



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE CIRCONIA Y
NANOTUBOS DE CIRCONIA.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CAMILA IGNACIA BUSTAMANTE ORTEGA

PROFESOR GUÍA:

TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

VÍCTOR FUENZALIDA ESCOBAR

HUMBERTO PALZA CORDERO

SANTIAGO DE CHILE

ABRIL 2012

RESUMEN DE MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: CAMILA IGNACIA BUSTAMANTE ORTEGA
PROF. GUÍA: SR. TOMÁS VARGAS VALERO
FECHA: 17 DE ABRIL DEL 2013

“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ACCIÓN DE FLUORURO DE AMONIO SOBRE LA
FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE CIRCONIA Y NANOTUBOS DE CIRCONIA”

Mediante el uso de técnicas electroquímicas, como voltametrías cíclicas y cronoamperometrías, se estudió el efecto del fluoruro de amonio sobre la oxidación del circonio. Esto se llevó a cabo en una celda convencional de 3 electrodos, utilizando sulfato de amonio 1M como electrolito base. Las pruebas experimentales se llevaron a cabo para 3 casos: el primero de ellos sin fluoruro de amonio, el segundo con una concentración de fluoruro de amonio de $0,65 \text{ g l}^{-1}$ y el tercero con una concentración de $1,2 \text{ g l}^{-1}$.

Del estudio realizado se encontró que la existencia de fluoruro de amonio en el electrolito genera cambios notorios en las corrientes registradas, obteniendo corrientes mayores para valores más altos de concentración de este componente. También se observó que para tiempos mayores de anodización las corrientes disminuyen, hecho que se otorga al crecimiento de la capa de óxido, la cual va creando una resistencia a la migración de iones hacia la interfase con el metal, provocando la consiguiente disminución de la corriente.

Otro hecho relevante son los controles cinéticos encontrados, pues bien, para el caso en que el electrolito se encontraba libre de fluoruro de amonio se apreció un control por transferencia de masa. Sin embargo, a medida que aumentaba la concentración de NH_4F la transferencia de masa se vio favorecida, haciéndola menos controlante y dando paso a un control por transferencia de carga. Este hecho se explica por el efecto del fluoruro en solución, el cual estaría provocando la formación de poros en la película de circonia, que facilitaría el paso de iones a través de la capa de óxido, promoviendo la transferencia de masa y haciéndola menos determinante.

El efecto disolutivo del fluoruro de amonio quedó evidenciado al analizar la rugosidad de las muestras por AFM, de lo cual se desprendió que a mayor concentración de fluoruro se tenía una menor rugosidad de la película de óxido. A través de XPS se comprobó la existencia de F^- en la película de óxido, hecho que ratifica la formación de un complejo entre fluoruro y Zr.

No fue posible apreciar la formación de nanotubos.

Agradecimientos

A mis padres, Jaimito y Ruthyta, por brindarme su apoyo y preocupación durante todo este tiempo, por compartir las alegrías cuando por fin me resultaba un experimento y por contenerme cuando no. Les agradezco infinitamente la confianza que hemos cultivado, los sabios consejos y su constante aliento en momentos difíciles. Los adoro con todo mi corazón.

“La perseverancia vence todos los talentos”

A mis hermanas, Clau y Dani, por traspasarme sus experiencias, enseñarme más de la vida, guiarme, aconsejarme, darme toda su ayuda cuando lo necesité y sacarme a pasear o distraerme cuando estaba triste. Las quiero mucho.

A mis amigos, por inventar o tener siempre un momento de relajación y diversión para mi alma estresada, por acompañarme a hacer las cosas que más me gustan y por escuchar mis tantos momentos de quejumbres y tensión.

A Marquito quien me acompañó, enseñó y brindó su amor y apoyo durante largos años de universidad. Gracias por tus consejos. Dejo aquí la reflexión que me regalaste y que me dio fuerzas para seguir en este proceso.

“No pretendamos que las cosas cambien si siempre hacemos lo mismo. La crisis es la mejor bendición que puede sucederle a personas y países porque la crisis trae progresos. La creatividad nace de la angustia como el día nace de la noche oscura. Es en la crisis que nace la inventiva, los descubrimientos y las grandes estrategias. Quien supera la crisis se supera a sí mismo sin quedar ‘superado’. Quien atribuye a la crisis sus fracasos y penurias violenta su propio talento y respeta más a los problemas que a las soluciones. La verdadera crisis es la crisis de la incompetencia. El inconveniente de las personas y los países es la pereza para encontrar las salidas y soluciones. Sin crisis no hay desafíos, sin desafíos la vida es una rutina, una lenta agonía. Sin crisis no hay méritos. Es en la crisis donde aflora lo mejor de cada uno, porque sin crisis todo viento es caricia. Hablar de crisis es promoverla, y callar en la crisis es exaltar el conformismo. En vez de esto trabajemos duro. Acabemos de una vez con la única crisis amenazadora que es la tragedia de no querer luchar por superarla”

Albert Einstein.

Tabla de contenido

1	<u>INTRODUCCIÓN.....</u>	1
1.1	MOTIVACIÓN	1
1.2	ALCANCES	2
1.3	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	3
1.4	CINÉTICA ELECTROQUÍMICA	11
1.5	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	14
1.6	TÉCNICAS DE ANÁLISIS MICROSCÓPICO	16
1.6.1	AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPE) MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA.....	16
1.6.2	XPS (X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROCOPY) ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X.....	16
1.7	DIAGRAMA DE POURBAIX.....	17
1.8	DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO	19
1.9	OBJETIVOS.....	20
1.9.1	GENERAL	20
1.9.2	ESPECÍFICOS	20
2	<u>METODOLOGÍA</u>	21
2.1	MATERIALES Y MONTAJE	21
2.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	24
3	<u>RESULTADOS.....</u>	26
3.1	ESTUDIO DEL EFECTO DE NH ₄ F SOBRE LA ANODIZACIÓN DE CIRCONIO	26
3.1.1	VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS	26
3.1.2	CRONOAMPEROMETRÍAS.....	36
3.1.2.1	Controles y Parámetros cinéticos.....	41
3.2	EVOLUCIÓN DE OXÍGENO EN EL SISTEMA.....	44
3.3	MICROSCOPÍAS.....	45
4	<u>DISCUSIONES</u>	47
4.1	CICLOVOLTAMETRÍAS.....	47
4.2	CRONOAMPEROMETRÍAS.....	49
4.3	MICROSCOPÍAS.....	50

5	CONCLUSIONES	52
6	BIBLIOGRAFÍA	53
7	ANEXOS	55
7.1	CÁLCULO DE CARGAS	55
7.2	IMÁGENES XPS	57
7.3	RESULTADOS TOPOGRÁFICOS AFM	59
7.3.1	MUESTRA M1	59
7.3.2	MUESTRA M2	59
7.3.3	MUESTRA M3	60

Índice de Figuras

Figura 1 Curvas de densidad de corriente - tiempo registradas para diferentes electrolitos durante la anodización de Zr a 20 V, después de un barrido potencial desde OCP hasta 20 V, con una velocidad de barrido de 1 V/s. [2]	3
Figura 2 Imágenes SEM (Scanning electron microscopy) de la capa de nanotubos de circonia formada sobre Zr en electrolito 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5 % p/p NH ₄ F, a 20 V luego de un barrido potencial desde OCP hasta 20 V: (a) Vista superior; (b) sección transversal; (c) vista inferior. [2]	4
Figura 3 Imágenes de vista superior SEM (Scanning electron microscopy) de nanotubos de circonia formados sobre Zr en electrolito 1M H ₂ SO ₄ + 0.2% p/p NaF, a 20 V luego de un barrido potencial desde OCP usando diferentes velocidades de barrido: (a) 20 V/s; (b) 1 V/s; (c) 20 mV/s. [3].....	5
Figura 4 Curva de densidad de corriente-tiempo para la anodización de Zr a 20 V en electrolito 0,5% p/p NH ₄ F con una velocidad de barrido de 0,1 V/s. [6].....	6
Figura 5 Ilustración de la formación de nanotubos de circonia. [6]	8
Figura 6 Curva de densidad de corriente-tiempo para la anodización de Zr a 50 V en electrolito formamida y glicerol 1% p/p NH ₄ F. [7]	9
Figura 7 Transientes de corriente para diferentes potenciales de nucleación y crecimiento de una capa de óxido de In en solución amortiguadora 0,1 M Na-borato y pH 10. [8].....	9
Figura 8 Dependencia de la densidad de corriente j con el tiempo $t^{-1/2}$ de la parte decreciente de los transientes presentados en la Figura 7. [8]	10
Figura 9 Esquema de controles cinéticos	12
Figura 10 Gráfica que representa los controles cinéticos existentes.	12

Figura 11 Curva de Tafel.....	13
Figura 12 (a) Señal triangular de potencial; (b) Voltamograma resultante. [9].....	15
Figura 13 (a) Señal escalón de potencial, desde un potencial E_1 hasta un E_2 (b) Transiente de corriente obtenido.	15
Figura 14 Diagrama de Pourbaix para el sistema Zr-H ₂ O a 25°C.....	18
Figura 15 Montaje de la celda experimental.....	22
Figura 16 Electrodo de trabajo utilizado en las ciclovoltametrías y cronoamperometrías.	23
Figura 17 Electrodo de trabajo utilizado para los análisis de microscopía..	23
Figura 18 Lijadora rotatoria utilizada para el tratamiento de pulido.	25
Figura 19 Aparición de burbujas a potenciales menores de -900 mV.....	28
Figura 20 Imágenes tomadas por AFM y perfil de superficie para un área de 6,25 μm (a) M1, (b) M2, (c) M3.	45
Figura 21 Imágenes tomadas por AFM. (a) M2, (b) M3.	46
Figura 22 XPS Muestra 2.....	57
Figura 23 XPS Muestra 3.....	58
Figura 24 XPS Muestra 3, erosionada con iones Argón.	58

Índice de Gráficos

Gráfico 1 Voltametría cíclica para circonio en electrolito 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde -1300 mV a 900 mV	27
Gráfico 2 Voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde -1300 mV a 900 mV	27
Gráfico 3 Voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $1,2 \text{ gp l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde -1300 mV a 900 mV	28
Gráfico 4 Acercamiento de la voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, considerando un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV	29
Gráfico 5 Acercamiento de la voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, considerando un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV	30
Gráfico 6 Acercamiento de la voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $1,2 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, considerando un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV	31
Gráfico 7 Potenciales de inicio y término de la corriente catódica para cada caso.....	32
Gráfico 8 Cargas anódicas y catódicas para 3 concentraciones diferentes de fluoruro de amonio.	33
Gráfico 9 Máximas corrientes anódicas y catódicas, según la concentración de fluoruro en el electrolito.	35
Gráfico 10 Transientes de corriente en electrolito libre de fluoruro de amonio.	36

Gráfico 11 Transientes de corriente en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,65 g l ⁻¹ NH_4F	37
Gráfico 12 Transientes de corriente en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,2 g l ⁻¹ NH_4F	37
Gráfico 13 j v/s E. Electrolito libre de Fluoruro de Amonio.....	38
Gráfico 14 j v/s E. Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,65 g l ⁻¹ NH_4F	39
Gráfico 15 j v/s E. Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,2 g l ⁻¹ NH_4F	39
Gráfico 16 Log (j) v/s η . Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	41
Gráfico 17 Log (j) v/s η . Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,65 g l ⁻¹ NH_4F	42
Gráfico 18 Log (j) v/s η . Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,2 g l ⁻¹ NH_4F	43
Gráfico 19 Voltametría lineal para Platino en electrolito 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ , desde 0 mV a 3500 mV.....	44
Gráfico 20 Zonas de integración de corriente en el tiempo para ciclovoltametría registrada con electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	55
Gráfico 21 Zonas de integración de corriente en el tiempo para ciclovoltametría registrada con electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,65 g l ⁻¹ NH_4F	56
Gráfico 22 Zonas de integración de corriente en el tiempo para ciclovoltametría registrada con electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,2 g l ⁻¹ NH_4F ..	56

Índice de Tablas

Tabla 1 Cargas anódicas y catódicas según la concentración de NH_4F en el electrolito.	33
Tabla 2 Máximas corrientes anódicas y catódicas según la concentración de NH_4F en el electrolito.	34
Tabla 3 Resultados de M1, Análisis 1 - 6.....	59
Tabla 4 Resultado general de M1	59
Tabla 5 Resultados de M2, Análisis 1 - 8.....	59
Tabla 6 Resultados de M2, Análisis 9 - 15.....	59
Tabla 7 Resultados general de M2	59
Tabla 8 Resultados de M3, Análisis 16 - 20	60
Tabla 9 Resultados de M2, Análisis 21 - 24	60
Tabla 10 Resultados general de M3	60

Nomenclatura

NHE	: Electrodo estándar de hidrógeno
AFM	: Microscopio de fuerza atómica
BV	: Butler-Volmer
CMixto	: Control Mixto
CTC	: Control por transferencia de carga
CTM	: Control por transferencia de masa
O	: Especie oxidante
OCP	: Potencial de circuito abierto
R	: Especie reductora
SEM	: Scanning electron microscopy
XPS	: Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-x
A	: Área Superficial [cm^2]
Cb	: Concentración de reactivo en el seno del electrolito [M]
D	: Coeficiente de difusión [cm^2s^{-1}]
dt	: Diferencial de tiempo [s]
E	: Potencial [mV]
Ef	: Potencial de término [mV]
Ei	: Potencial de inicio [mV]
F	: Constante de Faraday [$C mol^{-1}$]
i	: Corriente [mA]
j	: Densidad de Corriente [$mA cm^{-2}$]
j0	: Densidad de corriente de intercambio [$mA cm^{-2}$]
jL	: Densidad de corriente límite [$mA cm^{-2}$]
km	: Coeficiente de transferencia de masa [$m s^{-1}$]
Q	: Carga [C]
R	: Constante de los gases [$J mol^{-1}K^{-1}$]
t	: Tiempo [s]
T	: Temperatura [K]
z	: Número de electrones involucrados en la reacción [$-$]
a	: Coeficiente de transferencia de masa o carga [$-$]
η	: Sobrepotencial [mV]

Unidades

[°]	: Grado sexagesimal
[°C]	: Grado Celsius
[μA]	: Microampere
[μl]	: Microlitros
[μm]	: Micrometros
[A]	: Ampere
[C]	: Coulombs
[cm]	: Centímetros
[g]	: Gramo
[l]	: Litro
[J]	: Joule
[K]	: Kelvin
[kg]	: Kilogramo
[kmol]	: Kilomol
[M]	: Molar
[mA]	: MiliAmpere
[mC]	: MiliCoulombs
[mm]	: Milímetros
[mol]	: Mol
[mV]	: Milivolt
[nm]	: Nanometros
[Ohm]	: Ohm
[p/p]	: Porcentaje peso peso
[rpm]	: Revoluciones por minuto
[s]	: Segundo
[V]	: Volt
[μS]	: Microsiemens

Símbolos y Compuestos Químicos

(NH₄)₂SO₄	: Sulfato de amonio
Ag	: Plata
AgCl	: Cloruro de plata
Al	: Aluminio.
Bi	: Bismuto.
Cl	: Cloro
F	: Flúor.
H	: Hidrógeno.
In	: Indio.
KCl	: Cloruro de potasio
N	: Nitrógeno.
Na	: Sodio
NH₄F	: Fluoruro de Amonio
O	: Oxígeno.
S	: Azufre.
Sb	: Antimonio.
Ta	: Tantalio.
Ti	: Titanio.
Zr	: Circonio.
ZrO₂	: Óxido de Circonio o "Circonia".

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

La circonia, más bien conocida como óxido de circonio, es un importante material cerámico que ha ido captando gran interés dentro del mundo de las nanoestructuras, gracias a la amplia gama de propiedades únicas y sobresalientes, que despliega al encontrarse en forma de óxido. Además, cabe destacar, que al encontrarse en forma de nanotubos puede alcanzar un área superficial considerable, lo cual expande aún más el conjunto de aplicaciones tecnológicas de este material.

Dentro de las propiedades más renombradas e importantes de la Circonia figuran: una buena estabilidad térmica y química, una alta resistencia mecánica y al desgaste, así como también una baja conductividad eléctrica. Todas estas propiedades han permitido que el Óxido de Circonio sea ampliamente utilizado como soporte de catalizadores, sensores químicos, en catálisis heterogénea, separaciones, adsorción, implantes biomédicos, electrónica y óptica.

Otro hecho relevante es el de llevar las aplicaciones de la circonia a producción industrial, lo cual no es difícil, considerando que su síntesis presenta un costo más bien bajo, que no requiere de condiciones complejas de temperatura o presión, ni de reactivos costosos, sino que basta con tener condiciones normales para ser desarrolladas (temperatura ambiente y presión atmosférica).

Es por ello que investigar, entender y develar los fenómenos presentes en el crecimiento de estas nanoestructuras será un aporte enorme a la ciencia y a la tecnología, permitiendo avanzar y complementar la información existente respecto a este tema.

1.2 ALCANCES

Recientemente se ha comenzado a estudiar la formación de nanotubos mediante técnicas electroquímicas, las cuales poseen ventajas sobresalientes sobre otras técnicas, debido a la sencillez con que se llevan a cabo y al bajo costo energético que implica. Por ejemplo, no es necesario ocupar altas temperaturas, de hecho, su realización a temperatura ambiente es suficiente, y además no requiere de tratamientos de temperatura posteriores. A su vez, la morfología y el espesor de las estructuras pueden ser fácilmente establecidos mediante la manipulación de algunos parámetros electroquímicos, como el voltaje, pH, composición del electrolito y el potencial eléctrico. [1]

Ahora bien, el mecanismo de crecimiento y la composición de la película de óxido y de los nanotubos no han sido investigados ni develados con claridad. En la mayoría de los trabajos expuestos sólo se presenta una caracterización estructural de los nanotubos en base a algunos parámetros experimentales manipulables, pero de electroquímica no se han encontrado reportes concluyentes. Por esta razón, el principal objetivo de esta memoria es investigar en detalle el mecanismo de formación de las películas de circonia sobre circonio y la electroquímica detrás de la formación de nanotubos, con lo cual se espera poder establecer un modelo claro que describa el mecanismo de crecimiento de los nanotubos de circonia.

Este estudio se desarrollará mediante la anodización de circonio, de área conocida, en una celda electrolítica. La anodización consiste en formar una capa de óxido sobre la superficie de un metal, que en este caso es circonio, el cual actúa como electrodo de trabajo en una celda de un total de 3 electrodos en solución. Los electrodos se conectan a una fuente de corriente, que permitirá entregar un potencial a la celda, desencadenando la anodización y la deposición de la capa de óxido de circonio. Este proceso podría estar sujeto a pasivación, es decir, a la protección del metal causada por la formación de esta capa de circonia, que por la baja conductividad eléctrica que la caracteriza, contribuirá con una elevada resistencia al traspaso de electrones en el sistema. También se podría desencadenar el fenómeno de "pitting", que consiste en la formación de poros en la capa de óxido (picaduras), lo cual también formará parte de este estudio.

Con el objetivo de delimitar el marco en el cual se desarrollará este trabajo se propone estudiar en específico la acción del ion fluoruro en solución sobre la formación de los nanotubos de circonia.

1.3 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Los reportes que se han publicado a la fecha, acerca de la formación electroquímica de nanotubos se basan principalmente en un análisis empírico de los nanotubos de circonia. Es decir, se enfocan en sintetizar estas nanoestructuras variando algunos parámetros (voltaje, composición del electrolito, velocidad de barrido y pH), para luego caracterizar las muestras y comparar sus características físicas y estructurales, como la razón largo/diámetro de los nanotubos, la rugosidad de las paredes, la estructura cristalográfica o el ordenamiento de ellos.

Una condición necesaria para sintetizar nanotubos de circonia, vía electroquímica, es la presencia de fluoruro de amonio en el electrolito. De hecho, se ha comprobado que cuando el electrolito utilizado para la anodización contiene iones fluoruro (F^-) se registran mayores densidades de corriente, lo que indica la existencia de una disolución adicional en el proceso. Esto puede observarse claramente en la Figura 1, donde en el caso del electrolito sin fluoruro de amonio (NH_4F) se registran corrientes bastante menores en comparación con los otros dos casos que sí contienen fluoruro de amonio. Esta nueva disolución podría corresponder a una disolución de la capa de óxido en complejos fluoruro solubles $[ZrF_6]^{2-}$, que se presume ser la clave para conseguir la formación de poros, los cuales posteriormente darán lugar a la formación de nanotubos. Al contrario, cuando el electrolito está libre de iones fluoruro sólo se forma una capa de óxido compacta y no se observan nanotubos. [2] [3]

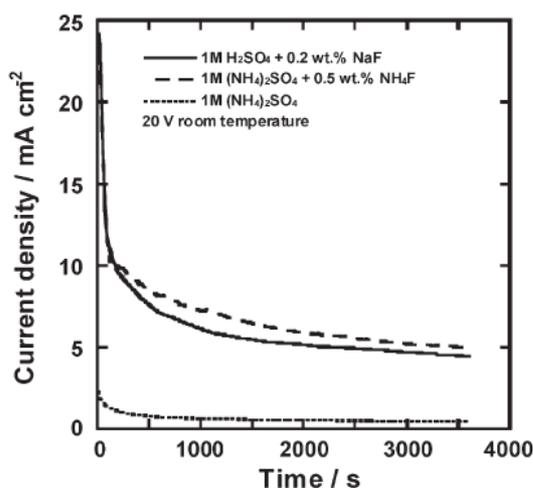


Figura 1 Curvas de densidad de corriente - tiempo registradas para diferentes electrolitos durante la anodización de Zr a 20 V, después de un barrido potencial desde OCP hasta 20 V, con una velocidad de barrido de 1 V/s. [2]

Al utilizar diferentes electrolitos compuestos por iones fluoruro, se han podido sintetizar nanotubos de similares características, en cuanto a la estructura del fondo y a la parte superior de ellos. Sin embargo, al emplear electrolito $1M (NH_4)_2SO_4 + 0.5\% p/p NH_4F$ se aprecia una diferencia estructural sobresaliente en cuanto a la forma de las paredes, y es que éstas son muy rectas y no presentan irregularidades, por lo cual se deduce que bajo esta composición de electrolito se obtiene una buena calidad de nanotubos. Esto puede observarse de la Figura 2, donde se presentan tres imágenes de la anodización de circonio en electrolito $1M (NH_4)_2SO_4 + 0.5\% p/p NH_4F$. [2]

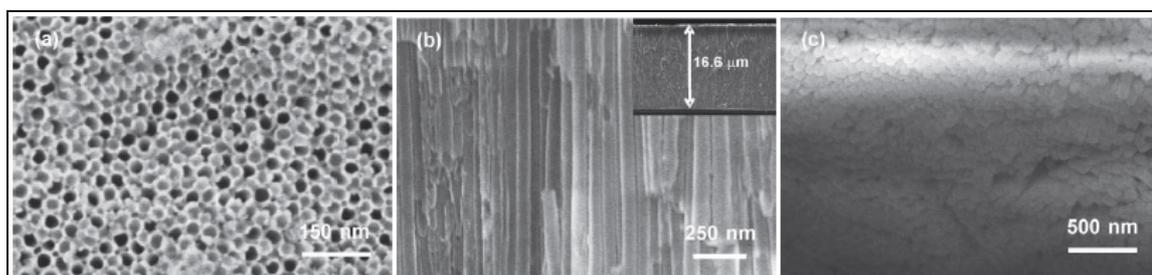


Figura 2 Imágenes SEM (Scanning electron microscopy) de la capa de nanotubos de circonia formada sobre Zr en electrolito $1M (NH_4)_2SO_4 + 0.5\% p/p NH_4F$, a 20 V luego de un barrido potencial desde OCP hasta 20 V: (a) Vista superior; (b) sección transversal; (c) vista inferior. [2]

Esta ventaja en la conformación de los nanotubos puede deberse al efecto regulador del sistema sulfato de amonio/fluoruro de amonio, ya que altera el pH de la solución y por ende modifica el pH local de los poros, determinando la morfología de los nanotubos. [2]

En la mayoría de los estudios publicados a la fecha, sobre la formación de nanotubos de circonia, se aplican potenciales de anodización relativamente altos, que bordean los 10-50 V para un área superficial de circonio expuesta al electrolito de 1 cm^2 . De éstos se deduce que el voltaje óptimo a aplicar será de 20 V, pues en la totalidad de los reportes en que se aplica este potencial se logran formar nanotubos consistentes y de buena calidad. De hecho, un rango aceptable varía entre 10 V y 40 V, pero excediendo los 50 V se hace imposible continuar la anodización, ya que se producen muchos precipitados. [4]

Con respecto a la velocidad de barrido, se puede observar de la Figura 3 que la morfología, la estructura, así como también el grado de organización de los poros, pueden ser afectados considerablemente al manipular esta condición electroquímica. Para valores muy altos de velocidad de barrido se

formarán estructuras poco homogéneas, no uniformes y sin una organización clara, además de presentar en su superficie precipitados de reacciones intermedias, como por ejemplo Zr-hidróxido (Figura 3(a)). Valores menores producirán regiones sobresalientes con nanotubos muy concentrados y valles donde se pueden observar estructuras de poros abiertos (Figura 3(c)). De ello se concluye que la velocidad de barrido óptima, que permite obtener un ordenamiento alto, con poros consistentes de diámetro aproximado 50 nm es 1 V/s. [3]

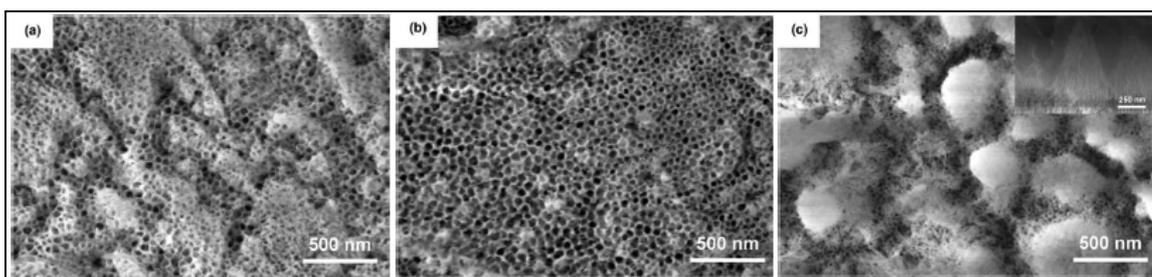


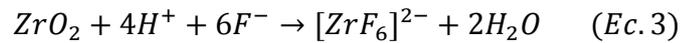
Figura 3 Imágenes de vista superior SEM (Scanning electron microscopy) de nanotubos de circonia formados sobre Zr en electrolito 1M H₂SO₄ + 0.2% p/p NaF, a 20 V luego de un barrido potencial desde OCP usando diferentes velocidades de barrido: (a) 20 V/s; (b) 1 V/s; (c) 20 mV/s. [3]

Otro hecho importante es que los nanotubos presentan una estructura cristalográfica cúbica, inmediatamente después de la anodización, sin haber sido sometido a un proceso de templado, lo cual representa una ventaja para aquellas aplicaciones sensibles a este tipo de tratamiento. [2]

Una de las características que más llama la atención respecto a la formación de nanotubos de circonia es el alto grado de ordenamiento que alcanzan, lo cual se atribuye a la etapa inicial de la formación de nanotubos, correspondiente a la formación de nanoporos.

Se han reportado estudios que explican y describen el mecanismo de formación de los nanoporos en la etapa inicial de la anodización de circonio. Algunos plantean que la formación de éstos ocurre de manera aleatoria en la superficie del óxido, y que su ordenamiento es producto de la competencia entre los mismos poros en crecimiento. Sin embargo, otros autores, indican que el ordenamiento de los poros se relaciona con la morfología que presente la superficie del óxido, ya que ésta determina la manera en que se distribuye el campo eléctrico en la capa de óxido, lo que a su vez gatilla una disolución inducida por el campo eléctrico en sitios determinados de la capa de óxido y con ello se da inicio a la formación de poros. [5]

Gran parte de la literatura consultada establece que el crecimiento y formación de nanotubos de circonia, en electrolitos que contienen fluoruro, se debe a una competencia entre dos fenómenos: la formación electroquímica del óxido (Ec. 2) y una disolución química inducida por iones fluoruro (Ec. 3). Cada uno de estas reacciones puede ser descrita por las siguientes ecuaciones:



De ello se ha postulado que el mecanismo de formación más esperado es el de la disolución localizada de la capa de óxido. La disolución localizada reduce el espesor de la capa de óxido, provocando un aumento de la intensidad del campo eléctrico en el fondo del poro e induciendo la formación de óxido nuevo. Lo anterior postula que la disolución y la formación del óxido ocurren simultáneamente. [5]

Algunos resultados experimentales proponen un mecanismo de crecimiento electroquímico de nanotubos de circonia consistente en tres etapas principales, que se explica en base a la Figura 4. [6]

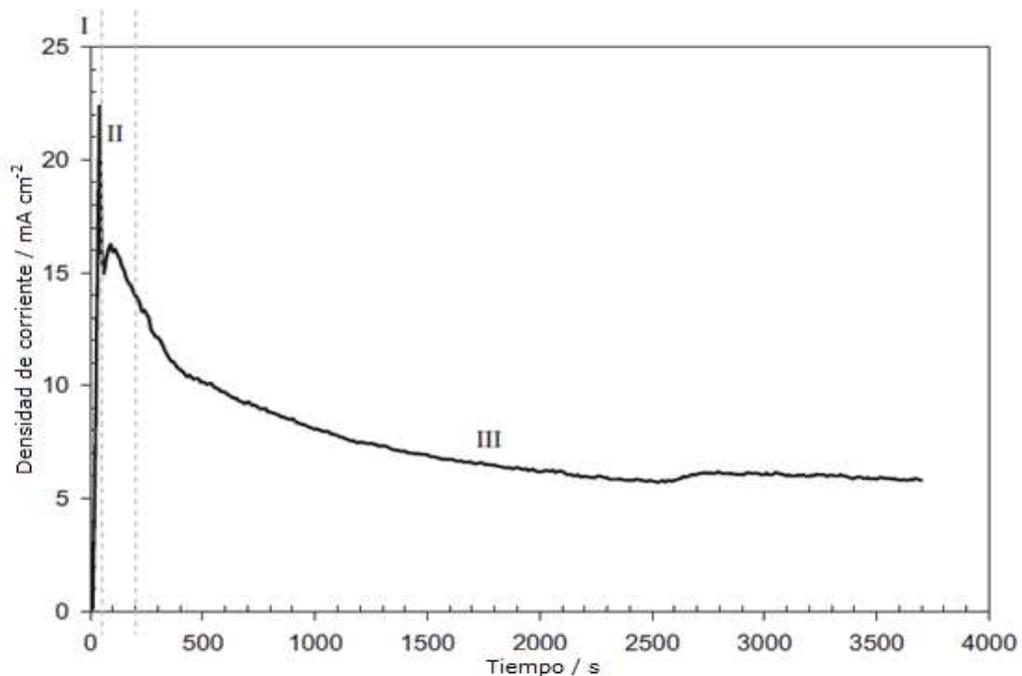


Figura 4 Curva de densidad de corriente-tiempo para la anodización de Zr a 20 V en electrolito 0,5% p/p NH₄F con una velocidad de barrido de 0,1 V/s. [6]

En una primera etapa (región I Figura 4), el circonio es oxidado a circonia por la aplicación de un voltaje, con lo cual se da inicio a la formación de la capa de óxido. El crecimiento inicial de esta capa se debe principalmente a la migración de iones O^{2-} hacia la interface metal/óxido, que justifican las altas corrientes en esta etapa. A medida que la capa de óxido va aumentando su espesor la resistencia eléctrica también aumenta, dificultando la migración de los iones y provocando una disminución de la corriente (por la baja conductividad que presenta la circonia).

Enseguida, ocurrirá una porosificación debida a la disolución de la barrera de óxido por el campo eléctrico. La distribución del campo eléctrico en la capa de óxido está determinada por la morfología de su superficie, por lo tanto se tendrá una porosificación localizada. Entonces, debido al alto campo eléctrico presente, los enlaces Zr-O serán polarizados dando lugar a la formación de "pits" en la superficie del óxido, los cuales serán atacados químicamente por iones F^- del electrolito. Este ataque químico del fluoruro incrementará la corriente, tal como se marca en la región II de la Figura 4, y además irá alargando y otorgándole profundidad a los poros. El crecimiento de los poros va generando una tensión mecánica por la gran diferencia entre el volumen de la capa de óxido y el metal que está por debajo, esto dará paso a la formación de nanotubos (región III Figura 4). [6]

En tanto la anodización se inicia, comienza la liberación de protones H^+ (reacción 2), esto reducirá el pH en los poros, concentrará el campo eléctrico en el fondo de éstos y acelerará así la disolución química (reacción 2), la cual produce complejos fluoruro circonio, según la reacción (3) descrita anteriormente. [6]

La acción sucesiva por parte de las dos disoluciones presentes dan lugar a la elongación interna de los poros, pero llega un momento en que la velocidad de disolución y la de crecimiento de la capa de óxido se equilibran, entonces ahí es cuando los nanotubos de circonia aparecen, describiendo un estado estable (final de la región III Figura 4). [6]

La Figura 5 ilustra claramente las etapas de la formación de nanotubos.

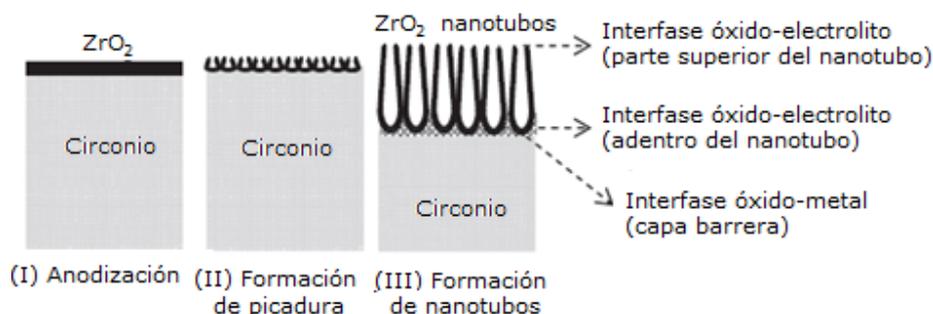


Figura 5 Ilustración de la formación de nanotubos de circonia. [6]

Syahriza Ismail et al. postulan que a mayor concentración de NH_4F se tiene una mayor tasa de disolución química en la interfase óxido/electrolito, ya que al anodizar con mayores concentraciones de fluoruro se obtienen nanotubos más cortos, que demuestran la disolución promovida por la presencia de F^- en la parte superior de los nanotubos. Por otro lado, El-Mahdy et al. sugieren que la incorporación de cantidades altas de fluoruro restringe el movimiento de los iones O_2^- , lo que explicaría la disminución del espesor, al tener menor migración de O_2^- y por ende un crecimiento de óxido menor. [6]

De los gráficos de densidad de corriente versus tiempo se pueden observar tres etapas (Figura 6): en la primera de ellas la densidad de corriente disminuye drásticamente, luego ésta disminuye gradualmente hasta llegar a la etapa final describiendo un estado relativamente estable. La abrupta disminución de la densidad de corriente en la fase inicial se atribuye a la formación de la capa de óxido en la etapa inicial, lo cual eleva la resistencia y reduce la densidad de corriente. Además se observa que el espesor de la capa de óxido varía debido a la superficie irregular del metal. En las zonas cóncavas del metal se formó una capa más delgada que en las zonas convexas. Ello se explica ya que en las zonas cóncavas existe una menor resistencia a la transferencia de masa lo que provoca tener una mayor resistencia eléctrica y una mayor velocidad de reacción. La zona donde existe una disminución de corriente gradual se atribuye a la existencia de una alta velocidad de formación de nanotubos y una baja velocidad de disolución de circonia. Una vez que ya se ha formado una capa de nanotubos de largo considerable la velocidad de formación de los nanotubos se verá disminuida, debido a la alta resistencia a la transferencia de masa. Por otro lado, la velocidad de disolución de circonia aumentará pues habrá una mayor área superficial de nanotubos. Consecuentemente, la densidad de corriente se vuelve relativamente estable. [7]

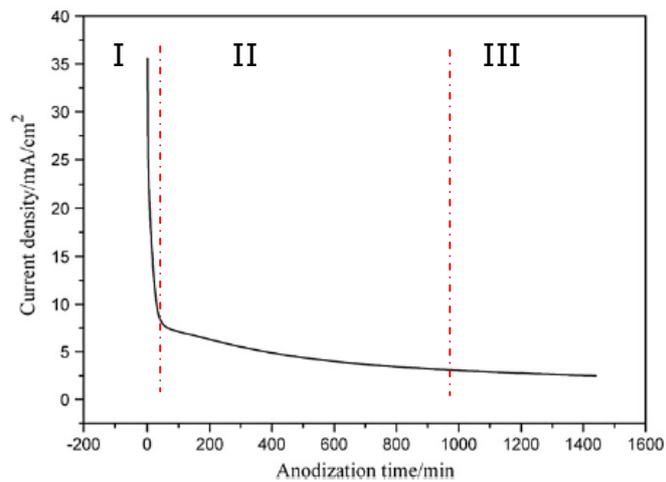


Figura 6 Curva de densidad de corriente-tiempo para la anodización de Zr a 50 V en electrolito formamida y glicerol 1% p/p NH_4F . [7]

Omanovic et. al., postulan que el comportamiento del metal indio durante una oxidación anódica se asemeja en varios aspectos al de los "valve metals", entre los cuales está el circonio y otros elementos como Ti, Ta, Al, Sb y Bi. En un estudio sobre la cinética y mecanismo de electrocristalización de óxido de indio sobre una lámina de indio preparada, se determinó que la forma de las curvas, obtenidas de una cronoamperometría a diferentes potenciales, son características de un proceso de nucleación y crecimiento de una capa de óxido. Estas curvas se presentan en la Figura 7.

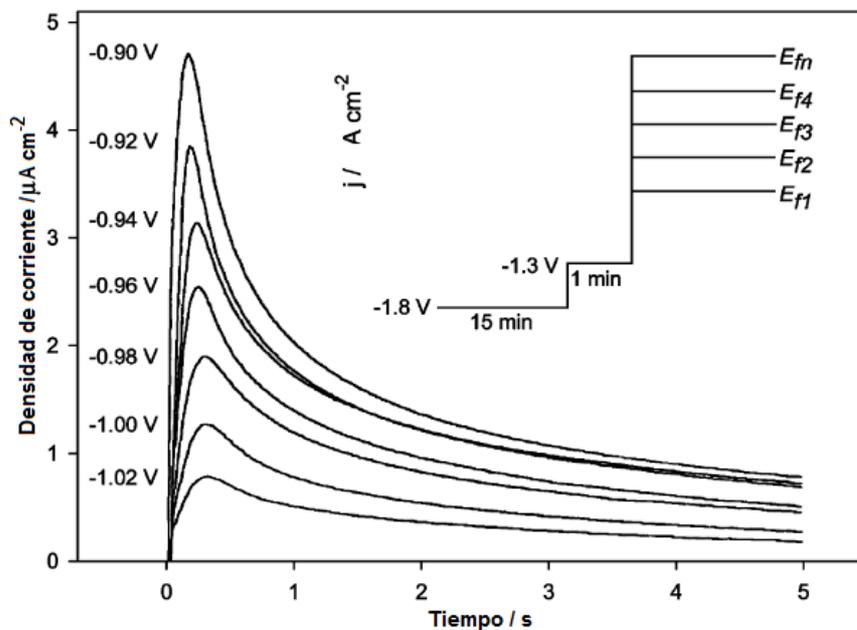


Figura 7 Transientes de corriente para diferentes potenciales de nucleación y crecimiento de una capa de óxido de In en solución amortiguadora 0,1 M Na-borato y pH 10. [8]

De esta figura se observa un aumento brusco de la corriente en la parte inicial creciente de la curva, lo cual se atribuye al crecimiento independiente e individual de cada núcleo presente en la capa de óxido de indio o bien al aumento en el número de núcleos presentes. Durante esta etapa se establece que el transporte de especies electroactivas ocurre por un tipo de difusión esférica alrededor de cada núcleo. De esta forma, a medida que se avanza en la anodización el radio de estas zonas de difusión esféricas crece y las zonas comienzan a sobreponerse unas con otras, para finalmente formar una única zona de difusión plana. Esto provoca una disminución en el transporte de masa de especies hacia la superficie del electrodo, lo que conlleva a una disminución de la corriente justo después de alcanzar el máximo valor, reflejando la respuesta de una reacción electroquímica bajo control por difusión lineal.

El hecho de que el proceso esté controlado por el transporte de masa queda corroborado al graficar la dependencia de la densidad de corriente j con el tiempo $t^{-1/2}$, de la parte decreciente inicial de los transientes, de donde se obtiene una gráfica lineal, que concuerda con la ecuación de Cottrell (definida en la sección 1.4). La siguiente figura muestra la gráfica de esta dependencia.

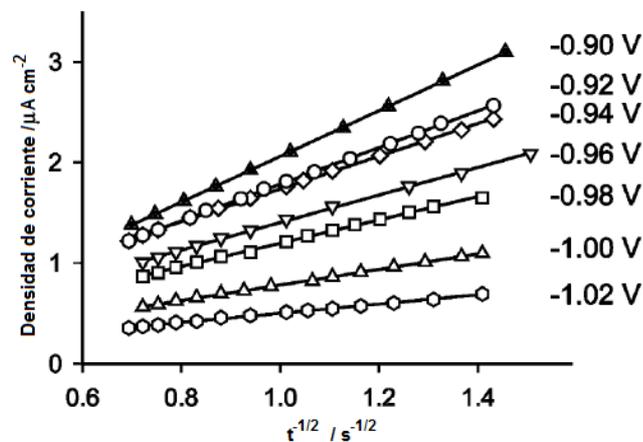


Figura 8 Dependencia de la densidad de corriente j con el tiempo $t^{-1/2}$ de la parte decreciente de los transientes presentados en la Figura 7. [8]

1.4 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una rama de la ciencia que estudia aquellos procesos que involucran un transporte de carga a través de una interfase. La mayoría de las veces, la interfase está formada por un electrodo y un electrolito, zona en la cual ocurrirán los fenómenos electroquímicos de interés. El transporte de carga a través del electrodo está dado por el movimiento de los electrones, mientras que en el electrolito este transporte ocurre por el movimiento de los iones en solución. Al referirse a procesos que involucran transporte de carga se hace alusión a la existencia de reacciones de oxidación y reducción, que implican transferencia, intercambio o movimiento de electrones y que provocan un cambio en el estado de oxidación de las especies presentes. Estas reacciones se conocen con el nombre de 'redox' y requieren de 2 factores para su ocurrencia: un aceptor de electrones (oxidante) y un donador de electrones (reductor). De esta forma, la sustancia que cede electrones se oxida y la sustancia que gana electrones se reduce. El transporte de carga en el electrodo ocurre vía los electrones y en el electrolito se realiza mediante los iones en solución.

Una oxidación es un proceso mediante el cual un determinado elemento químico cede electrones, lo que provoca un aumento en el índice que describe su estado de oxidación. En cambio, la reducción hace referencia a un proceso donde un elemento químico capta o gana electrones, lo que disminuye su estado de oxidación.

La reacción redox generalizada se define con la ecuación (4), la cual al ocurrir en sentido derecho hace referencia a un proceso de reducción, pues existe un oxidante O que capta z número de electrones, lo cual disminuye el estado de oxidación del elemento que se tenga. El proceso inverso es análogo.



Cada fenómeno se caracteriza por transferir una cantidad determinada de carga, medida en Coulombs [C], que puede calcularse integrando la corriente en el tiempo. Lo anterior queda descrito mediante la siguiente ecuación:

$$Q[C] = \int i(t) dt \quad (\text{Ec. 5})$$

En una reacción electroquímica existen ciertos controles cinéticos que se refieren a la etapa más lenta que ocurre en todo el proceso. Estos controles

pueden ser por transferencia de masa (CTM) o por transferencia de carga (CTC). Como puede apreciarse en la Figura 9, la transferencia de masa hace referencia al movimiento del ion desde el seno del electrolito a la superficie del electrodo, mientras que la transferencia de carga es el intercambio de electrones propiamente tal que ocurre en la superficie del electrodo.

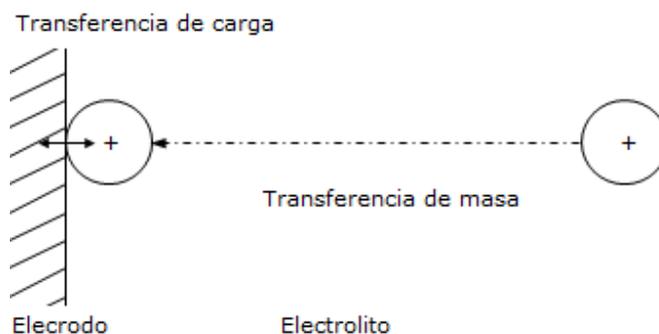


Figura 9 Esquema de controles cinéticos

Uno de ellos será siempre más lento que el otro y por lo tanto va a ser la etapa determinante de la reacción en estudio. Existe una tercera situación, en que la cinética de ambos controles es similar, en este caso se habla de un control mixto (CMixto).

Lo anterior puede distinguirse claramente al graficar el logaritmo de la densidad de corriente con respecto al potencial, tal como muestra la Figura 10.

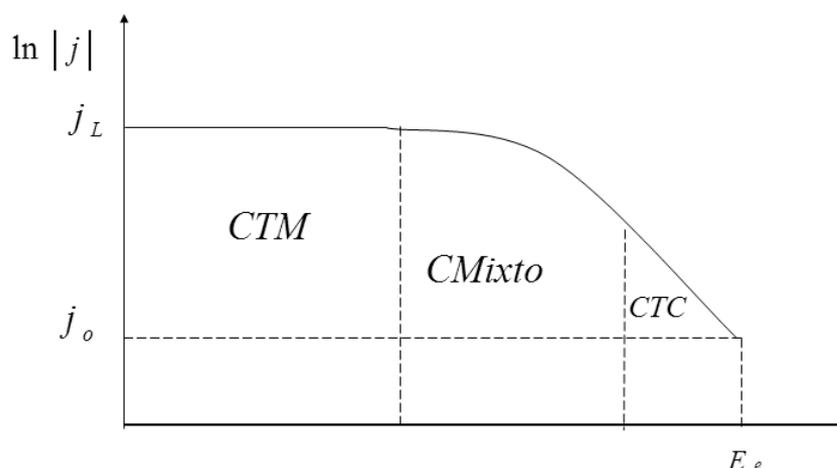


Figura 10 Gráfica que representa los controles cinéticos existentes.

Cuando se está frente a un control por transferencia de carga, es decir, cuando la velocidad de las reacciones está controlada por el proceso de

transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, se puede aplicar la ecuación de Butler-Volmer (BV), descrita por la siguiente ecuación.

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde j es la densidad de corriente / mA cm⁻², j_0 es la densidad de corriente de intercambio / mA cm⁻², α_a y α_c son los coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico, η corresponde al sobrepotencial / mV, F es la constante de Faraday / C mol⁻¹, R es la constante de los gases / J mol⁻¹ K⁻¹ y T es la temperatura / K.

Cuando se trabajan con sobrepotenciales altos, $|\eta| > 100 \text{ mV}$ se puede realizar una aproximación de la ecuación de BV, llamada aproximación de campo alto, la cual está dada por la ecuación (7). Esta ecuación se conoce como Ecuación de Tafel y su principal característica es su carácter exponencial.

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) \quad (\text{Ec. 7})$$

Un gráfico que representa esta ecuación se presenta en la siguiente figura.

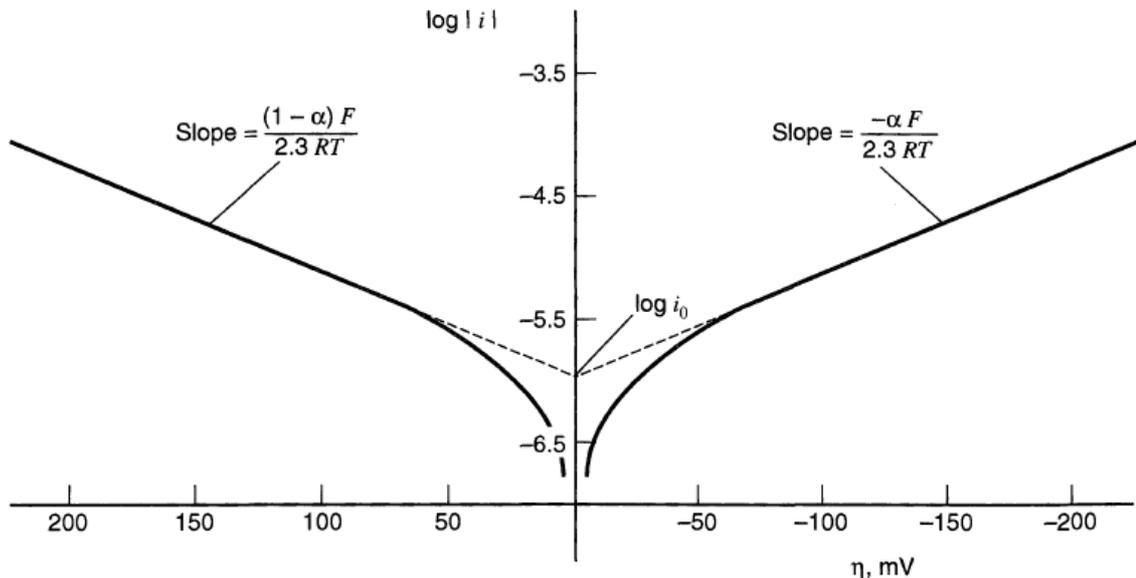


Figura 11 Curva de Tafel.

La pendiente de la zona línea de la curva de Tafel se utiliza para calcular el coeficiente de transferencia de masa de un proceso determinado. La pendiente del proceso de oxidación esta descrita por la siguiente ecuación:

$$m = \frac{(1 - \alpha_a)F}{2,3RT} \quad (\text{Ec. 8})$$

Por otro lado, cuando se tiene CTM, es común apreciar una corriente máxima, llamada corriente límite, definida por:

$$j_L = zFk_m C_b \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde j_L es la densidad de corriente límite / mA cm⁻², k_m es el coeficiente de transferencia de masa / m s⁻¹, z es el número de carga y C_b es la concentración del reactante en el seno del fluido / kmol m⁻³.

Cuando se está frente a un proceso con control mixto se puede definir la corriente en función del sobrepotencial según la ecuación (10).

$$\frac{j}{j_0} = \left(1 - \frac{j}{j_L}\right) e^{-\frac{\alpha RT}{F}\eta} \quad (\text{Ec. 10})$$

Esta ecuación se puede reescribir tal como se muestra en la ecuación (11).

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(j_0) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{1}{j} - \frac{1}{j_L}\right) \quad (\text{Ec. 11})$$

La ecuación de Cottrell, es útil para definir si un proceso se encuentra bajo control por transporte de masa. Ésta se define por la ecuación (12), donde: D es el coeficiente de difusión / cm² s⁻¹ y t es el tiempo / s.

$$j = \frac{zFD^{1/2}C_b}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Al aplicar logaritmo a la ecuación 12 se obtendrá una función lineal con pendiente -1/2, descrita de la siguiente forma:

$$\log(j) = -\frac{1}{2}\log(t) + \log\left(\frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}}\right) \quad (\text{Ec. 13})$$

1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La voltametría cíclica es una de las técnicas más útiles y completas al momento de estudiar reacciones redox, ya que permite obtener vasta información acerca de los fenómenos electroquímicos presentes.

Consiste en aplicar una señal triangular, que varía linealmente desde un potencial inicial E_i , hasta un valor máximo de potencial E_f , para luego invertir

el sentido y volver al mismo potencial inicial E_i . En la Figura 12 (a) se ilustra una señal triangular. De esta forma, al aplicar esa señal triangular, puede registrarse la corriente según el voltaje aplicado y se obtiene un voltamograma similar al de la Figura 12 (b).

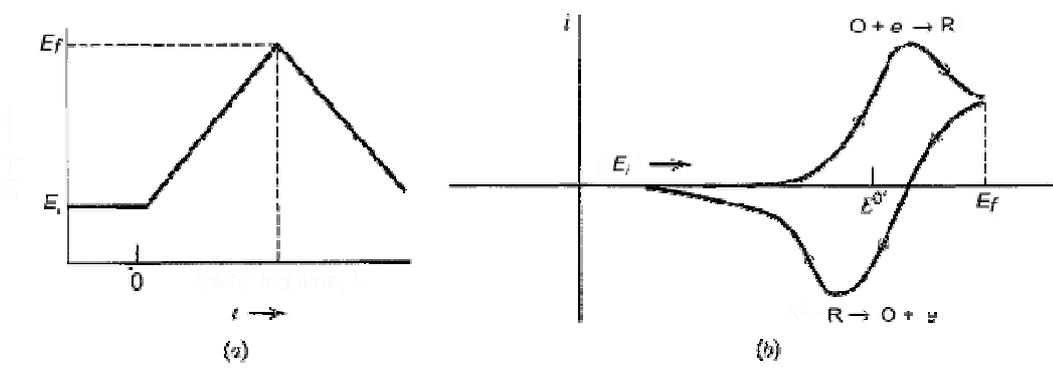


Figura 12 (a) Señal triangular de potencial; (b) Voltamograma resultante. [9]

Del voltamograma se pueden apreciar dos peaks, uno catódico, que describe la reducción presente, y uno anódico que corresponde a la oxidación. Cada uno de estos peaks alcanza su valor máximo a un potencial determinado.

Por otra parte se tiene la cronoamperometría, otro método electroquímico que consiste en aplicar un potencial constante durante un tiempo determinado, obteniendo como resultado gráfico los transientes de corriente mostrados en la Figura 13(b). La señal generada al aplicar un escalón de potencial se muestra en la Figura 13(a).

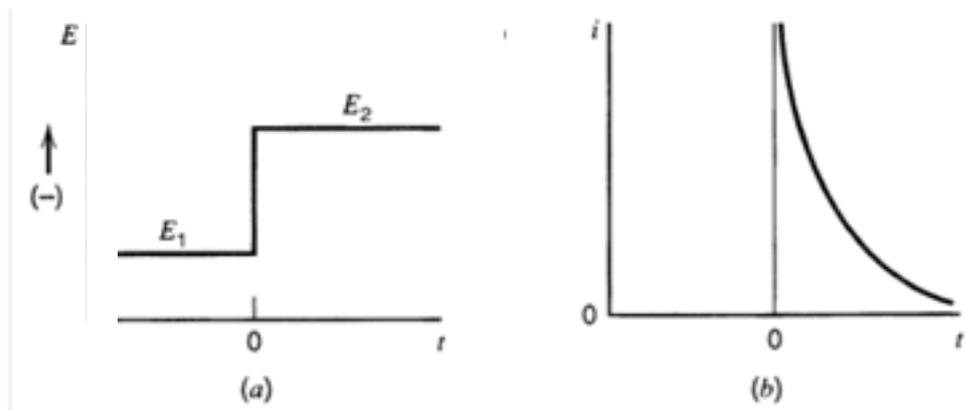


Figura 13 (a) Señal escalón de potencial, desde un potencial E_1 hasta un E_2 (b) Transiente de corriente obtenido.

1.6 TÉCNICAS DE ANÁLISIS MICROSCÓPICO

Las técnicas de análisis de microscopía utilizadas en esta investigación son:

1.6.1 AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPE) MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA.

Este equipo permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie de una muestra, al realizar un rastreo del área deseada mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. El microscopio permite detectar fuerzas del orden de piconewtons, por lo cual se ha convertido en una herramienta esencial para el desarrollo y caracterización de la nanotecnología. Una de las ventajas que lo caracteriza es que la muestra no requiere preparación, además no necesita condiciones ambientales específicas.

1.6.2 XPS (X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY) ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X.

Esta técnica permite caracterizar químicamente una superficie, determinar su estado de oxidación y establecer el estado químico de los elementos que lo componen, logrando obtener un análisis cualitativo de todos los elementos químicos excepto el hidrógeno. XPS se basa en la excitación de los niveles más internos de los átomos mediante un haz de rayos-x. Esto provoca la emisión de fotoelectrones que son los que otorgan información sobre la energía de cada nivel y por consiguiente de la naturaleza de cada átomo emisor. En este caso la muestra debe ser de un tamaño específico y se debe trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV: Ultra High Vacuum). Este análisis puede dañar la muestra, por lo tanto es recomendable realizarlo como análisis final.

1.7 DIAGRAMA DE POURBAIX

Corresponde a un esquema de potencial versus pH, que se construye en base a la ecuación de Nernst de las reacciones redox y las ecuaciones de equilibrio en función del pH del sistema. Este diagrama permite determinar las zonas de estabilidad de diferentes metales, iones y de los compuestos sólidos que existan en un sistema en equilibrio.

De éste se pueden distinguir tres tipos de líneas, las horizontales representan reacciones con intercambio de electrones, las verticales hacen referencia a intercambio iónico de protones H^+ o de iones OH^- y las oblicuas consideran ambos fenómenos. Además se muestran 2 líneas punteadas que representan el campo de estabilidad del agua.

El diagrama de Pourbaix de interés para este estudio es el del metal Zr- H_2O a $25^\circ C$ que se muestra en la Figura 14. Se puede observar que para un rango de trabajo de pH entre 5,5 y 6 el circonio se oxidará a circonia sobre los -1900 mV, aproximadamente. Así mismo, de las líneas de estabilidad del agua puede apreciarse que sobre los 900 mV se formará oxígeno y bajo los -300 mV ocurrirá la evolución de hidrógeno. Fundamentado en lo anterior, se tendrá una formación espontánea de óxido de circonio por la presencia de protones en solución.

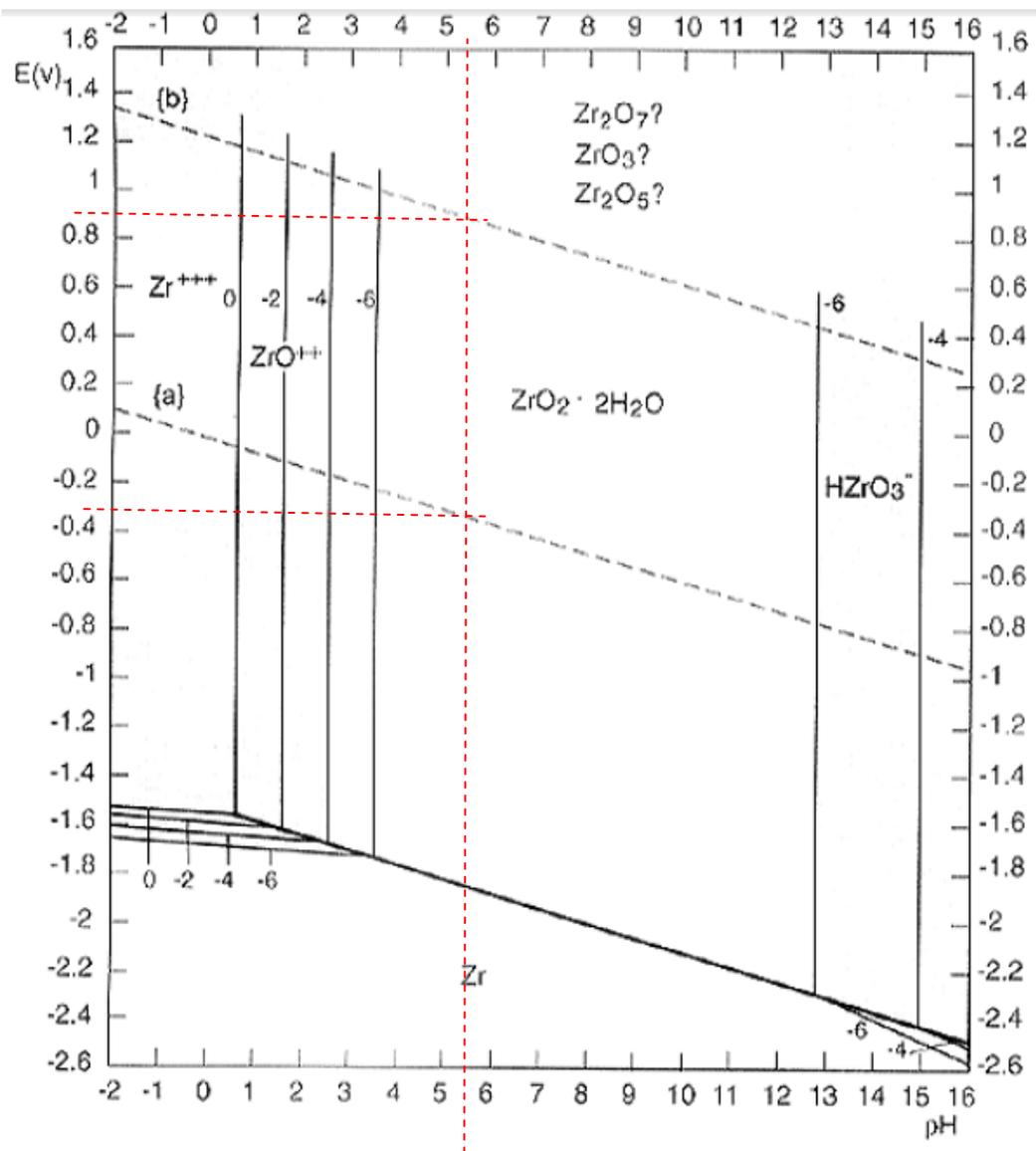


Figura 14 Diagrama de Pourbaix para el sistema Zr-H₂O a 25°C.

1.8 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

Este trabajo está orientado a estudiar la acción del fluoruro de amonio sobre la formación de las películas de óxido de circonio y la formación de nanotubos de circonia.

Los experimentos se llevan a cabo en una celda convencional de tres electrodos, donde el fluoruro de amonio está contenido en diferentes concentraciones en un electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en el cual se sumerge un electrodo de trabajo con una lámina de circonio, que es anodizada en un rango de potencial determinado, según el método electroquímico a aplicar.

Los métodos electroquímicos utilizados para analizar el efecto que tiene este ion en solución son voltametrías cíclicas y cronoamperometrías. Para las voltametrías cíclicas se tienen tres casos: (a) electrolito libre de NH_4F , (b) electrolito con $0,65 \text{ g l}^{-1}$ de NH_4F y (c) electrolito con $1,2 \text{ g l}^{-1}$ de NH_4F . En tanto las cronoamperometrías se realizaron aplicando cinco potenciales diferentes durante 30 segundos a cada uno de los casos mencionados anteriormente.

Adicionalmente se sometieron algunas muestras a un potencial constante durante 1 hora, en solución con y sin Fluoruro de Amonio, las cuales fueron analizadas mediante diversas técnicas de microscopía avanzada, entre las cuales están AFM y XPS.

El presente trabajo forma parte del proyecto FONDECYT 2011 n°1110168 titulado 'Electrochemical and Hydrothermal Growth of Zirconia Nanostructures on Solid Surfaces'.

1.9 OBJETIVOS

1.9.1 GENERAL

Estudiar la influencia de la acción química del fluoruro sobre la formación de películas de circonia y nanotubos.

1.9.2 ESPECÍFICOS

Estudiar mediante técnicas electroquímicas, tales como voltametrías cíclicas y cronoamperometrías, el efecto de la presencia de fluoruro de amonio en el electrolito sobre la anodización de una lámina de circonio.

Analizar los fenómenos presentes en el proceso de anodización de la lámina de circonio y comparar cómo varían al ir cambiando la concentración de fluoruro de amonio en el electrolito.

Indagar en el mecanismo de formación de la capa de óxido y nanotubos al estar expuestos a iones fluoruro y contrastarlo con los reportes existentes.

Determinar los controles cinéticos presentes según las características del electrolito.

Examinar, caracterizar y comparar depósitos de circonia mediante técnicas de microscopía, tales como: AFM y XPS.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

En este capítulo se expondrá la metodología utilizada para realizar las pruebas experimentales relativas a este trabajo. Principalmente se presentan los materiales, instrumentos y equipos utilizados. Asimismo se enseñan los elementos confeccionados junto con su procedimiento de elaboración y el montaje sobre el cual se llevaron a cabo los experimentos.

En una segunda parte, se explica el procedimiento experimental de preparación y limpieza de muestras detallando los tiempos definidos en cada caso. Se enuncian las condiciones en las que se realizaron las pruebas y finalmente se hace referencia al estudio por microscopía de un lote de muestras determinadas.

2.1 MATERIALES Y MONTAJE

La anodización de circonio fue llevada a cabo en una celda electroquímica convencional de 3 electrodos, donde se utilizó un resorte de platino de alta pureza (Bioanalytical Systems West Lafayette) como contra electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Este último se montó en un capilar de Haber - Luggin conteniendo una solución conductora de Cloruro de Potasio KCl 3 M. El puente salino posee un gel agar en la punta, que impide que el electrolito se contamine con KCl y viceversa. La importancia de montar el electrodo de referencia en este capilar de Haber - Luggin radica en la minimización de error en la medición, ya que al situar el capilar justo en frente de donde ocurre la cinética electroquímica se disminuye la resistencia otorgada por el propio electrolito, obteniendo una medición más certera. La celda posee una chaqueta calefactora que permite mantener la temperatura del electrolito a 30°C. En la siguiente imagen se muestra el montaje de la celda.

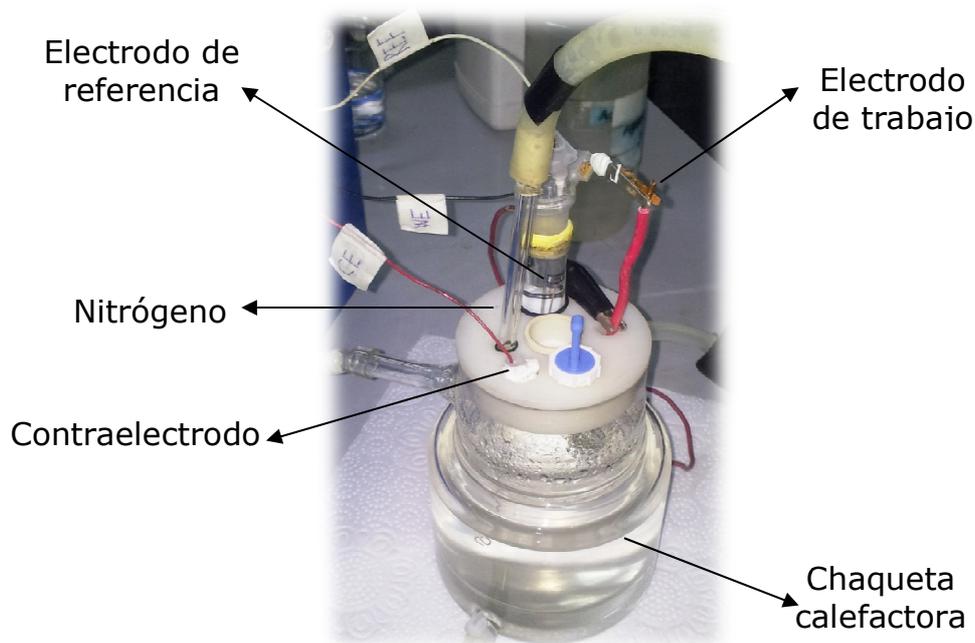


Figura 15 Montaje de la celda experimental.

El gel agar se prepara mezclando 0,02 g de gelrite (Schweizerhall), con 5 ml de agua desionizada y 100 μl de KCl 3 M. Esto debe ser calentado y agitado hasta formar una mezcla homogénea gelatinosa, la cual se introduce en la punta del capilar. Una vez que el gel se enfría se consolida y entonces se agrega KCl 3M dentro del capilar.

El electrolito se preparó a partir de sulfato de amonio, provisto por Merck, y de fluoruro de amonio al 40% p/p, provisto por Nitine, Inc. (grado electrónico). La solución electrolítica consta de 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con cantidades variables de fluoruro de amonio NH_4F , entre 0,05% p/p ($0,65 \text{ g l}^{-1}$) y 0,1 % p/p ($1,2 \text{ g l}^{-1}$). A todas las soluciones se les agregó agua desionizada (DI).

Los reactivos utilizados para preparar el electrolito y el gel agar son de alta pureza.

El electrodo utilizado para realizar las ciclovoltametrías y las cronoamperometrías se construyó mediante una lámina de circonio de 99,8% de pureza, provista por Johnson Mathey, Materials technology U.K., de 1 mm de espesor, que se cubrió casi en su totalidad con resina dejando dos extremos al descubierto. Uno de los extremos es la superficie que queda expuesta para la anodización, de sección rectangular con un área de $0,08 \text{ cm}^2$, mientras que el otro extremo sobresale desde la pieza, para ser utilizado como conector. La siguiente imagen muestra un bosquejo del electrodo y dos imágenes reales de éste.

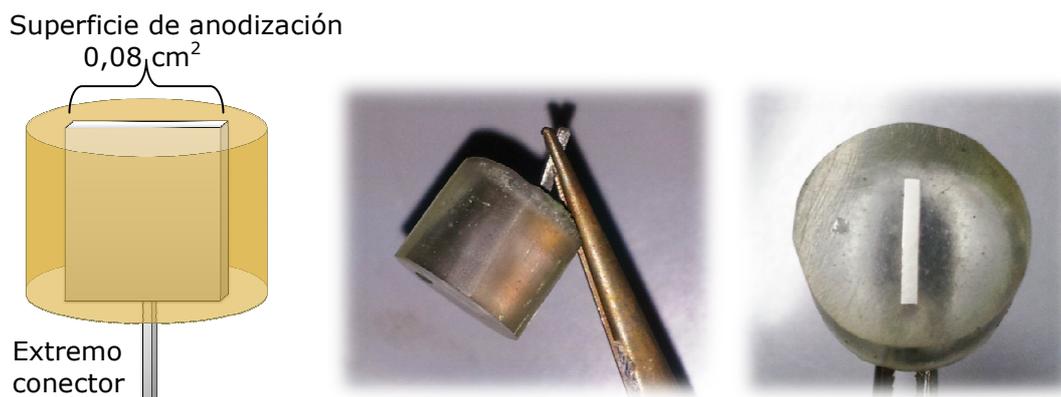


Figura 16 Electrodo de trabajo utilizado en las ciclovoltametrías y cronoamperometrías.

Para los estudios de microscopía STM, AFM y XPS, se utilizaron electrodos de trabajo disponibles en el laboratorio, que poseen una lámina de metal circonio expuesta al medio ambiente con un áreas de $0,32 \text{ cm}^2$ y $0,3 \text{ cm}^2$. Estos electrodos se acoplan al sistema mediante un conector disponible en el laboratorio. Tanto el conector como el electrodo se ilustran en la Figura 17.

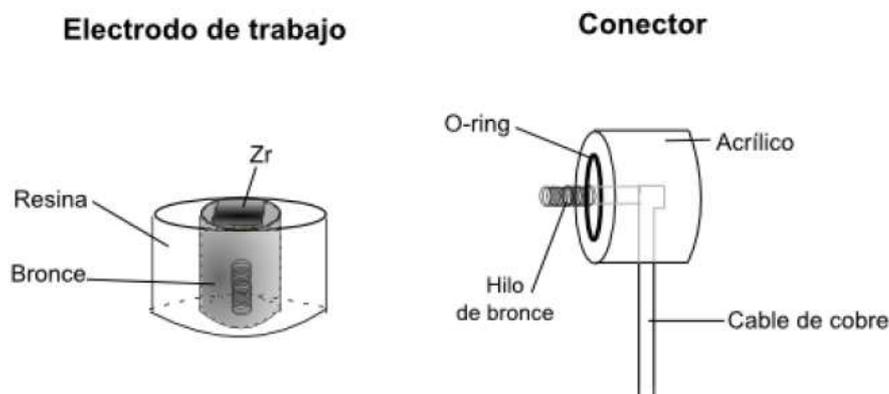


Figura 17 Electrodo de trabajo utilizado para los análisis de microscopía.

Además se construyeron nuevos electrodos de trabajo siguiendo el mismo procedimiento con el cual fueron construidos los elementos existentes en el laboratorio, el cual se describe a continuación: primero se pegó una lámina de circonio de 99,8% de pureza, provista por Johnson Mathey, Materials technology U.K., con pintura conductora de plata, sobre un soporte de bronce en forma cilíndrica. Al pegar la lámina de circonio sobre el soporte quedó toda su área superficial en contacto con la pintura y el soporte, para evitar que quedase un mal contacto. Antes de comenzar con la siguiente etapa se esperó 2 horas hasta que estuviera seco y luego se corroboró su conductividad con un voltímetro. En seguida se preparó la resina con la cual

se cubre esta estructura, en una razón 5:1 de resina:endurecedor, agitando lentamente y evitando la formación de burbujas. El soporte con el metal se insertó en un molde y luego se vertió la mezcla de resina y endurecedor sobre éste. Se esperó un tiempo de 8 horas para que la resina se endureciera. Finalmente se saca el molde y se pule la pieza con lija 600 hasta remover la resina que figura sobre el metal. De ello resultaron 2 electrodos con superficies de $0,16 \text{ cm}^2$ y $0,12 \text{ cm}^2$.

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Antes de cada anodización fue necesario nitrogenar el electrolito durante 20 minutos, con el objetivo de eliminar la concentración de oxígeno y minimizar el efecto de éste durante la medición. Por otro lado, durante cada anodización se situó la corriente de nitrógeno sobre la superficie del electrolito, pues burbujear directamente en él altera las mediciones. La celda se mantuvo aislada del contacto con el ambiente sellando los orificios presentes.

La celda se conectó al equipo BAS100W, en el cual se elige el método electroquímico a utilizar y los parámetros de la medición. Dentro de los métodos utilizados están la voltametría cíclica y la cronoamperometría. Cada una de ellas fue realizada con diferentes concentraciones de fluoruro en el electrolito. La velocidad de barrido utilizada en las ciclovoltametrías fue de 20 mV s^{-1} , barriendo desde un potencial de -1300 mV hasta 900 mV e invirtiendo el sentido hasta -1300 mV . Las cronoamperometrias se obtuvieron aplicando potenciales de 0 mV , 400 mV , 600 mV , 800 mV y 1000 mV , durante 30 segundos cada uno.

Para asegurar que la superficie del metal estuviese limpia, antes de cada anodización, el electrodo se sometió a un pre-tratamiento, consistente en pulido, limpieza con ultrasonido durante 1 minuto en agua desionizada y secado con nitrógeno gaseoso entre cada ciclovoltametría y/o cronoamperometría. Además se realizó una limpieza del electrodo aplicando un voltaje de -3000 mV durante 5 minutos, entre cada cronoamperometría, ello para remover cualquier capa de óxido que se formase espontáneamente al introducir el electrodo a la solución.

Todas las muestras se sometieron a un mismo pulido, llevado a cabo en una lijadora rotatoria a 300 rpm , con abundante alcohol. Primero se pule la pieza con una lija SiC #220 durante 1 minuto. Luego se cambia la lija por una de $9 \mu\text{m}$, sobre la cual se pone pasta de diamante de $9 \mu\text{m}$, tal como se

muestra en la Figura 18. Se comienza a pulir durante 2,5 minutos y se vuelve a verter pasta de diamante sobre la lija, para posteriormente seguir lijando durante 2,5 minutos más. Finalmente, se coloca una lija de 3 μm y se vierte pasta de diamante de 3 μm sobre ésta. Se pule la pieza, aplicando pasta de diamante cada 2,5 minutos, por un tiempo total de 10 minutos.



Figura 18 Lijadora rotatoria utilizada para el tratamiento de pulido.

Se examinaron algunas muestras por microscopía, STM, AFM y XPS, con el objetivo de analizar las muestras en su estado inicial y luego de haber sido sometidas a un potencial determinado durante 1 hora. Lo anterior se llevó a cabo en electrolito con y sin fluoruro. De ello se analizó la morfología, rugosidad y composición del depósito formado en el metal.

Las muestras realizadas para los estudios con microscopía son las siguientes:

- M1 (0,32 cm^2): Sin ser sometido a ningún experimento.
- M2 (0,32 cm^2): Anodización durante 1 hora, con un potencial constante de 800 mV v/s NHE, en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- M3 (0,3 cm^2): Anodización durante 1 hora, con un potencial constante de 800 mV v/s NHE, en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,05% p/p NH_4F .

Las siguientes muestras quedaron preparadas para estudios posteriores:

- M4 (0,16 cm^2): Anodización durante 1 hora, con un potencial constante de 3200 mV v/s NHE, en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,1% p/p NH_4F .
- M5 (0,12 cm^2): Anodización durante 1 hora, con un potencial constante de 800 mV v/s NHE, en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,1% p/p NH_4F .

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de las anodizaciones de circonio, que se efectuaron en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con diferentes concentraciones de NH_4F . Como parte complementaria se estudió la evolución de oxígeno en el sistema.

Los experimentos se realizaron con un electrodo de referencia de Ag/AgCl , sin embargo, los potenciales presentados en este informe se muestran según un electrodo de referencia de hidrógeno (NHE: Normal Hydrogen Electrode).

La convención utilizada para interpretar y analizar los resultados hace referencia a las corrientes positivas como procesos catódicos y las negativas como procesos anódicos. Las corrientes positivas se llaman catódicas y serán mayores mientras mayor sea su magnitud, mientras que las corrientes negativas se denominan anódicas y serán mayores en cuanto el valor absoluto sea mayor, es decir, corrientes más negativas son más grandes.

3.1 ESTUDIO DEL EFECTO DE NH_4F SOBRE LA ANODIZACIÓN DE CIRCONIO

Este estudio comprende la realización de voltametrías cíclicas y cronoamperometrías con diferentes concentraciones de fluoruro.

3.1.1 VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS

Con el fin de investigar el efecto que desencadena la adición de fluoruro de amonio sobre la formación de una película de circonia se realizaron distintas voltametrías cíclicas, en las cuales se varió la concentración de NH_4F en el electrolito desde 0 g l^{-1} hasta $1,2 \text{ g l}^{-1}$. La concentración más alta, de $1,2 \text{ g l}^{-1}$, equivale a $0,1\%$ p/p NH_4F , que corresponde a la concentración utilizada en gran parte de los experimentos expuestos en la bibliografía consultada.

Se realizaron 3 voltametrías cíclicas, realizando un barrido anódico desde -1300 mV hasta 900 mV e invirtiendo el sentido de anodización hasta -1300 mV, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . La primera voltametría cíclica corresponde a una solución $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sin presencia de NH_4F (Gráfico 1); la segunda, tiene una concentración de $0,65 \text{ g l}^{-1}$ de fluoruro de amonio (Gráfico 2), y la tercera de $1,2 \text{ g l}^{-1}$ de NH_4F (Gráfico 3).

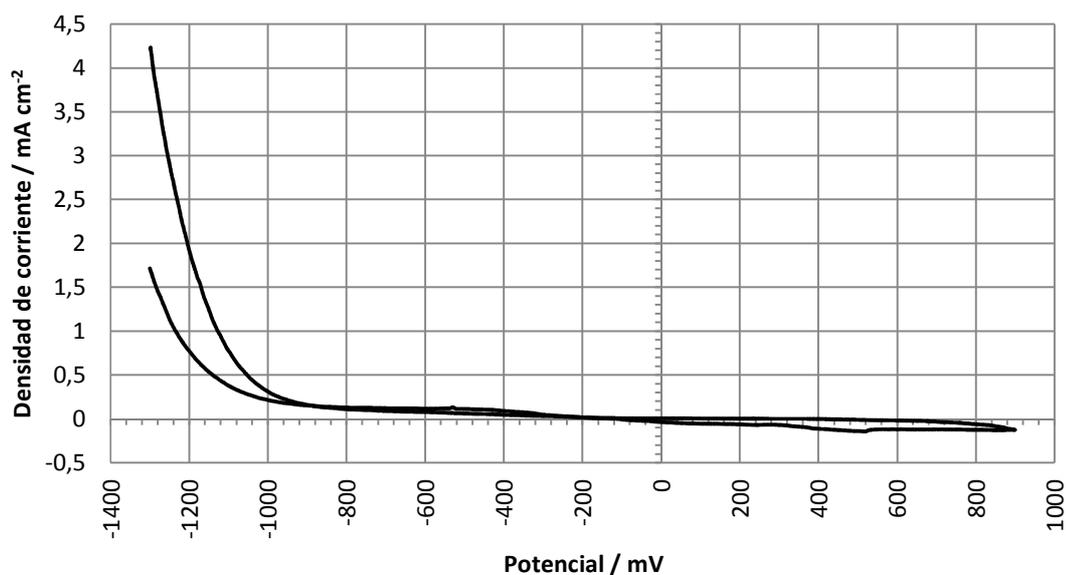


Gráfico 1 Voltametría cíclica para circonio en electrolito $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde -1300 mV a 900 mV .

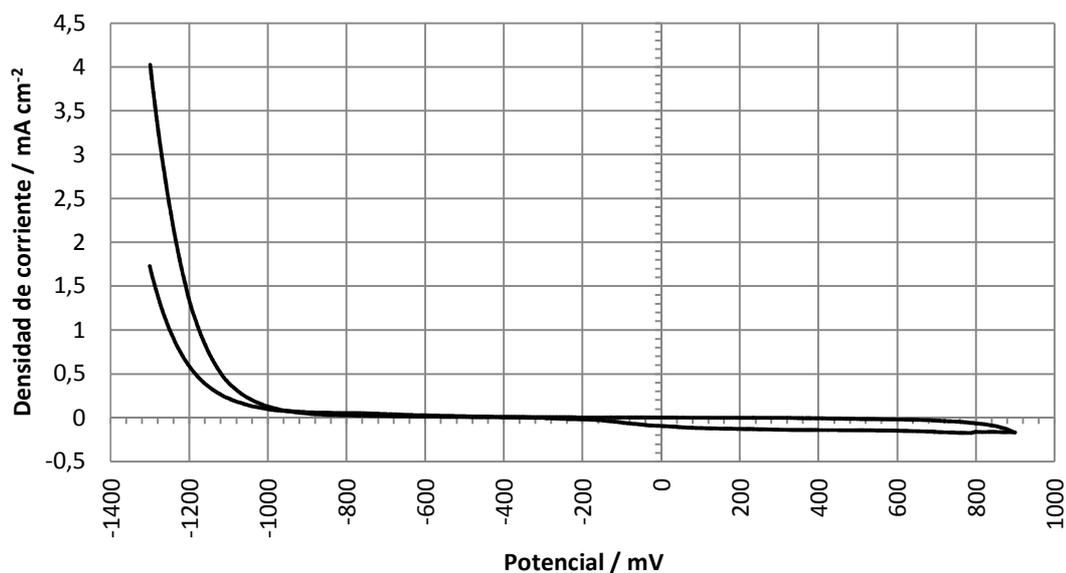


Gráfico 2 Voltametría cíclica para circonio en electrolito $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde -1300 mV a 900 mV .

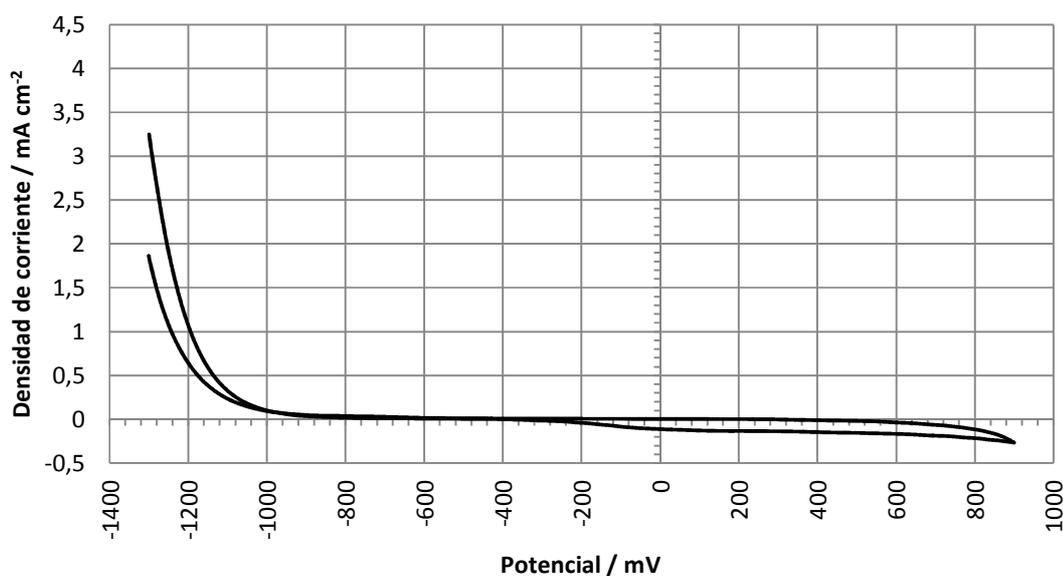


Gráfico 3 Voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 1,2 \text{ gp l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde -1300 mV a 900 mV .

Para los casos mostrados en los Gráficos 1, 2 y 3, se tiene que entre -1300 mV y -900 mV existen corrientes muy altas, con pendientes bastante pronunciadas. Esta situación se atribuye a la evolución de hidrógeno en el electrodo de trabajo, reacción que, según el Diagrama de Pourbaix del sistema $\text{Zr-H}_2\text{O}$ (Figura 14), comienza a ocurrir desde los -300 mV , sin embargo, experimentalmente sólo puede apreciarse a partir de los -900 mV . Lo anterior se validó al visualizar la formación de burbujas en el electrodo, a partir de un potencial de -900 mV , situación plasmada en la Figura 19.

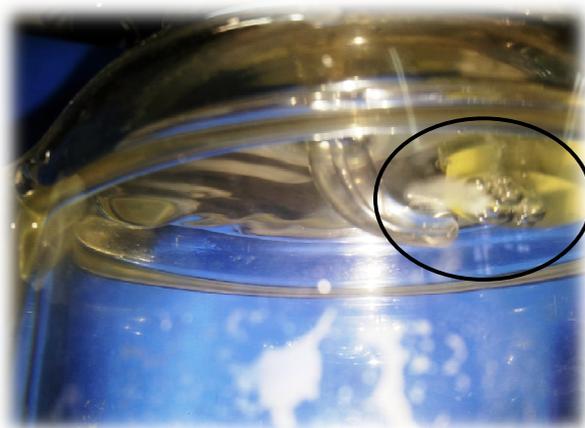


Figura 19 Aparición de burbujas a potenciales menores de -900 mV .

Con el objetivo de apreciar con mayor detalle los ciclovoltamogramas presentados con anterioridad, se realizó un acercamiento de la zona de interés, descartando gran parte de la zona de evolución de hidrógeno. De

esta forma se genera el Gráfico 4, Gráfico 5 y Gráfico 6, donde se considera un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV.

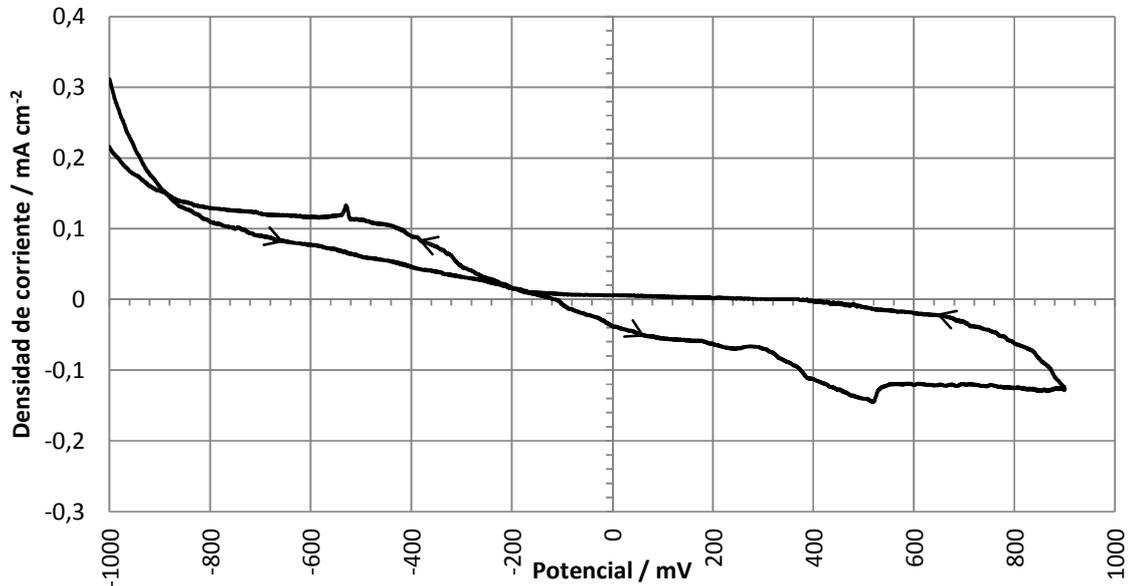


Gráfico 4 Acercamiento de la voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, considerando un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV.

De este gráfico se puede observar que al barrer en sentido anódico existen corrientes altas entre -1000 y -850 mV, lo cual se atribuye a la evolución de hidrógeno en el sistema. Sin embargo, a partir de los -850 mV, la corriente comienza a decaer con una pendiente menos pronunciada, hasta llegar a -113 mV, donde la corriente se transforma en anódica. Una vez que se alcanza el potencial de -113 mV puede verse un aumento en la corriente anódica que es leve hasta 270 mV, pero luego aumenta con una pendiente mayor hasta llegar a un máximo de corriente de $-0,15 \text{ mA cm}^{-2}$ a los 520 mV. Posteriormente, la corriente anódica desciende, para luego tomar un valor relativamente estable hasta los 900 mV.

Al barrer en sentido catódico, desde 900 mV, se tiene una corriente anódica que disminuye al ir bajando el potencial. Una vez que se llega a 372 mV, la corriente se transforma en catódica y comienza a aumentar, alcanzando un máximo de $0,13 \text{ mA cm}^{-2}$ a los -530 mV. Luego la corriente sigue aumentando, pero levemente, hasta alcanzar el potencial de evolución de hidrógeno, donde se aprecia un cambio notorio en la pendiente de la curva.

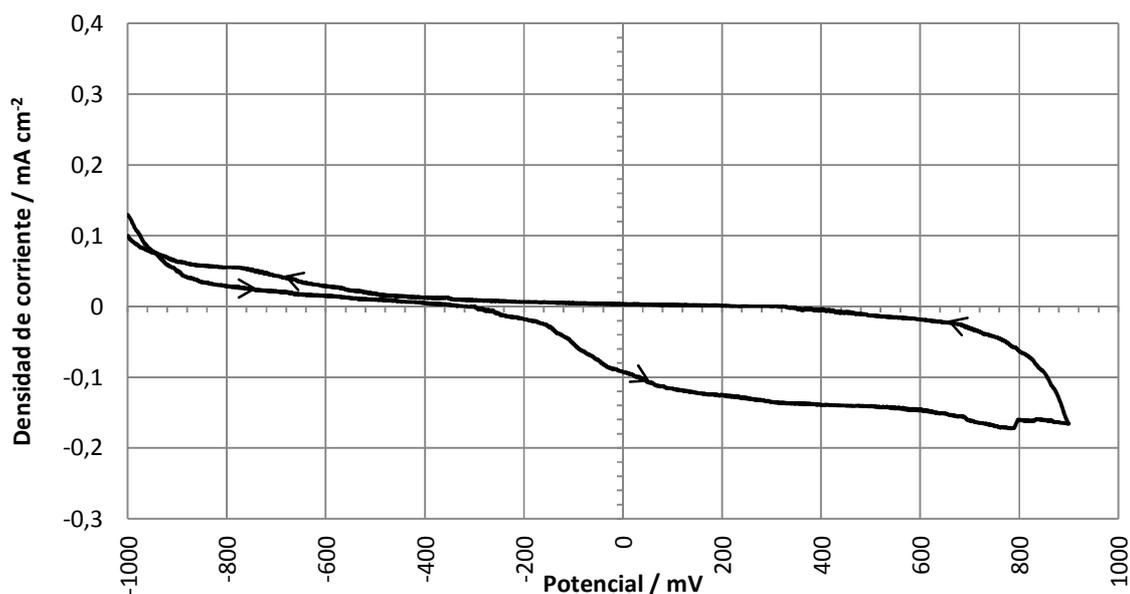


Gráfico 5 Acercamiento de la voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$, considerando un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV.

El Gráfico 5 muestra un ciclo voltamograma realizado con una concentración de $0,65 \text{ g l}^{-1}$ de NH_4F . De éste se puede extraer que a partir de un potencial de -850 mV, la corriente decrece levemente hasta alcanzar un potencial de -314 mV, donde cambia a corriente anódica y comienza a aumentar, pero sin cambios bruscos notorios en la pendiente. Sin embargo, al alcanzar un potencial de -220 mV, se puede ver un cambio brusco en la pendiente de la curva, que permanece hasta un potencial de 0 mV, a partir del cual la corriente aumenta levemente, marcando un máximo de $-0,17 \text{ mA cm}^{-2}$ a un potencial de 785 mV.

Al invertir el sentido de anodización la corriente comienza a disminuir bruscamente en el primer tramo y se va atenuando a medida que disminuye el potencial. Al alcanzar un potencial de 314 mV se tiene una corriente catódica, pero que se mantiene en valores casi nulos hasta un potencial de -20 mV. Posteriormente se aprecia un aumento tenue de la corriente, que se hace más rápido a partir de los -500 mV, llegando a un máximo de corriente de $0,06 \text{ mA cm}^{-2}$ a un potencial de -800 mV. En el tramo final del barrido catódico se obtuvieron corrientes de gran magnitud que se atribuyen a la evolución de hidrógeno del sistema.

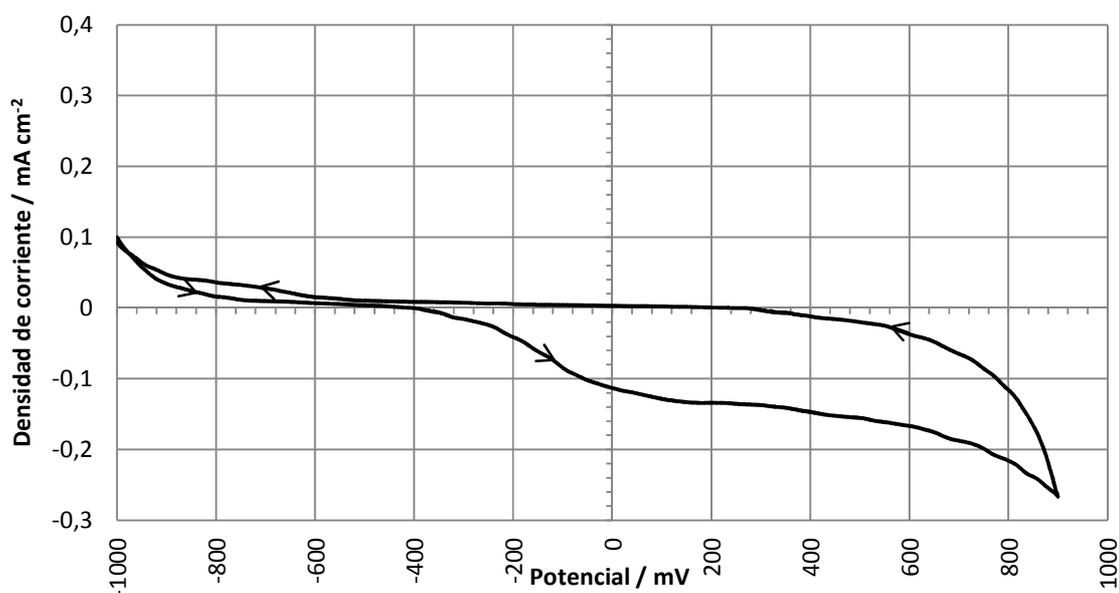


Gráfico 6 Acercamiento de la voltametría cíclica para circonio en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,2 g l⁻¹ NH_4F , considerando un rango de potencial entre -1000 mV y 900 mV.

El Gráfico 6 corresponde al caso de la anodización con la mayor concentración de fluoruro de amonio, para la cual se obtuvo un comportamiento que sigue una tendencia similar al de la ciclo voltametría presentada en el Gráfico 5, pero con un leve cambio en las magnitudes de la corriente.

En relación al barrido anódico, se tiene que en un primer tramo, la corriente decrece lentamente, esto es entre un rango de potencial de -700 mV y -400 mV, aproximadamente. Se registraron corrientes anódicas a potenciales mayores que -403 mV, las cuales tienen una clara tendencia a aumentar. Este aumento de la corriente es más rápido a potenciales entre -400 mV y -100 mV y en la zona final, entre 700 mV y 900 mV. Pues bien, entre -100 mV y 700 mV, se observó un incremento paulatino de la corriente. El máximo de corriente se alcanza a los 900 mV, siendo éste de $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$.

En lo que respecta al barrido catódico se observa que entre 700 mV y 900 mV existe una corriente anódica que disminuye drásticamente, la cual al alcanzar 700 mV muestra una disminución leve, que se va atenuando a medida que continúa el barrido, hasta llegar a 244 mV, potencial al cual se transforma en corriente catódica. La corriente aumenta a partir de 244 mV, pero con corrientes casi nulas, que se mantienen hasta un potencial de -200 mV. En seguida, se registró un aumento de la corriente, pero con una

pendiente más pronunciada, donde se alcanza un máximo de corriente de $0,04 \text{ mA cm}^{-2}$ a los -800 mV . Finalmente, se aprecian corrientes catódicas altas entre -850 mV y -1000 mV que se atribuyen a la evolución de hidrógeno.

De las 3 ciclovoltametrías realizadas se observa que al barrer anódicamente la aparición de la corriente anódica se vio desplazada negativamente a medida que aumenta la concentración de fluoruro, es decir, a mayor concentración los potenciales en los cuales comienza la corriente anódica son más negativos. De manera similar, cuando se realizó el barrido catódico, el término de la corriente anódica se obtuvo a potenciales menos positivos mientras mayor fuese la concentración de fluoruro de amonio en el electrolito. De esto se desprende que mientras mayor sea la concentración de fluoruro en el electrolito mayor será el rango de potenciales donde aparece una corriente anódica. Este hecho puede traducirse en la existencia un proceso de oxidación más extenso cuando hay presencia de fluoruro, por lo cual se podría establecer que el fluoruro promueve la oxidación del circonio. El siguiente gráfico plasma claramente el análisis planteado. La línea verde representa la cantidad total de milivolts durante los cuales se presenta una corriente anódica, de tal forma de mostrar la duración total del proceso de oxidación.

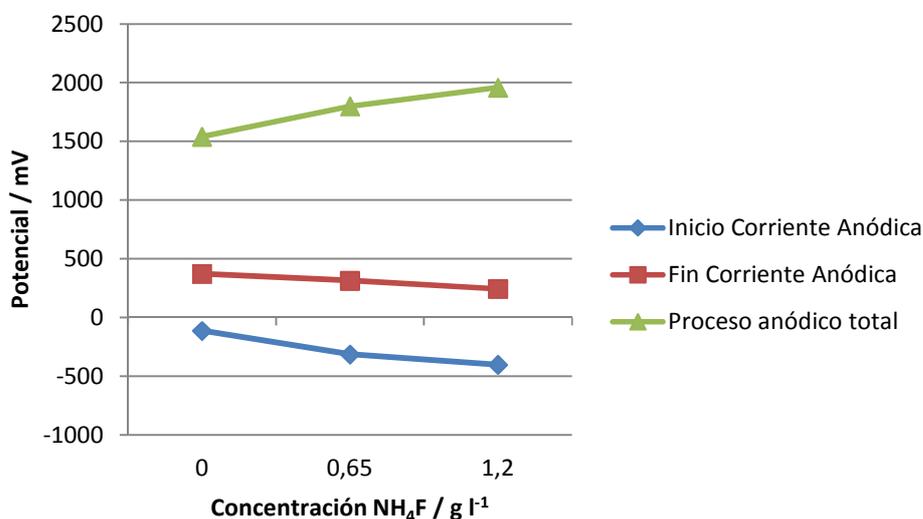


Gráfico 7 Potenciales de inicio y término de la corriente catódica para cada caso.

Con el fin de realizar un análisis más acabado, poder relacionar los procesos de oxidación y reducción presentes y poder evaluar el efecto que genera la presencia de fluoruro de amonio en el electrolito, se calcularon las cargas anódicas y catódicas de cada ciclovoltametría aquí expuesta. Esto se

efectuó mediante una integración numérica de la corriente en el tiempo. Como bien se expuso anteriormente, las corrientes registradas a potenciales menores de -850 mV están bajo el fenómeno de formación de hidrógeno, por lo tanto, para calcular la carga traspasada se consideraron sólo las corrientes registradas entre -800 mV y 900 mV. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. La integración realizada puede apreciarse gráficamente en la sección 7.1 de este informe. Además, se graficaron estos datos con tal de facilitar el análisis y poder apreciar fácilmente la tendencia que siguen, lo cual puede verse en el Gráfico 8.

Tabla 1 Cargas anódicas y catódicas según la concentración de NH_4F en el electrolito.

Anodización N°	NH_4F g l^{-1}	Carga anódica mC	Carga catódica mC	Δ Carga mC
1	0	0,434	0,390	0,044
2	0,65	0,627	0,089	0,538
3	1,2	0,807	0,050	0,756

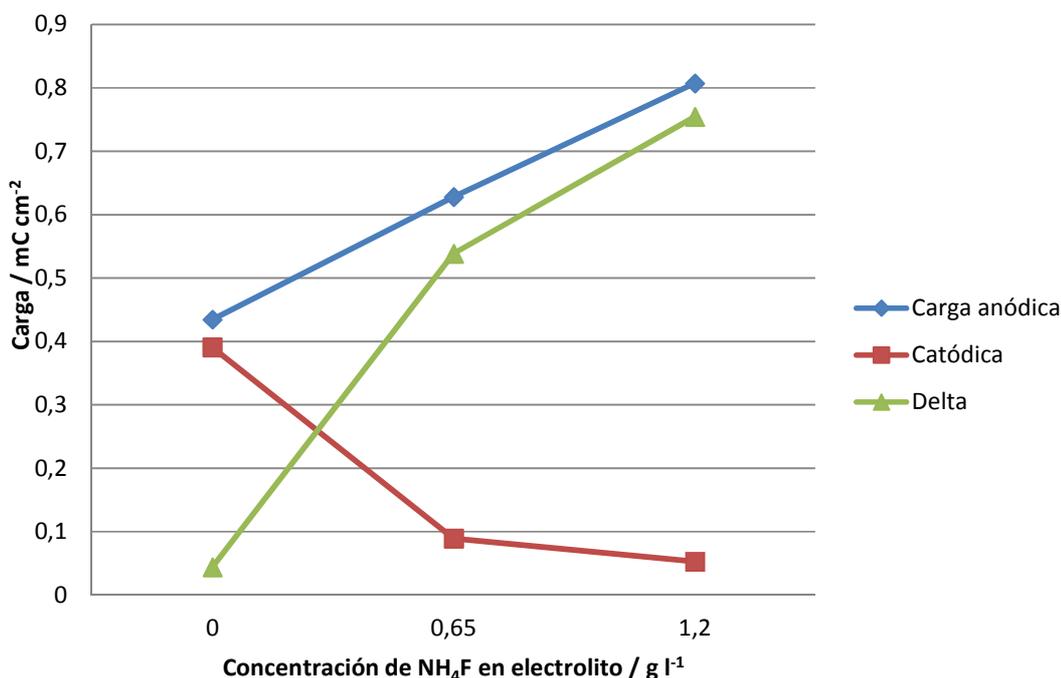


Gráfico 8 Cargas anódicas y catódicas para 3 concentraciones diferentes de fluoruro de amonio.

De la Tabla 1 y del Gráfico 8, puede desprenderse que la carga anódica aumenta linealmente con la concentración de fluoruro de amonio en el electrolito. Por otro lado, la carga catódica disminuye al ir aumentando la

concentración de fluoruro en la solución, sin embargo, ésta no presenta un comportamiento lineal, como es el caso de la carga anódica, si no que en un comienzo disminuye abruptamente y posteriormente, al variar la concentración en la misma cantidad, disminuye en menor proporción. O sea, el principal efecto está ligado a la presencia de fluoruro y no al aumento de su concentración.

Otro hecho relevante es que, para el caso de la anodización sin fluoruro, los valores de la carga anódica como catódica, son similares en magnitud, teniendo una diferencia de 0,044 mC. En resumen, a medida que se aumenta la concentración de fluoruro, las cargas anódicas aumentan y las catódicas disminuyen, haciendo crecer la diferencia entre ellas, sin una tendencia concluyente.

En la Tabla 2 se detallan las concentraciones utilizadas en cada anodización, en conjunto con las máximas corrientes anódicas y catódicas registradas.* Además se graficaron estos máximos de corriente en función de la concentración de fluoruro, con la finalidad de deducir alguna relación clara entre estos parámetros (Gráfico 9).

Tabla 2 Máximas corrientes anódicas y catódicas según la concentración de NH_4F en el electrolito.

Anodización Nº	NH_4F g l^{-1}	Máximo anódico mA cm^{-2}	Máximo catódico mA cm^{-2}
1	0	0,15	0,13
2	0,65	0,17	0,06
3	1,2	0,27	0,04

* Notar que para graficar los máximos de corriente anódicos se ha considerado el valor absoluto de la corriente.

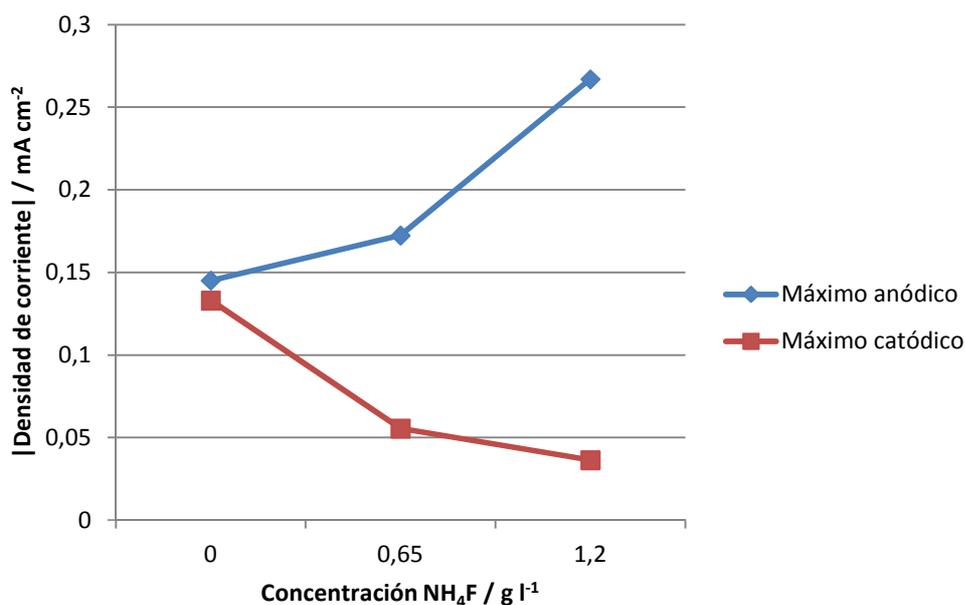


Gráfico 9 Máximas corrientes anódicas y catódicas, según la concentración de fluoruro en el electrolito.

Del Gráfico 9 se puede observar que los máximos de la corriente catódica disminuyen al aumentar la concentración de fluoruro. Primero, al pasar de una concentración nula de fluoruro a una concentración de 0,65 g l⁻¹, la corriente disminuye de manera abrupta. Luego al seguir aumentando la concentración la corriente disminuye, pero con una pendiente menos pronunciada. Se observa que al tener 0,65 g l⁻¹ de fluoruro en el electrolito se genera un efecto bastante notorio sobre la corriente, provocando una disminución del 54% con respecto al máximo de corriente obtenido de la anodización sin fluoruro. La disminución de la corriente para las demás concentraciones es menos abrupta en comparación a la primera anodización, sin embargo, no se encuentra una relación que defina la disminución de la corriente en función de la concentración.

Con respecto a las corrientes anódicas, se observa una clara relación entre la magnitud de éstas y la concentración de fluoruro en el electrolito, de donde se deduce que la magnitud de la corriente anódica aumenta con la concentración de fluoruro.

3.1.2 CRONOAMPEROMETRÍAS

Para cada concentración de fluoruro se realizaron cronoamperometrías, aplicando 5 voltajes diferentes: -200, 200, 400, 600, 800 mV vs Ag/AgCl, que corresponden a potenciales de 0, 400, 600, 800 y 1000 mV v/s NHE. Los resultados se muestran en el Gráfico 10, Gráfico 11 y Gráfico 12.

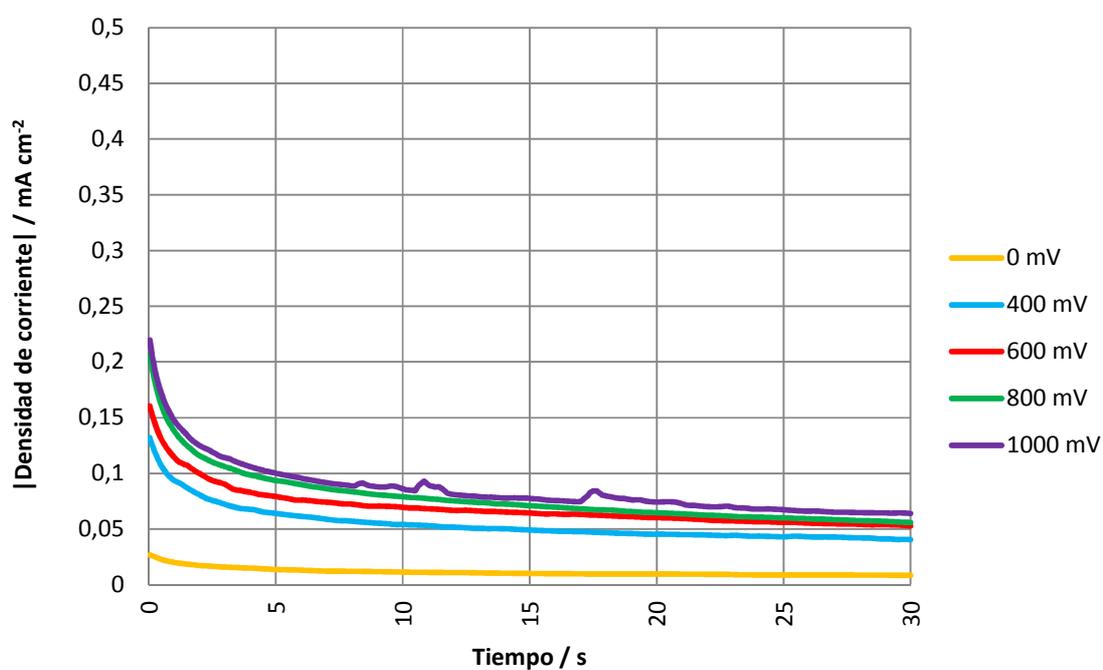


Gráfico 10 Transientes de corriente en electrolito libre de fluoruro de amonio.

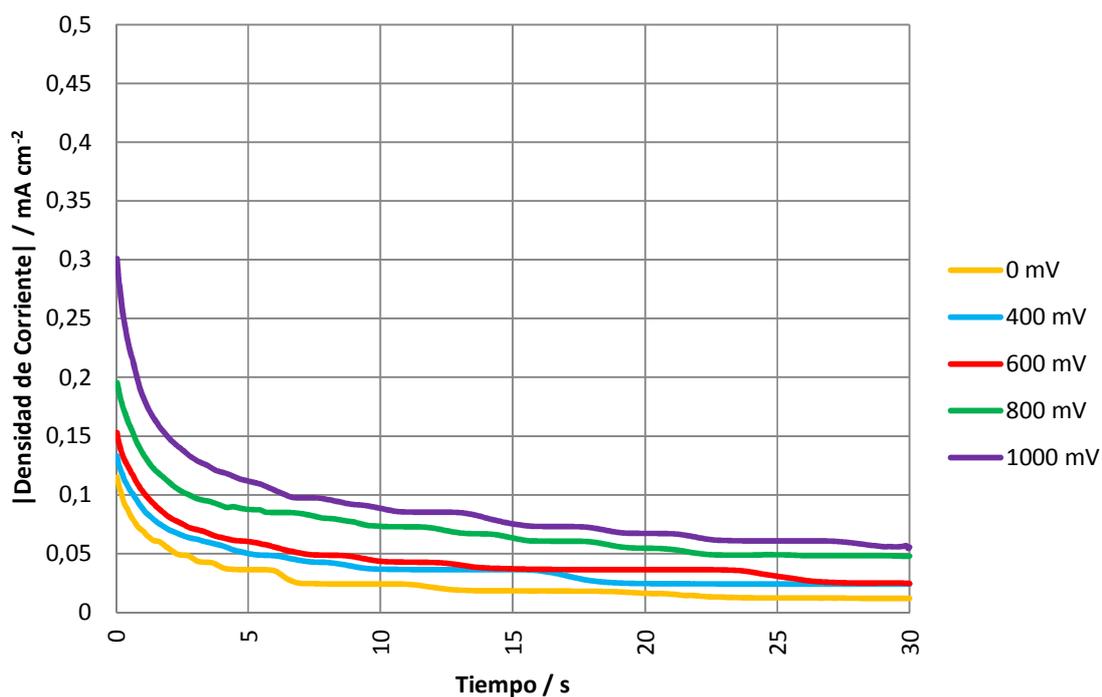


Gráfico 11 Transientes de corriente en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$.

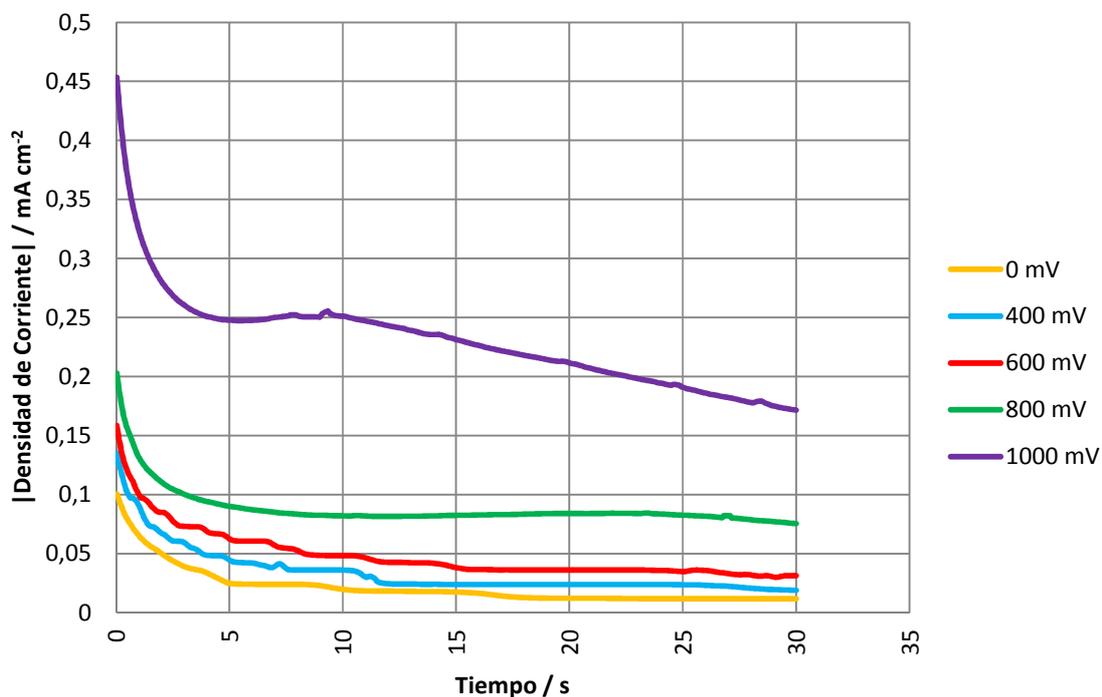


Gráfico 12 Transientes de corriente en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 1,2 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$.

De estos gráficos se puede apreciar que al aplicar mayores potenciales se obtienen corrientes más altas. El comportamiento es similar en los tres casos: se presenta un máximo de corriente en el momento inicial, luego se

observa una brusca baja de corriente, dentro del rango de 2,5 segundos, para finalmente alcanzar un estado estacionario. Asimismo, se observan mayores corrientes al tener un electrolito con mayor concentración de fluoruro de amonio. En ninguna situación se observó un comportamiento de nucleación como el expuesto en los antecedentes del presente trabajo, por lo tanto, se desprende de ello que la concentración de fluoruro presente no es suficiente para disolver la capa de óxido que se forma espontáneamente al sumergir el electrodo en el electrolito.

En base a los transientes expuestos anteriormente se graficó el comportamiento de la densidad de corriente según cada potencial aplicado para tiempos de 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25, y 30 segundos, lo que se muestra a continuación en el Gráfico 13, Gráfico 14 y Gráfico 15.

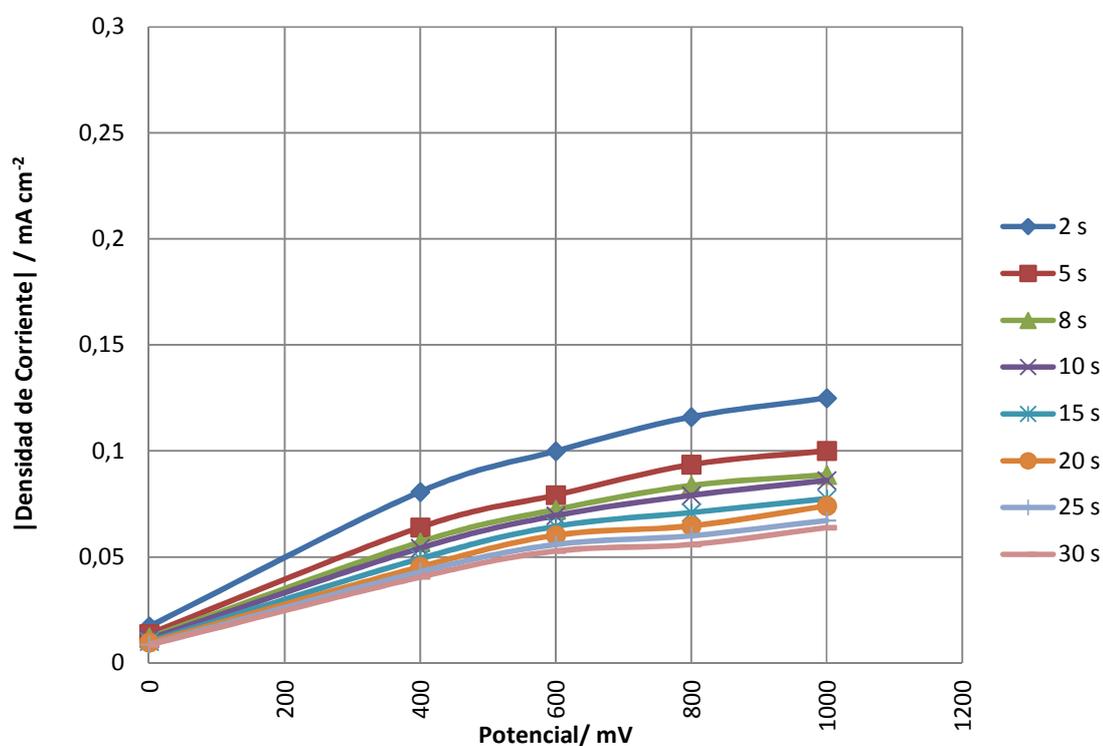


Gráfico 13 $|i|$ v/s E. Electrolito libre de Fluoruro de Amonio.

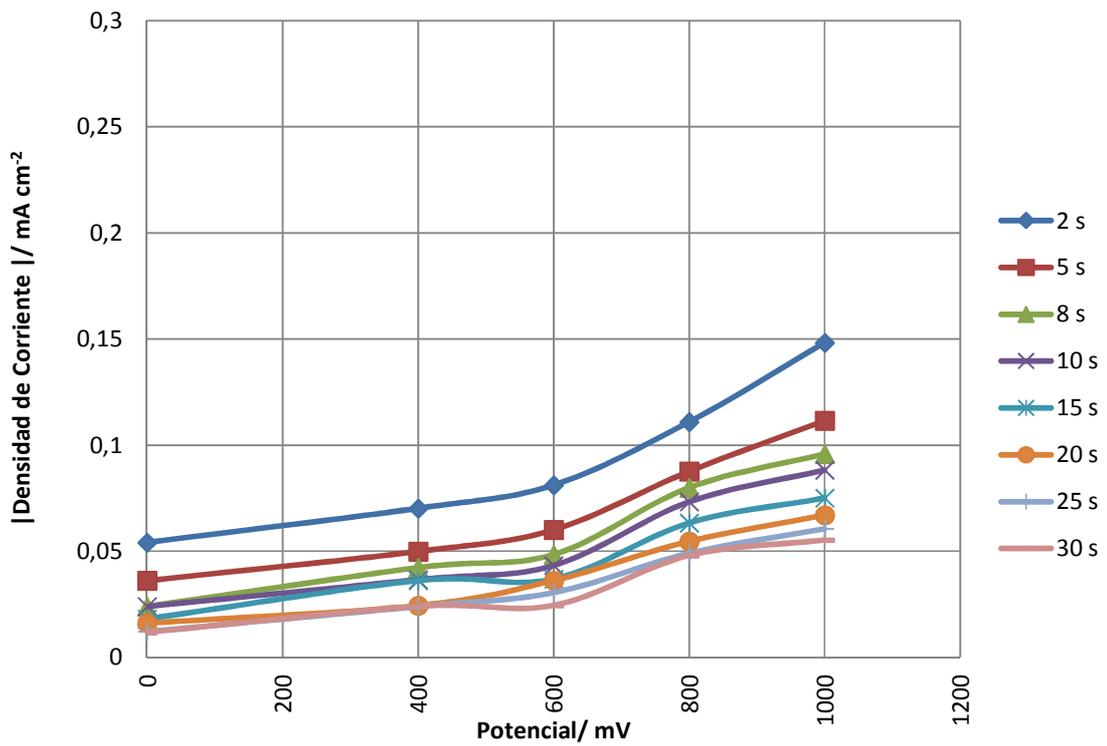


Gráfico 14 $|i|$ v/s E. Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$.

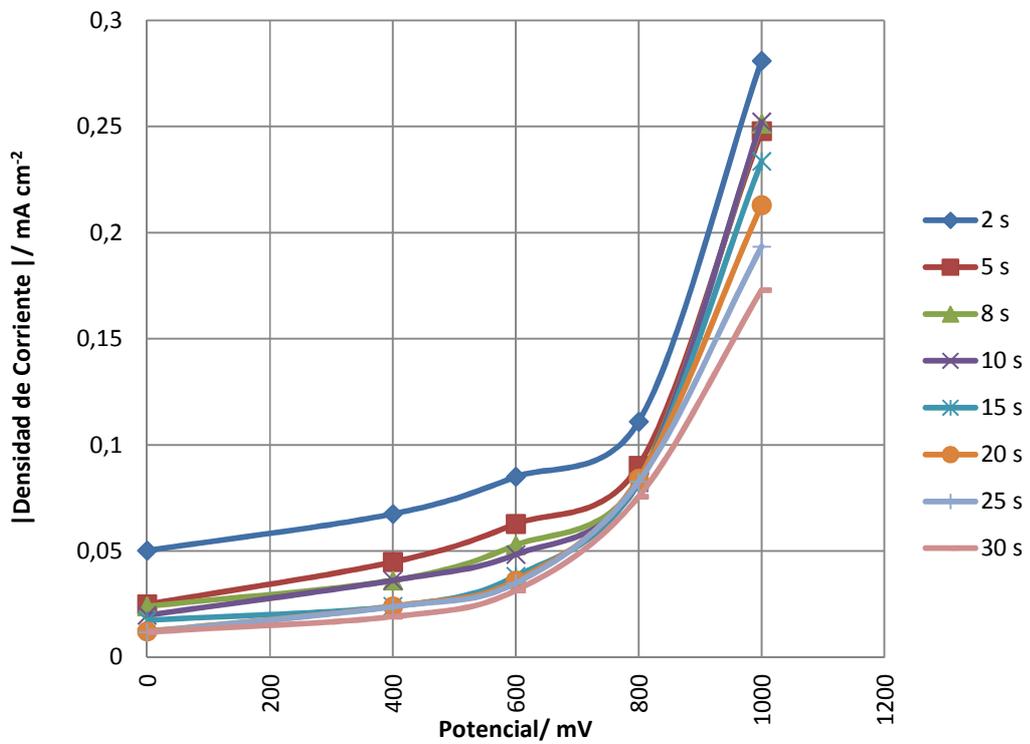


Gráfico 15 $|i|$ v/s E. Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $1,2 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$.

Los Gráficos 13, 14 y 15 presentan un comportamiento similar caracterizado por la disminución de la densidad de corriente a medida que el tiempo va en aumento. Esta tendencia era esperada y es coherente con los reportes encontrados, pues se tiene que para tiempos mayores el espesor de la película de óxido formado sea mayor y por ende dificulta la migración de iones hacia la interfase del metal, actuando como resistencia y provocando la consiguiente disminución de la corriente. Ahora bien, claramente las corrientes en el caso del electrolito con la mayor concentración del ion fluoruro son más elevadas en comparación con los otros casos. Esta condición se atribuye al efecto de disolución que genera el fluoruro sobre la superficie del óxido, creando poros en éste y favoreciendo el paso de iones a través de la capa de óxido.

Así como existen similitudes en el comportamiento de la densidad de corriente, también existen marcadas diferencias para cada situación representada por el Gráfico 13, Gráfico 14 y Gráfico 15. En primer lugar se tiene el caso del electrolito libre de fluoruro, Gráfico 13, donde la densidad de corriente presenta un comportamiento del tipo logarítmico, que al acercarse a potenciales mayores alcanza un valor de corriente máximo, conocida como corriente límite, que es menor para tiempos mayores. Frente a la presencia de corriente límite se podría concluir que se está frente a un proceso controlado por la transferencia de masa, que logra formar una película continua de óxido.

En discrepancia con el comportamiento descrito anteriormente se encuentra el caso del electrolito con una concentración de $0,65 \text{ g l}^{-1}$ de NH_4F , ilustrado en el Gráfico 14. De éste se puede apreciar que hacia potenciales mayores la densidad de corriente tiende a aumentar, sin embargo, esta característica se puede ver claramente sólo para el caso de tiempos menores, como por ejemplo 2 y 5 segundos, ya que para el resto pareciera que también se alcanza una corriente límite pero a potenciales mucho mayores.

En referencia al Gráfico 15 se puede ver que la densidad de corriente aumenta su magnitud considerablemente al tomar valores de potenciales altos. De ello se descarta rotundamente la opción de alcanzar una corriente límite, pues la densidad de corriente aumenta con una tendencia semejante a la exponencial.

Tanto el Gráfico 14 como el Gráfico 15, muestran que a tiempos cortos no se ha alcanzado a formar una película continua de óxido, por lo tanto se tiene un control por transferencia de carga. A tiempos mayores de 5

segundos eventualmente se forma una película continua, razón por la cual se puede tener control por transferencia de masa sólo en el rango de altos potenciales, pudiendo alcanzar una corriente límite. Por supuesto, al tener una mayor concentración de fluoruro en el electrolito, ya prácticamente no se logra formar una película continua de circonia y no se llega a una zona de control por transferencia de masa ni tampoco a una corriente límite.

3.1.2.1 CONTROLES Y PARÁMETROS CINÉTICOS

Cada uno de los gráficos a continuación ha sido elaborado según su dependencia con el sobrepotencial. Los potenciales de equilibrio de cada uno de ellos fueron obtenidos al observar el potencial para el cual la corriente se hace nula.

Primero se presenta el Gráfico 16, correspondiente al caso sin fluoruro de amonio, donde se muestra la tendencia del logaritmo de la densidad de corriente versus el sobrepotencial. Para este caso el potencial de equilibrio es de -113 mV.

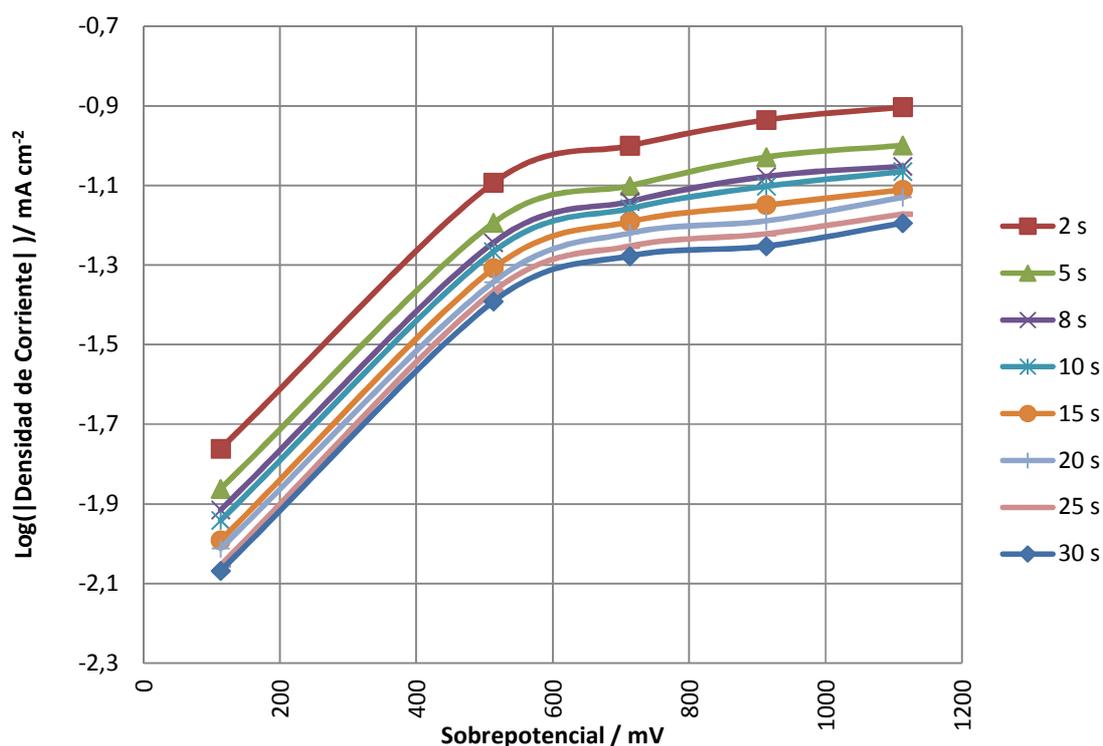


Gráfico 16 Log (|j|) v/s η . Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Del Gráfico 16 se observa claramente una zona con control por transferencia de carga para sobrepotenciales entre -100 mV y -500 mV, posteriormente se aprecia una zona estrecha de control mixto y por último

se ve claramente una zona de control por transferencia de carga, hacia la zona de potenciales mayores, donde se alcanza una corriente límite muy marcada. Considerando que para un tiempo mayor se tendrá una capa de óxido más establecida, se calculó el valor de la corriente límite para este caso, de lo cual se obtuvo un valor de $0,062 \text{ mA cm}^{-2}$.

El potencial de equilibrio para la anodización con concentración igual a $0,65 \text{ g l}^{-1}$ de fluoruro es de -300 mV , según el cual se han obtenido los sobrepotenciales y se ha graficado el logaritmo de la densidad de corriente versus el sobrepotencial (Gráfico 17). Asimismo se ha graficado este comportamiento para el electrolito con concentración de $1,2 \text{ g l}^{-1}$ de NH_4F , cuyo potencial de equilibrio es -403 mV (Gráfico 18).

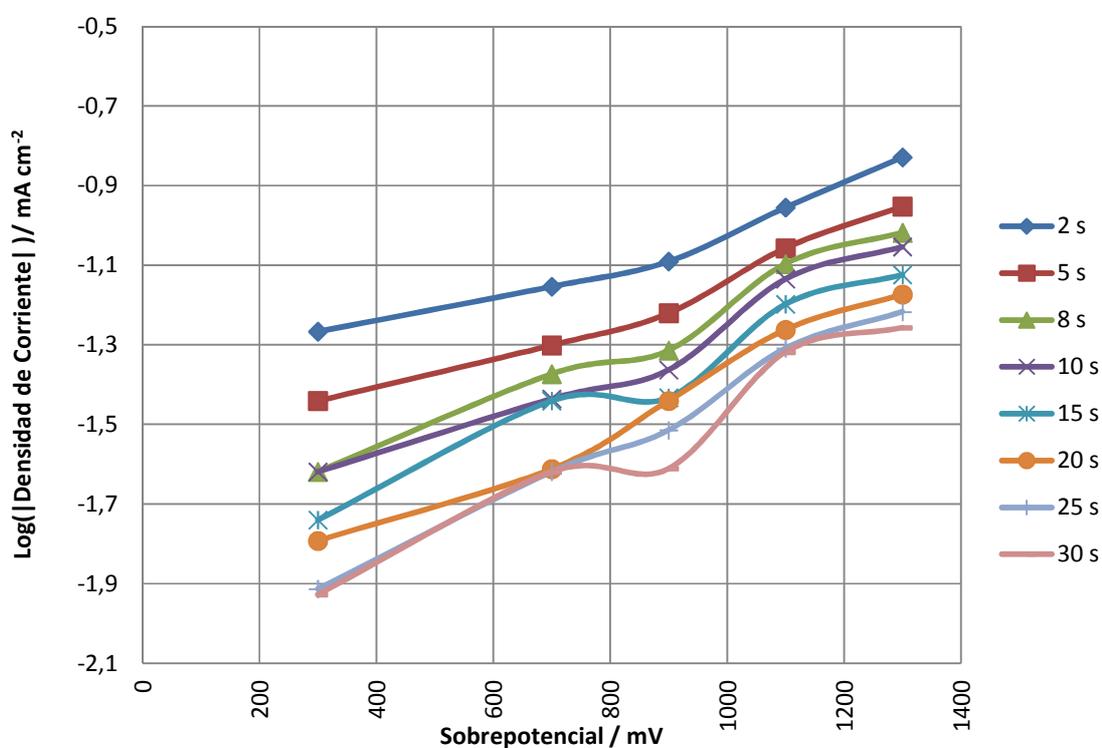


Gráfico 17 Log ($|j|$) v/s η . Electrolito $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,65 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$.

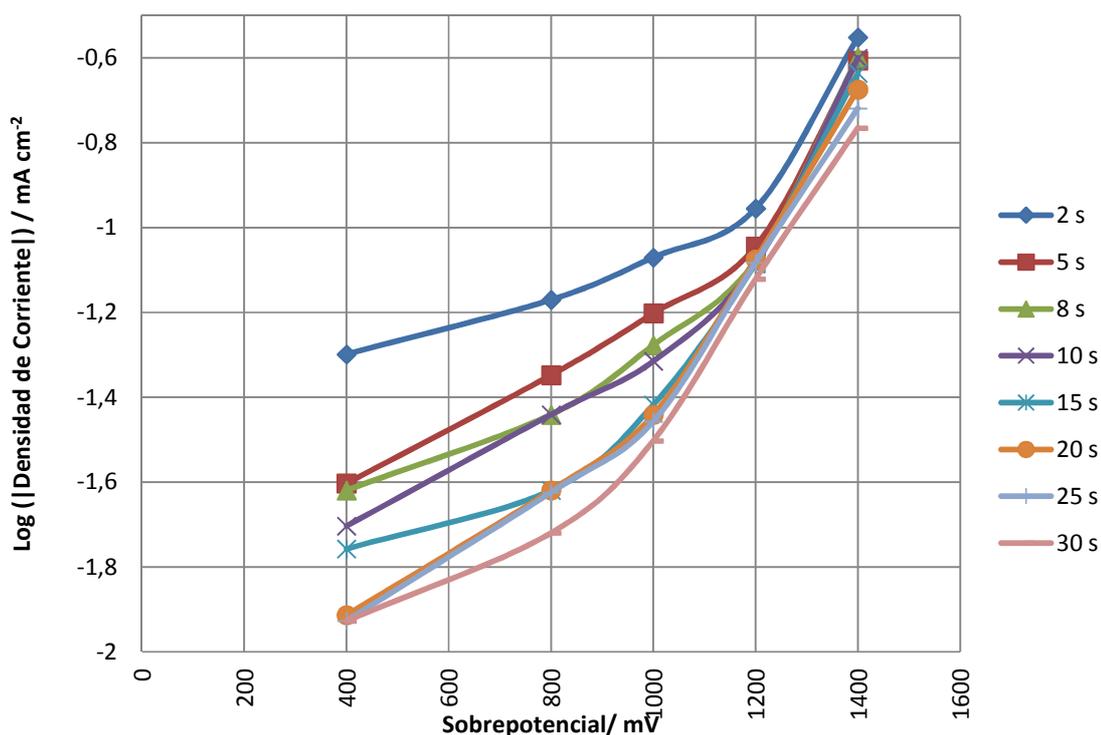


Gráfico 18 Log ($|j|$) v/s η . Electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 1,2 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$.

Del Gráfico 17 se puede observar que el comportamiento de Tafel sólo coincide para tiempos menores de 2 o 5 segundos, ya que sólo en estos dos casos se tienen curvas que describen un comportamiento lineal. Sin embargo, para tiempos tan pequeños no se podrían obtener parámetros cinéticos fiables (α, j_0), por la poca estabilidad que presenta el sistema en este periodo de tiempo.

Del Gráfico 18 se desprende que existe control de transferencia de carga en 2 zonas, una para potenciales bajos y otra para potenciales altos. Ambas zonas están descritas por un comportamiento lineal y son cada vez menos evidentes para tiempos mayores. Por esta razón se ha seleccionado el tiempo de 30 segundos para calcular los parámetros cinéticos. Para calcular los parámetros cinéticos de esta curva se ha trazado una línea de tendencia lineal, con la cual se ha determinado la pendiente y la intersección con el eje vertical. Con la pendiente obtiene el coeficiente de transferencia de masa (Ec. 8) y con la intersección la corriente de intercambio. El coeficiente de transferencia de carga obtenido es de 0,99 y la densidad de corriente de intercambio es de $-3,3 \text{ mA cm}^{-2}$.

3.2 EVOLUCIÓN DE OXÍGENO EN EL SISTEMA

En la primera parte de este estudio, realizado por Gabriela Zúñiga quedaron algunos análisis sin concluir, entre los cuales se encuentra indefinido el potencial con el cual se desencadena la evolución de oxígeno en el sistema montado. Este hecho es relevante pues se requiere saber con certeza si hay algún efecto de la evolución de oxígeno sobre el sistema en estudio, para así poder afirmar con seguridad que las corrientes registradas en los experimentos no corresponden en ninguno de los casos a la formación de oxígeno. Supuestamente se puede estar frente a una situación de inhibición de la evolución de oxígeno por la presencia de SO_4^{-2} en el electrolito. Según el Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Zr-H}_2\text{O}$, a un pH de 5,6 el potencial al cual se desencadena la descomposición del agua por la evolución de oxígeno es de 900 mV.

Para corroborar esta situación se decidió cambiar el electrodo de trabajo por un electrodo de platino. Posteriormente, se le aplicó un potencial entre 0 mV y 3500 mV, obteniéndose el Gráfico 19.

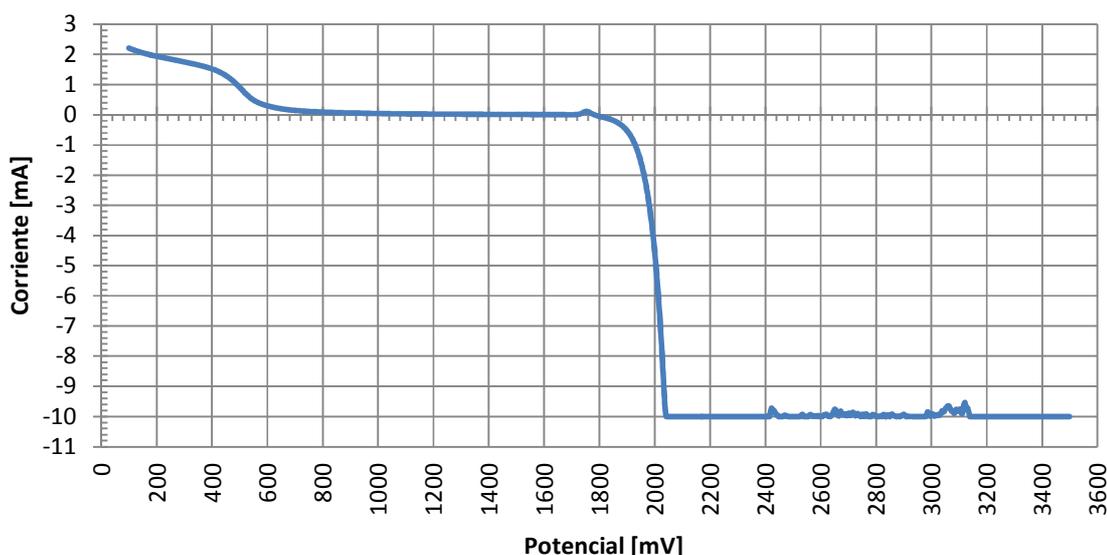


Gráfico 19 Voltametría lineal para Platino en electrolito 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , desde 0 mV a 3500 mV.

Se puede observar claramente, que el potencial al cual se hace apreciable la evolución de oxígeno es de 1750 mV, por lo tanto, efectivamente existe una inhibición de la formación de oxígeno, que podría deberse al efecto inhibitor del SO_4^{-2} en el electrolito.

3.3 MICROSCOPIAS

Se examinó un conjunto de muestras mediante AFM. La primera de estas muestras (M1) corresponde a la lámina de circonio sometida al procedimiento de tratamiento y pulido que se describe en la metodología, antes de haber sido sometida a anodización ni ser sumergida en el electrolito. La segunda muestra (M2) y la tercera muestra (M3) también pasaron por el proceso de limpieza y pulido, pero además se sometieron a anodización durante 1 hora a un potencial de 800 mV. La muestra 2 fue sometida a anodización en el electrolito libre de Fluoruro de Amonio, mientras que la muestra 3 se anodizó en electrolito con una concentración de 0,65 gpl NH_4F . A continuación se muestran las imágenes obtenidas de cada una de ellas.

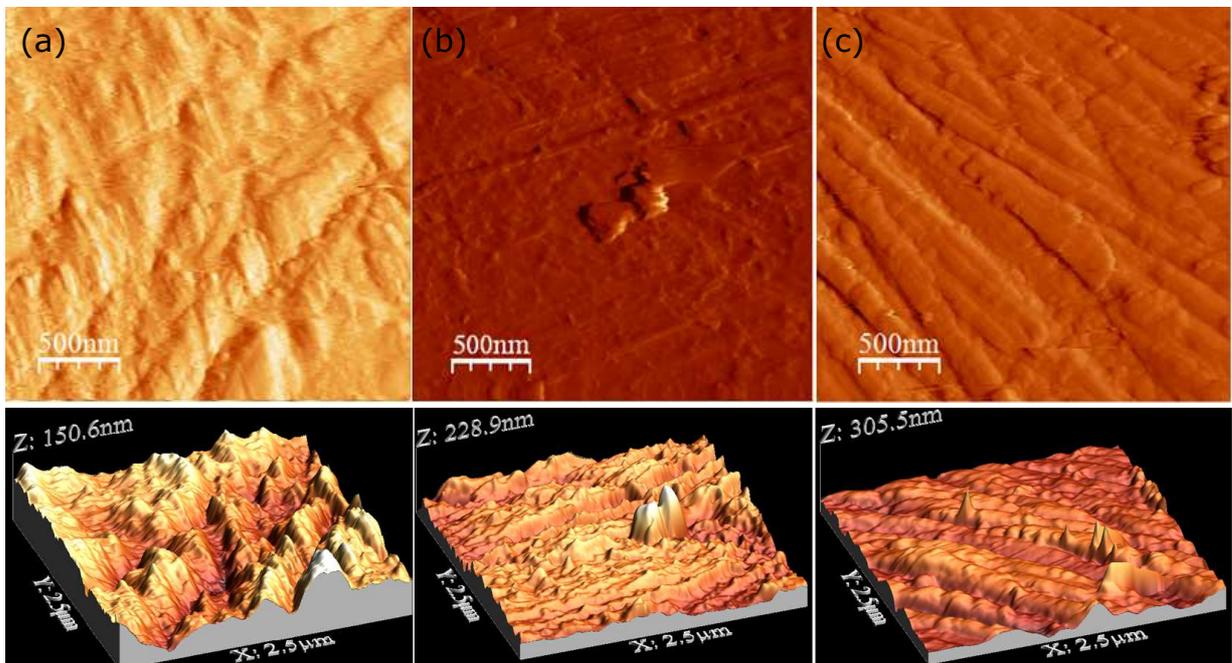


Figura 20 Imágenes tomadas por AFM y perfil de superficie para un área de $6,25 \mu\text{m}$ **(a)** M1, **(b)** M2, **(c)** M3.

De estas imágenes se puede apreciar una clara diferencia en las superficies de cada muestra en estudio. A simple vista se observa la forma del pulido en la muestra 1. En la imagen de la muestra 2 ya no se puede apreciar una forma clara del pulido, sino que se observa una cobertura relativamente pareja, que corresponde al óxido depositado. En la tercera muestra, correspondiente al electrolito con fluoruro de amonio, se ve que se han formado unas especies de canales con relieve, sin embargo no se aprecian poros en la superficie, probablemente por el bajo aumento de esta imagen.

Otro hecho relevante es la rugosidad promedio de cada muestra, cuya tendencia es a bajar en presencia de fluoruro de amonio, siendo éstas de 17 nm; 16,5 nm y 14,3 nm para las muestras M1, M2 y M3, respectivamente. Esta situación explica el carácter disolutivo del fluoruro en solución, que va suavizando la superficie y disminuyendo su rugosidad. En la sección anexos 8.3 se presentan los valores de rugosidad promedio, altura máxima y altura promedio para cada una de las mediciones realizadas, al analizar diversas áreas y zonas de cada muestra.

En la Figura 21 se puede ver un análisis con mayor aumento de las muestras 2 y 3, donde a simple vista, se vuelven a evidenciar diferencias entre las superficies. La imagen obtenida de M3 exhibe una superficie con relieves más marcados y una mayor porosidad, que se atribuye al efecto del ion fluoruro.

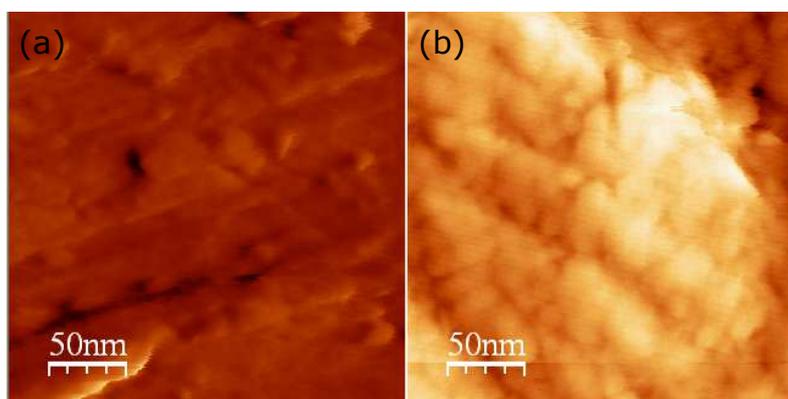


Figura 21 Imágenes tomadas por AFM. **(a)** M2, **(b)** M3.

Se analizó además la muestra 2 y la muestra 3 por XPS, con lo cual se corroboró la existencia de elementos en común tales como: oxígeno y circonio como elementos, así como también en forma de óxido de circonio. Además, se encontraron otros elementos de menos interés tales como Ag, que proviene de la pintura de plata utilizada para crear este tipo de electrodos; Cu, proveniente del portamuestras. Adicionalmente, sólo en la muestra 3, se encontró la presencia de flúor, sin embargo, fue necesario erosionar la muestra con iones Argón para verificar que la existencia de Fluor no fuera tan sólo superficial, sino que interna. De ello se encontró que también hay F en el seno de la muestra 3 erosionada. Los análisis obtenidos se adjuntan en la sección anexos 7.2.

CAPÍTULO 4

DISCUSIONES

4.1 CICLOVOLTAMETRÍAS

La primera anodización se realizó en ausencia de fluoruro de amonio en el electrolito, para así tener un parámetro de comparación con aquellas anodizaciones que sí tuviesen este reactivo. Pues bien, entre cada resultado obtenido pueden observarse diferencias muy marcadas, así como también algunas similitudes que hacen referencia principalmente a reacciones paralelas, las cuales son discutidas a continuación.

En las 3 ciclovoltametrías realizadas se registraron corrientes catódicas de gran magnitud entre -1300 mV y -1000 mV. Como se conoce, del diagrama de Pourbaix, la evolución de hidrógeno se da a potenciales menores de -300 mV, por lo tanto las altas corrientes observadas en esta zona se atribuyen a la formación de hidrógeno, las cuales fueron verificadas visualmente al momento de realizar los experimentos. Por otro lado, se verificó que efectivamente el potencial al cual se desencadena la formación de oxígeno está desplazado hacia un potencial más alto. Según la teoría, el potencial debería ser de 900 mV, pero experimentalmente se registraron corrientes no nulas a partir de 1750 mV. Tal como se especulaba, existe un factor que inhibe la formación de oxígeno, que se atribuye a la composición del electrolito, formado por sulfato de amonio, en donde el ion SO_4^{-2} sería el causante de este efecto.

Del Gráfico 4 se puede observar un máximo anódico, que se atribuye al proceso de oxidación del circonio, o en otras palabras, de formación de la capa de circonia, y a su vez se puede apreciar un máximo catódico que se adjudica al proceso de reducción o bien de disolución de la capa de óxido formada durante la primera parte de este proceso. En base a esto se puede confirmar que efectivamente el sistema en estudio posee 2 fenómenos principales, la deposición del óxido y la posterior disolución por campo eléctrico. Ahora bien, cuando el electrolito además posee fluoruro de amonio se suma un tercer fenómeno: la disolución de la capa de óxido por ataque químico. Lo anterior se basa al observar la disminución notoria de los

máximos catódicos en el caso del Gráfico 5 y del Gráfico 6, de donde se desprende que tiene que existir una disolución adicional, que predomina por sobre la disolución de campo eléctrico, ocurriendo simultáneamente con la deposición del óxido, ya que al momento que empieza a llevarse a cabo el proceso de reducción probablemente exista una capa más delgada de óxido, producto del ataque precedente del ion fluoruro.

Puede observarse que a medida que aumenta la concentración de fluoruro las corrientes anódicas se hacen más grandes. Aunque no se haya alcanzado la pasivación del electrodo se deduce que al tener mayores concentraciones de fluoruro es más difícil conseguir este fenómeno, ya que existe una competencia entre la deposición de circonia y la disolución de ésta por el ataque químico del fluoruro. Es decir, al tener más fluoruro se forma una capa de óxido menos compacta, ya que el fluoruro va disolviendo y creando poros en ésta, que permiten la migración permanente de iones oxígeno y la consiguiente oxidación. Al no haber pasivación, y por ende no haberse formado la capa compacta de óxido, se cree que la velocidad del proceso de deposición es menor a la de disolución, pero no mucho menor, ya que de así serlo ni siquiera podría ocurrir el fenómeno de oxidación, pues cada óxido depositado sería disuelto inmediatamente, impidiendo la formación de una capa permanente. Es de esperar que al barrer a mayores potenciales sí pueda observarse la pasivación del electrodo, por lo menos para el caso del electrolito libre de fluoruro. Entonces, mientras más fluoruro la capa es menos compacta, permitiendo la migración de iones que desencadenan la formación de circonia. Por esta razón al haber más fluoruro se pueden alcanzar corrientes más altas, entre que se forma el óxido y se disuelve en menor proporción.

Se cree que cierta concentración de fluoruro permita llegar a un equilibrio entre la oxidación y la disolución, cuidando que la disolución no sea mucho más potente que la oxidación pues de ser así no se logrará formar los nanotubos.

La carga del proceso catódico disminuye bruscamente al pasar de un electrolito libre de fluoruro a uno con una concentración pequeña de fluoruro, lo que indica que en el primer caso es posible reducir una capa considerable de óxido. Esto reafirma que la presencia de fluoruro disuelve la capa de óxido, dificultando cada vez más la reducción por la falta de óxido sobre la superficie del metal. Otro hecho relevante hace alusión al poder de disolución que posee el fluoruro de amonio, ya que con cantidades muy pequeñas se genera un cambio brusco en la carga catódica. Por esta razón, la magnitud

de los máximos catódicos se ve disminuida mientras mayor sea la concentración del fluoruro de amonio en el electrolito.

4.2 CRONOAMPEROMETRÍAS

De los transientes obtenidos se obtuvo que a mayores concentraciones de fluoruro las densidades de corriente son mayores. Este hecho se puede justificar por la acción del ion fluoruro en solución, el cual tiene un efecto disolutivo sobre la superficie de la capa de óxido formada. El fluoruro de amonio provoca un ataque químico sobre el óxido creando poros y aberturas en la superficie, las cuales explicarían el aumento de corriente registrado, pues al existir surcos se facilita la migración de iones O^{2-} hacia la interfase metal-óxido.

Por otro lado se observa que al transcurrir el tiempo la densidad de corriente va disminuyendo, pues bien, el espesor de la capa de óxido va aumentando y con ello va dificultando la migración de iones O^{2-} hacia el sitio de reacción, aumentando la resistencia y provocando una disminución de la corriente.

Cuando se tiene el electrolito libre de fluoruro de amonio las curvas ilustradas en el Gráfico 16 se pueden aproximar a un proceso controlado por transporte de masa, esto quiere decir que la etapa más lenta está dada por la migración de las especies cargadas, que en este caso son los iones O^{2-} recorriendo desde el electrolito, a través del óxido hasta alcanzar la interfase metal-óxido. En este caso se desprecia el efecto de la convección o de la difusión, ya que la solución estaba muy bien mezclada, hecho que provoca que en la interfase electrolito-óxido exista la misma concentración de reactivo que en el seno del electrolito. Al no existir fluoruro en solución se tiene una capa de óxido más compacta, que dificulta la migración de iones al actuar como una barrera, convirtiendo este fenómeno en la etapa controlante. En contraste con el caso en que sí existe fluoruro de amonio en el electrolito, al tener una capa de óxido menos compacta y más porosa se facilita la migración de iones y este proceso deja de ser controlante, entonces existe otro fenómeno controlando el proceso, conocido como la transferencia de carga. El CTC hace referencia a la reacción de oxidación que ocurre en el electrodo.

En ningún caso se apreció un comportamiento característico de nucleación, hecho que se atribuye a la formación espontánea de la capa de óxido al sumergir el electrodo en el electrolito y que demuestra que el

fluoruro presente en solución no disuelve esta capa inicial formada. Se sospecha que si se tuviera un electrolito con una mayor concentración de fluoruro de amonio sí se podría apreciar el fenómeno de nucleación, pues la capa que se forma espontáneamente sería disuelta por ataque químico del ion fluoruro.

El coeficiente de transferencia de carga para la tercera anodización es cercano a 1, hecho que ratifica la acción del fluoruro de amonio, que claramente favorece la transferencia de carga por las razones expuestas anteriormente, pudiendo proporcionar altas corrientes con cambios muy pequeños de sobrepotencial.

Se deduce que las velocidades de las reacciones presentes son similares, ya que en caso de que la velocidad de la reacción llevada a cabo por parte del fluoruro fuera mayor la capa de óxido se disolvería completamente por acción del fluoruro o bien, en caso de que la velocidad de formación del óxido fuera más alta se alcanzaría la pasivación y el efecto del fluoruro no sería tan notorio. En este último caso, las ciclovoltametrías estarían caracterizadas por una baja notoria de corriente.

4.3 MICROSCOPIAS

Es posible observar un cambio notorio entre las muestras realizadas con fluoruro y las realizadas sin fluoruro. Principalmente la diferencia radica en la rugosidad promedio de las muestras y en la apariencia de la superficie. Los resultados obtenidos son coincidentes con el comportamiento y con el mecanismo de formación de nanotubos que se postula en la bibliografía, en el cual se hace referencia a un ataque químico por parte del fluoruro. Efectivamente, la presencia de fluoruro posee un efecto disolutivo que ataca la superficie del óxido, suavizando la zona de la interfase óxido-electrolito, lo cual genera la disminución de la rugosidad. También se tiene que la acción del fluoruro genera espesores de capa más grandes, hecho que se puede explicar por el efecto de porosificación que causa este componente sobre la superficie. El fluoruro permite que los poros existentes se profundicen y va creando una superficie menos compacta, lo cual facilita la llegada de los iones O^{2-} hasta la interfase metal-óxido. Con ello la migración de los iones O^{2-} no se ve afectada por la resistencia que otorga la misma formación de la capa de óxido cuando ésta es compacta y se forma sin la existencia fluoruro de amonio en el electrolito.

Con la realización del análisis mediante XPS se puede verificar la existencia de F integrado en el óxido, lo que corrobora la formación de complejos fluoruro solubles, principales precursores de la disolución química.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Mediante las voltametrías cíclicas y las cronoamperometrías realizadas se puede concluir que al realizar los experimentos con fluoruro de amonio en solución hay un efecto importante sobre la formación de películas de circonia, que provoca un aumento considerable de la densidad de corriente. Principalmente, el efecto que causa este ión en solución es un aumento en la corriente, que se atribuye al ataque químico que genera el fluoruro sobre la capa de óxido. El efecto que genera el fluoruro es la obtención de una capa de circonia menos compacta, que al ir engrosándose impide en menor grado la migración de iones O^{2-} . Desde este punto de vista se tienen dos reacciones principales ocurriendo simultáneamente y con velocidades similares, correspondientes a la formación de la capa de óxido y a la disolución de la misma por el ataque químico del F^- .

Se analizaron los controles cinéticos en cada caso, de lo cual se concluyó que el caso sin fluoruro estaba controlado por transferencia de masa y el caso con concentración de 0,1% p/p de NH_4F estaba bajo control por transferencia de carga. Con esto se pudo ratificar que el fluoruro de amonio facilita el transporte de masa a través de la capa de óxido, con lo cual el control por transferencia de masa que se tenía inicialmente deja de ser controlante, para dar lugar al CTC.

Las imágenes AFM obtenidas muestran una clara diferencia entre un depósito realizado en ausencia de fluoruro y un depósito realizado en presencia de fluoruro. Principalmente la diferencia hace alusión a la forma de la superficie, en donde se ve la formación de delgados alambres para el caso donde sí hay fluoruro y con una porosidad aparente más definida.

El análisis a través de XPS logró evidenciar la existencia de fluoruro formando parte de las capas internas del óxido, por lo tanto se deduce que hay en existencia una reacción en donde interactúan los iones fluoruro con la capa de óxido, que sería la reacción de disolución química.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

[1] Ying Yi Dang, M.S. Bhuiyan, M. Parans Paranthaman., "Zirconium oxide nanostructures prepared by anodic oxidation."

[2] Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Luciano taveira, Patrik Schmuki., "Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes." s.l. : Elsevier, 2005, Issue Chemical Physics Letters 410 (2005) 188-191.

[3] Hiroaki tsuchiya, Jan M. Macak, Andrei Ghicov, Luciano Taveira, Patrik Schmuki., "Self-organized porous TiO₂ and ZrO₂ produced by anodization." s.l. : Elsevier, 2005, Issue Corrosion Science 47 (2005) 3324-3335.

[4] Hiroaki Tsuchiya, Patrik Schmuki., "Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄ / NH₄F electrolytes." s.l. : Elsevier, 2004, Issue Electrochemistry Communications 6 (2004) 1131-1134.

[5] Lan Zhang, Jianmin Shao, Yong Han., "Enhanced anodization growth of self-organized ZrO₂ nanotubes on nanostructured zirconium." s.l. : Elsevier, 2001, Issue Surface & Coating technology 205 (2011) 2876-2881.

[6] Syahriza Ismail, Zainal A. Ahmad, Andrey Berenov, Zainovia Lockman., "Effect of applied voltage and fluoride ion content on the formation of zirconia nanotube arrays by anodic oxidation of zirconium." s.l. : Elsevier, 2011, Issue Corrosion Science 53 (2011) 1156-1164.

[7] jianling Zhao, Xixin Wang, Rongqing Xu, fanbin Meng, Limin Guo, Yangxian Li., "Fabrication og high aspect ratio zirconia nanotube arrays by anodization of zirconium foils." s.l. : Elsevier, 2008, Issue Materials Letters 62 (2008) 4428 - 4430.

[8] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic., "A study of the kinetics and mechanisms of electrocrystallization of indium oxide on an in situ prepared

metallic indium electrode." s.l. : Elsevier, 2004, Issue Thin solid films 458 (2004) 52-62.

[9] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. s.l. : John Wiley and Sons, Inc., 2001.

[10] F. Muratore, A. Baron-Wiechec, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson., "Anodic zirconia nanotubes: composition and growth mechanism." 2010, Issue Electrochemistry communications 12 (2010) 1727-1730.

[11] Limin Guo, Jianling Zhao, Xixin Wang, Rongqing Xu, Yangxian Li., "Synthesis and growth mechanism of zirconia nanotubes by anodization in electrolyte containing Cl-." 2009, Issue J Solid State Electrochem (2009) 13:1321-1226.

[12] A. S. Mogoda, M. M. Hefny, S. A. Salih, H. E. El-Faiky., "Electrochemical behaviour of surface zirconium oxides in the presence of some electroactive species." s.l. : Elsevier, 1994, Issue Thin solid films 250 (1994) 87-91.

[13] G. A. El-Mahdy, S. S. Mahmoud, H. A. El-Dahan., "Effect of halide ions on the formation and dissolution behaviour of zirconium oxide." s.l. : Elsevier, 1996, Issue Thin solid films 286 (1996) 289-294.

[14] M. A. Abdel Rahim, A. A. Abdel Rahman, M. W. Khalil., "Anion incorporation and its effect on the dielectric constant and growth rate of zirconium oxides." Giza, Egypt : s.n., 1996, Issue Journal of applied electrochemistry 26 (1996) 1037-1043.

[15] Walsh, Frank., *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*. s.l. : Club Universitario.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

7.1 CÁLCULO DE CARGAS

En los siguientes gráficos se muestran las áreas de integración consideradas para calcular las cargas anódicas y catódicas. La carga anódica está representada por las zonas I y II; mientras que la carga catódica por las zonas III y IV.

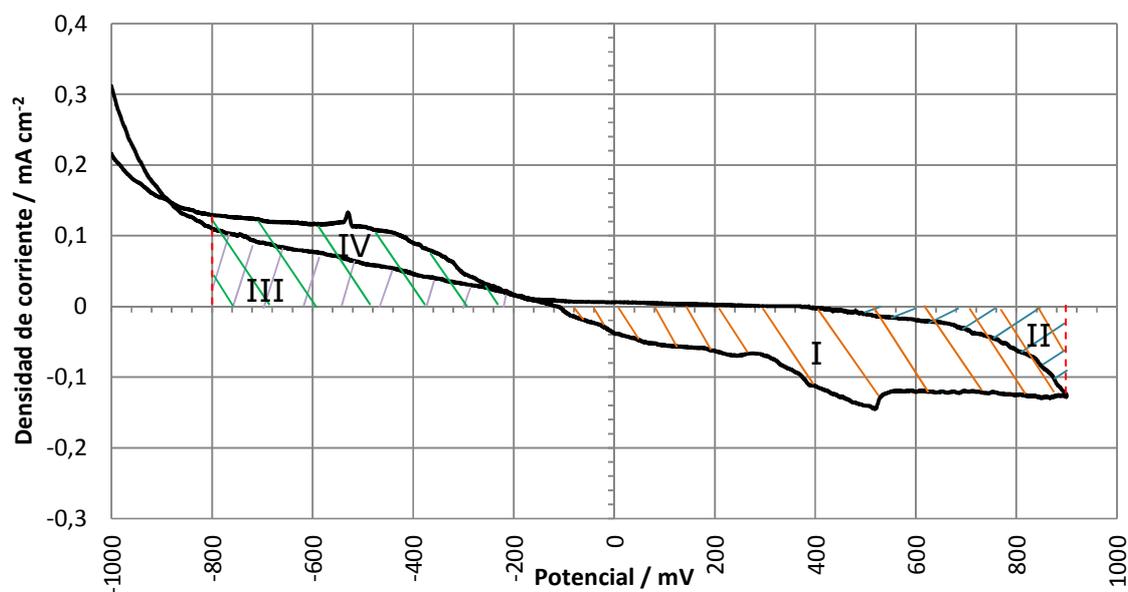


Gráfico 20 Zonas de integración de corriente en el tiempo para ciclovoltametría registrada con electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

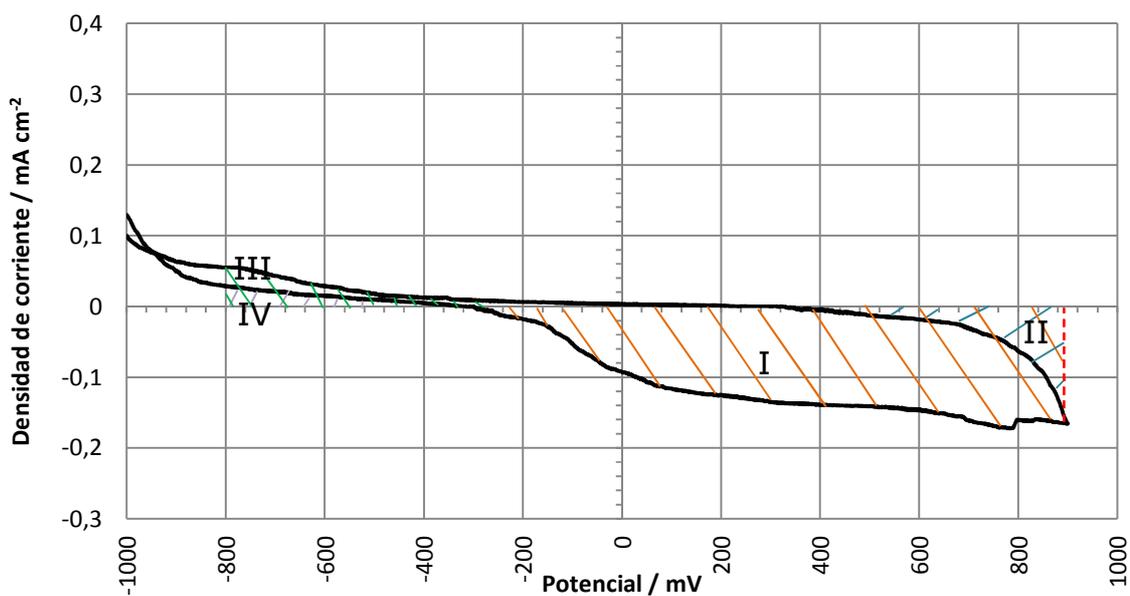


Gráfico 21 Zonas de integración de corriente en el tiempo para ciclovoltametría registrada con electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,65 g l⁻¹ NH_4F

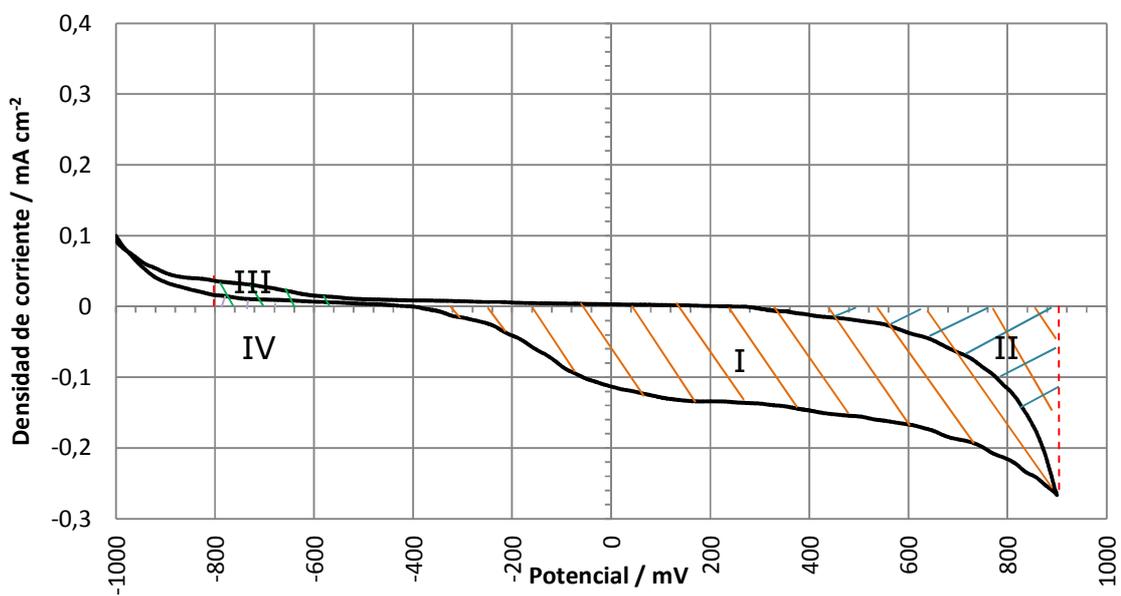


Gráfico 22 Zonas de integración de corriente en el tiempo para ciclovoltametría registrada con electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,2 g l⁻¹ NH_4F

7.2 IMÁGENES XPS

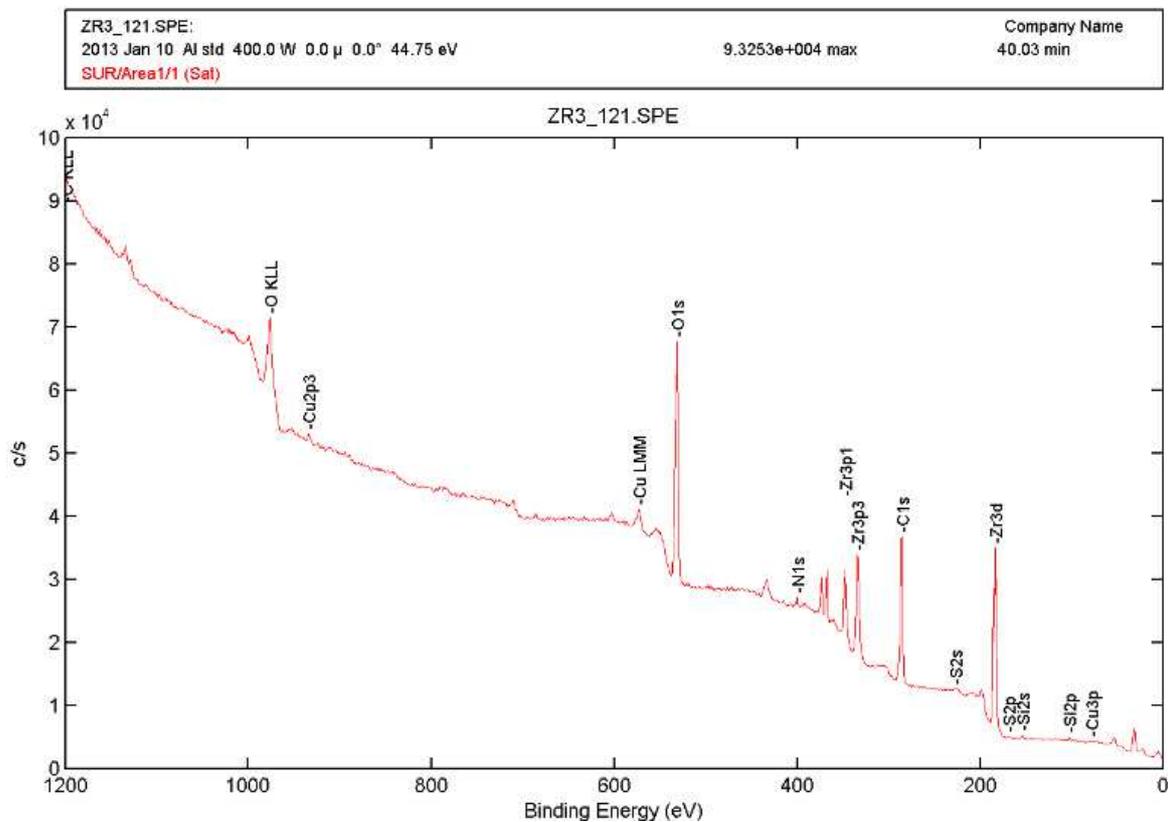


Figura 22 XPS Muestra 2.

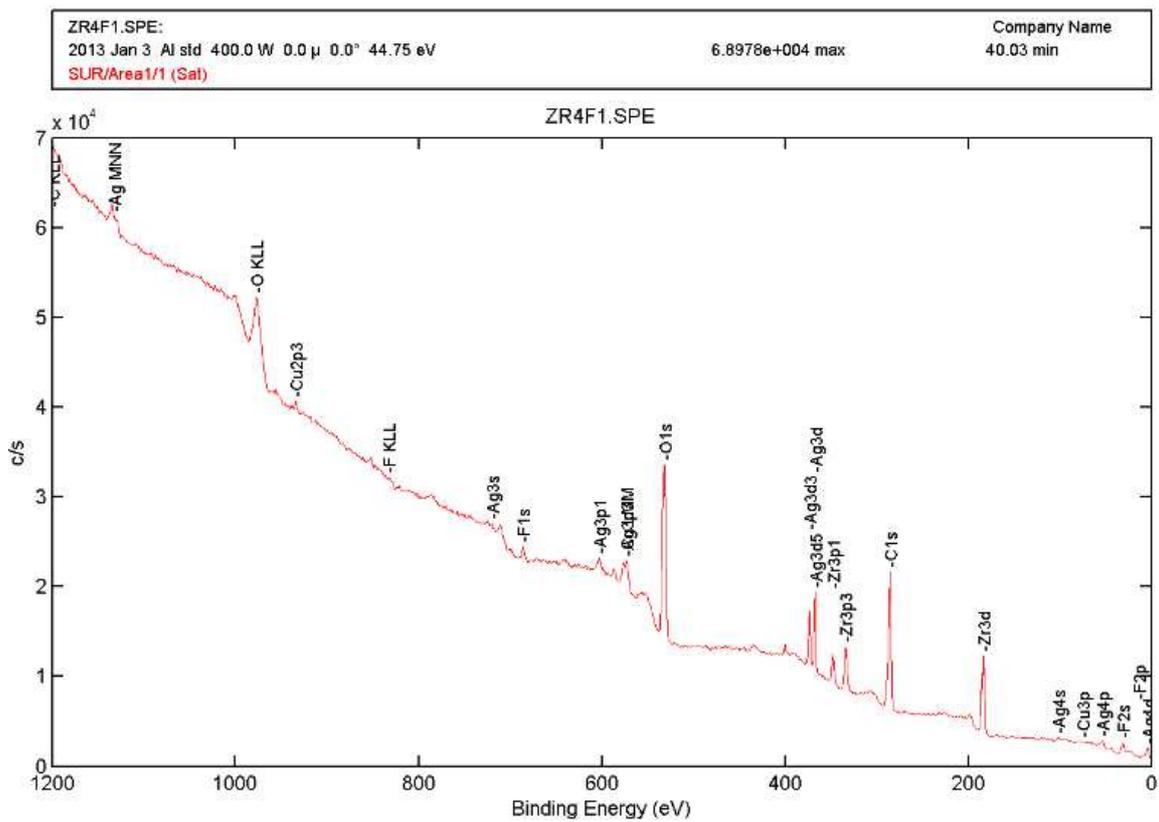


Figura 23 XPS Muestra 3.

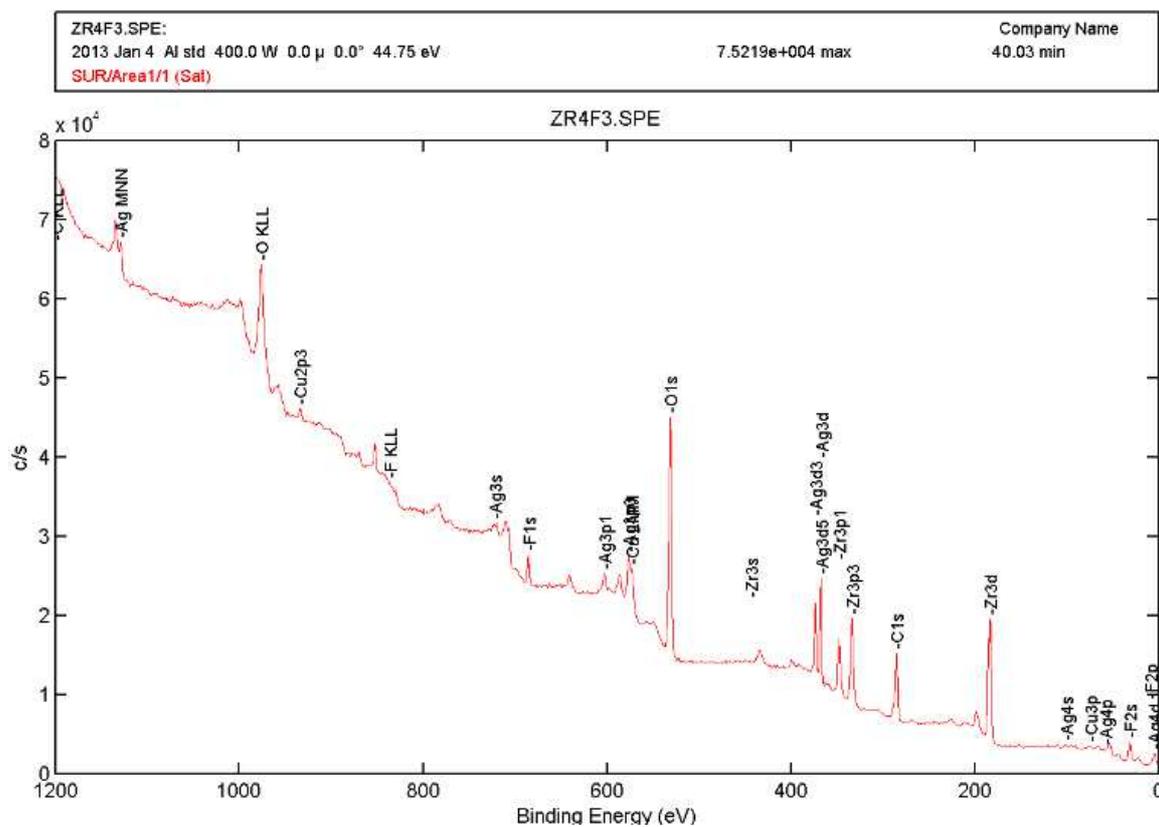


Figura 24 XPS Muestra 3, erosionada con iones Argón.

7.3 RESULTADOS TOPOGRÁFICOS AFM

En las siguientes tablas se presentan los resultados de altura, rugosidad promedio y área analizada de cada una de las muestras observadas vía AFM.

7.3.1 MUESTRA M1

Tabla 3 Resultados de M1, Análisis 1 - 6

	Figura 1	Figura 2	Figura 3	Figura 4	Figura 5	Figura 6
Altura máxima [nm]	149,9	150,6	198,4	52,7	196	154,2
Altura promedio [nm]	62,8	63,8	86,1	27,2	95,8	65,8
Rugosidad promedio [nm]	17,6	19,6	22,2	9,3	19,2	14,1
Área [μm^2]	1	6,25	16	0,25	16	6,25

Tabla 4 Resultado general de M1

Muestra M1	Promedio
Altura máxima [nm]	150,3
Altura promedio [nm]	66,9
Rugosidad promedio [nm]	17

7.3.2 MUESTRA M2

Tabla 5 Resultados de M2, Análisis 1 - 8

	Figura 1	Figura 2	Figura 3	Figura 4	Figura 5	Figura 6	Figura 7	Figura 8
Altura máxima [nm]	172,6	298,7	190,3	147,6	140,9	153,6	106,7	182,1
Altura promedio [nm]	70,6	106	82,6	67,1	69	73,9	49,6	65,2
Rugosidad promedio [nm]	14,7	34,7	18,3	16,6	18,2	17,5	14,2	19,5
Área [μm^2]	25	16	16	16	6,25	6,25	6,25	6,25

Tabla 6 Resultados de M2, Análisis 9 - 15

	Figura 9	Figura 10	Figura 11	Figura 12	Figura 13	Figura 14	Figura 15
Altura máxima [nm]	124,2	102,3	83,3	81,2	95,7	85,3	42,8
Altura promedio [nm]	62,8	59,1	40,2	42,8	43,6	38,1	22
Rugosidad promedio [nm]	15	9,5	12,4	14,5	14,4	12	15,7
Área [μm^2]	6,25	1	1	1	1	1	1

Tabla 7 Resultados general de M2

Muestra M2	Promedio
Altura máxima [nm]	133,8
Altura promedio [nm]	59,5
Rugosidad promedio [nm]	16,5

7.3.3 MUESTRA M3

Tabla 8 Resultados de M3, Análisis 16 - 20

	Figura 16	Figura 17	Figura 18	Figura 19	Figura 20
Altura máxima [nm]	300,8	211,4	305,4	133,3	213,5
Altura promedio [nm]	66,1	74,4	72,3	48,1	59,6
Rugosidad promedio [nm]	15,9	15,8	17,5	13	15,8
Área [μm^2]	16	16	6,25	6,25	6,25

Tabla 9 Resultados de M2, Análisis 21 - 24

	Figura 21	Figura 22	Figura 23	Figura 24
Altura máxima [nm]	79	168,1	70,5	71,9
Altura promedio [nm]	42,8	59,4	41,1	26
Rugosidad promedio [nm]	11,4	15,6	14	9,9
Área [μm^2]	1	1	0,25	0,25

Tabla 10 Resultados general de M3

	Muestra M3	Promedio
Altura máxima [nm]		172,7
Altura promedio [nm]		54,4
Rugosidad promedio [nm]		14,3