

Propiedades de películas anódicas formadas sobre estaño en medio alcalino

Moina, C.; Ybarra, G.

Centro de Investigación y Desarrollo sobre Electrodeposición y Procesos Superficiales (CIEPS)

OBJETIVO

Estudiar las características químicas de películas pasivas del estaño formadas en medio alcalino.

INTRODUCCIÓN

El estaño es un metal con alta resistencia a la corrosión y baja toxicidad. Su empleo está muy difundido en industrias, con aplicaciones que van desde la electrónica a la producción envases.

La resistencia a la corrosión del estaño se debe a la protección brindada por una película delgada de óxido que se forma sobre la superficie de este metal. Estas películas deberían ser termodinámicamente inestables a $\text{pH} > 12.5$. No obstante, existe evidencia de su formación aun a $\text{pH} 14$.

En este trabajo se estudiaron las propiedades electrónicas y químicas de las películas pasivas del estaño formadas en el rango de $\text{pH} 7-14$ mediante técnicas electroquímicas y espectroscópicas.

EXPERIMENTAL

Para las medidas electroquímicas se empleó un potenciostato PAR 173 y un lock-in PAR 5204. El banco óptico constaba de una lámpara de Xe y un monocromador Oriel^[1]. Los espectros infrarrojos se colectaron en un espectrómetro Nicolet Magna 550 Series II.

RESULTADOS

Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de las películas presentan una serie de bandas que dependen del pH de formación. A $\text{pH} > 13$ se

observan bandas a 1640, 2000 y 3200 cm^{-1} , indicando un contenido apreciable de agua (ver asignaciones en la Tabla I). A $\text{pH} = 12$, en cambio, se observa la banda de 3300 cm^{-1} pero no la de 1640 cm^{-1} ; esto sugiere que la película contiene hidroxocomplejos de Sn, pero no agua de red.

En todos los casos se observan bandas en el rango 500-800 atribuidas a diferentes modos que involucran al estaño. En la Figura 1 se muestra esta zona de los espectros para películas formadas a diferente pH . A medida que el pH baja, disminuye la intensidad de la banda a 550 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sn-OH}}$) y aumenta la intensidad de las bandas a 600 y 730 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sn-O-Sn}}$); esto indica que a pH más bajo se forman estructuras más compactas, con menor contenido de OH. La relación de área entre las bandas $\Theta = A(\nu_{\text{Sn-OH}})/A(\nu_{\text{Sn-O-Sn}})$ puede ser calculada a partir de los espectros y usada como una medida del grado de hidratación de las películas.

Tabla I.

Asignación de las bandas del espectro infrarrojo a los diferentes modos de vibración.

Banda cm^{-1}	Asignación
3300	estiramiento OH
2000	puente hidrógeno H-O-H
1640	deformación H-O-H
700-750	modos de Sn-O-Sn
650	estiramiento Sn-O-Sn
530	estiramiento Sn-O y Sn-OH

Mediciones fotoelectroquímicas

La fotorrespuesta de las películas depende marcadamente del pH de formación, presentando las características generales esperadas para semiconductores tipo n altamente desordenados. A partir de los espectros de fotocorriente pueden estimarse los valores del band gap. Se encontró que el E_g decrece al aumentar el pH , yendo de 2.9

crece al aumentar el pH, yendo de 2.9 eV a pH neutro hasta 2.2 a pH 13.3.

Esos valores de E_g son demasiado bajos para ser atribuidos al óxido de estaño. Los resultados sugieren que existe una dependencia de la fotorrespuesta con la cantidad relativa de Sn-O (óxido) y Sn-OH (hidróxido). Varios autores discutieron la posibilidad de que el valor del band gap de semiconductores amorfos dependa de la fuerza de enlace^[2], señalando que generalmente E_g aumenta con la fuerza del enlace. En base al clásico tratamiento del enlace químico de Pauling^[3] y las consideraciones de Di Quarto et al.^[2], se propuso^[4] una relación semiempírica entre la electronegatividad de los elementos que forman el filme y el band gap. Asumiendo que las películas pasivas tienen una composición genérica $\text{SnO}_{2(1-\alpha)}\text{OH}_{4\alpha}$, se arriba a una expresión que relaciona el band gap con el grado de hidroxilación α . La Figura 2 muestra un gráfico de α así calculado vs. el pH de formación. El grado de hidroxilación es bajo a pH cercano a 7, lo que indica predominio de los enlaces Sn-O-Sn por sobre Sn-OH (Θ pequeño). A pH > 10, α crece considerablemente hasta alcanzar un valor más o menos constante a pH > 13. Esto se correlaciona muy bien con la variación de Θ , dando un apoyo experimental a la relación propuesta.

CONCLUSIONES

El comportamiento fotoelectroquímico de las películas pasivas está relacionado con los contenidos relativos de enlaces Sn-O-Sn y Sn-OH. Las películas formadas a pH cercano a la neutralidad son delgadas y ligeramente hidratadas. Al aumentar el pH, el contenido de especies hidroxiladas aumenta, según resulta de las mediciones de espectroscopía infrarroja y del grado de hidroxilación calculado a partir de las mediciones fotoelectroquímicas.

Referencias

- [1] C.A. Moina, F.E. Varela, L. Feria Hernández, G.O. Ybarra, J.R. Vilche, J. Electroanal. Chem., 427 (1997) 189.
- [2] F. Di Quarto, C. Sunseri, S. Piazza, M.C. Romano, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 2519.
- [3] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals", Cornell University Press, 1960.
- [4] C.A. Moina, G.O. Ybarra, J. Electroanal. Chem. 504 (2001) 175-183.

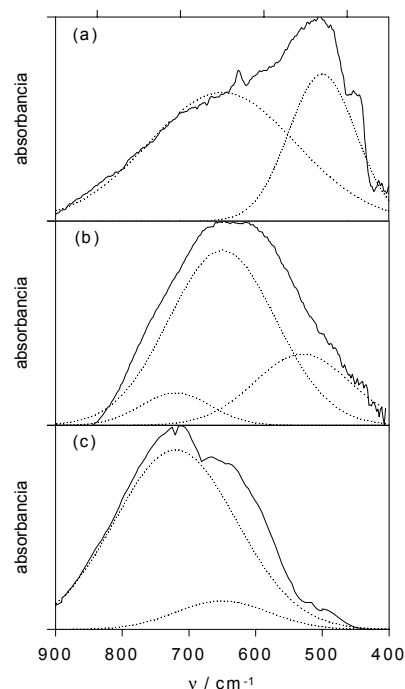


Figura 1. Zona de 400 a 900 cm^{-1} de los espectros infrarrojos a distintos pH de crecimiento: (a) 13.2, (b) 12.0 y (c) 9.2. En cada espectro se muestran las contribuciones individuales de las bandas centradas en 720, 650 y 530 cm^{-1} .

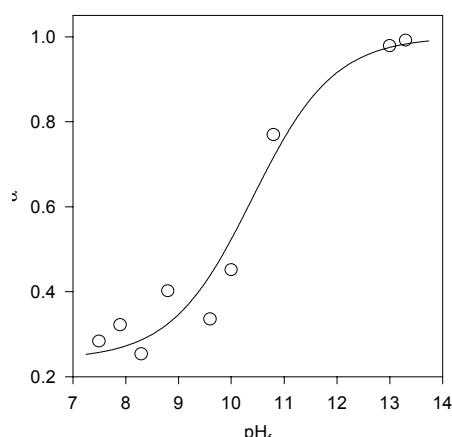


Figura 2. Grado de hidroxilación calculado vs. pH de formación.

Para mayor información contactarse con:

Gabriel Ybarra – gabriel@inti.gov.ar

[Volver a página principal](#) ◀