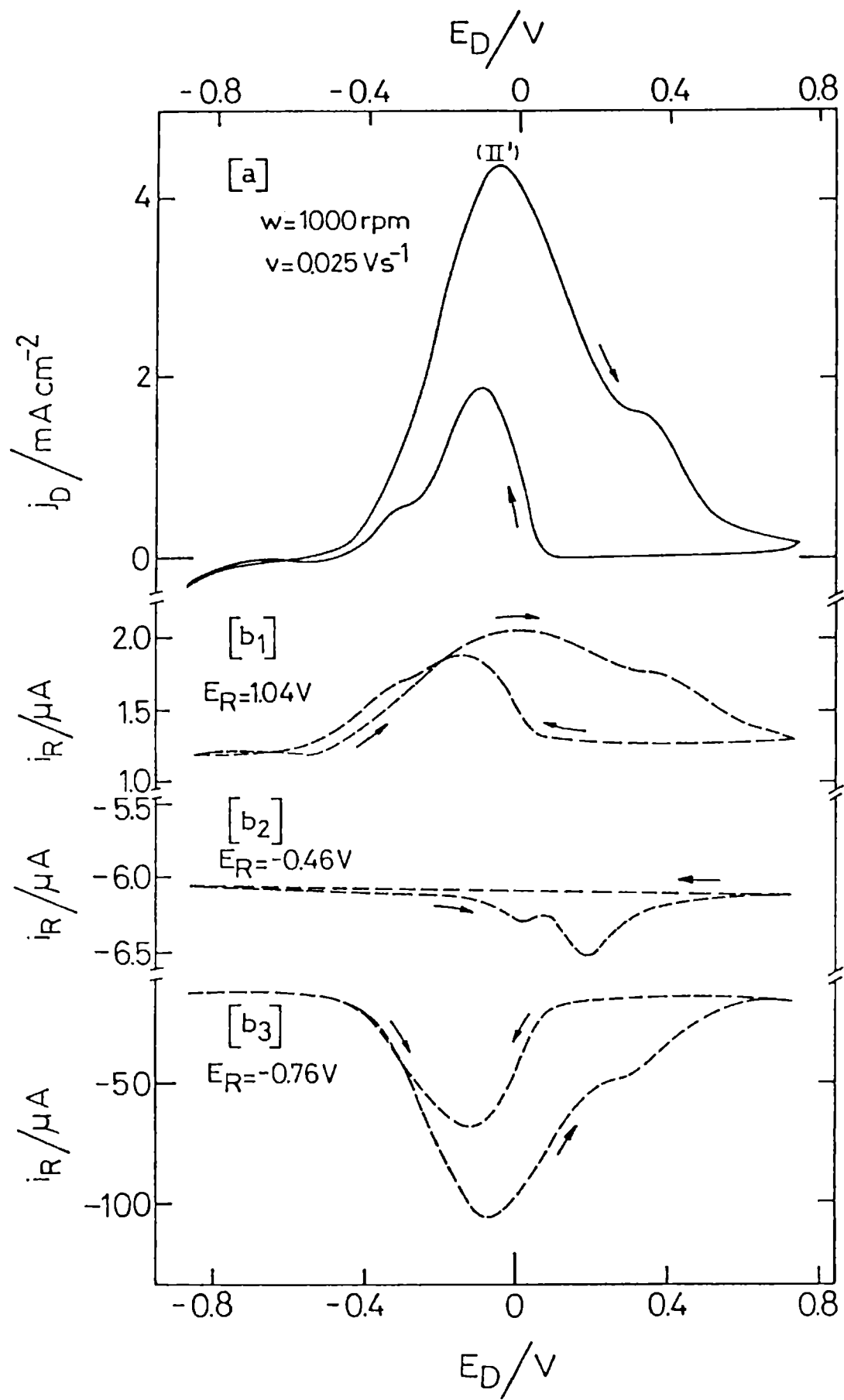
**Figura VI.11.**(a) Influencia de la velocidad del barrido catódico del potencial  $v_c$  en los voltamperogramas obtenidos en solución estanca 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,05 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . El programa de perturbación del potencial está indicado en la figura;  $E_{s,a} = -0,39$  V.

(b) Dependencia de  $Q_{p,c}$  (b1);  $j_{p,c}$  (b2); y  $E_{p,c}$  (b3) con  $v_c$ .

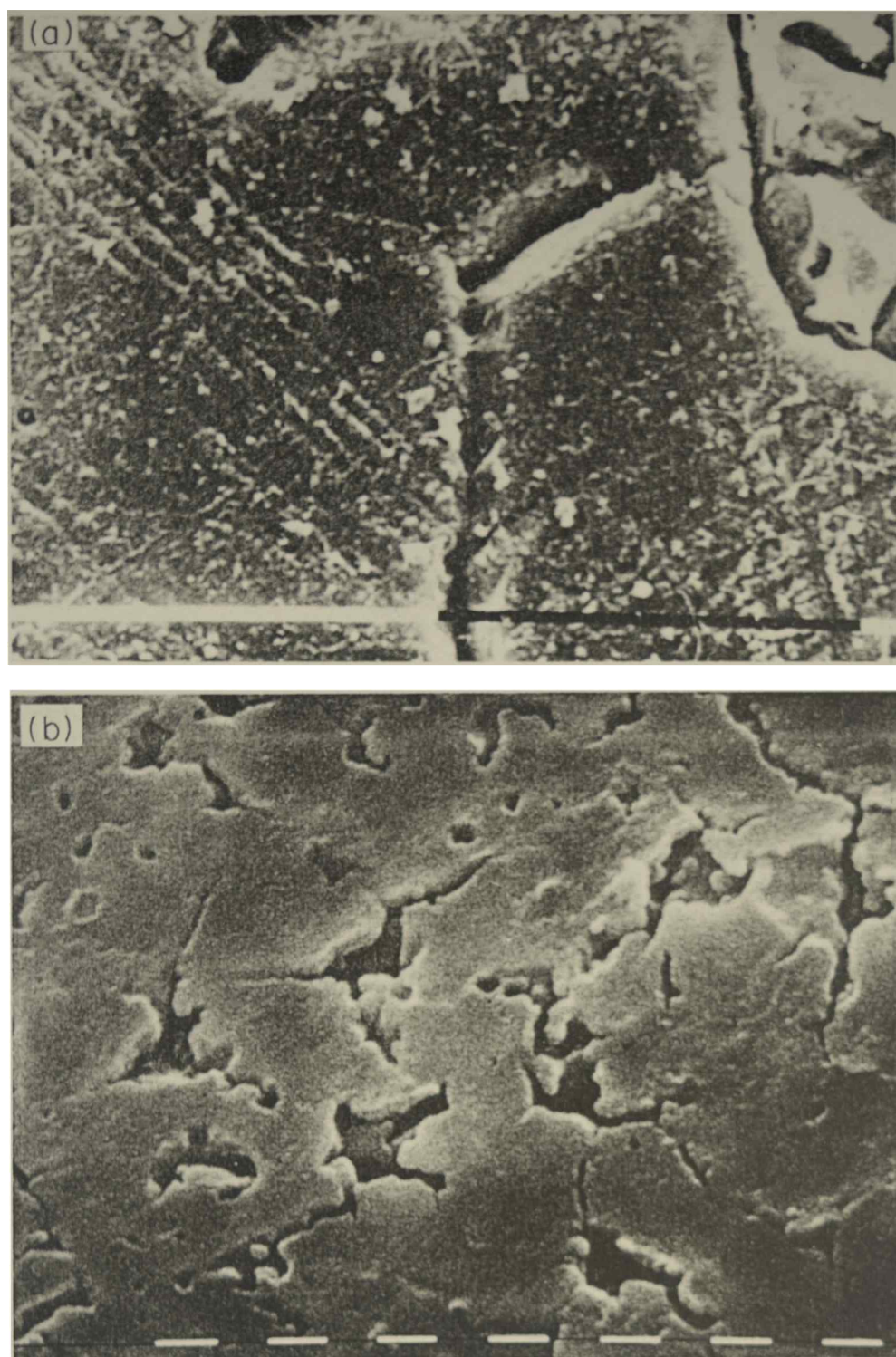




**Figura VI.12.** Influencia de la velocidad del barrido catódico del potencial  $v_c$  en los voltamperogramas obtenidos en solución estanca  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ . El programa de perturbación del potencial se muestra en la figura;  $E_{s,a} = -0,16 \text{ V}$ . Se muestran también las dependencias de  $j_{p,c}$  y  $E_{p,c}$  con  $v_c$ .



**Figura VI.13.** Resultados obtenidos con electrodos de disco-anillo. Gráficos de las corrientes del disco (a) y del anillo (b) en función del potencial del disco correspondientes a los voltamperogramas obtenidos a  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$  y  $\omega = 1000 \text{ rpm}$  en  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ . (b<sub>1</sub>)  $E_R = 1,04 \text{ V}$ ; (b<sub>2</sub>)  $E_R = -0,46 \text{ V}$ ; (b<sub>3</sub>)  $E_R = -0,76 \text{ V}$ .



**Figura VI.14.** Micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de muestras de cobalto policristalino anodizadas durante 60 minutos en 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,05 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Las escalas corresponden a  $1\mu\text{m}$ . **(a)** a  $E_{p,II}$ ,  $\omega = 2550$  rpm; **(b)** a  $E_{p,II}$ ,  $\omega = 0$ .

## CAPITULO VII

### ESTUDIO CINETICO DE LA ELECTORREDUCCION DE PELICULAS ANODICAS EN ELECTRODOS DE COBALTO

La figura VII.1 muestra la influencia de  $V_c$  en los voltamperogramas obtenidos en 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3), cuando la perturbación de potencial aplicada involucra un barrido anódico a velocidad constante  $v_a = 0,01 \text{ V s}^{-1}$  desde  $E_{s,c} = -0,86 \text{ V}$  hasta  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ , el mantenimiento del potencial durante  $\tau = 30 \text{ s}$  al valor de  $E_{s,a}$ , o sea más positivo que el potencial del pico  $\text{II}^*$ , y finalmente un barrido catódico a  $v_c$  variable. La densidad de carga  $Q_{p,c}$  es aproximadamente  $3 \text{ mC cm}^{-2}$ , mientras que  $j_{p,c}$  y  $E_{p,c}$  varían linealmente con  $v_c^{1/2}$  (Figura VII.1).

La electroreducción de las capas de óxido de cobalto también puede ser analizada mediante la aplicación de un idéntico programa de perturbación del potencial durante el barrido anódico pero reemplazando el barrido catódico por escalones de potencial entre  $E_{s,a}$  y el potencial de electroreducción potencioestático  $E_f$ , fijando  $E_f$  entre  $E_{s,a}$  y el pico catódico de los experimentos con barrido de potencial. Para aquellas películas anódicas obtenidas a valores de  $E_{s,a}$  más negativos que  $E_{p,\text{II}}$  se observa un decaimiento continuo de la corriente de electroreducción para cualquier valor  $E_f$ , conforme a una ley del tipo  $j \propto t^{-1/2}$  (Figura VII.2a). Sin embargo, al fijar  $E_{s,a}$  más positivo que el potencial del pico  $\text{II}$ , y  $E_f$  más negativo que  $-0,61 \text{ V}$ , la corriente decae inicialmente hasta un mínimo,  $j_m$  al tiempo  $t_m$ , para luego aumentar hasta alcanzar un máximo,  $j_M$  al tiempo  $t_M$ , y finalmente disminuir hasta alcanzar el correspondiente valor estacionario de la HER a  $E_f$  (Figuras VII.2b-d). Los valores  $j_M$  aumentan y los de  $t_M$  disminuyen al fijar  $E_f$  más negativo, tal como se advierte en la figura VII.3.

Los resultados precedentes sugieren que la electroreducción potencioestática involucra dos procesos parcialmente interactuantes entre sí, los que pueden ser separados mediante una adecuada selección de las condiciones de trabajo. Así, la caída inicial de los transitorios de corriente exhibe una relación  $j$  vs  $t^{-1/2}$  lineal, cuya pendiente se incrementa al fijar  $E_f$  más negativo. Este comportamiento permite concluir que el

proceso de electroreducción inicial obedece una simple ley difusional. En otras palabras, cuanto más negativo es el valor de  $E_f$ , tanto más corto es el tiempo requerido para el proceso asociado con  $j_M$  (Figura VII.3). La porción creciente del transitorio, luego de ser corregida por sustracción de la corriente del proceso difusional inicial, muestra una relación  $j$  vs  $t^3$  lineal (Figura VII.4) que puede ser predicha fenomenológicamente por un modelo de nucleación y crecimiento tridimensional (3D) progresivo, con control por transferencia de carga, y que involucra núcleos de la nueva fase representados por conos circulares distribuidos al azar sobre la superficie y un término de corrección por muerte de los mismos (Armstrong, et.al., 1966). Más aún, una inspección más detallada de los transitorios de electroreducción (Figura VII.4) revela un tiempo de inducción ( $t_{lag}$ ) relacionado a la formación de los núcleos 3D. Una primera indicación del acuerdo entre los datos experimentales y el formalismo del mencionado modelo de nucleación y crecimiento está dado a través de la composición gráfica de variables reducidas, es decir  $j/j_M$  vs  $t/t_M$  (Figura VII.5), habiéndose considerado para  $j$  y  $t$  las correcciones necesarias por la corriente inicial difusional y el tiempo de inducción, respectivamente.

Conforme al modelo precedente, se puede describir el transitorio de corriente de electroreducción con las siguientes ecuaciones:

$$j(t) = \frac{P_3}{t^{1/2}} + P_1 \left[ 1 - \exp(-P_2 t_i^3) \right] \exp(-P_2 t_i^3) \quad (\text{VII.1})$$

donde

$$t_i = t - t_{lag} = t - P_4 \quad (\text{VII.2})$$

$$P_1 = z F k_1 \quad (\text{VII.3})$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 k_2^2 A}{3 \rho^2} \quad (\text{VII.4})$$

$$P_3 = \frac{z F D^{1/2} \Delta c}{\pi^{1/2}} \quad (\text{VII.5})$$

$k_1$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) representan las constantes de velocidad de crecimiento de la nueva fase en las direcciones perpendicular y paralela a la superficie del electrodo;  $M$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) y  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) el peso molecular y la densidad de la fase en crecimiento, respectivamente;  $A$  ( $\text{nucleo cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) la constante de velocidad de nucleación;  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) y  $\Delta c$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) el coeficiente de difusión y el gradiente de concentración, respectivamente, de las especies que difunden a través de la capa de difusión de Nernst. Como se ve, el modelo global involucra la suma de un término difusional y uno de nucleación y crecimiento 3D afectado por un tiempo de inducción.

El ajuste de los datos obtenidos a pH 8,3 y 10,5 conforme a la ecuación VII.1 se muestra en las figuras VII.6 y VII.7. La consistencia de la ecuación fué evaluada evitando acotar el alcance de variación de los parámetros durante el procedimiento de ajuste, particularmente el valor de  $P_4$ . De este modo se obtienen valores de los parámetros con significado físico para cada condición de trabajo mediante una variación sistemática de  $E_f$  y la composición del electrolito, como se muestra en las figuras VII.8 y VII.9 y se resume en las tablas VII.1 y VII.2. La dependencia de  $k_1$  con  $E_f$  corresponde a una ecuación de Tafel con pendiente aparentemente independiente de la concentración del ión bicarbonato y del pH de la solución. De esto se concluye que la velocidad de crecimiento perpendicular de la nueva fase es prácticamente indiferente a la composición electrolítica (Figura VII.10). Desafortunadamente el mismo análisis no puede ser aplicado directamente a  $k_2$  ya que esta constante y el valor de  $A$ , incluídos en el parámetro  $P_2$ , son dependientes de  $E_f$ . De todos modos, de la observación de los resultados experimentales agrupados en la tabla VII.1 (Figura VII.8), es evidente que el proceso de crecimiento lateral resulta considerablemente más dependiente de la concentración del ión bicarbonato, el pH y  $E_f$ , que el proceso en dirección normal a la superficie electródica.

A partir de la dependencia de  $P_3$  (Figura VII.9a) puede estimarse la variación de la concentración superficial de las especies reaccionantes durante el paso inicial de difusión considerando un perfil de concentración convencional en la capa de difusión de Nernst. Los valores de  $P_3$  exhiben una dependencia tipo Tafel con  $E_f$ , con una pendiente cercana a  $-(2RT/F)$ . Los valores de  $P_3$  son independientes del pH, pero aumentan al incrementarse la fuerza iónica. Por otra parte, a  $E_f$  constante  $P_3$  aumenta con la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ , siendo el orden de reacción aparente 0,5. La dependencia de  $P_3$  con  $E_f$  y la concentración del ión  $\text{HCO}_3^-$  es bastante compleja, ya que refleja la variación de  $\Delta c$  con esas variables operativas. En cualquier caso, la velocidad de transporte de las

especies reaccionantes puede ser relacionada, en principio, con  $E_f$  a través de la concentración superficial de éstas.

Los valores de  $P_4$  derivados del procedimiento de ajuste coinciden con los tiempos de inducción obtenidos de las representaciones  $j$  vs  $t^3$  (Figura VII.4). Además, el tiempo de inducción muestra una dependencia logarítmica con  $E_f$  (Figura VII.9b), lo cual indica presumiblemente algún grado de interacción entre ambos procesos involucrados en la electroreducción potencioestática de las capas de óxido de cobalto. Se debe notar que, cuando  $E_{s,a}$  se fija a potenciales entre los picos II y II\*,  $P_4$  es cero (Figuras VII.2b,c), es decir la formación de núcleos 3D no requiere un tiempo de inducción. La dependencia de los valores de  $P_4$  con  $E_f$  también corresponde a una recta de Tafel con pendiente cercana a  $RT/F$ . Si bien  $P_4$  muestra una dependencia de primer orden con el pH, parece ser independiente de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ .

La densidad de carga involucrada en el proceso de nucleación y crecimiento puede ser calculada a partir de la integral:

$$q_1 = \int_0^{\infty} P_1 \left[ 1 - \exp(-P_2 t_i^3) \right] \exp(-P_2 t_i^3) dt_i \quad (\text{VII.6})$$

cuya resolución es (Armstrong, et.al., 1966):

$$q_1 = 0,1843 P_1 \left( \frac{1}{P_2} \right)^{1/3} \quad (\text{VII.7})$$

Los valores de  $q_1$  (Tabla VII.1) obtenidos para los transitorios mostrados en la figura VII.6, son directamente comparables con aquellos obtenidos voltametricamente (Figura VII.1), ya que ambos se relacionan a idénticas rutina de potencial para la formación de la película e igual composición del electrolito.

La densidad de carga de electroreducción del proceso difusional calculada hasta el comienzo del proceso de nucleación y crecimiento esta dada por:

$$q_2 = \int_0^{P_4} \frac{P_3}{t^{1/2}} dt = 2 P_3 P_4^{1/2} \quad (\text{VII.8})$$

Los valores de  $q_2$ , y de la capacidad calculados a partir de aquellos (Tabla VII.2) son cerca de diez veces mayores que los esperados para la carga de la doble capa eléctrica para el escalón de potencial entre  $E_{s,a}$  y  $E_f$ . Se puede concluir (Tabla VII.2), que la densidad de carga total  $q_t = q_1 + q_2$  está de acuerdo con la estimada a partir de los voltamperogramas, particularmente a  $v$  alta.

En la figura VII.11 se muestra el correspondiente transitorio de reducción a  $E_f = -0,57$  en solución de pH 8,9. Este valor de  $E_f$  corresponde al límite por arriba del cual (con un error de  $\pm 5$  mV) el transitorio de electroreducción carece del máximo típico de un proceso de nucleación y crecimiento. El decaimiento responde aquí a un comportamiento puramente difusional, similar al descrito por el primer término de la ecuación VII.1

Los experimentos realizados variando el tiempo  $\tau$  de potenciostatación a  $E_{s,a}$ , permiten evaluar posibles procesos de envejecimiento en la película anódica. Así, la figura VII.12 muestra voltamperogramas en solución estanca  $0,75$  M  $\text{KHCO}_3 + 0,05$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9), fijando  $v_a = 0,01$  V  $\text{s}^{-1}$ ,  $v_c = 0,1$  V  $\text{s}^{-1}$ , y variando  $\tau$  entre 3 y 120 s. La densidad de carga del pico de electroreducción  $q_{p,c}$  a distintos  $\tau$  es aproximadamente constante y el correspondiente potencial del pico catódico  $E_{p,c}$  se desplaza hacia potenciales más negativos al aumentar  $\tau$  (Figura VII.12). El proceso de envejecimiento se evidencia como una creciente irreversibilidad de la electroreducción de los productos superficiales. Resultados comparables se obtienen para la electroreducción de los compuestos anódicos en todo el alcance de pH estudiado, siempre que la concentración del ión  $\text{CO}_3^{2-}$  se mantenga por debajo de 1M. Sin embargo, para concentraciones mayores la influencia del envejecimiento potenciostático a  $E_{s,a}$  resulta en un comportamiento potenciodinámico diferente. Los voltamperogramas obtenidos en  $0,075$  M  $\text{KHCO}_3 + 1,5$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 11,6), se muestran en la figura VII.13, junto con las dependencias resultantes para  $E_{p,c}$  y  $q_{p,c}$  con  $\tau$ . Las condiciones de trabajo son las mismas que las descritas para la figura VII.12, excepto  $v_a = v_c = 0,01$  Vs $^{-1}$ . Esto permite una evaluación más precisa de  $q_{p,c}$ , ya que de otra manera ésta aparece extremadamente solapada con la contribución de la HER. La capa de óxido electroformado se disuelve marcadamente cuando  $\tau = 120$  s, hasta exponer parcialmente la superficie metálica de modo que puede detectarse una reactivación durante el barrido catódico de retorno.

La densidad de carga resultante del pico de electroreducción disminuye cuando  $\tau$  aumenta, mientras que  $E_{p,c}$  se desplaza hacia potenciales más positivos hasta alcanzar



valores cercanos a aquellos obtenidos para  $E_{p,c}$  cuando  $E_{s,a}$  se fija en la zona del pico de oxidación principal (Figura VII.14).

La figura VII.15 presenta transitorios de corriente para un escalón de potencial entre  $E_{s,a} = 0,14$  V y  $E_r = -0,67$  V, a diferentes  $\tau$  en  $0,75$  M  $\text{KHCO}_3 + 0,005$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pH 8,3, y su comparación con las curvas teóricas derivadas del ajuste según la ecuación VII.1. Los valores óptimos de los parámetros se encuentran en la tabla VII.3. Se observa una clara disminución de  $P_2$  con tiempos  $\tau$  crecientes. Sin embargo, el resto de los parámetros no muestran una influencia considerable por la variación de  $\tau$ .

Se ha visto que los parámetros  $P_1$  y  $P_2$  aumentan marcadamente, bien desplazando  $E_f$  hacia valores negativos o disminuyendo la concentración de los aniones carbonato y bicarbonato a pH constante del electrolito. Si se realiza el experimento de salto potencioestático bajo esas condiciones operativas y además se fija un tiempo  $\tau$  grande, entonces la ecuación VII.1 deja de ser válida para interpretar el transitorio de corriente. La figura VII.16 muestra un transitorio de corriente obtenido a  $E_f = -0,74$  V en solución  $0,075$  M  $\text{KHCO}_3 + 0,0005$  M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pH 8,3 y  $\tau = 300$  s. Estos datos experimentales pueden ser adecuadamente descritos por la siguiente relación:

$$j(t) = \frac{P_3}{t^{1/2}} + P_5 t_i \exp(-P_6 t_i^2) \quad (\text{VII.9})$$

donde

$$P_5 = \frac{2 z F \pi h M k_2^2 N_0}{\rho} \quad (\text{VII.10})$$

$$P_6 = \frac{\pi M^2 k_2^2 N_0}{\rho} \quad (\text{VII.11})$$

$h$  es la altura de la capa en crecimiento al formarse instantáneamente  $N_0$  núcleos, el resto de los símbolos ya ha sido definido. En este caso, el término inicial de difusión permanece inalterado mientras el segundo término corresponde a una nucleación instantánea y crecimiento bidimensional (2-D) con control por transferencia de carga (Fleischmann y Thirsk, 1963). Con fines comparativos, la figura VII.16 contiene además,

las curvas teóricas según el mejor ajuste de estos resultados experimentales a las ecuaciones VII.1 y VII.9. Se advierte que el modelo 2-D tienen una capacidad predictiva muy superior. Un conjunto de transitorios obtenidos en la misma solución y con  $\tau$  variable se muestran en la figura VII.17. Las curvas teóricas corresponden a la ecuación VII.1 para  $\tau = 3$  s y 30 s, y a la ecuación VII.9 para  $\tau = 300$  s. Los valores óptimos de los parámetros de ajuste se presentan en la tabla VII.4. Como era previsible según los valores de  $E_f$  y composición del electrolito de estos experimentos,  $P_1$  resulta cerca de dos veces más grande que en las condiciones experimentales de la tabla VII.3.

Los transitorios de corriente experimentales mostrados en la figura VII.18 permiten una comparación directa con los datos voltamperométricos de la figura VII.12, ya que ambos corresponden a la misma composición electrolítica, 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,05 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9). Los parámetros del ajuste realizado con la ecuación VII.9 (Figura VII.18) se presentan en la tabla VII.5. Esta tabla incluye la densidad de carga de electroreducción del proceso de nucleación y crecimiento  $q_2$ , calculada según:

$$q_2 = \int_0^{\infty} P_5 t \exp(-P_6 t^2) dt = \frac{P_5}{2 P_6} \quad (\text{VII.12})$$

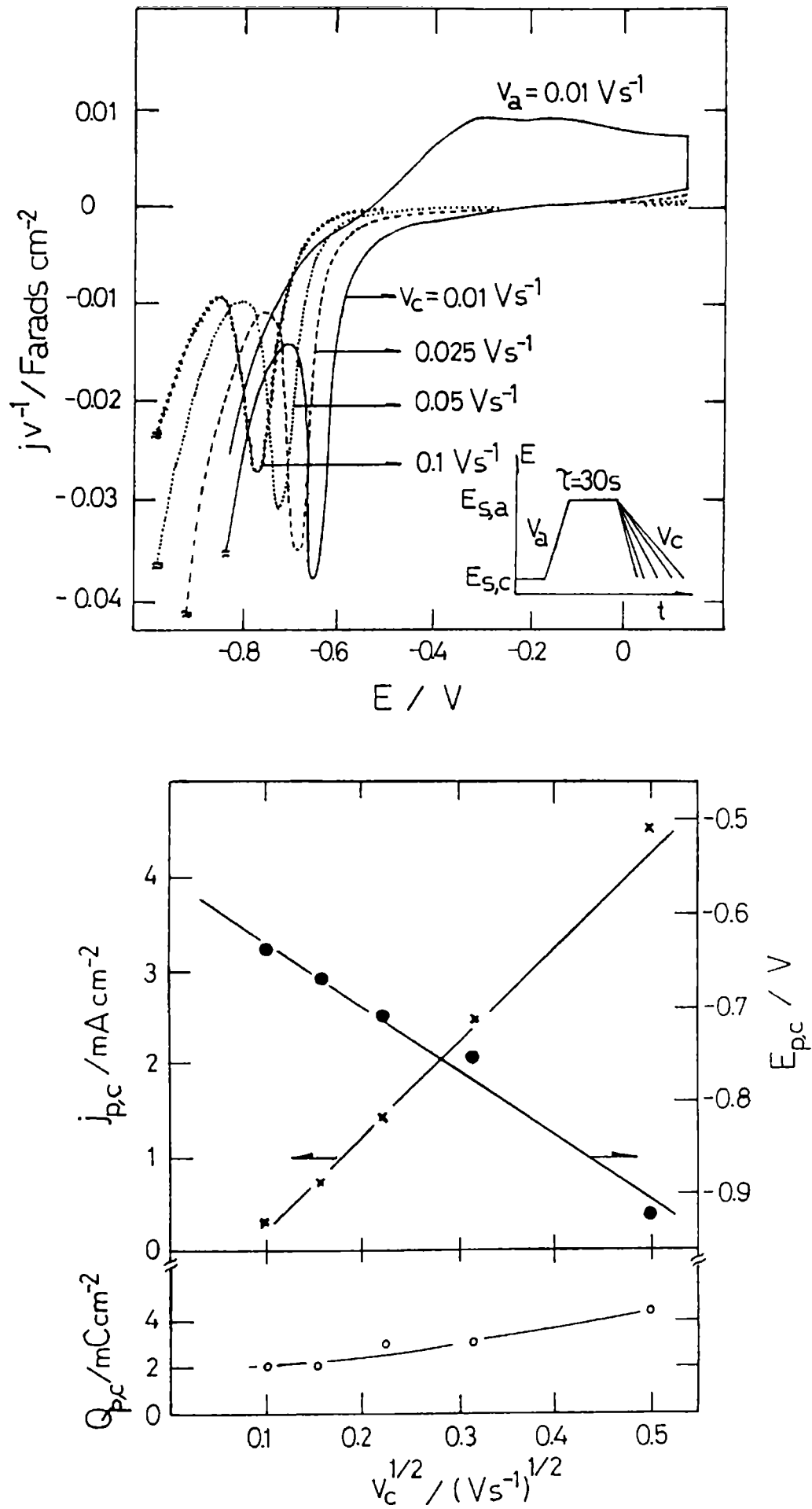
A  $E_f = -0,74$  V, los datos experimentales pueden ser descritos a través de la ecuación VII.9 para todos los tiempos  $\tau$ . La densidad de carga correspondiente permanece prácticamente inalterada, en concordancia con los resultados voltamperométricos en la misma solución, los cuales muestran una creciente irreversibilidad de la electroreducción de las películas envejecidas. Más aún, los valores de densidad de carga obtenidos con ambos tipos de experimentos son aproximadamente iguales (comparar figura VII.12 y tabla VII.5).

Los transitorios de corriente obtenidos en 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 1,5 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 11,6) a  $E_f = -0,79$  V se muestran en la figura VII.19. Debido a la mayor acción de disolución propia de éste electrolito y el valor más negativo de  $E_f$ , los datos experimentales ajustan bien la ecuación VII.9 independientemente del tiempo  $\tau$ . Los parámetros correspondientes se muestran en la tabla VII.6, y también los valores calculados para la densidad de carga  $q_2$  y la altura de la fase en crecimiento  $h$ , la cual se obtuvo a partir de la relación:

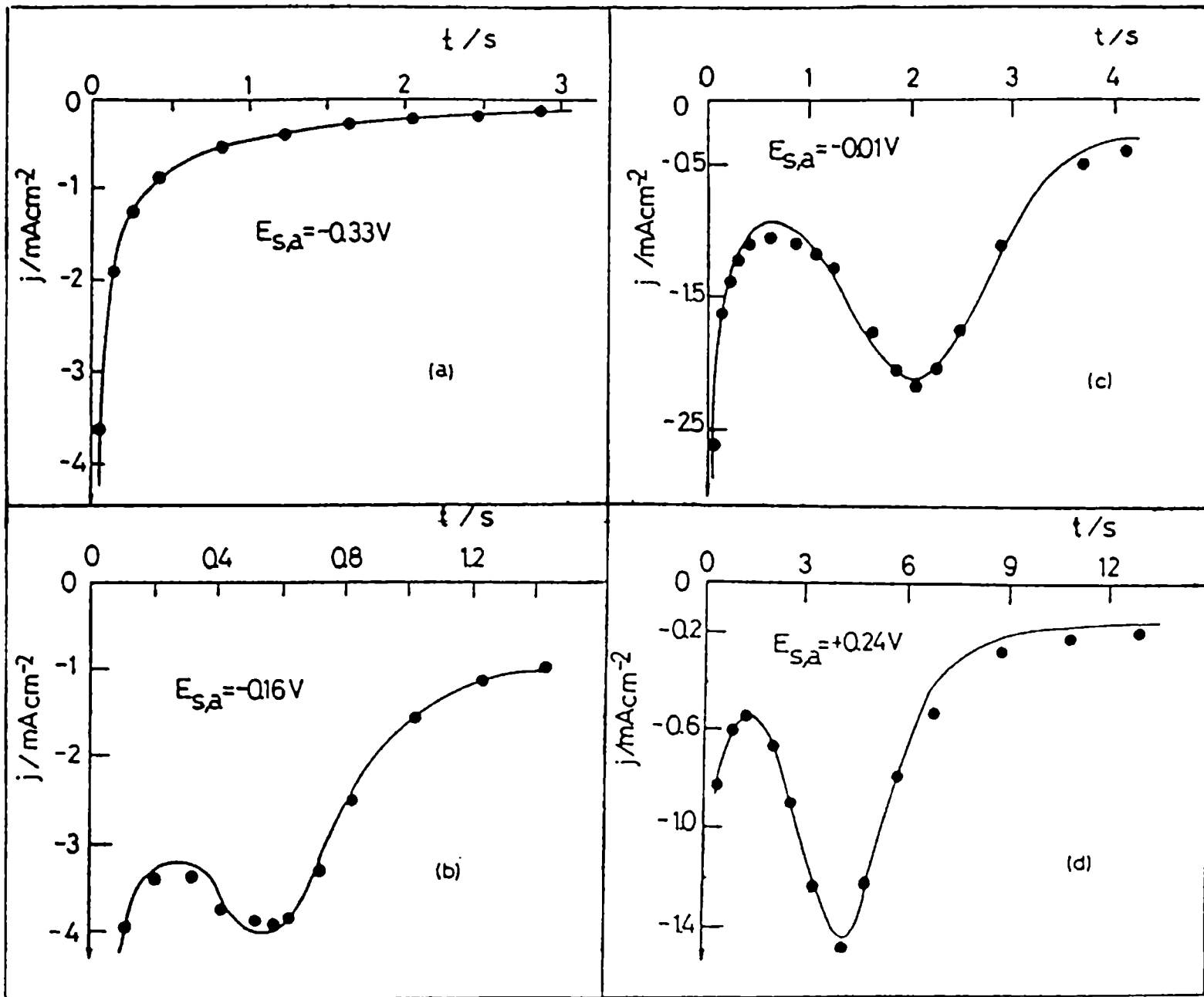
$$h = \frac{(P_5 / P_6) M}{2 z F \rho} \quad (\text{VII.13})$$

con  $M = 58,93 \text{ g mol}^{-1}$  y  $\rho = 8,9 \text{ g cm}^{-3}$ , para la formación de una nueva fase de cobalto elemental.

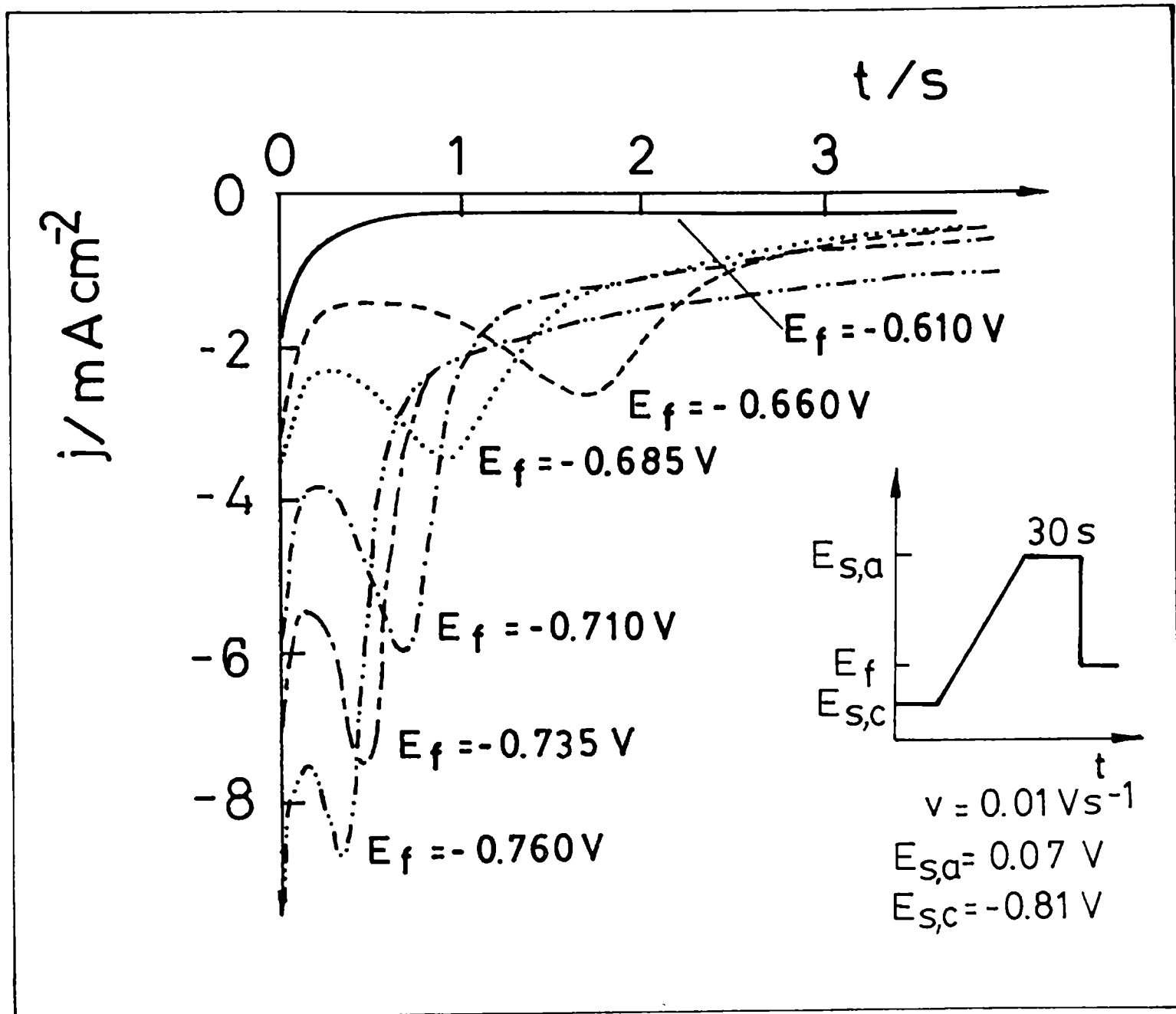
En este caso, a medida que se incrementa  $\tau$ , el máximo de corriente aparece a tiempos más cortos mientras que la densidad de carga involucrada disminuye, en buen acuerdo con los resultados voltamperométricos en la misma solución. Nuevamente, los valores de las densidades de carga de electroreducción coinciden satisfactoriamente en ambos tipos de experimentos (véase, por ejemplo, figura VII.13 y tabla VII.6). Se observa una disminución de la altura de la capa de cobalto electroreducido al aumentar  $\tau$ .



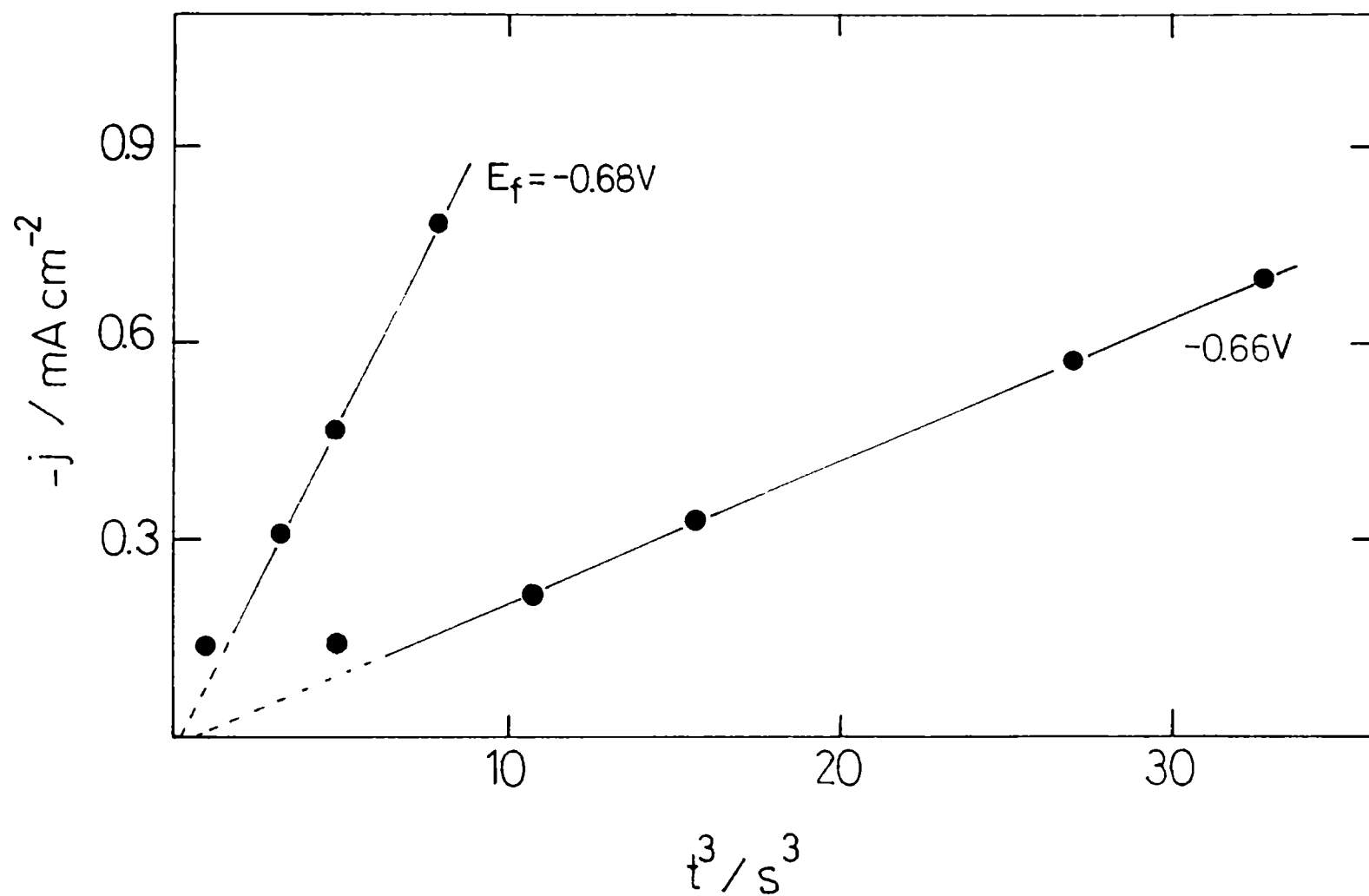
**Figura VII.1** Influencia de la velocidad del barrido catódico del potencial  $v_c$  en los voltamperogramas obtenidos en  $0,075 \text{ M KHCO}_3 + 0,0005 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3). El programa de perturbación del potencial se muestra en la figura;  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ . Se muestra también la dependencia de  $j_{p,c}$ ;  $E_{p,c}$  y  $Q_{p,c}$  con  $v_c^{1/2}$ .



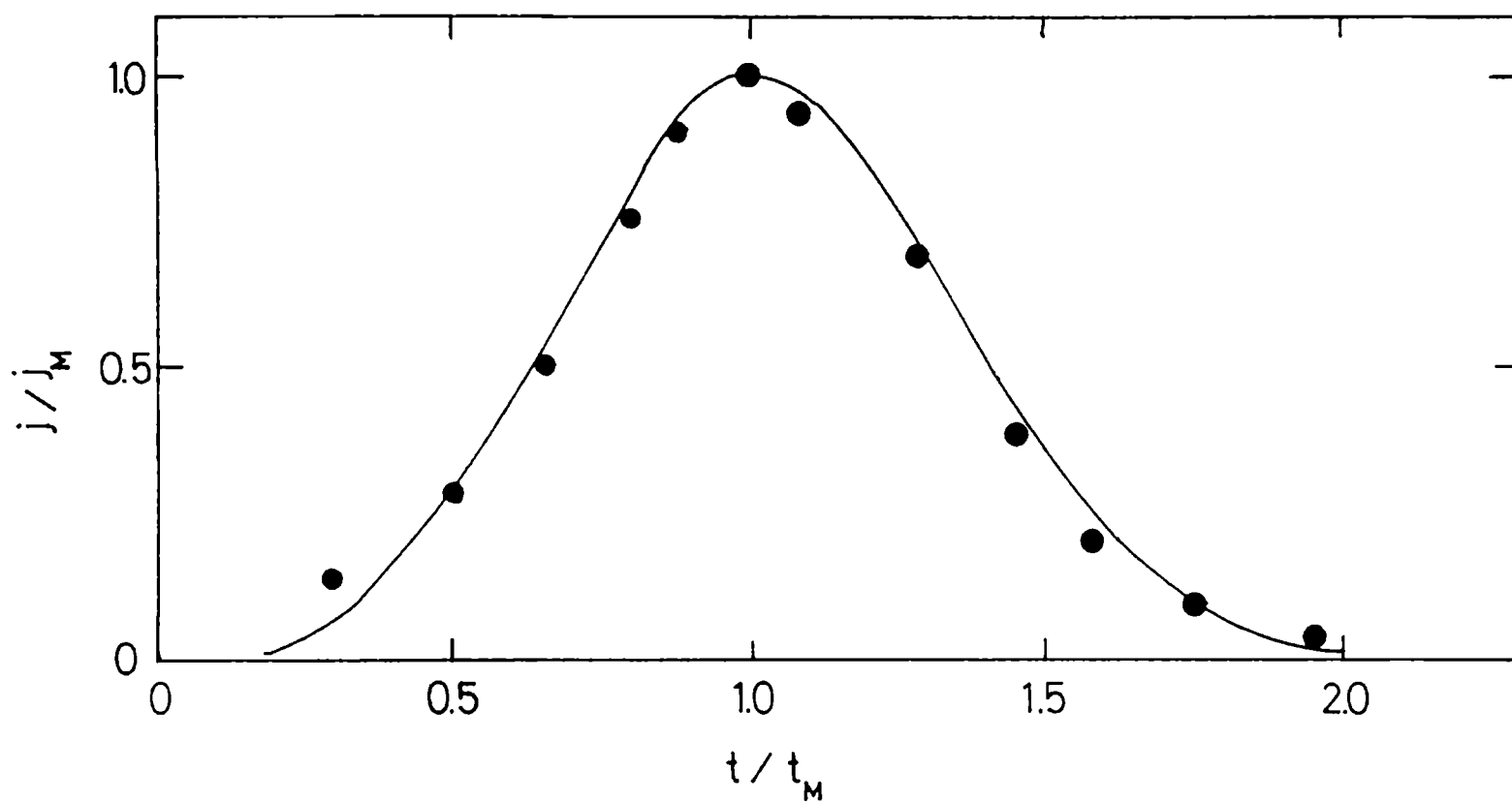
**Figura VII.2** Transitorios de corriente obtenidos para  $E_{s,a} = -0,33 \text{ V}$  (a);  $E_{s,a} = -0,16 \text{ V}$  (b);  $E_{s,a} = -0,01 \text{ V}$  (c); y  $E_{s,a} = 0,24 \text{ V}$  (d) a  $E_f = -0,66 \text{ V}$ ;  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9). Valores experimentales (●) y curvas teóricas (—).



**Figura VII.3** Transitorios de corriente obtenidos a diferentes valores de  $E_f$ . Las capas de óxido de cobalto fueron previamente formadas según el programa de potencial mostrado en figura;  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9);  $E_{s,a} = 0,07 \text{ V}$ .

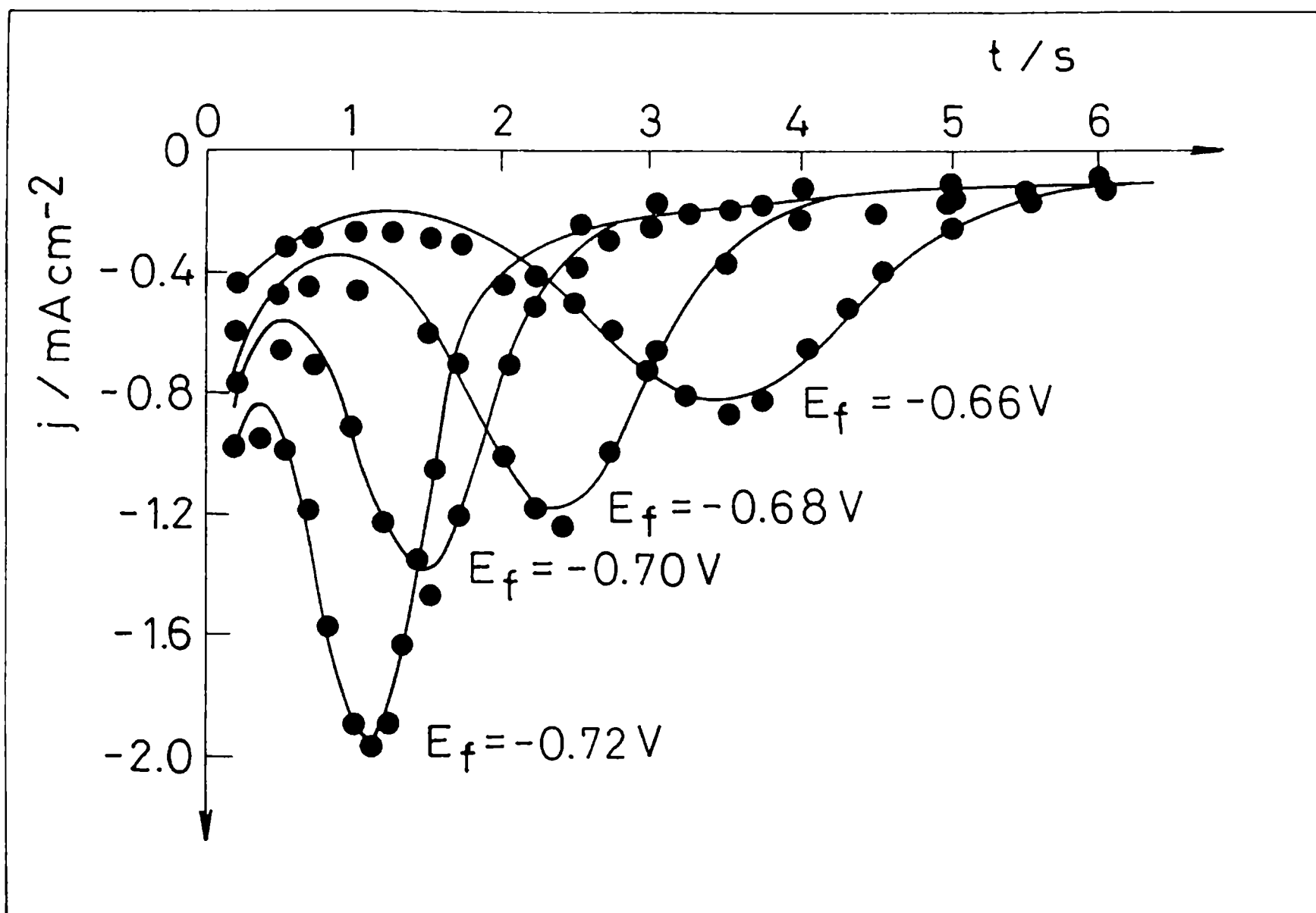


**Figura VII.4** Gráfico  $j$  vs.  $t^3$  para la porción creciente de los transitorios de corriente ( $t_m \leq t \leq t_M$ ). Los valores de  $j$  fueron corregidos por la contribución difusional inicial de dichos transitorios;  $0,075 \text{ M KHCO}_3 + 0,0005 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3);  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ .

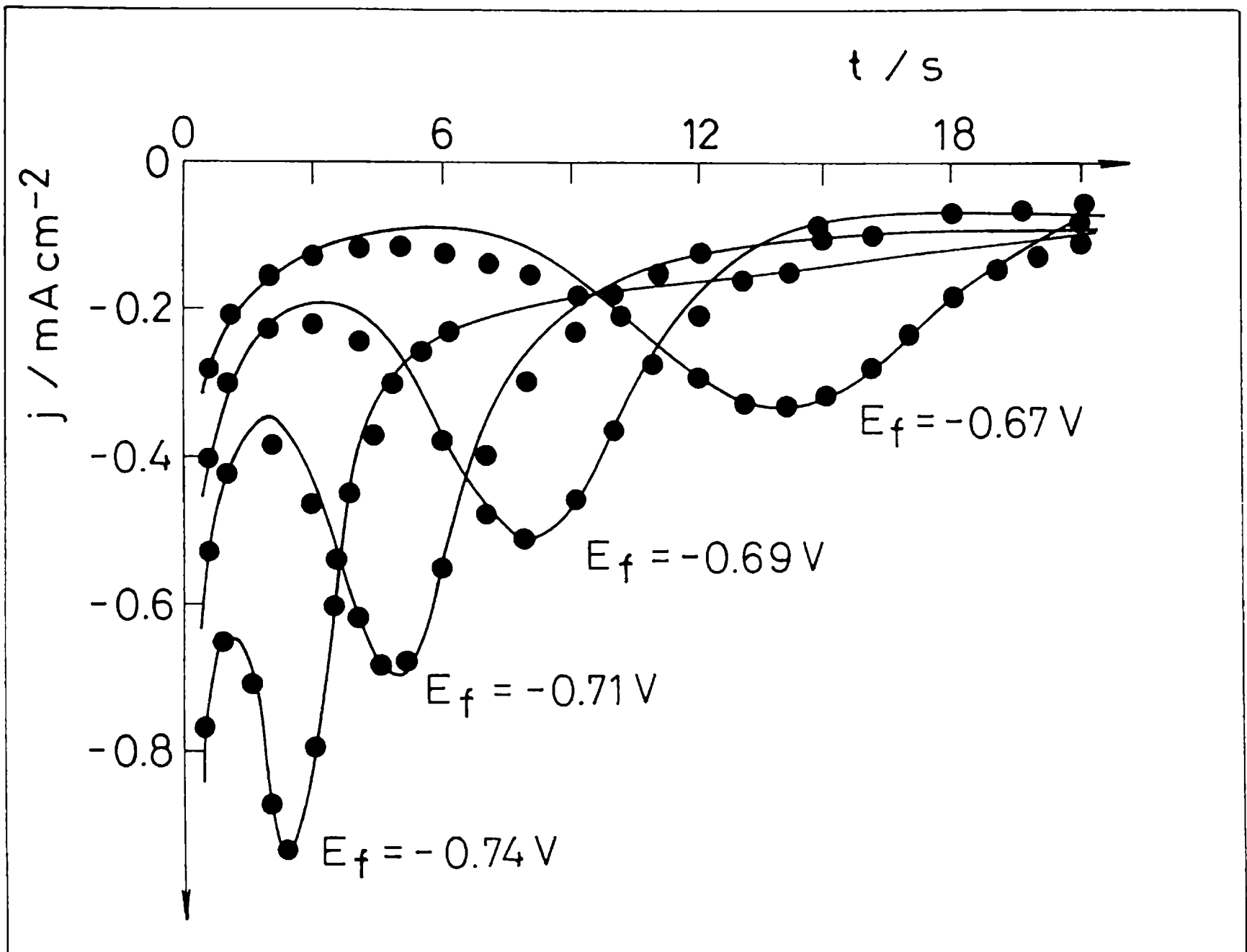


**Figura VII.5** Gráfico de variables reducidas para los transitorios de corriente mostrados en la Figura VII.4;  $E_f = -0,66$  V; tiempo de inducción  $t_{lag} = 0,86$  s.

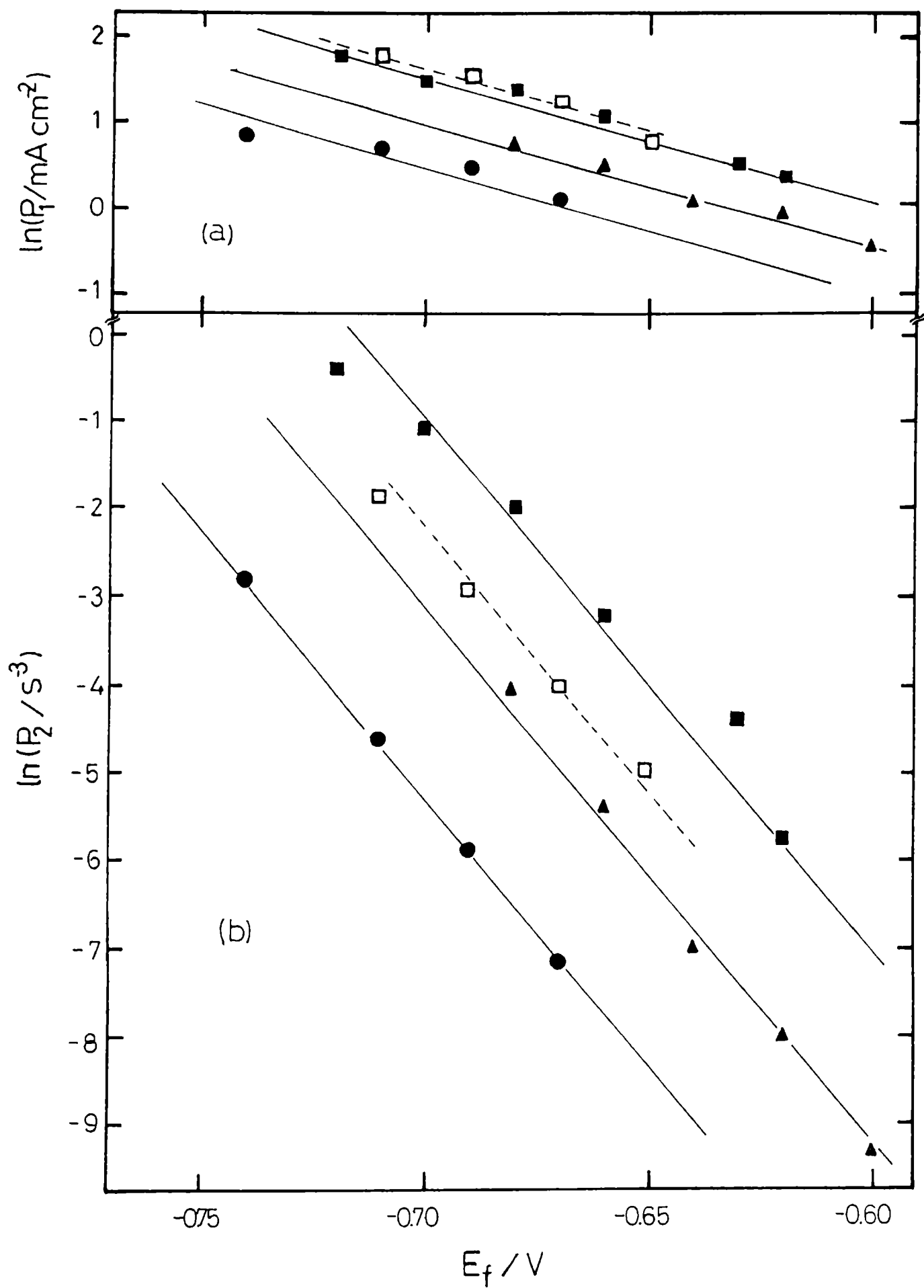




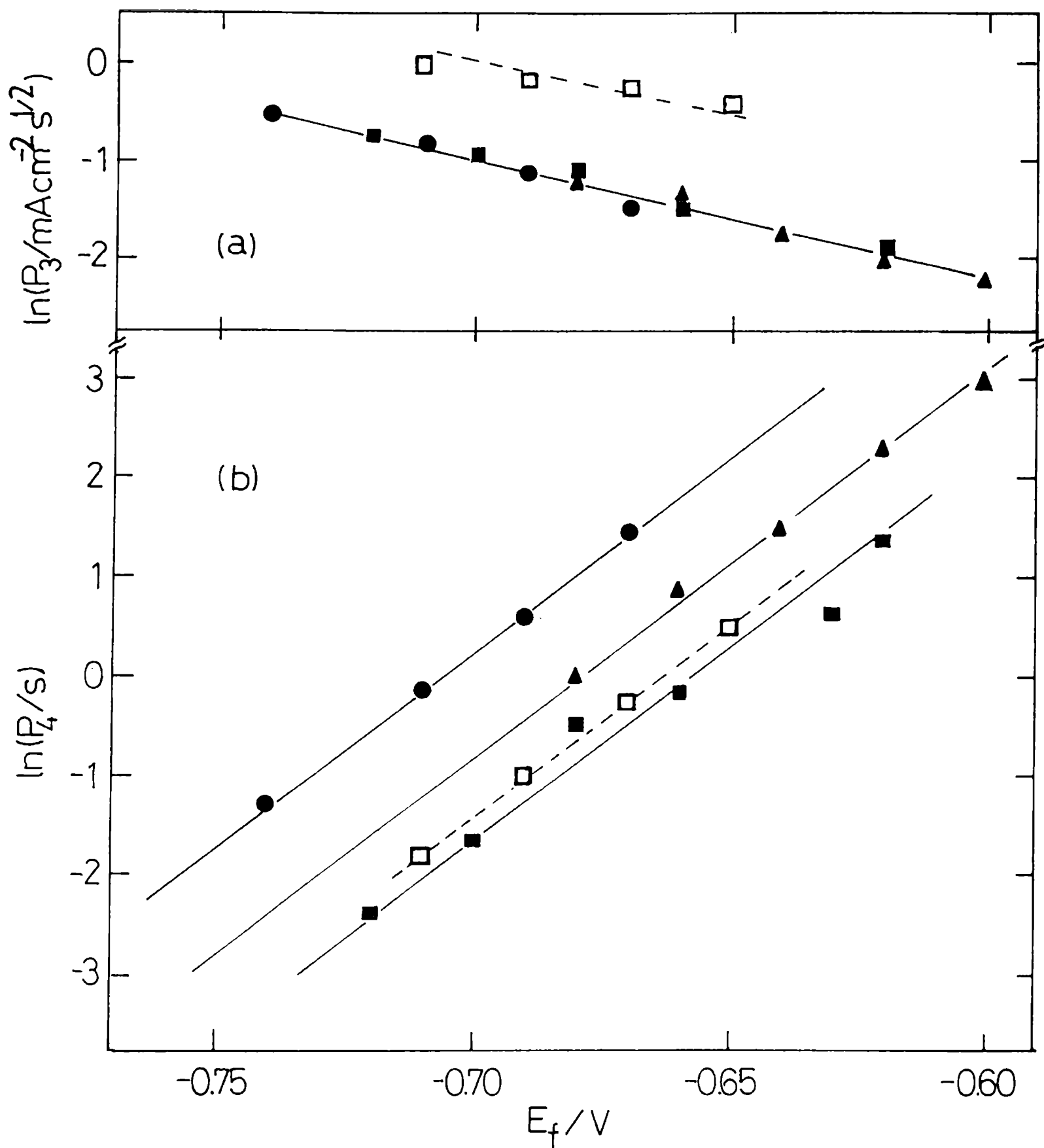
**Figura VII.6** Transitorios de corriente experimentales (●) y curvas de ajuste (—) de acuerdo a la ecuación VII.1; 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3);  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$  para diferentes valores de  $E_f$ .



**Figura VII.7** Transitorios de corriente experimentales (●) y curvas de ajuste (—) de acuerdo a la ecuación VII.1; 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,15 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 10,5);  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$  para diferentes valores de  $E_f$ .



**Figura VII.8** Dependencia de los parámetros  $P_1$  (a) y  $P_2$  (b) con  $E_f$ . Los valores de  $P_1$  y  $P_2$  fueron obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente experimentales con la ecuación VII.1;  $E_{s,a} = 0,14$  V. Composición de las soluciones: 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) (□); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) (■); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,015 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 9,5) (▲); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,15 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 10,5) (●).



**Figura VII.9** Dependencia de los parámetros  $P_3$  (a) y  $P_4$  (b) con  $E_f$ . Los valores de  $P_3$  y  $P_4$  fueron obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente experimentales con la ecuación VII.1;  $E_{s,a} = 0,14$  V. Composición de las soluciones: 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) ( $\square$ ); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) ( $\blacksquare$ ); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,015 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 9,5) ( $\blacktriangle$ ); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,15 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 10,5) ( $\bullet$ ).

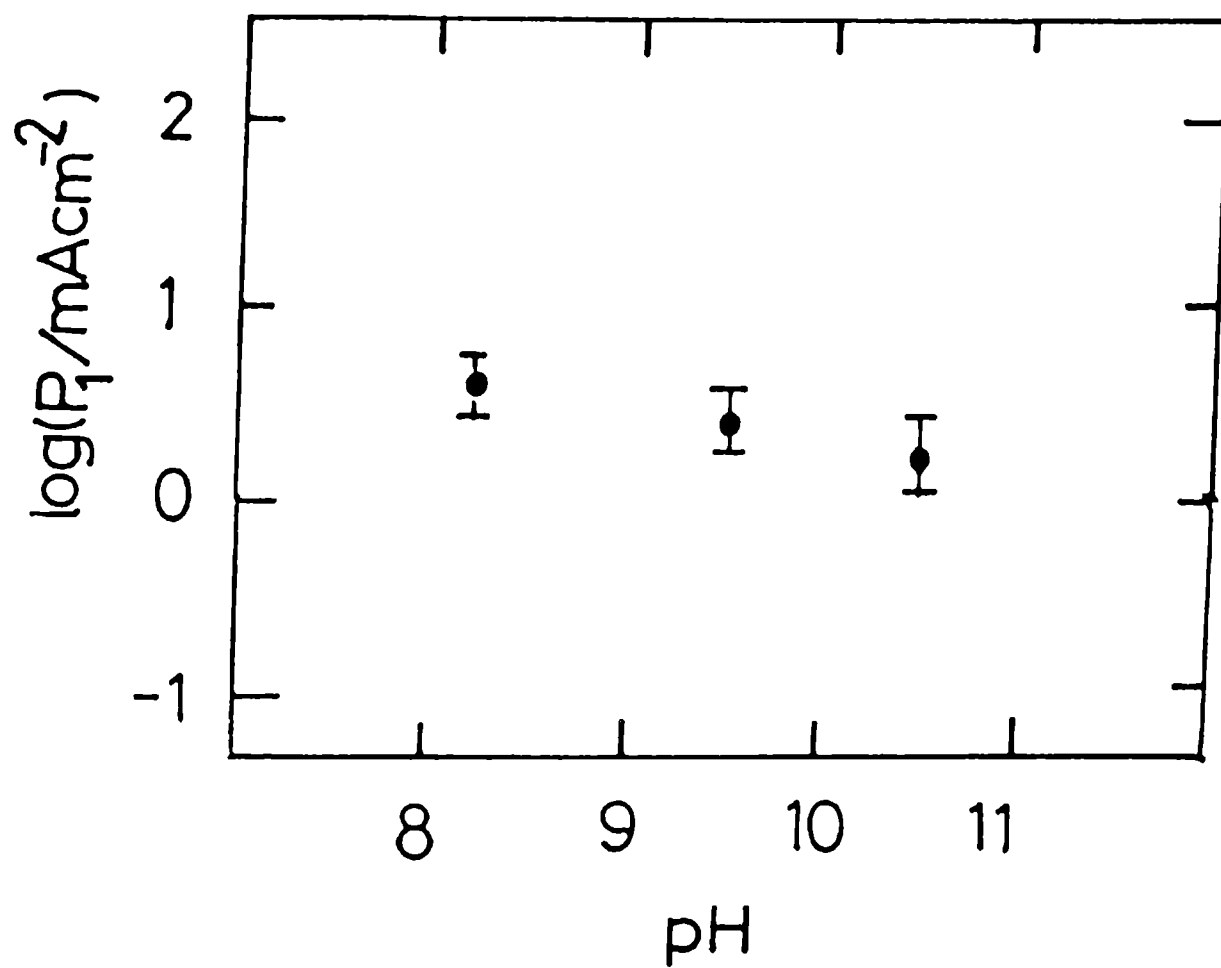
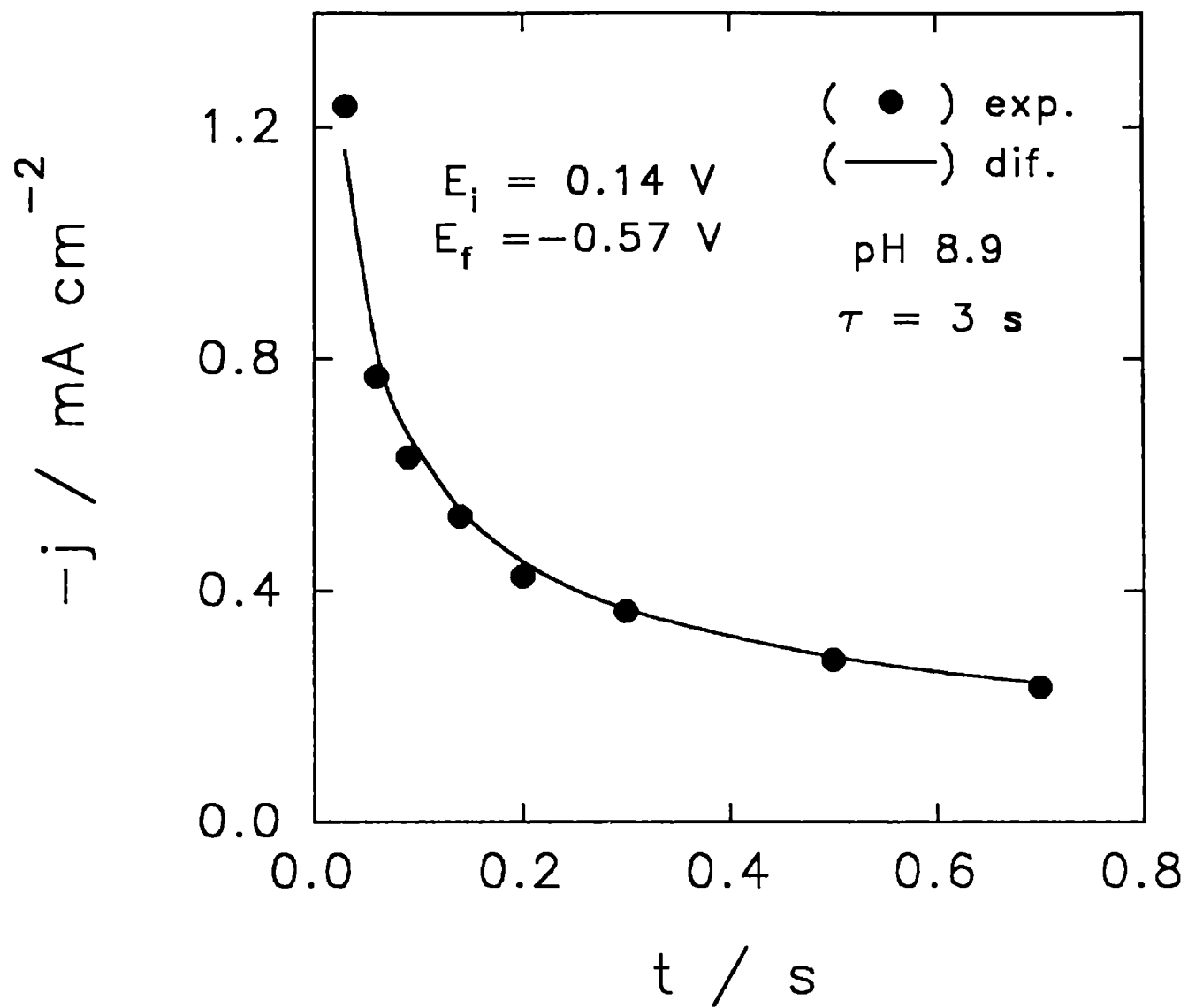
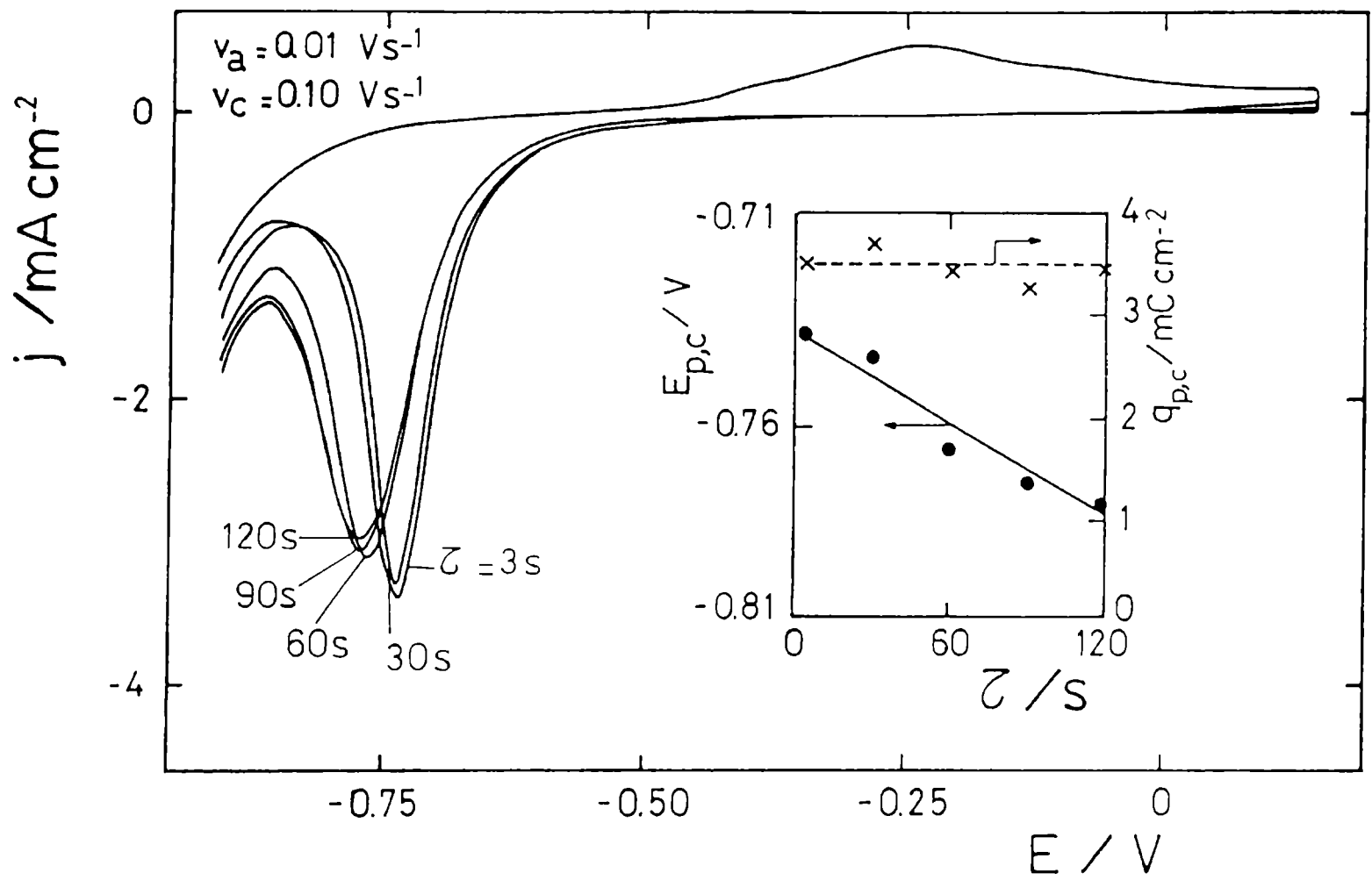


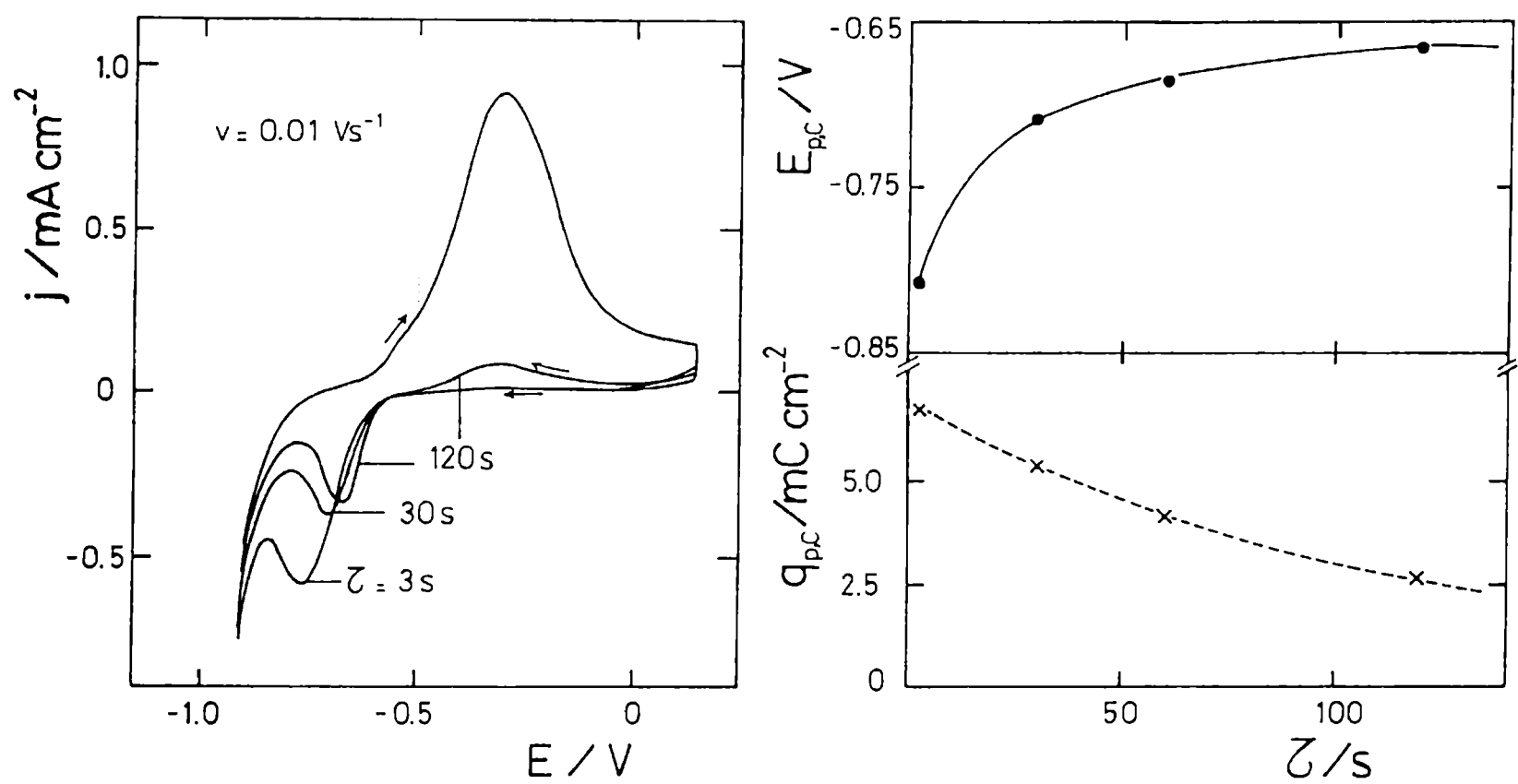
Figura VII.10 Dependencia del parámetro  $P_1$  con el pH de la solución. Datos tomados de la figura 8.a;  $E_f = -0,7$  V; 0,075 M  $KHCO_3$ .



**Figura VII.11** Transitorio de corriente experimental (●) y curva de ajuste (—) de acuerdo al término difusional en la ecuación VII.1; 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,05 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9);  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ ;  $E_f = -0,57 \text{ V}$ .

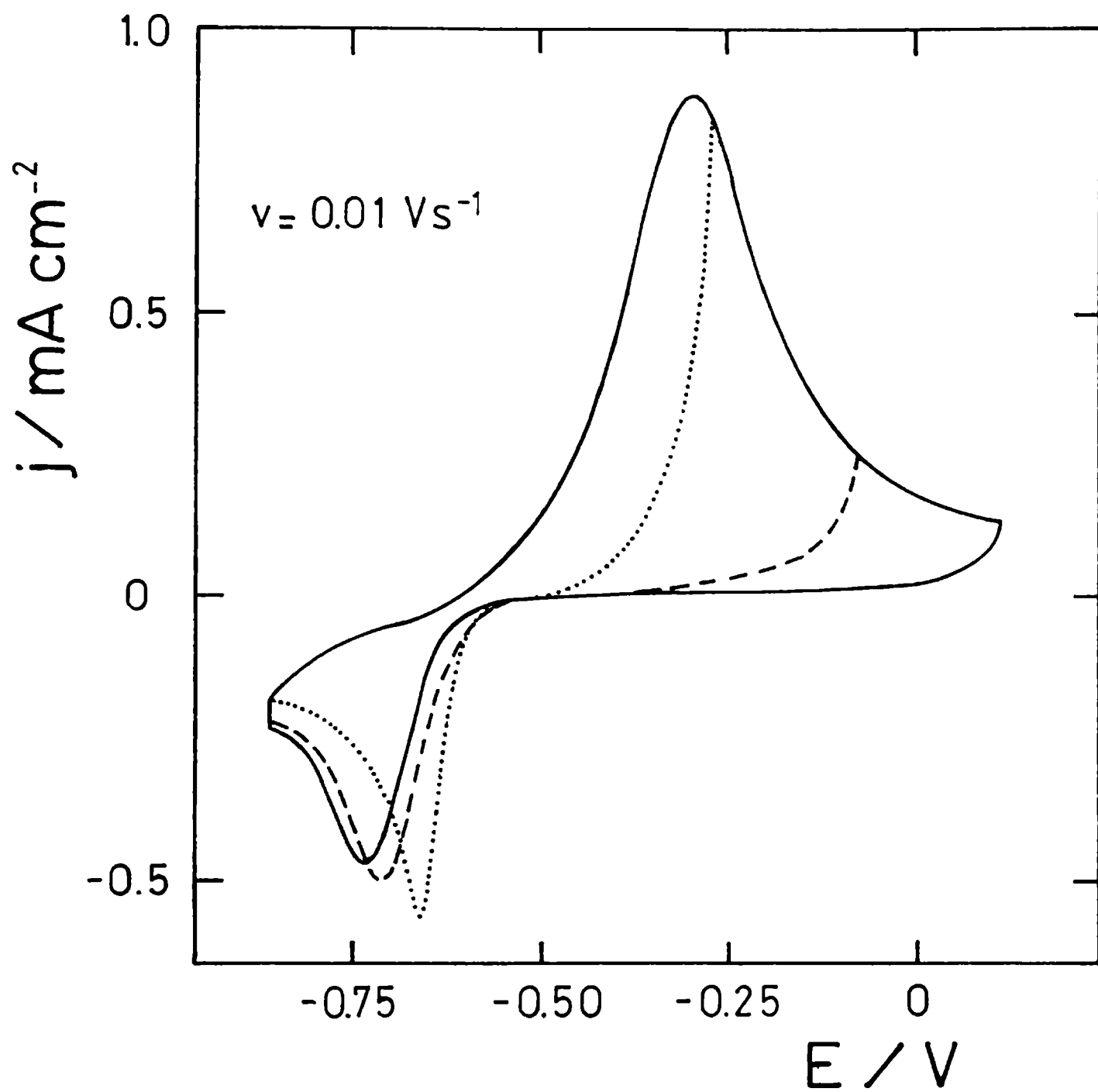


**Figura VII.12** Influencia del tiempo de potenciostaticación  $\tau$  en los voltamperogramas obtenidos en  $0,75 \text{ M KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9);  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ . Se muestra también la dependencia de  $E_{p,c}$  y  $Q_{p,c}$  con  $\tau$ .

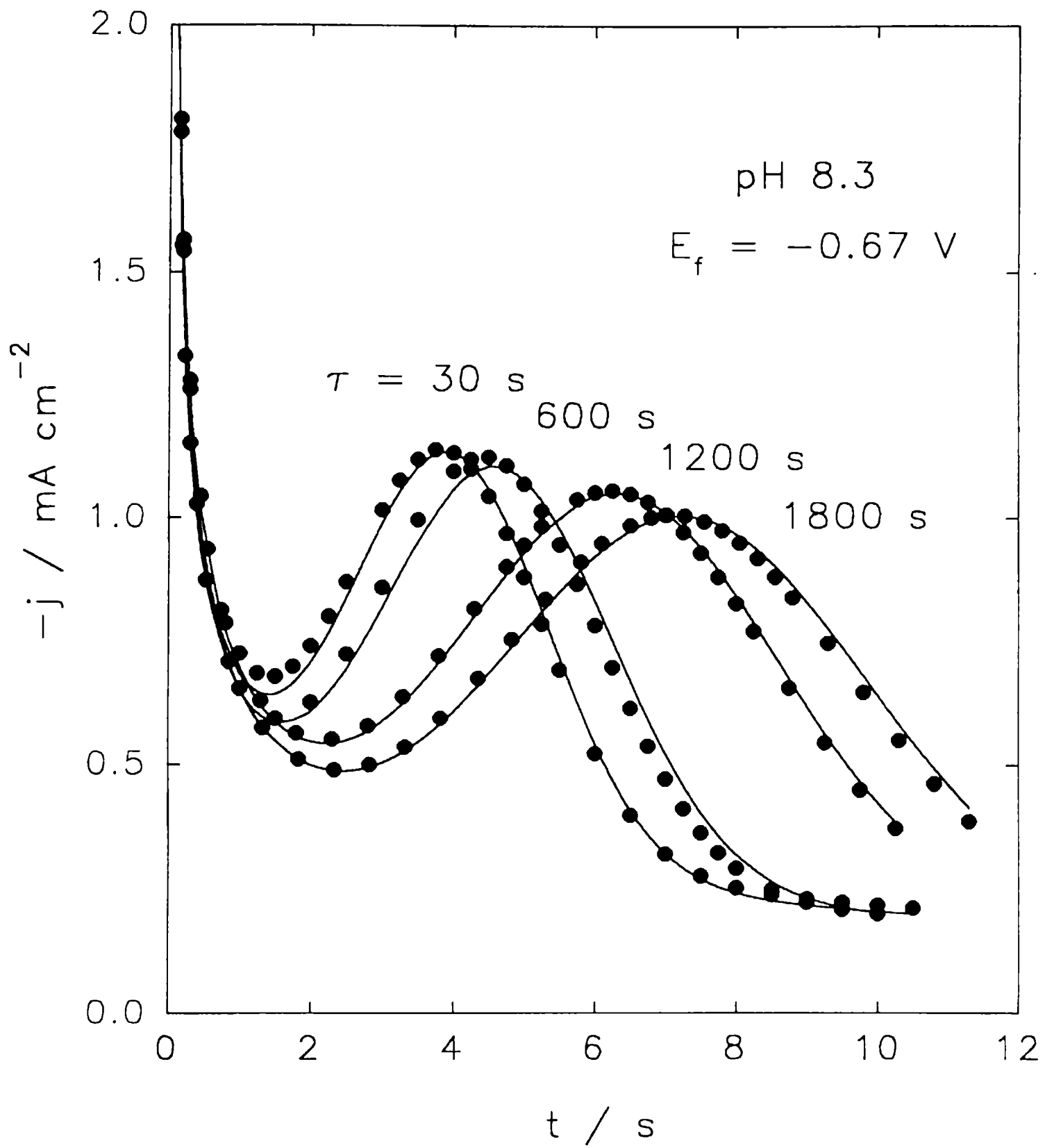


**Figura VII.13** Influencia del tiempo de potenciostatización  $\tau$  en los voltamperogramas obtenidos en  $0,075 \text{ M KHCO}_3 + 1,5 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 11,6);  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ . Se muestran también las dependencias de  $E_{p,c}$  y  $Q_{p,c}$  con  $\tau$ .

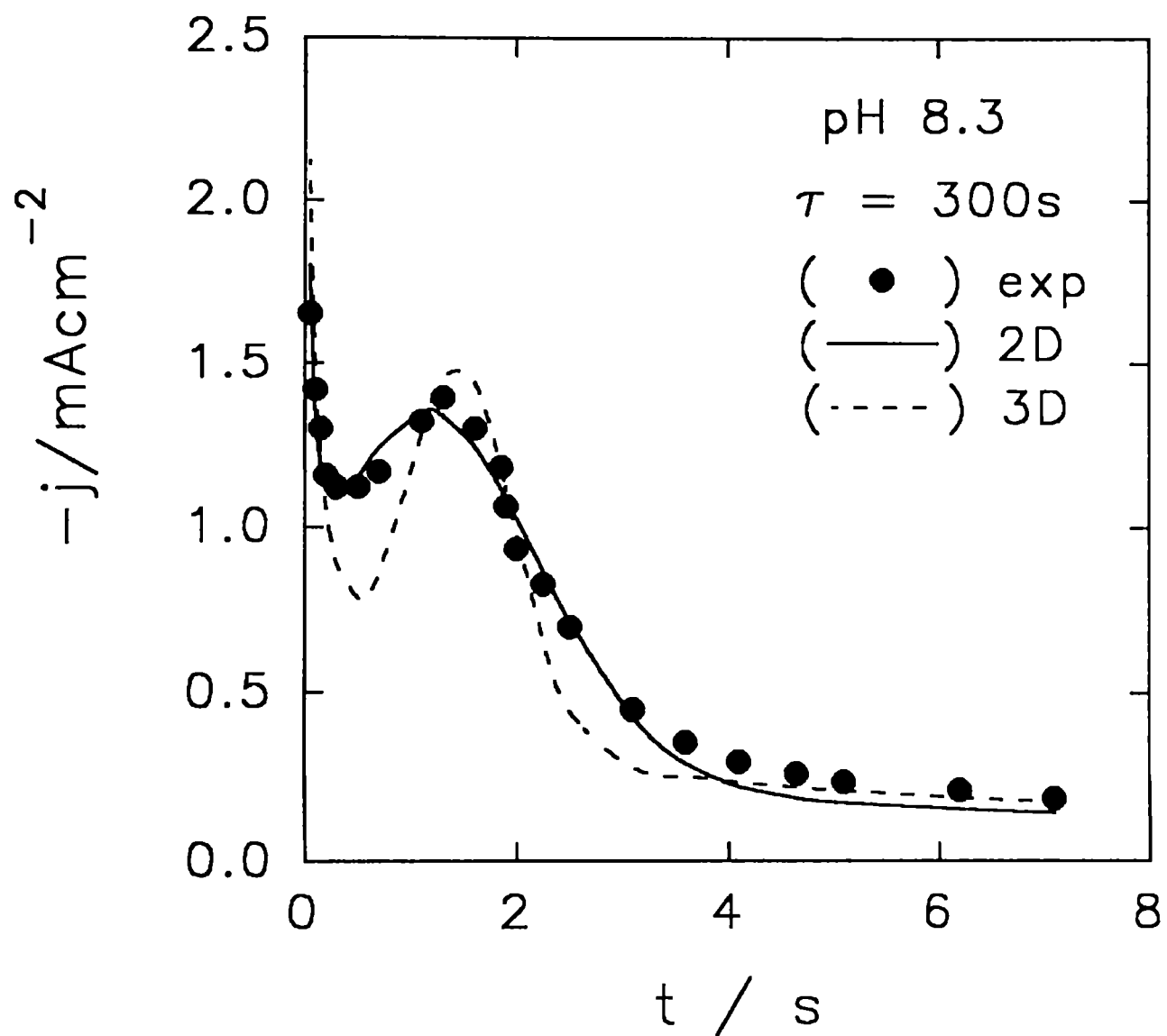




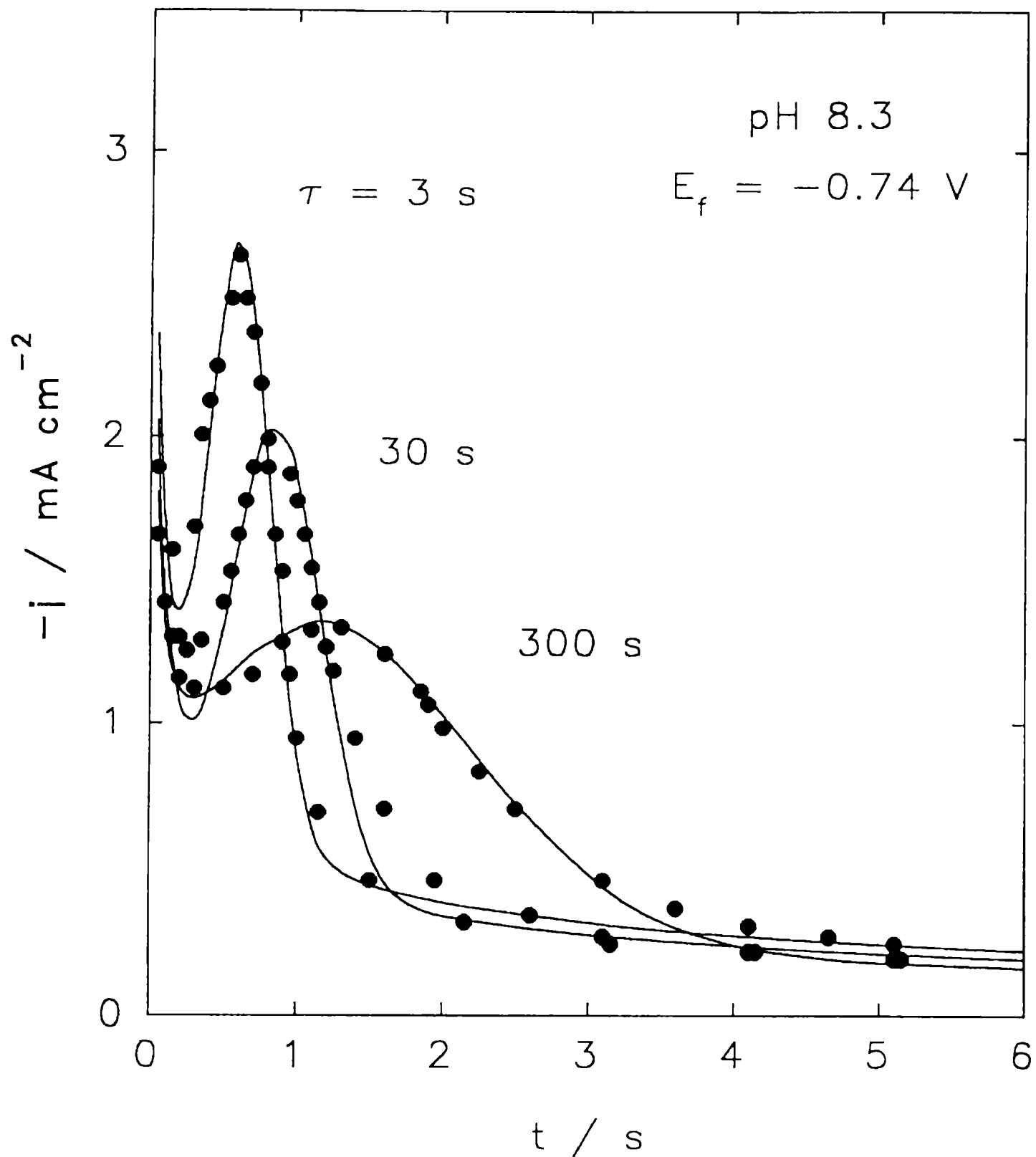
**Figura VII.14** Influencia del potencial de conmutación anódico en los voltamperogramas obtenidos con BPTS a  $0,01 \text{ Vs}^{-1}$  en  $0,075 \text{ M KHCO}_3 + 1,5 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 11,6).



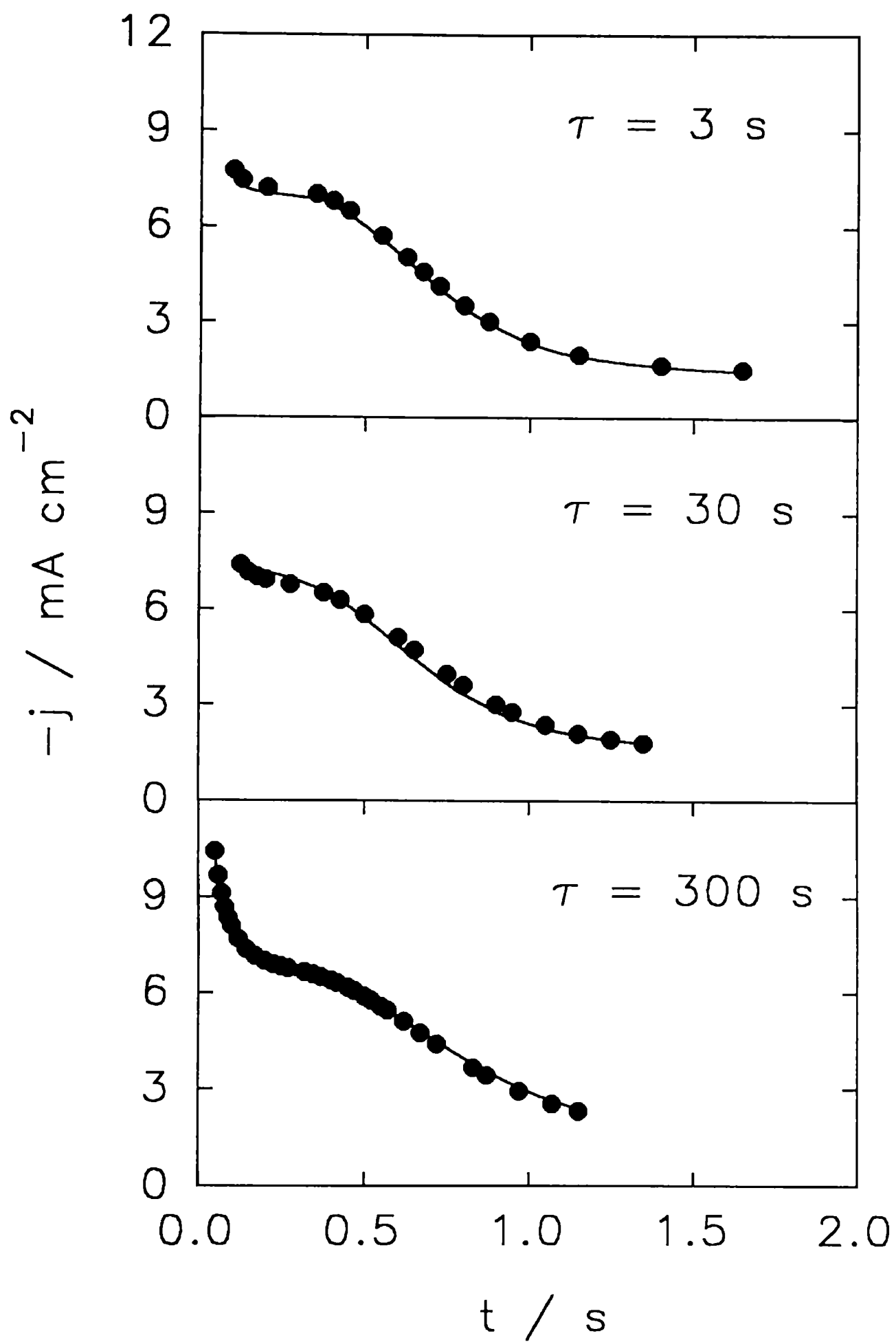
**Figura VII.15** Transitorios de corriente experimentales (●) y curvas de ajuste (—) de acuerdo a la ecuación VII.1; 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3);  $E_{s,a} = 0,14\text{V}$ ;  $E_f = -0,67 \text{ V}$  para diferentes valores de  $\tau$ .



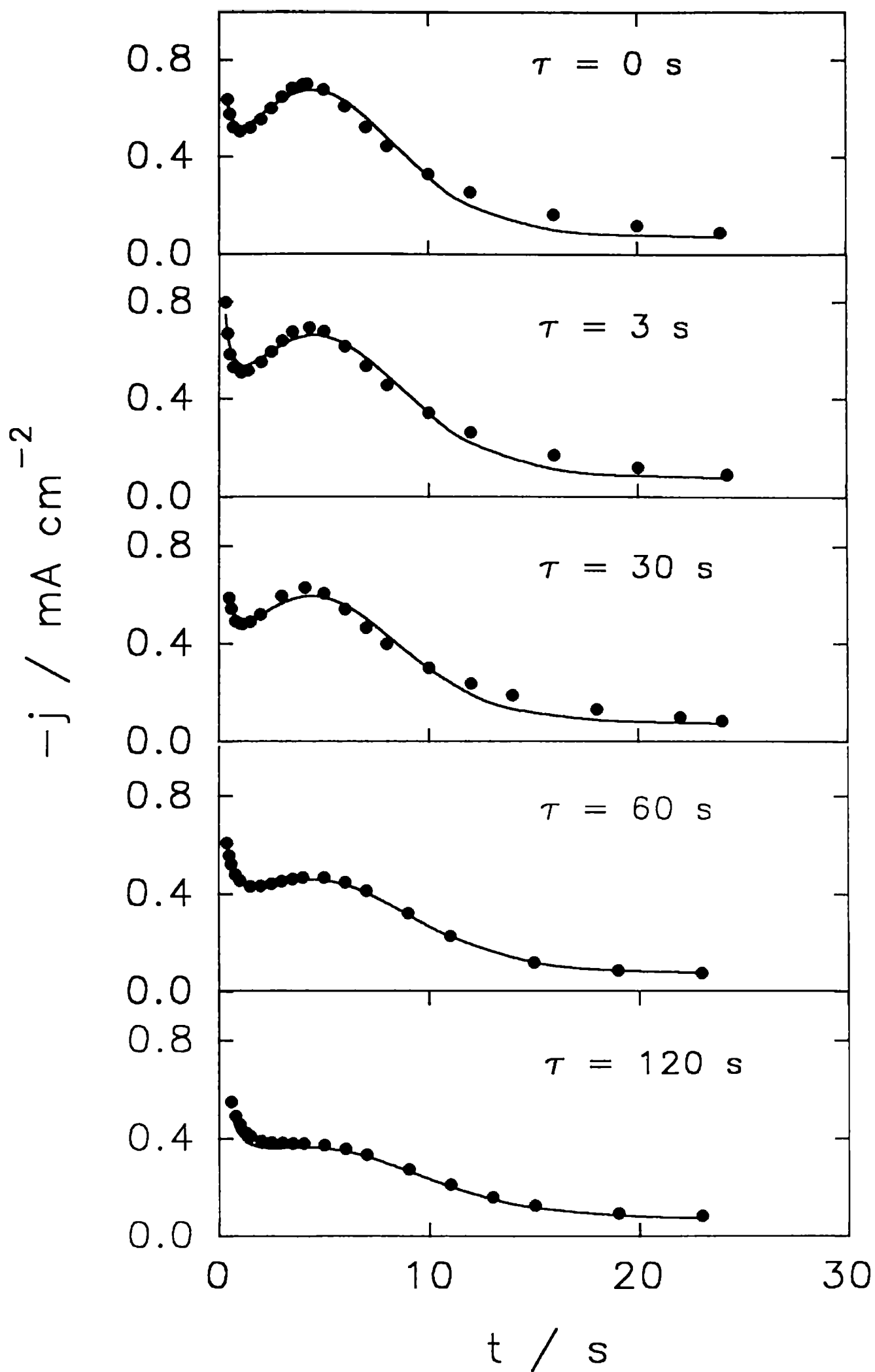
**Figura VII.16** Transitorio de corriente experimental (●) y curvas de ajuste de acuerdo a las ecuaciones VII.1 (- - -) y VII.9 (—); 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3);  $\tau = 300\text{ s}$ ;  $E_{s,a} = 0,14\text{ V}$ ;  $E_f = -0,74\text{ V}$ .



**Figura VII.17** Transitorios de corriente experimentales (●) y curvas de ajuste (—) de acuerdo a la ecuación VII.1 para  $\tau = 3 \text{ s}$  y  $30 \text{ s}$  y de acuerdo a la ecuación VII.9 para  $\tau = 300 \text{ s}$ ;  $0,075 \text{ M KHCO}_3 + 0,0005 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3);  $E_{s,a} = 0,14\text{V}$ ;  $E_f = -0,74 \text{ V}$  para diferentes valores de  $\tau$ .



**Figura VII.18** Transitorios de corriente experimentales (●) y curvas de ajuste (—) de acuerdo a la ecuación VII.9; 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,05 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,9);  $E_{s,a} = 0,14\text{V}$ ;  $E_f = -0,74 \text{ V}$  para diferentes valores de  $\tau$ .



**Figura VII.19** Transitorios de corriente experimentales (●) y curvas de ajuste (—) de acuerdo a la ecuación VII.9; 0,075 M KHCO<sub>3</sub> + 1,5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 11,6); E<sub>s,a</sub> = 0,14V; E<sub>f</sub> = -0,79 V para diferentes valores de  $\tau$ .

$E_f / V$	$P_1 / \text{mA cm}^{-2}$	$P_2 / \text{s}^{-3}$	$q_1 / \text{mC cm}^{-2}$
-0,63	1,67	0,017	$3,8 \pm 0,2$
-0,66	2,83	0,051	$4,4 \pm 0,3$
-0,68	3,96	0,14	$4,1 \pm 0,3$
-0,70	4,37	0,34	$3,4 \pm 0,2$
-0,72	6,02	0,68	$3,7 \pm 0,2$

**Tabla VII.1.** Parámetros obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente en 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) con la ecuación VII.1. El valor de  $q_1$  se obtiene de la ecuación VII.7.

$E_f / V$	$P_3 / \text{mA cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$	$P_4 / \text{s}$	$q_2 / \text{mC cm}^{-2}$	$C / \mu\text{F cm}^{-2}$	$q_T / \text{mC cm}^{-2}$
-0,63	0,15	1,90	$0,68 \pm 0,07$	$883 \pm 70$	$4,5 \pm 0,3$
-0,66	0,23	0,86	$0,43 \pm 0,04$	$538 \pm 60$	$4,9 \pm 0,4$
-0,68	0,32	0,62	$0,51 \pm 0,05$	$622 \pm 60$	$4,6 \pm 0,3$
-0,70	0,38	0,19	$0,33 \pm 0,04$	$400 \pm 40$	$4,7 \pm 0,4$
-0,72	0,45	0,092	$0,28 \pm 0,03$	$322 \pm 35$	$4,0 \pm 0,3$

**Tabla VII.2.** Parámetros obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente en 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3). con la ecuación VII.1. El valor de  $q_2$  se obtiene de la ecuación VII.8. C es la capacidad integral calculada para el salto de potencial entre  $E_{s,a}$  y  $E_f$ ;  $q_T$  indica la densidad de carga total;  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ .

$\tau / s$	$P_1 / \text{mAcm}^{-2}$	$P_2 / \text{s}^{-3}$	$P_3 / \text{mAcm}^{-2}\text{s}^{1/2}$	$P_4 / s$
30	3.22	0.0109	0.65	0.075
600	3.24	0.0068	0.63	0.076
1200	3.10	0.0027	0.69	0.078
1800	3.05	0.0018	0.65	0.080

**Tabla VII.3.** Parámetros obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente en 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) con la ecuación VII.1;  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ ;  $E_f = -0.67 \text{ V}$ .

$\tau / s$	$P_1/\text{mAcm}^{-2}$	$P_2/\text{s}^{-3}$	$P_3/\text{mAcm}^{-2}\text{s}^{1/2}$	$P_4 / s$	$P_5/\text{mAcm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$P_6/\text{s}^{-2}$
3	7.95	3.04	0.53	$\approx 0$	–	–
30	6.18	1.06	0.46	$\approx 0$	–	–
300	–	–	0.39	$\approx 0$	1.28	0.31

**Tabla VII.4.** Parámetros obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente en 0,075 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,0005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 8,3) con la ecuación VII.1 para  $\tau = 3 \text{ s}$  y  $30 \text{ s}$  y con la ecuación VII.9 para  $\tau = 300 \text{ s}$ ;  $E_{s,a} = 0,14 \text{ V}$ ;  $E_f = -0.74 \text{ V}$ .



$\tau / s$	$P_5/mAcm^{-2}$	$P_6/s^{-2}$	$P_3/mAcm^{-2}s^{1/2}$	$P_4 / s$	$q_2/mCcm^{-2}$
3	16.22	3.65	1.89	0.055	2.28
30	13.29	3.25	2.05	0.060	2.05
300	10.65	2.70	2.20	0.062	1.97

**Tabla VII.5.** Parámetros obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente en 0,75 M  $KHCO_3$  + 0,05 M  $K_2CO_3$  (pH 8,9) con la ecuación VII.9 y densidad de carga de electroreducción  $q_2$  calculada con la ecuación VII.12;  $E_{s,a} = 0,14$  V;  $E_f = -0.74$  V.

$\tau / s$	$P_3/mAcm^{-2}s^{1/2}$	$P_5/mAcm^{-2}s^{-1}$	$P_6/s^{-2}$	$q_2/mCcm^{-2}$	$h / nm$
0	0.352	0.175	0.021	4.08	1.40
3	0.354	0.161	0.020	4.03	1.38
30	0.358	0.144	0.020	3.49	1.20
60	0.359	0.093	0.018	2.59	0.89
120	0.357	0.060	0.016	1.85	0.63

**Tabla VII.6.** Parámetros obtenidos por ajuste de los transitorios de corriente en 0,075 M  $KHCO_3$  + 1,5 M  $K_2CO_3$  (pH 11,6) con la ecuación VII.9 para  $P_4 \approx 0$ ; la densidad de carga de electroreducción  $q_2$  calculada con la ecuación VII.12 y la altura de la fase en crecimiento  $h$  calculada con la ecuación VII.13;  $E_{s,a} = 0,14$  V;  $E_f = -0.79$  V.

## CAPITULO VIII

### DISCUSION

#### *VIII.1. Discusión de resultados del sistema Al/óxido barrera/electrolito.*

##### *VIII.1.1. Electroluminiscencia en capas anódicas sobre aleaciones binarias de aluminio.*

De los diferentes elementos utilizados como dopantes en las aleaciones binarias consideradas, solo Cu y Mn provocan bandas de emisión características con máximos a las mismas longitudes de onda que en ciertos fósforos cristalinos. En este caso puede decirse que los centros luminiscentes están conformados por estados excitados de los mismos. No participan en el proceso otro tipo de centros, como se desprende de considerar la composición del electrolito y el tipo de pretratamiento superficial empleados. Dado que Mn se cuenta entre las impurezas activadoras en fósforos cristalinos mejor conocidas (Rindone, 1966), resulta de interés correlacionar el efecto de luminiscencia en estos materiales con los correspondientes espectros de *el* de las aleaciones Al-Mn.

Los transitorios de *el* corresponden a un proceso de desactivación radiativa para el alcance de tiempo considerado en éste trabajo. La etapa de excitación implica un proceso muy rápido de inyección de cargas al inicio de los saltos de potencial tanto en sentido anódico como catódico, asociada con el necesario cambio de la dirección del campo eléctrico en el óxido. Debido al espacio de cargas creado por el pulso precedente, el campo eléctrico inicial acelera el movimiento de las cargas, excediendo el valor de energía requerido para alcanzar una eficiente absorción energética por parte del centro electroluminiscente. A continuación el espacio de cargas resulta neutralizado por la posterior inyección de cargas, de modo que se remueve así la fuente de excitación. De acuerdo a la literatura (Eidel'berg, 1983) cabe esperar un valor umbral de energía que caracteriza al proceso de absorción energética del centro de *el*, aunque aquí dicho valor de energía no pudo ser puesto en evidencia durante los experimentos. La emisión posterior, que sigue a la excitación, es debida a electrones que existen en un estado excitado y otros atrapados en un estado metaestable (Williams, 1948). La mayor duración o tiempo de vida de los estados metaestables permite el seguimiento del proceso de desactivación a través del decaimiento de la *el* durante los transitorios.

Con el objeto de presentar una explicación del decaimiento *eI* en las aleaciones Al-Mn, se supone que la película anódica es homogénea y que la relación atómica Mn/Al es la misma que se encuentra en la aleación base. Más aún, como el espectro de emisión exhibe un pico bien definido en la región de longitudes de onda donde se pueden esperar transiciones electrónicas para estas especies, las características del decaimiento deben atribuirse a la presencia de Mn como activador en la matriz del óxido. De éste modo, la influencia de defectos u otras inhomogeneidades se consideran, de menor importancia. Por lo tanto, la *eI* es aquí un fenómeno causado principalmente por impurezas.

El decaimiento de los estados emisores corresponde a un proceso luminiscente, monomolecular, espontáneo e independiente de la temperatura, mientras que el decaimiento a partir de un estado metaestable involucra cinéticas de decaimiento luminiscente dependientes de la temperatura (Williams, 1948). Este segundo tipo de proceso implica una energía de activación que puede ser estimada a partir de la dependencia tipo Arrhenius para la constante del decaimiento de electroluminiscencia (Figura IV.7).

Los resultados presentados muestran que el decaimiento de la *eI*, tanto durante los pulsos anódicos como los catódicos, está directamente relacionado a la presencia de Mn en la película. Por lo tanto, para interpretar la influencia de este elemento se considerarán en mayor detalle algunas conclusiones de interés que pueden extraerse de estos resultados. Los transitorios de *eI* durante los pulsos catódicos están mejor definidos que los correspondientes anódicos y el valor de  $k_c$  varía de acuerdo al campo eléctrico (definido como la relación  $U/d$ ), conforme a una relación lineal  $\ln k_c$  vs.  $U/d$  (Figura IV.5). Estos gráficos tienen aproximadamente la misma pendiente  $k' = 1,25 \times 10^{-7}$  cm/V para diferentes valores de  $V_{eff}$ , pero el valor  $[\ln k_c]_{(U/d) = 0} = \ln k_0$  disminuye linealmente con la inversa de  $V_{eff}$ , es decir, decrece al aumentar el espesor del óxido.

La dependencia de  $k_0$  con  $d$  sugiere que la concentración de especies metaestables en el óxido disminuye cuando  $d$  aumenta. Esto significa que para un número constante de especies metaestables el volumen efectivo de la capa de óxido asociado con el efecto de *eI* disminuye con la disminución de  $V_{eff}$ . Por lo tanto, puede establecerse la siguiente expresión para la constante de decaimiento de *eI*:

$$k_c = \frac{\mathfrak{R}}{V_{eff}} \exp\left(k' \frac{U}{V_{eff}}\right) \quad (\text{VIII.1})$$

siendo  $\mathfrak{R}$  una constante. La validez de la ecuación VIII.1 se demuestra en la tabla VIII.1. Esta ecuación es consistente con datos que indican que la luminiscencia requiere campos eléctricos locales del orden de  $10^7$  V/m o mayores. Debe notarse que el crecimiento de capas de óxido anódico en el sistema Al/óxido/electrolito ocurre en condiciones de campo eléctrico aproximadamente  $7,3-10 \times 10^8$  V/m y cuanto más gruesas son las capas barrera más intensa es la luminosidad (Eidel'berg, 1983).

El valor estimado de la energía de activación del proceso de decaimiento,  $12,0 \pm 0,5$  kJ/mol (Figura IV.7), es consistente con el decaimiento *el* desde un estado metaestable hasta el estado fundamental via un estado emisor (Williams, 1948). En consecuencia, en este punto de la discusión puede concluirse que el tipo de luminiscencia emitida por los electrodos Al-Mn es comparable con el decaimiento relativamente lento de la fosforescencia de sólidos luminiscentes conteniendo Mn (Rindone, 1966). La correspondiente ecuación para el decaimiento de la intensidad del proceso luminiscente mas sencillo, el cual comprende sólo el estado normal y uno excitado, es (Williams, 1948):

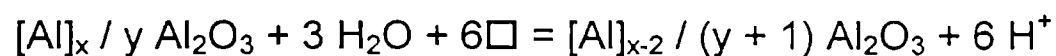
$$I = \frac{\delta P^{em} P^{ex} I' n_0}{(I' P^{em} + P^{ex})} g \exp(-P^{ex} t) \quad (VIII.2)$$

donde  $\delta$  es una constante relacionada con la velocidad real de agotamiento de electrones excitados,  $P^{ex}$  y  $P^{em}$  las probabilidades de transición para la excitación y la emisión, respectivamente,  $n_0$  el número de centros disponible,  $I'$  la intensidad de excitación y  $g$  una función de las condiciones previas de excitación. Para algunos fósforos conteniendo Mn (Williams, 1948) resulta  $(I' P^{em} + P^{ex}) \gg P^{ex}$ , tal que la ecuación VIII.2 puede escribirse:

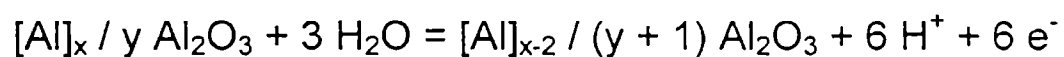
$$I = \delta P^{ex} n_0 g \exp(-P^{ex} t) \quad (VIII.3)$$

En consecuencia, la ecuación VIII.3 derivada para el decaimiento luminiscente de fósforos conteniendo Mn puede ser relacionada a la *el* de capas barrera de óxido de aluminio conteniendo Mn a través de la ecuación más compleja VIII.1 para la constante de decaimiento de *el*.

Otra conclusión interesante es que para valores fijos de  $V_{\text{eff}}$  y  $U$  tanto  $k_c$  como  $k_a$  parecen ser independientes de la dirección del campo aplicado, si bien la intensidad de la  $e/$  durante los pulsos de signo catódico es al menos diez veces mayor que la detectada con pulsos anódicos. Para discutir esta cuestión, es importante describir el tipo de inyecciones de carga y de portadores de carga que participan en ambos tipos de experimentos. El decaimiento de la emisión durante un pulso catódico resulta de una inyección de electrones sin la participación de un proceso faradaico en la interfaz metal/óxido. El estado emisor (especie  $Mn^*$ ) producido al inicio de la aplicación del potencial catódico resulta desactivado por la inyección de carga posterior. Por otra parte, durante el transitorio anódico no hay inyección de electrones de modo que la excitación a los estados emisor y metaestable es provista por redistribuciones de carga dentro de la matriz de óxido de aluminio. Entonces, la desactivación procede a través de especies participantes en la siguiente reacción electroquímica global, que puede ser formalmente escrita bien como:



ó (VIII.4)



de modo que, el exceso de carga es consumido por la participación de los portadores de carga en la reacción VIII.4. Que en esas circunstancias tenga validez un gráfico lineal  $I$  vs  $t^{-1}$  sugiere que la distribución de energía de los estados metaestables en el sistema tiende a una distribución uniforme (Williams, 1966). Considerando que en condiciones de anodizado en corriente continua se puede ver una luminiscencia continua estacionaria, la misma debe corresponder a la fosforescencia causada por una combinación continua de activadores ionizados con estados atrapados que se activan térmicamente.

El hecho que los valores de las constantes de velocidad resultan casi independientes de la dirección del campo eléctrico puede interpretarse en términos de una diferencia de energía entre estados atrapantes (metaestables) y estados emisores que permanecen prácticamente inalterados con el cambio de dirección del campo eléctrico. Esto significa que la cinética de desactivación de los estados metaestables resulta independiente de los procesos propios de transferencia de carga que puedan tener lugar en la interfaz óxido/solución. Esta interpretación es consistente con el hecho

que el tiempo de relajación de la *eI* luego de interrumpir la excitación, se correlaciona satisfactoriamente con la velocidad de caída del potencial en la capa de óxido anódico (Eidel'berg, 1983).

#### *VIII.1.2. Procesos electrónicos en películas barrera sobre aleaciones binarias de aluminio.*

Mientras la *eI* originada en impurezas como el Mn no muestra un efecto asociado con el incremento de la conductividad electrónica de estas películas anódicas, los resultados obtenidos mediante fotoexcitación laser resultan independientes de la presencia de dicho activador hasta concentraciones de 0,4%. Se puede concluir por lo tanto que el origen de la fotocorriente y el fotopotencial observados, no está vinculado a estados electrónicos ubicados en la banda prohibida y conformados por este tipo de impurezas. Cabe destacar que la energía de la luz incidente (4 eV), se encuentra por debajo de la correspondiente a transiciones entre la bandas de conducción y de valencia, estimada entre 5,6 y 6,8 eV (Di Quarto, et.al., 1991). Esta conclusión está en concordancia con experimentos recientes (Menezes et.al., 1989) realizados con aleaciones comerciales de aluminio y para los cuales la energía incidente mínima necesaria para el desarrollo de fotocorrientes en capas anódicas, resulta independiente de la composición de la aleación. Más aún, tanto la ausencia de máximos en la variación de la fotocarga con el potencial como la muy baja eficiencia cuántica (siempre menor que  $10^{-4}$ ) y su fuerte dependencia con el campo a energías de la luz incidente mayores que las mínimas, dan base para descartar, en principio, las transiciones electrónicas con estados localizados entre bandas como causa del proceso de fotocorriente. Resultados comparables han sido explicados a través de un fenómeno de fotoemisión interna en la interfaz óxido/metal, tanto de electrones como de huecos (Di Quarto, et.al., 1991).

Sin embargo, queda abierta la posibilidad que existan en el seno del óxido estados localizados que actúen como trampas (traps) para los portadores de carga generados por tal fotoemisión interna debido al desorden en la red cristalina o a la incorporación de especies del electrolito. Más aún, la presencia de "traps" en el óxido permitiría explicar el decaimiento relativamente lento en el tiempo de los valores de fotocorriente. Así, para una película que se comporta como un aislante o como un semiconductor tipo n, ambos con un contacto de carácter bloqueante, la acumulación de portadores de cargas fotogeneradas conduce a una disminución en la curvatura de las bandas. Esta

disminución en la intensidad del campo eléctrico en la película implica un incremento en las velocidades de recombinación, es decir una disminución en el tiempo de los valores detectados de fotocorriente (Gerischer, 1989). Para ambos sistemas es posible generar fotocorrientes anódicas y catódicas. La inversión del signo de la fotocorriente puede obtenerse por variación del potencial de electrodo o bien de la longitud de onda de la luz incidente. En el primer caso el potencial al cual ocurre la transición de fotocorrientes anódicas a catódicas corresponde al potencial de campo nulo en el óxido o potencial de banda plana.

Si bien las películas barrera sobre aluminio son consideradas tradicionalmente como un aislante, también se ha sugerido que las mismas podrían mostrar semiconducción (Mott y Gurney, 1948; Tuck, 1984). Los resultados presentados en este trabajo con medidas de impedancia electroquímica permiten avanzar en la dilucidación de tal cuestión, así como discutir en forma complementaria a lo hecho con la fotocorriente, los procesos electrónicos que tienen lugar en las mismas.

Existen diferentes modelos teóricos desarrollados para representar la respuesta de frecuencia de un electrodo semiconductor ante una perturbación sinusoidal del potencial aplicado. De este modo, surgen diferentes conjuntos de ecuaciones según se incluya en el modelo el efecto de estados superficiales (Dare-Edwards, et.al., 1983) o de estados electrónicos profundos (Bonham y Orazem, 1988).

Los resultados obtenidos en este trabajo para las dependencias con el potencial de los dos términos polinomiales en la ecuación V.3 fueron examinados críticamente, considerando posibles funciones de transferencia para el sistema, en términos de un modelo fisicoquímico coherente con la información suministrada por el procedimiento de identificación paramétrica por análisis espectral.

Los espectros de impedancia experimentales pueden ser adecuadamente interpretados en términos de la siguiente función de transferencia:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{1}{(R_p)^{-1} + j\omega C_{sc} + j\omega C_{ss}(1 + j\omega\tau_{ss})^{-1}} \quad (\text{VIII.5})$$

siendo  $C_{sc}$  la capacidad del espacio de cargas en la película el elemento que corresponde al proceso de relajación más rápido. La expresión de  $C_{sc}$  toma la forma:

$$C_{sc} = -\frac{e n_B}{X_{os}} \quad (\text{VIII.6})$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $n_B$  la concentración de electrones en el seno del óxido y  $X_{os}$  la parte estática del campo local modulado por la señal de perturbación en CA en la superficie del semiconductor.

$R_\Omega$  representa la suma de resistencias de la muestra y el electrolito, y puede ser calculada como sigue:

$$R_\Omega \cong \frac{L_s}{e \mu n_B} \quad (\text{VIII.7})$$

donde  $\mu$  es la movilidad de los portadores mayoritarios y  $L_s$  el espesor de la muestra.

$C_{ss}$  y  $\tau_{ss}$  son la capacidad y la constante de tiempo de los modos de acumulación de carga debido a estados superficiales (Dare-Edwards, et.al., 1983):

$$C_{ss(\text{máx})} = e^2 N_t (kT)^{-1} ; \tau_{ss} = (f_r)^{-1} \quad (\text{VIII.8})$$

donde  $N_t$  es el número de estados superficiales,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $f_r$  la constante de velocidad de llenado y vaciado de dichos estados.

$R_p$  representa, tal como se adelantó en capítulo V, una resistencia adicional en el modelo, que contempla la corriente oscura faradaica.

La función de transferencia dada por la ecuación VIII.5 corresponde al sistema electroquímico mostrado en la figura VIII.1.

El requisito que el espesor de la película sea mayor que la longitud del espacio de cargas debe cumplirse para poder aceptar la validez de la ecuación de Mott-Schotky (Bockris y Khan, 1993), lo que ha sido por cierto confirmado experimentalmente. La dependencia de  $C_{sc}$  con el potencial es característica de un semiconductor tipo n en la región lineal del gráfico Mott-Schotky, tendiendo hacia el comportamiento de un aislante (independencia de los valores de la capacidad con el potencial a espesor de película constante) para valores de potencial de electrodo próximos al potencial de formación. En esta última condición de polarización se comprobó que la extensión de la capa de agotamiento se aproxima al espesor del óxido. El campo eléctrico se extiende, entonces,



a través de toda la película, produciendo un marcado empobrecimiento de portadores mayoritarios libres y condicionando finalmente la aparición de un comportamiento típico de un aislante. Resulta válida entonces la fórmula del condensador de placas paralelas para tal capacidad y por lo tanto la dependencia lineal encontrada entre la inversa de la capacidad y el espesor de la película, o bien entre la inversa de la capacidad y el potencial del electrodo.

A partir de la dependencia observada para  $C_{sc}$  con el potencial y de la confiabilidad en el valor de  $E_{fb}$  obtenido por dos vías independientes, es posible concluir que no hay niveles donores profundos que se manifiesten en las condiciones de operación utilizadas, es decir un posible segundo nivel se encontraría muy por debajo del de Fermi en la banda prohibida y, por lo tanto, la distribución de cargas en la capa de agotamiento es debida exclusivamente a estados poco profundos. Por otra parte, la presencia de estados localizados profundos con bajas velocidades de transferencia electrónica deberían generar una segunda constante de tiempo a frecuencias bajas.

La aparición de un máximo en la curva  $C_{ss}$  en función del potencial puede ser utilizado para concluir que la segunda constante de tiempo está vinculada exclusivamente a la presencia de estados superficiales. Así, por ejemplo, la aparición de un máximo de la capacidad a un potencial  $E_p$  se interpreta, a menudo, como evidencia de un estado superficial localizado a una energía  $e(E_p - E_c)$  desde el nivel de la banda de conducción (Tomkiewicz, 1980). Cuando ocurre transferencia electrónica entre los estados superficiales y niveles en el electrolito, ese valor de energía no es válido, de modo que los datos de impedancia no son una base totalmente confiable para determinar en forma acabada las energías de las especies superficiales.

En concordancia con las medidas de fotocorriente, la influencia de Mn en los procesos electrónicos caracterizados con medidas de impedancia resulta despreciable.

El modelo aquí presentado de electrodo semiconductor, permite entonces comprender el carácter rectificador de tales sistemas aún en ausencia de defectos en la película. De este modo, se puede adjudicar tal efecto a la región de la interfase óxido/solución, que por evidenciar características de semiconducción tipo n tendrá, bajo polarización catódica, una capa de enriquecimiento de portadores mayoritarios en la superficie y por lo tanto una conductividad electrónica mucho mayor que durante el anodizado.

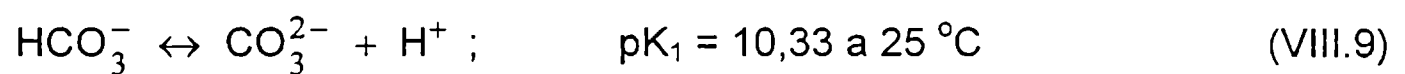
## *VIII.2. Discusión de resultados del sistema Co/óxido anódico/electrolito.*

### *VIII.2.1. Comportamiento electroquímico de cobalto en soluciones tampón de carbonato-bicarbonato.*

De acuerdo a datos termodinámicos (Tabla VIII.2) los picos I y II (II') se encuentran en la región de potencial correspondiente al segundo nivel de oxidación de cobalto, mientras que el pico II\* aparece en la zona donde se pueden formar especies de Co(III). Por otra parte, la polarización de cobalto en soluciones de carbonato-bicarbonato implica la considerable contribución de un proceso de disolución, el cual es más predominante en condiciones de agitación del medio electrolítico, como se advierte del aumento de la contribución de la reactivación anódica en los voltamperogramas. Dicho proceso de disolución está causado por la naturaleza agresiva de los aniones de la solución, particularmente por la presencia de  $\text{HCO}_3^-$  (Davies y Burstein, 1980), el cual compite en este caso con la formación de la capa de óxido a través de las reacciones del ión  $\text{OH}^-$  y del agua con la superficie metálica (Ver Apéndice).

Los voltamperogramas (comparar figuras VI.11 y VI.12) muestran claramente que el proceso de electrodisolución comienza a ser notable en la zona del pico I (Figura VI.11), es decir, en la región de estabilidad de las especies superficiales de Co(II) (Tabla VIII.2). Por contraste con ésto, se advierte que la polarización de cobalto en la zona de potencial del pico II (electrodo sin rotación) causa una neta disminución de la cantidad de especies disueltas, como se infiere del hecho de que las cargas anódicas y catódicas son iguales a cualquier velocidad de barrido del potencial (Figura VI.12). Esto significa que el proceso de disolución depende, en mayor medida, del tipo de óxido que predomina en la superficie electródica y de la propia historia de formación del óxido, ya que los barridos anódico y catódico con electrodo de disco-anillo exhiben una histéresis marcada a cualquier valor del potencial aplicado al anillo (Figura VI.13). Por lo tanto, se puede concluir que el ataque del anión agresivo es causado especialmente sobre una superficie de cobalto cubierta con especies de Co(II), tales como  $\text{CoO}$  o  $\text{Co(OH)}_2$ . Una cuestión que debe ser analizada es si tiene lugar una interacción directa entre el anión agresivo y la superficie de cobalto. Para intentar dilucidar esta cuestión, es razonable comparar los voltamperogramas obtenidos en un electrolito no agresivo, como solución de borato (Davies y Burstein, 1980), con aquellos obtenidos en soluciones conteniendo iones

$\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$  a igual pH y manteniendo la misma condición de perturbación de potencial. En este caso puede observarse inmediatamente que en solución  $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$ , el potencial umbral necesario para detectar una corriente anódica disminuye y que el pequeño "plateau" de corriente que aparece del lado de potenciales negativos del pico de reactivación durante el barrido de retorno hacia potenciales negativos parece ser específico de esta solución. Estos hechos indican que está involucrada una interacción primaria entre los iones agresivos y la superficie del metal durante la electrodisolución del mismo. El proceso inicial puede vincularse entonces a algunas interacciones competitivas de diferentes especies iónicas con la superficie metálica ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{OH}^-$ ). En un intento por comprender este tipo de interacción, se consideran los resultados mostrados en las figuras VI.9 y VI.10. Teniendo en cuenta el equilibrio iónico:



se pueden calcular los siguientes pseudo-órdenes de reacción  $r_i$  ( $i = \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ):

$$\begin{aligned} r_{\text{HCO}_3^-} &= \left( \frac{\partial \log j_{p,II'}}{\partial \log c_{\text{HCO}_3^-}} \right)_{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \left( \frac{\partial \log j_{p,II'}}{\partial \log c_{\text{H}^+}} \right)_{c_{\text{CO}_3^{2-}}} \times \left( \frac{\partial \log c_{\text{H}^+}}{\partial \log c_{\text{HCO}_3^-}} \right)_{c_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (\text{VIII.10}) \\ &= (0,9) \times (1) \cong 1 \end{aligned}$$

y

$$r_{\text{CO}_3^{2-}} = \left( \frac{\partial \log j_{p,II'}}{\partial \log c_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)_{c_{\text{HCO}_3^-}} = \left( \frac{\partial \log j_{p,II'}}{\partial \log c_{\text{H}^+}} \right)_{c_{\text{HCO}_3^-}} \times \left( \frac{\partial \log c_{\text{H}^+}}{\partial \log c_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)_{c_{\text{HCO}_3^-}} \quad (\text{VIII.11})$$

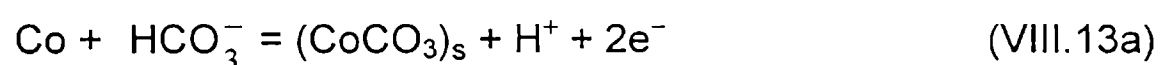
De la ecuación VIII.11 se ve que al aumentar el pH,  $r_{\text{CO}_3^{2-}} \rightarrow (-0,5) \times (-1) \cong 0,5$ , y cuando el pH disminuye  $r_{\text{CO}_3^{2-}} \rightarrow 0 \times (-1) = 0$ . A partir de estas relaciones (ecuaciones VIII.10 y VIII.11) está claro que en el alcance de pH considerado, el anión esencialmente

agresivo es el ión bicarbonato. La velocidad de cambio de  $j_{p,II'}$  con la concentración del anión bicarbonato a pH constante resulta:

$$\left( \frac{\partial \log j_{p,II'}}{\partial \log c_{\text{HCO}_3^-}} \right) = 1 \quad (\text{VIII.12})$$

El proceso de disolución a los pH más bajos sigue una cinética de primer orden, la cual es compatible con una reacción controlada por transporte de materia. A medida que el pH aumenta, la pendiente del gráfico  $\log j_{p,II'}$  vs  $\log c_{\text{HCO}_3^-}$  resulta  $> 1$ , aunque a cualquier pH cuanto mayor es la concentración del ión bicarbonato mayor es el valor de  $j_{p,II'}$ .

La interpretación precedente concuerda con lo informado previamente por Davies y Burstein, 1980, que la solubilidad de Co(II) en soluciones de  $\text{KHCO}_3$  de concentración variable a pH 8,4 es proporcional a la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en solución hasta que se alcanza el producto de solubilidad de  $\text{CoCO}_3$ . Sin embargo, en presencia de iones  $\text{HCO}_3^-$  el depósito de  $\text{CoCO}_3$  se disuelve para formar el ión complejo  $\text{Co}(\text{CO}_3)^{2-}$ . Las reacciones que tienen lugar en el electrodo de Co en soluciones de carbonato-bicarbonato se pueden explicar de la siguiente manera:

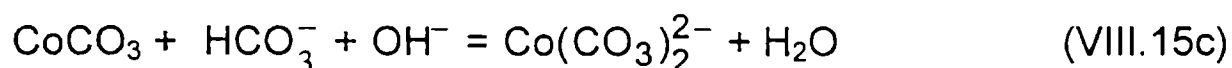
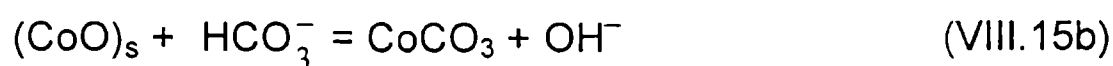
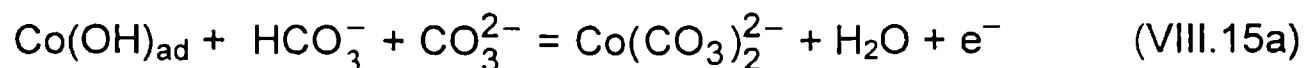


donde s y ad corresponden a una fase de  $\text{CoCO}_3$  sobre el electrodo y una especie electroadsorbida que luego reacciona para formar  $\text{CoO}$ :



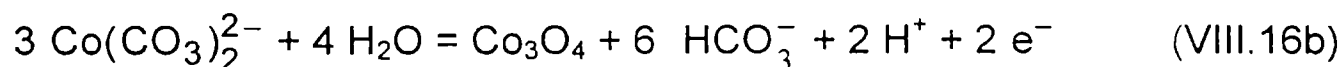
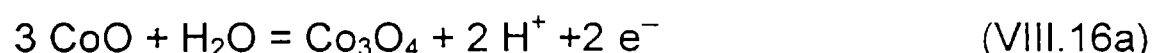
Así, el primer nivel de oxidación puede asociarse con la formación de  $\text{CoCO}_3$  y  $\text{CoO}$  cubriendo la superficie, tal que la disolución química procede vía una u otra especie

según el peso relativo de la relación  $c_{\text{OH}^-}/c_{\text{HCO}_3^-}$  en la solución. Las correspondientes reacciones son:



Por lo tanto, independientemente de la reacción electroquímica inicial la disolución de la capa anódica ocurre probablemente a través de  $\text{CoCO}_3$  como intermediario.

Cuando el potencial aplicado ingresa a la ventana de potencial del pico II\*, es termodinámicamente posible la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Tabla V.2). En este caso la disolución química de la capa anódica a través de  $\text{CoCO}_3$  resulta impedida, ya que tiene lugar la pasivación del electrodo por la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La electroformación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puede ocurrir bien a partir de  $\text{Co(CO}_3)_2^{2-}$  soluble o de  $\text{CoO}$ , de acuerdo a las reacciones globales:



las cuales involucran probablemente reacciones en múltiples pasos.

Es interesante notar que una reacción tal como la VIII.16b puede explicar directamente los valores de corriente y carga observados en el electrodo de anillo mantenido a  $E_R = 1,04 \text{ V}$ . Así, el producto de reacción soluble, es decir el ion complejo  $\text{Co(CO}_3)_2^{2-}$  formado durante el barrido de potencial anódico en el disco en la zona de los picos I, II' y II\*, produce una carga de electrooxidación en el anillo de ca.  $300 \mu\text{C cm}^{-2}$ , la cual está en el orden de una monocapa de especies pasivantes. De modo opuesto, a  $E_R = -0,76 \text{ V}$  la carga recolectada en el anillo excede en mucho este valor, y debería

corresponder a una especie reaccionante soluble que genera una capa de Co reducido. De acuerdo a ello, el pico de corriente en el anillo aparece exactamente al mismo potencial que el del pico de corriente en el disco.

A  $E_R = -0,46$  V, los picos de corriente catódica detectados en el anillo sugieren que la contribución de la reacción VIII.13a, domina presumiblemente en comparación con la reacción VIII.14 como para poder ignorar el proceso de disolución a través de CoO, mientras que las contribuciones de las reacciones VIII.13b y VIII.15a se tornan relevantes. Esto daría lugar a la presencia de dos fuentes diferentes para el complejo  $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , una a potenciales más negativos según la reacción VIII.13b + VIII.15a, y otra resultante de la reacción VIII.15c, si bien aquí la corriente del anillo no discrimina de cual de las fuentes proviene el reactivo. Ya que la densidad de carga del electrodepósito en el anillo es muy baja, en el orden de una monocapa, no resulta sorprendente que se formen productos pasivantes en la superficie del anillo a través de una hidrólisis local.

Otras dos características del proceso global pueden detectarse a partir de los datos obtenidos con electrodo disco-anillo. Primeramente, la meseta de corriente observada tanto en el disco como en el anillo, cuando el potencial aplicado al disco atraviesa la zona de potencial del pico II\*. Dicha cantidad extra de especies solubles de Co(II) que se produce en forma simultánea a la generación de especies de Co(III), puede detectarse hasta que se alcanza una capa completa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Esto indicaría que durante la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  una porción de superficie libre de cobalto participa todavía en el proceso de electrooxidación, generando el complejo soluble de Co(II). La segunda característica está relacionada a la aparición de la meseta de corriente del lado de los potenciales más negativos del pico II en el disco, que se extiende hasta la zona del pico I, indicando la formación de una cantidad adicional de especies de Co(II) solubles. Esto ocurre cuando la mayor parte de la capa de óxido en el disco ha sido removida, es decir, cuando una superficie de cobalto no cubierta aparece progresivamente como consecuencia de las reacciones VIII.15a y VIII.15c.

Es interesante comparar el comportamiento electroquímico de cobalto en soluciones de carbonato-bicarbonato con aquel en soluciones de borato (Davies y Burstein, 1980) y en soluciones alcalinas (Gomez Meier, et.al., 1982a). Los presentes resultados permiten concluir que en la región de potencial del segundo nivel de oxidación de Co en carbonato-bicarbonato coexisten en la superficie del electrodo CoO y  $\text{CoCO}_3$ , pero sólo aparece  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como especie pasivante a potenciales más positivos, mientras

que diferentes especies de óxidos constituyen la capa anódica en borato y en soluciones fuertemente alcalinas. Esto explica el efecto agresivo del ión bicarbonato en contraste con otros aniones tales como borato u oxhidrilo. Por otro lado, para soluciones fuertemente alcalinas se propuso que la estructura del sistema metal / óxido / solución, en la región de potencial de la transición entre estados prepasivo y pasivo, cambia gradualmente del siguiente modo:  $\text{Co/CoOH/Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co/CoO/Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co/CoO/Co}_3\text{O}_4$  a medida que el potencial se fija más positivamente.

Con el objeto de postular una posible estructura de la capa pasiva formada sobre cobalto en soluciones de carbonato-bicarbonato debería considerarse que los voltamperogramas se vuelven menos dependientes de la condición hidrodinámica con el aumento del pH pero exhiben cambios sustanciales durante el período inicial del barrido de potencial en la región del pico II, si bien el pico I permanece inalterado. Este hecho sugiere que a alto pH la influencia de los aniones tiende a desaparecer y la estructura de la capa pasiva a bajos y altos potenciales se vuelve comparable a aquella descrita para soluciones alcalinas fuertes.

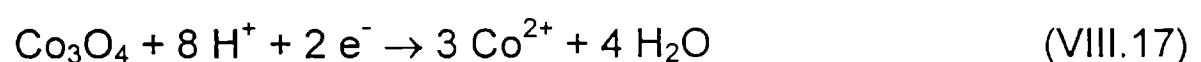
#### *VIII.2.2. Electrorreducción de películas anódicas en electrodos de cobalto.*

Según se desprende de los resultados presentados y del análisis crítico de los mismos, la electrorreducción de las capas de óxido de cobalto formadas anódicamente es una reacción compleja. En principio, cabe esperar que el mecanismo de reacción sea consistente con el complicado esquema de electrooxidación antes descrito.

La electrorreducción de las capas de óxido de cobalto se investigó a través del método de transitorios de corriente ya que en el caso de procesos que involucran nucleación y crecimiento de una nueva fase, esta técnica experimental permite trabajar en condiciones tales que las constantes de velocidad de reacción resultan independientes del potencial de perturbación para  $t > 0$ .

El proceso detectado en los transitorios de corriente correspondiente a un decaimiento proporcional a  $t^{-1/2}$  puede asociarse, en primera aproximación, con un paso de electrorreducción reversible del complejo de Co(II) en solución para generar cobalto elemental. Esta conclusión es consistente con el valor del coeficiente de difusión  $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  que surge del parámetro  $P_3$  (Figura VII.9a) y de la concentración de especies solubles de Co(II) en solución, determinada a partir de datos de solubilidad del complejo

correspondiente (Davies y Burstein, 1980). El incremento de  $P_3$  al aumentar la concentración de ión bicarbonato concuerda con el hecho que la concentración del complejo de Co(II) en solución es directamente proporcional a la concentración de  $\text{KHCO}_3$ . El proceso de electroreducción que se manifiesta con un máximo en los transitorios a tiempos más largos es detectable sólo si  $E_{s,a}$  se fija lo suficientemente positivo como para acumular una capa relativamente gruesa de compuestos anódicos de Co(II). El proceso principal durante la electroreducción potencioestática de esas capas gruesas debe comprender un cambio de fase tal como la conversión del óxido de Co(III) en uno de Co(II) o la nucleación directa y crecimiento de una fase de cobalto elemental a partir de la descarga de las especies de Co(II), siendo precedida por una rápida conversión de Co(III) a Co(II) en la capa de óxido. En consecuencia, el tiempo de inducción puede ser relacionado al que se requiere para alcanzar la concentración límite de especies de Co(II) en la interfaz de reacción. De este modo, si  $E_{s,a}$  excede el potencial del pico  $\text{II}^*$ , cuanto más positivo es  $E_{s,a}$  mayores son los tiempos requerido para alcanzar dicha concentración crítica de especies de Co(II). Esto es consistente con una composición de la capa de óxido que involucra una relación de concentraciones Co(III) / Co(II) que se incrementa a medida que  $E_{s,a}$  es más positivo. Esta descripción puede explicar la dependencia lineal de  $\ln P_4$  vs  $E_r$  (Figura VII.9b) con una pendiente igual a  $(26 \text{ mV})^{-1}$ . Cabe destacar, sin embargo, que Sato y colaboradores (Kudo, et.al.,1978) proponen para la reducción de las capas pasivas secundarias formadas sobre cobalto en borato (pH 8,5), el siguiente esquema de reacción:



que corresponde a una disolución reductiva de la capa externa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que debe completarse antes de que comience la reducción de la capa interna de CoO, lo cual sugiere un tiempo de inducción entre ambos procesos. Esta ecuación puede describir también los resultados aquí presentados, ya que fijando  $E_f$  a valores menos negativos que los correspondientes a la cupla CoO/Co, se observa un transitorio en forma de decaimiento difusional, sin un máximo de nucleación y crecimiento (Figura VII.11). El valor del coeficiente de difusión hallado corresponde a lo previsto por la ecuación VIII.17, ya que se trata de una reacción controlada por la difusión del complejo de Co(II) en



solución. Hasta el presente no es posible definir con exactitud cual de los dos mecanismos tiene lugar, o si ambos son operativos en forma simultánea. De cualquier modo, sí se puede establecer que la especie soluble involucrada en el decaimiento de corriente difusional es el complejo  $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  en solución y que el proceso de nucleación y crecimiento corresponde a la reducción de un óxido superficial de Co(II) para generar Co elemental.

Con vistas a discutir el efecto del tiempo de envejecimiento potencioestático sobre las películas anódicas es necesario recordar que la región de pasividad primaria se extiende entre 0,4 V y 0,6 V para potenciales referidos al electrodo de hidrógeno en la misma solución (HESS) (Heusler, 1978). El óxido o hidróxido de Co(II) es la especie estable más abundante en esta zona de potenciales. A potenciales más positivos, es decir en la región de pasividad secundaria, resulta estable una fase de estructura espinela, de modo que la película pasiva consiste de una capa interna de CoO y una capa externa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Ohtsuka y Sato, 1975). Así, al fijar  $E_{s,a} = 0,14$  V se obtiene una película anódica que corresponde a la pasividad secundaria para el alcance completo de pH aquí estudiado. Se puede concluir entonces, que para tiempos  $\tau$  largos de contacto de la película con el electrolito, aumenta el grado de disolución química de la capa externa, y encuentra explicación a su vez el corrimiento de  $E_{p,c}$  hasta el valor de potencial correspondiente al pico de electroreducción de los óxidos de Co(II) (Figura VII.14).

Los valores presentados para los parámetros de ajuste de acuerdo a la ecuación VII.1 (Tabla VII.3) revelan que la disminución de  $P_2$  al aumentar  $\tau$  implica que la etapa de crecimiento de la nueva fase paralela a la superficie del sustrato resulta preferencialmente inhibida, mientras que la velocidad de nucleación  $A$  disminuye. Por otra parte, puede despreciarse la influencia del proceso de envejecimiento en el resto de los parámetros del modelo.

La comparación de los resultados presentados en las tablas VII.3 y VII.4 muestra claramente, que la transición del modo de crecimiento 3-D a 2-D está relacionada a los efectos combinados de altas velocidades iniciales del crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato y tiempos de envejecimiento  $\tau$  prolongados. Se puede concluir que el pronto agotamiento de la especie electroactiva en la película de óxido en la dirección vertical, impone un límite físico al subsecuente crecimiento 3-D. Esto es consecuencia de

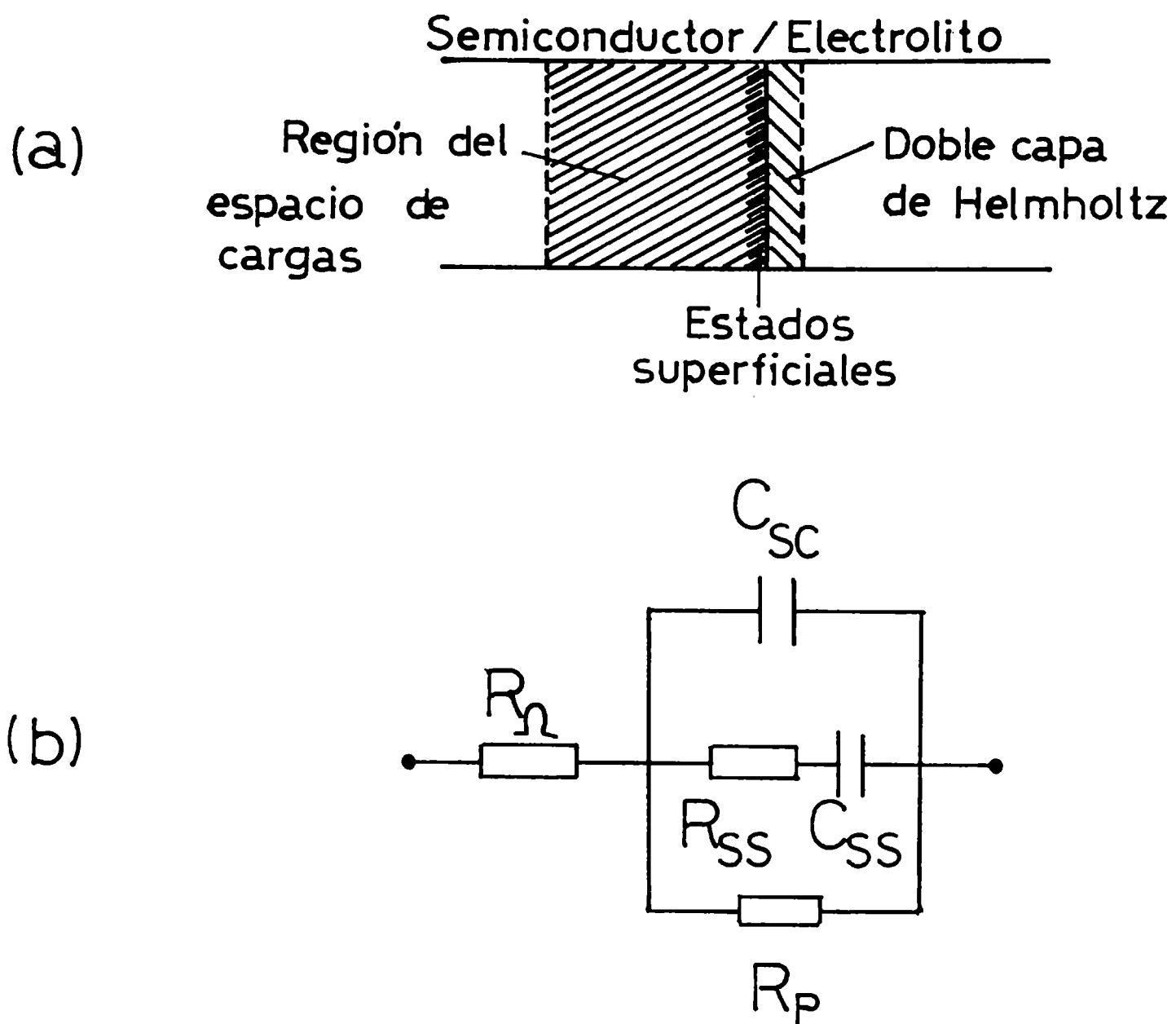
la combinación de altas velocidades de reacción  $k_1$  y del adelgazamiento de la película por una disolución más marcada a mayores tiempos  $\tau$ .

Los valores de  $P_2$  en las condiciones de la tabla VII.4 son cerca de cien veces más grandes que los correspondientes a las condiciones de la tabla VII.3. Según consideraciones teóricas se puede demostrar que el vector de velocidad ortogonal a la superficie depende del cuadrado de la supersaturación, mientras que aquél paralelo a la superficie sólo a la primera potencia de la supersaturación (Armstrong, et.al. 1966). Es interesante mencionar que para los depósitos de  $PbO_2$  y  $MnO_2$  se encontró experimentalmente que tanto  $k_1$  como  $k_2$  tienen la misma dependencia con el potencial (Fleischmann y Liler, 1958; Fleischmann, et.al., 1962). En cualquier caso, la dependencia mucho más marcada de  $P_2$  con el potencial respecto a la de  $P_1$ , no puede ser asignada exclusivamente a  $k_2$ , tal que en estas condiciones el aumento de la velocidad de nucleación también es causa del incremento de  $P_2$ . Esta parece ser la razón de porqué en el modelo 2-D debe considerarse una nucleación instantánea en vez de progresiva para obtener una adecuada capacidad descriptiva por parte del modelo. Es interesante recordar que, en forma alternativa, una relación teórica como la de la ecuación VII.9 representa también una nucleación progresiva y crecimiento 2-D controlado por difusión (Armstrong y Harrison, 1969), si bien con diferentes definiciones para los parámetros  $P_5$  y  $P_6$ . Aún cuando ambos modelos son experimentalmente indistinguibles, se puede suponer que las ecuaciones VII.10 y VII.11 resultan más apropiadas para explicar el conjunto de los datos cinéticos, ya que a través de las mismas el modelo 2-D involucra, al igual que el modelo 3-D, una reacción de electroreducción controlada por transferencia de carga.

Una carga de electroreducción constante para grados de envejecimiento variables (Figura VII.12 y Tabla VII.5) puede entenderse en términos de dos especies reaccionantes en la película pasiva, con igual estado de oxidación pero con una configuración estructural diferente. A través del envejecimiento se promueve la formación de una especie oxidada más estable, de la forma que se ha descrito en la literatura para otras capas de óxidos y delgadas multicapas de óxidos e hidróxidos (Schrebler Guzmán, et.al., 1978, 1979, 1981; Gómez Meier, et.al., 1980; López Teijelo, et.al., 1982).

La altura de la película de cobalto electroreducido  $h$  (Tabla VII.6) disminuye al aumentar  $\tau$  debido a la mayor disolución del óxido anódico. Resulta de interés aquí mencionar que el espesor de la capa interna de  $CoO$  electroformada en electrolitos

menos agresivos, como borato-ácido bórico a pH comparable, fué determinada mediante experimentos coulométricos y resultó del orden entre 1,2 nm y 2,0 nm (Ohtsuka y Sato, 1975), en buen acuerdo con los valores de  $h$  obtenidos en este trabajo para tiempos  $\tau$  cortos, y que corresponden mayormente a la reducción de la película interna de CoO para generar cobalto elemental sobre el electrodo.



**Figura VIII.1.** Modelo (a) y circuito equivalente (b) utilizados para el ajuste de los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

$V_{\text{eff}} / V$	$\ln k_o = [\ln k_c]_{(U/d)=0}$	$\mathfrak{R} = V_{\text{eff}} k_o / V \text{ s}^{-1}$
55	$2,67 \pm 0,05$	$803 \pm 40$
77	$2,35 \pm 0,05$	$807 \pm 40$
99	$2,06 \pm 0,05$	$777 \pm 40$

**Tabla VIII.1.** Validez de la ecuación VIII.1 dada como  $\ln k_c = \ln (\mathfrak{R}/V_{\text{eff}}) + k' (U/V_{\text{eff}})$  a partir de los datos experimentales presentados en la figura IV.5

Reacciones	$E_{rev} / V$ (ENH)	Referencia
$Co(OH)_2 + 2 e^- = Co + 2 OH^-$	( $\beta$ -)-0,747 -0,732 -0,719 ( $\alpha$ -)-0,677	Sato y Ohtsuka, 1978 Pourbaix, 1966 Behl y Toni, 1971 Sato y Ohtsuka, 1978
$CoO + H_2O + 2 e^- = Co + 2 OH^-$	-0,693 -0,661	Behl y Toni, 1971 Pourbaix, 1966
$CoCO_3 + 2 e^- = Co + CO_3^{2-}$	-0,64	Latimer, 1953
$Co_3O_4 + 4 H_2O + 8 e^- = 3 Co + 8 OH^-$	-0,562	Behl y Toni, 1971
$CoOOH + H_2O + 3 e^- = 2 CoO + 3 OH^-$	-0,464	Behl y Toni, 1971
$Co_3O_4 + H_2O + 2e^- = 3 CoO + 2 OH^-$	-0,270 -0,177 -0,050	Behl y Toni, 1971 Sato y Ohtsuka, 1978 Pourbaix, 1966
$Co_3O_4 + 4 H_2O + 2 e^- = 3 Co(OH)_2 + 2 OH^-$	-0,093 +0,166	Behl y Toni, 1971 Pourbaix, 1966
$CoOOH + e^- = CoO + OH^-$	-0,073	Behl y Toni, 1971
$CoOOH + H_2O + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	+0,045	Behl y Toni, 1971
$3 Co_2O_3 + H_2O + 2 e^- = 2 Co_3O_4 + 2 OH^-$	+0,191	Pourbaix, 1966
$3 CoOOH + e^- = Co_3O_4 + H_2O + OH^-$	+0,321 +0,323	Behl y Toni, 1971 Sato y Ohtsuka, 1978

**Tabla VIII.2.** Potenciales reversibles a 25 °C y pH 14 vs EHN, para las reacciones indicadas. Corrección por variación del pH:  $E_{rev} + 0,059 (14-pH)$ .

## CAPITULO IX

### CONCLUSIONES

#### *IX.1. Conclusiones respecto al sistema Al/óxido barrera/electrolito.*

##### *IX.1.1. Electroluminiscencia en capas anódicas sobre aleaciones binarias de aluminio.*

Este trabajo constituye, hasta el presente, el único estudio informado sobre la cinética del proceso de decaimiento de la electroluminiscencia en capas barrera de óxido de aluminio, siendo este proceso excitado mediante escalones de potencial anódicos y catódicos. A partir del reconocimiento de la existencia de centros luminiscentes de diferente naturaleza se diseñaron los experimentos de modo de caracterizar sólo un tipo de centros, es decir aquellos asociados con impurezas dopantes en el óxido, representando en este sentido también un aporte original, ya que los trabajos disponibles en la literatura involucran por lo general diferentes contribuciones combinadas. Del mismo modo, al ser los potenciales de excitación anódicos menores que el correspondiente a la formación de la película de óxido, la componente iónica de la corriente es nula y el estudio del fenómeno de electroluminiscencia permite así identificar propiedades electrónicas del material. Esto no sería posible, si la electroluminiscencia se generase durante el crecimiento del óxido anódico como en los estudios tradicionales sobre este sistema. Finalmente, se caracterizó la respuesta espectral de películas de óxido dopadas con cobre, demostrando que dicho aleante minoritario opera como otras impurezas dopantes ya reconocidas en la literatura (Mn, Eu).

El modelo postulado para el decaimiento  $el$ , se puede resumir como sigue. El activador en la matriz de alúmina es excitado por una inyección de carga que resulta atrapada en un estado metaestable. El lento decaimiento fosforescente observado, resulta de la recombinación de los portadores de cargas en el centro luminiscente. Este último proceso es prácticamente independiente de la dirección del campo eléctrico aplicado, pero la correspondiente intensidad depende de la concentración de portadores disponible para el proceso de recombinación. Por lo tanto, la intensidad del decaimiento durante la polarización catódica es mucho mayor que la observada para la polarización

anódica, la cual involucra inyección de carga y una reacción faradaica que actúa como desactivador para dichos portadores de carga.

#### *IX.1.2. Procesos electrónicos en películas barrera sobre aleaciones binarias de aluminio.*

El estudio de las propiedades opto-electrónicas de películas barrera delgadas permitió caracterizar el modo de conducción y aquellos de acumulación de cargas en el óxido, así como derivar los parámetros de estado sólido del sistema (constante dieléctrica, potencial de banda plana, concentración de donores, etc.). Dicha información permite la construcción de un diagrama completo de energía del sistema, en el cual, incluyendo un nivel en solución para una cupla redox de interés es factible analizar la cinética de reacciones de electrodo sobre estos materiales.

Este estudio constituye, por otra parte, un buen ejemplo de la utilización en forma complementaria de los dos procedimientos in-situ más poderosos de los que se dispone en la actualidad para caracterizar las películas pasivantes, es decir estudios fotoelectroquímicos y de las medidas de capacidad a partir del análisis dinámico por espectroscopía de impedancia.

Las películas anódicas de óxido de aluminio se comportan como un semiconductor tipo n en un amplio alcance de potencial a partir del potencial de banda plana. En las cercanías del potencial de formación, el espesor del espacio de cargas en el óxido es igual al del óxido mismo, y la ausencia de portadores libres disponibles para el transporte electrónico condiciona un comportamiento de aislador. Esto permite explicar el fenómeno de rectificación faradaica en este tipo de materiales, aún en ausencia de defectos en el óxido. Se demostró la existencia de estados superficiales que pueden promover el transporte de carga entre el óxido y la solución, tanto de portadores mayoritarios como minoritarios, y así influenciar la cinética de reacciones faradaicas sobre estos compuestos superficiales.

Los fotoefectos observados pueden vincularse bien a procesos de excitación en la interfaz óxido/metal o de emisión interna, mientras que la respuesta obtenida permite corroborar el mecanismo de conducción propuesto y el valor del potencial de banda plana de estos óxidos. El decaimiento observado para los valores de fotocorriente en el tiempo se relaciona en forma directa a la presencia de "traps" en el óxido.



Para las condiciones de trabajo aquí utilizadas, se descarta la excitación de niveles profundos asociados con especies dopantes de manganeso, aún aquellos que exhiban una cinética de carga-descarga lenta.

## *IX.2. Conclusiones respecto al sistema Co/óxido anódico/electrolito.*

### *IX.2.1. Comportamiento electroquímico de cobalto en soluciones conteniendo iones carbonato-bicarbonato.*

La oxidación anódica de cobalto en soluciones de carbonato-bicarbonato a pH 8,4-10,5 en el alcance de potencial correspondiente a la transición activo-pasivo depende fuertemente de la condición hidrodinámica y de la composición de la solución electrolítica.

La zona de potencial de la pasividad puede dividirse en tres regiones de acuerdo a los picos anódicos I, II (II') y II\*. El primer nivel de oxidación puede ser explicado a través del formalismo de una capa pasivante compuesta por una mezcla de  $\text{CoCO}_3$  y  $\text{Co(OH)}_2$  hidratado. En la región de potenciales del pico II (II') la presencia de  $\text{HCO}_3^-$  causa una disolución química parcial de la capa superficial, cuya composición varía conforme a la relación de concentraciones entre los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  en la solución. Finalmente, en la región de potencial del pico II\* tiene lugar la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a partir de  $\text{Co(OH)}_2$  y especies solubles de Co(II). La pasivación de cobalto a potenciales más positivos puede asignarse principalmente a la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### *IX.2.2. Electrorreducción de películas anódicas en electrodos de cobalto.*

El análisis de los resultados de la electrorreducción de películas anódicas sobre cobalto permitió discriminar entre las posibles contribuciones mecanísticas de fenómenos de nucleación y crecimiento de nuevas fases, evaluar parámetros cinéticos de los distintos procesos involucrados, y correlacionar las conclusiones del modelo físico propuesto con las obtenidas mediante otras técnicas experimentales.

El presente trabajo contribuyó además a demostrar la potencialidad de la técnica de saltos potencioestáticos de electrorreducción en la determinación de propiedades de la película anódica inicial.

El proceso global puede describirse mediante un mecanismo en dos etapas electroquímicas que se relacionan directamente con la estructura duplex de la capa anódica. La primer etapa involucra especies solubles de Co(II) y la segunda la formación de una fase de cobalto elemental por electrorreducción de la capa interna de CoO.

Los resultados revelan la ocurrencia de procesos de envejecimiento relacionados al producto anódico generado en el nivel de oxidación de la pasivación secundaria, con conversión de las especies oxidadas a una configuración más estable.

Fué factible detectar, mediante los experimentos con análisis de los transitorios de corriente, la transición del mecanismo de crecimiento de la nueva fase desde un proceso 3-D a otro 2-D, el cual ocurre al alcanzar la fase en crecimiento un límite físico en la dirección perpendicular al metal base, y a tiempos cortos durante los experimentos transitorios.

Los valores calculados para la altura de la fase en crecimiento exhiben satisfactoria concordancia con los valores del espesor de la película anódica.

## REFERENCIAS

- Armstrong, R.D., Fleischmann, M. y Thirsk, H.R., *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 208 (1966).
- Armstrong, R.D. y Harrison, J.A., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 328 (1969).
- Arnold, K. y Vetter, K., *Z. Elektrochem.*, **64**, 407 (1960).
- Badawy, W., Felske, A. y Plieth, W., *Electrochim. Acta*, **34**, 1711 (1989).
- Behl, W.K. y Toni J. E., *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 63 (1971).
- Benson, P., Briggs, G.W.D. y Wynne-Jones, W.F.K., *Electrochim Acta*, **11**, 1079 (1966)
- Bessone, J., Mayer, C., Jüttner, K. y Lorenz, W.J., *Electrochim. Acta*, **28**, 171 (1983).
- Bockris, J. O'M y Khan S.U.M., "Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach", Plenum Press, New York y London, pp.486-490, 1993.
- Boggio, R, Carugti, A. y Trasatti, S., *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 828 (1987).
- Bohé, A.E., Vilche, J.R., Jüttner, K., Lorenz, W.J. y Paatsch, W., *Electrochim. Acta*, **34**, 1443 (1989).
- Brusic, V. en: "Oxides and Oxide Films", Diggle, J.W. Ed., New York., Plenum, pp 2-80 (1972).
- Burke, L.D., Lyons, M.E. y Murphy, O.J., *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 247 (1982).
- Burstein, G.T. y Davies, D.H., *Corros. Sci.*, **20**, 989 (1980).
- Calandra, A.J., de Tacconi, N.R., Pereiro, R. y Arvia, A.J., *Electrochim. Acta*, **19**, 901 (1974).
- Chen, Y-W.D. y Noufi, R.N., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1447 (1984).
- Cowling, R.D. y Riddiford, A.C., *Electrochim. Acta*, **14**, 981 (1969).
- Dare-Edwards, M.P., Hamnett, A. y Trevellick, P.R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1 79**, 2111 (1983).
- Davies, D.H. y Burstein, G.T., *Corros. Sci.*, **20**, 973 (1980).
- Davies, J.A., Domeij, B., Pringle, J.P.S. y Brown, F., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 675 (1965).
- Despic', A. y Parkhutik, V.P., en: "Modern Aspects of Electrochemistry", Bockris, J.O'M., Conway, B.E., y White, R.E. Eds., Plenum Press, New York, Vol. 20 pp. 401-503 (1989).
- Diggle, J.W., Downie, T.C. y Goulding, C.W., en: "Anodic Oxide Films on Aluminium", *Chem. Rev.*, pp. 365-405 (1969).

- Dignam, M.J., en: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Bockris, J. O'M., Conway, B.E., Yeager, E. y White, R.E. Eds., Plenum Press, New York, Vol. 4 pág. 247 (1981).
- Di Quarto, F., Gentile, C., Piazza, S. y Sunseri, C., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1856 (1991).
- Éidel'berg, M., *Elektrokhimiya*, **19**, 161 (1983).
- El Wakkad, S.E.S. y Hickling, A., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 820 (1950).
- Evans, U.R., *Z. Elektrochem.*, **62**, 619 (1958).
- Feller, H.G. y Uhlig, H.H., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 864 (1960).
- Finklea, H.O., "Semiconductor electrodes", Elsevier, New York, (1987).
- Fleischmann, M. y Liler, M., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1370 (1958).
- Fleischmann, M. y Thirsk, H.R., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 688 (1963).
- Fleischmann, M., Thirsk, H.R. y Tordesillas, I.M., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1865 (1962).
- Foroulis, Z.A. y Uhlig, H.H., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 13 (1964).
- Frumkin, A.N., *Usp. Khim.*, **24**, 933 (1955).
- Ganley, W.P., Mooney, P.M. y Huminik, D., *Thin Solid Films*, **3**, 377 (1969).
- Gerischer, H., *Electrochim. Acta*, **35**, 1677 (1990).
- Göhr, H., *Electrochim. Acta*, **11**, 827 (1966).
- Gomez Meier, H., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (1980).
- Gomez Meier, H., Vilche, J.R. y Arvia, A.J., *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 611 (1980).
- Gomez Meier, H., Vilche, J.R. y Arvia, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 251 (1982a).
- Gomez Meier, H., Vilche, J.R. y Arvia, A.J., *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 367 (1982b).
- Gromoboy, T.S. y Shreir, L.L., *Electrochim. Acta*, **11**, 895 (1966).
- Heusler, K.E., en: "Passivity of Metals", Frankenthal, R.P. y Krugger, J. Eds., The Electrochemical Society Inc., Princeton, pp. 771-801 (1978).
- Ikonopisov, S., *Electrochim. Acta*, **20**, 783 (1975).
- Ikonopisov, S., *Electrochim. Acta*, **22**, 1077 (1977).
- Iwakura, C., Honji, A. y Tamura, H., *Electrochim. Acta*, **26**, 1319 (1981).
- Jayaraman, T.R., Venkatesan, V.K. y Udupa H.V.K., *Electrochim. Acta*, **20**, 209 (1975).
- Kabanov, B. y Leikis, D.I., *Z. Elektrochem.*, **62**, 660 (1958).
- Kautek, W., Gerischer, H. y Tributsch H., *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 135 (1987).
- Kolotyrkin, Ya.M., *Z. Elektrochem.*, **62**, 664 (1958).

- Konno, H., Kobayasi, S., Takahashi, H. y Nagayama, M., *Electrochim. Acta*, **25**, 1667 (1980).
- Kudo, K., Sato, N y Ohtsuka, T., en: "Passivity of Metals", Frankenthal, R.P. y Krugger, J. Eds., The Electrochemical Society Inc., Princeton, pp. 918-934 (1978).
- Lamb, D.R., "Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films", Methuen, London (1967).
- Latimer, W.M., "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", Prentice-Hall, New York (1953).
- López Teijelo, M., Vilche, J.R. y Arvia A.J., *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 331 (1982).
- Macagno, V.A. y Vilche, J.R., *Monograf. Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.*, **2**, 185 (1982).
- Maki, N. y Tanaka, N., en: "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Bard, A.J., Ed., Marcel Dekker, New York, Vol. 3, p. 43, (1975).
- Maladin, O.G., Rakhovshaya, A.V., Vasev, A.V., Vereshchagina, L.A. y Suchkova, G.V., *Elektrokhimiya*, **16**, 1041 (1980).
- Mansfeld, F. y Uhlig, H.H., *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 900 (1968).
- Mansfeld, F. y Uhlig, H.H., *Corros. Sci.*, **9**, 377 (1969).
- Menezes, S., Haak, R., Hagen, G. y Kendig, M., *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1884 (1989).
- Milocco, R.H., Castro, E.B., Real, S.G., Saidman, S.B. y Vilche, J.R., *Mat. Sci. Forum*, **44/45**, 417 (1989).
- Morrison, S.R., "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York and London, (1980).
- Mott, N.F. y Davies, E.A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon, Oxford, (1979).
- Mott, N.F. y Gurney, R.W., "Electronic Processes in Ionic Crystals", Dover Publications, Inc., New York, pág. 165 (1948).
- Müller, W.J., *Z. Elektrochem.*, **33**, 401 (1927).
- Myamlin, V.A. and Pleskov, Y.V., "Semiconductor Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1967.
- Ohtsuka, T. y Sato, N., *J. Japan Inst. Met.*, **39**, 60 (1975).
- Peter, L.M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 419 (1987).
- Pickett, D.F. y Maloy, J.T., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1026 (1978).
- Pleskov, Y.V. y Gurevich, Y.Y., "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York (1986).

- Plieth, W.J. y Rieger H.J., *Corros. Sci.*, **29**, 267 (1989).
- Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon-Press-CEBEL-COR, Brussels, Oxford, pp. 322-329 (1966).
- Pringle, J.P.S., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 398 (1973).
- Rice, D.W., Phipps, P.B.P. y Tremourex, R., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1459 (1979).
- Rindone, G.E., en: "Luminescence of Inorganic Solids", Goldberg, P., Ed., Academic Press, New York, pp. 429-464, (1966).
- Sato, N. y Cohen, M., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512 (1964).
- Sato, N. y Okamoto, G., en: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Bockris, J. O'M., Conway, B.E., Yeager, E. y White, R.E. Eds., Plenum Press, New York, Vol. 4, pág. 193 (1981).
- Sato, N. y Ohtsuka, T., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1735 (1978).
- Schrebler Guzmán, R.S., Vilche, J.R. y Arvia A.J., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1578 (1978).
- Schrebler Guzmán, R.S., Vilche, J.R. y Arvia A.J., *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 183 (1979).
- Schrebler Guzmán, R.S., Vilche, J.R. y Arvia A.J., *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 551 (1981).
- Shukla, D. y Stimming, U., *Corros. Sci.*, **29**, 1379 (1989).
- Shamina, I.S., Maladin, O.G., Rakhovskaya, L.N., Sal'kova, L.N., Vasev, y Vereshchagina, L.A., *Elektrokhimiya*, **12**, 573 (1976).
- Shimizu, K. y Tajima, S., *Electrochim. Acta*, **24**, 309 (1979).
- Simmons, J.G., en: "Handbook of Thin Film Technology", Maissel, L.I. y Glang, R. Eds., McGraw-Hill, New York, Cap. 14, pp. 1-50 (1970).
- Simmons, G.W., Kellerman, E. y Leidheiser, H., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1276 (1976).
- Simmons, G.W., en: "Passivity of Metals", Frankenthal, R.P. y Krugger, J. Eds., The Electrochemical Society, Princeton, p. 889 (1978).
- Singh, R.N., Hamdani, M., Koenig, J.F., Poillerat, G., Gautier, J.L. y Chartier, P., *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 442 (1990a).
- Singh, R.N., Koenig, J.F., Poillerat, G. y Chartier, P., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1408 (1990b).
- Stimming, U., *Electrochim. Acta*, **31**, 415 (1986).
- Tajima, S., en "Advances in Corrosion Science and Technology", Fontana, M.G. y Staehle, R.W. Eds., Plenum Press, New York, Vol 1, pp. 229-362 (1970).
- Tajima, S., *Electrochim. Acta*, **22**, 995 (1977).

- Tajima, S., Mizuki, I. y Baba, N., TES Meeting, Chicago, Mayo 1973, Ext. Abs. **73-1**, 52 (1973).
- Tajima, S., Shimizu, K., Baba, N. y Matsuzawa, S., *Electrochim. Acta*, **22**, 845 (1977).
- Takahashi, H. y Nagayama, M., *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978).
- Tomkiewicz, M., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1518 (1980).
- Tuck, C.D.S., *The Electrochem. Soc. Meeting*, **PV 85-3**, 130 (1984).
- Uhlig, H.H., *Z. Elektrochem.* **62**, 626 (1958).
- Uhlig, H.H., *Corros. Sci.* **7**, 325 (1967).
- Uhlig, H.H., en: "Passivity of Metals", Frankenthal, R.P. y Krugger, J. Eds., The Electrochemical Society Inc., Princeton, pp. 1-28, (1978).
- Uhlig, H.H. y King, P.F., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1 (1959).
- Vermylea, D.A., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 250 (1963).
- Vilche, J.R. y Arvia, A.J. en: "Aluminum Transformation Technology and Applications", ASM, Ohio, pp. 583-620 (1981).
- Wernick, S. y Pinner, R., "The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys", Vols. 1 y 2, 4a. Edición, Robert Draper LTD., Teddington (1972).
- Williams, F., en: "Luminescence of Inorganic Solids", Goldberg, P., Ed., Academic Press, New York, pp. 2-52, (1966).
- Williams, F.E., en: "Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials", Cornell Symposium of the American Chemical Society, pp. 337-358, John Wiley & Sons, London (1948).
- Young, L., "Anodic Oxide Films", Academic Press, New York (1961).
- Zahavi, J., Kerbel, H. y Korotkina, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1572 (1982).

## APENDICE

La presente sección contiene discusiones sobre dos aspectos puntuales de este trabajo de tesis, que fueron sugeridas por los miembros del jurado, y que sin lugar a dudas permiten enriquecer el contenido del mismo.

Cuestión primera. En el capítulo IV y en la correspondiente discusión (VIII.1.1) se atribuyó el fenómeno de electroluminiscencia a la presencia homogéneamente distribuída de Mn en el óxido barrera de aluminio, y se asumió una relación atómica Mn/Al similar a la correspondiente a la aleación base. Ya que no se han realizado determinaciones experimentales del contenido de Mn en el óxido, corresponde aquí establecer un argumento que sustente dicha suposición.

Resultados de análisis superficial mediante EPM (Electron Probe Microanalyzer) confirmaron trabajos de investigación previos, en los que se clasifican los constituyentes de la aleación en tres categorías [H.L. Craig y E.F. Barkman, en: "Anodizing: The Aluminum Finishing Seminar", Ed. Aluminum Association, Chicago, pág. A4-17 (1973) y referencias 21 y 22 de éste trabajo]: i) aquellos constituyentes que forman en la aleación una solución sólida. Se encontró que estos elementos penetran en las películas barrera durante el anodizado de aluminio, aproximadamente en las proporciones de la aleación base, mientras que son retenidos en las películas porosas. Esto se ha determinado para elementos como Mg, Mn, Si y Cr. Cu representa, en estos estudios, una excepción ya que durante el anodizado en electrolitos formadores de capas porosas, se elimina del óxido anódico por disolución en el electrolito. ii) los constituyentes que forman compuestos intermetálicos que no se disuelven apreciablemente durante el anodizado. Entre éstos se encuentran  $MnAl_6$  y  $FeAl_3$ . iii) aquellos que se oxidan mucho más rápido que la matriz de aluminio o que resultan de otro modo en un proceso de disolución en el electrolito. Tal es el caso de Cu en segunda fase ( $CuAl_2$ ), así como también  $Mg_2Si$  y  $CrAl_7$ . Para las aleaciones binarias utilizadas en el presente trabajo se mantuvo la concentración del aleante por debajo de un valor límite (0,4%) que asegura la presencia del mismo como una solución sólida y por lo tanto corresponden a la primer categoría mencionada.

La electroluminiscencia es un fenómeno que ocurre solamente en el seno del óxido ya que en las interfaces prevalecen las recombinaciones no radiativas [B. Smandek y H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **30**, 1101 (1985); **34**, 1411 (1989)]. El agregado de Mn en la aleación incrementa fuertemente la intensidad de la emisión y la densidad espectral a la



misma longitud de onda que en otros fósforos conocidos. Por éstas dos razones se advierte que Mn forma un centro luminiscente en la matriz de óxido de aluminio. Es importante recordar que, según se señala en la literatura, una aleación tiene "pureza luminiscente" si su composición corresponde a 99,9999% Al [W.P.Ganley, P.M. Mooney y D. Humnik, *Thin Solid Films*, **3**, 377 (1969)]. Esto pone de manifiesto que pequeñas concentraciones de un aleante incorporado en el óxido, aún cuando cuando éste se encuentre por debajo del límite de detección de las técnicas de análisis superficial, pueden originar marcados efectos optoelectrónicos. Por lo tanto, se considera a la electroluminiscencia como un método muy sensible de detección cualitativa del aleante incorporado en la matriz de alúmina, si es que éste presenta un espectro de emisión característico, tal como Mn en las películas aquí estudiadas.

En la Introducción (II.2.2.2) se dejó establecida la controversia existente en la literatura respecto de la formación por parte de Cu de centros luminiscentes, y que fuese, sin embargo, confirmada con los experimentos de electroluminiscencia aquí presentados. En forma posterior a la redacción de éste trabajo de tesis se publicaron resultados [M.A. Páez, T.M. Foong, C.T. Ni, G.E. Thompson, K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon y G.C. Wood, *Corros. Sci.*, **38**, 55 (1996)] que confirman la incorporación de Cu en películas barrera de óxidos anódicos de aluminio. Ocurre en este caso un enriquecimiento del contenido de Cu en las adyacencias de la interfaz metal/óxido, que para valores crecientes del potencial de formación alcanza un nivel estacionario. A este nivel de estado estacionario, la incorporación de Cu en la alúmina anódica prosigue de modo uniforme, con concentraciones cercanas a las proporciones de la aleación base.

Cuestión segunda. En el capítulo VI se propone que la cinética de disolución de Co está fuertemente afectada por la presencia de aniones agresivos como el bicarbonato provenientes de la solución tampón carbonato-bicarbonato. Ya que las soluciones utilizadas comprenden un alcance de pH relativamente amplio (8,3-11,5), resulta interesante discutir la validez de los resultados en las zonas límites de la capacidad reguladora en función de las concentraciones de equilibrio de las especies iónicas presentes en el medio, así como la posibilidad de la existencia de valores de pH interfacial diferentes a aquellos del seno de la solución, y valores nulos de concentración de equilibrio de alguna especie.

Para comenzar a dilucidar esta cuestión, se determinarán las zonas de máxima capacidad reguladora y las concentraciones en el equilibrio de los iones  $H^+$ ,  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$ .

La solución del problema consiste en [J.N. Butler, "Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach", Addison-Wesley Pub. Co, Inc., London, (1964)]: i) planteo de los correspondientes balances de cargas y materia, los que deberán resolverse simultáneamente con las ecuaciones que describen los dos posibles equilibrios iónicos del sistema; ii) puesto que la exactitud de los datos de equilibrio rara vez garantiza una precisión mejor que  $\pm 5\%$  en los cálculos, es posible hacer ciertas aproximaciones en la ecuaciones, que simplifican grandemente la resolución; iii) finalmente, se debe examinar la solución obtenida, para chequear que las aproximaciones realizadas hayan sido correctas.

Se utilizaron soluciones cuya composición puede escribirse en la siguiente forma general:  $C_1 M K_2CO_3 + C_2 M KHCO_3$

el balance de cargas es:

$$2 [CO_3^{2-}] + [CO_3H^-] + [OH^-] = [K^+] + [H^+] = (2 C_1 + C_2) + [H^+] \quad (A1)$$

el balance de materia resulta:

$$[CO_3H_2] + [CO_3H^-] + [CO_3^{2-}] = C_1 + C_2 \quad (A2)$$

y las ecuaciones de equilibrio pueden escribirse:

$$K_{a1} = 4,30 \cdot 10^{-7} = \frac{[CO_3H^-][H^+]}{[CO_3H_2]} \quad (A3)$$

$$K_{a2} = 5,61 \cdot 10^{-11} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[CO_3H^-]} \quad (A4)$$

Al resolver este sistema de ecuaciones, suponiendo despreciables en la ecuación (A1) los términos de concentración de protones e hidroxilos frente al resto, se obtiene:

$$[\text{CO}_3\text{H}^-] = \frac{(2C_1 + C_2)[\text{H}^+]}{1,12 \cdot 10^{-10} + [\text{H}^+]} \quad (\text{A5})$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = \frac{5,61 \cdot 10^{-11}(2C_1 + C_2)}{1,12 \cdot 10^{-10} + [\text{H}^+]} \quad (\text{A6})$$

y

$$[\text{H}^+] = \frac{-C_1 + \sqrt{(C_1)^2 + 5,21 \cdot 10^{-4} (2C_1 + C_2) C_2}}{4,65 \cdot 10^6 (2C_1 + C_2)} \quad (\text{A7})$$

El problema de calcular el pH de una solución conteniendo una mezcla de sales de un ácido poliprótico no es tan sencillo como el cálculo de la fracción del ácido presente como una especie particular a un dado pH, debido a las reacciones que los aniones de la sal sufren con el agua. Los aniones intermedios de los ácidos polipróticos son anfóteros, y pueden actuar como ácidos o bases:  $\text{HA}^- \leftrightarrow \text{A}^{=} + \text{H}^+$ ;  $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$ . Esto quiere decir que una solución pura de  $\text{KHCO}_3$  tendrá propiedades buffer.

Cabe aclarar entonces que la utilización de curvas de distribución de especies (fracción de ácido vs. pH) disponibles en la literatura tiene aquí un valor limitado, ya que si bien dichas curvas se obtienen partiendo del mismo tipo de ecuaciones, las concentraciones de equilibrio resultan función de una sola concentración analítica, que para el sistema considerado corresponde al ácido carbónico.

El valor de pH correspondiente a la máxima capacidad de regulación de estas soluciones, dentro del alcance de pH considerado, puede obtenerse de la ecuación (A4)

haciendo  $\frac{[\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{CO}_3^{-2}]} = 1$ . Mientras que la región que se acepta como de máxima capacidad

de regulación se extiende entre los valores extremos 10 y 0,1 para el mencionado cociente de las concentraciones de ambas especies iónicas. Es decir:  $\text{pH} = -\text{pK}_{a2} \pm 1 = 10,25 \pm 1$

Como se advierte, hay un cierto número de soluciones utilizadas, particularmente a bajos pH, que si bien tienen todavía capacidad buffer, están fuera de la región de máxima regulación. Es interesante analizar entonces que efecto tiene esto sobre la cinética de disolución de cobalto planteada como más probable, ya que las reacciones propuestas, particularmente las que involucran hidrólisis de un catión de cobalto, generan protones.

Solamente cabe esperar un efecto importante sobre aquellas reacciones cuyo paso determinante de la velocidad sea el transporte de protones desde o hacia la interfase de reacción, ya que si el paso controlante es la transferencia de electrones o el transporte de materia de otra especie iónica participante en la reacción, entonces serán siempre iguales la concentración de protones en el seno de la solución y la correspondiente en la superficie. Este parece ser el caso de los experimentos realizados ya que no hay evidencia experimental del control de estas reacciones por el transporte de protones. Por otra parte como los mencionados experimentos fueron llevados a cabo mediante técnicas de microelectrodo, no ocurren modificaciones de las concentraciones de las especies en el seno de la solución, aún cuando la capacidad de regulación buffer de los electrolitos fuese nula. Como puede observarse, la ventaja fundamental del uso de estas soluciones electrolíticas radica no tanto en su capacidad buffer, sino en la posibilidad de producir grandes modificaciones de la fuerza iónica del medio mientras que se mantiene el pH. Esto último queda claro de la consideración de la ecuación (A4), donde la concentración de equilibrio de protones resulta directamente proporcional a la relación de concentraciones de los iones bicarbonato y carbonato.

A modo de ejemplo se calculan las concentraciones de equilibrio de las tres especies iónicas relevantes del sistema para una solución de composición 0,75 M  $\text{KHCO}_3$  + 0,005 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Se obtienen mediante las ecuaciones (A5), (A6) y (A7) los siguientes valores de equilibrio:  $[\text{CO}_3\text{H}^-] = 0,737$  M;  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,011$  M y  $[\text{H}^+] = 3,66 \cdot 10^{-9}$  (pH = 8,43). Las suposiciones hechas para resolver el sistema de ecuaciones se cumplen satisfactoriamente. Puede verse además que la concentración de equilibrio del ión carbonato es mayor que su correspondiente concentración analítica, cuando el pH resultante está cercano al límite inferior del alcance estudiado, es decir donde la relación de concentraciones  $[\text{CO}_3\text{H}^-] / [\text{CO}_3^{2-}]$  es un máximo. Sin embargo en condiciones tales que la concentración de ión carbonato es muy baja la formación del complejo de Co(II) probablemente tiene lugar con la participación exclusiva del ión bicarbonato, por lo que

debería modificarse levemente, en tal situación, la ecuación VIII.15a del capítulo de discusión.