

The surface morphology of the electroless copper plating in presence of the imidazoles I-III is less rougher, contains smaller spherical grains and became porous (Fig.7).

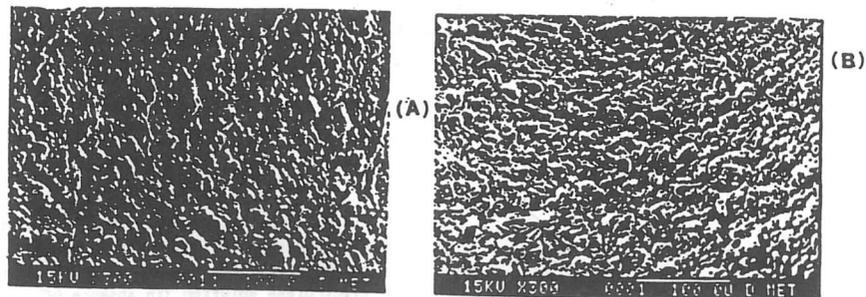


Fig.5. SEM morphological study of copper deposits obtained in presence of $5,7 \times 10^{-5}$ M IMD-III solution (A) and without additive (B).

This research was supported by CONACYT and DIGICSA-SEP.

REFERENCES.

- (1) M.M. Dávila Technical Report, june 1986.
- (2) F. Pearlstein, U.S. Pat. 3,222, 195; E.Torigai, G. Okuno, and H.Malkawa, U.S. Pat. 3,377, 174.
- (3) F. Pearlstein and D. Baudrand, "Electroless Deposition of Metals", American Electroplater's Society, Inc. 1972.

MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO ELÉCTRODO DE IRÍDIO INDUZIDAS POR POLARIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA

M. Teresa S. Portela, M. Irene S. Lopes e Inês T.E. Fonseca

CECUL(INIC), Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, R. Escola Politécnica, 58, 1294 Lisboa Codex, Portugal

Quando se pretende testar a actividade electrocatalítica dum material de electrodo importa em primeiro lugar conhecer, controlar e reproduzir a resposta do material às sucessivas polarizações electroquímicas, que serão posteriormente aplicadas na oxidação de moléculas para as quais se procura o catalisador.

Estudos recentes têm revelado que a actividade catalítica de materiais como, Au, Rh, Ru e Pt, entre outros, pode ser modificada por filmes finos ou espessos dos respectivos óxidos, produzidos por via electroquímica, in situ, [1,2].

Tendo por objectivo final testar a actividade catalítica do irídio para a oxidação electroquímica de pequenas moléculas orgânicas pretende-se em primeiro lugar (i) estabelecer as condições experimentais conducentes à obtenção de eléctrodos de irídio recobertos por filmes de espessura e composição variáveis, (ii) conseguir estados reprodutíveis e estáveis das superfícies modificadas e não modificadas e ainda (iii) estabelecer metodologias para recuperar facilmente o estado "não oxidado" do eléctrodo.

Estudos sobre o crescimento de filmes na superfície do eléctrodo de irídio foram realizados para as interfaces Ir/HClO₄ e Ir/H₂SO₄, em meio aquoso, quer por varrimentos

Ir/H₂SO₄ após polarizações sucessivas entre +0.04 e +1.35 V (she).

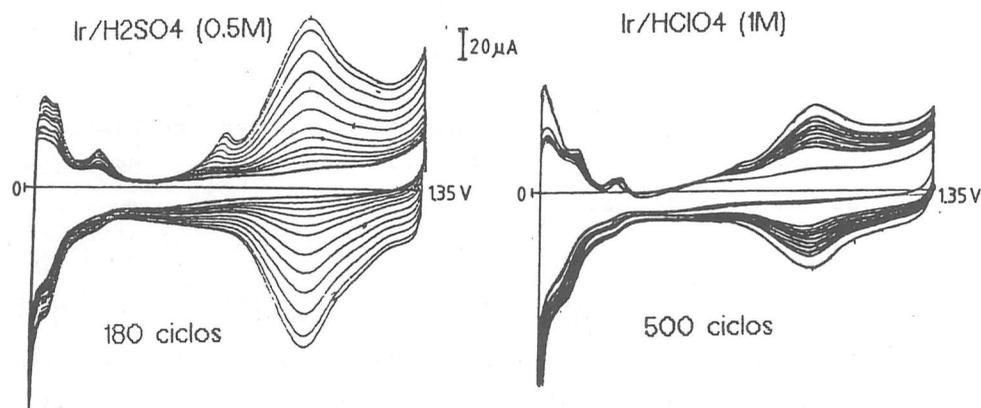


FIGURA 1: Crescimento de filmes de óxido após sucessivos varrimentos cíclicos de potencial. $v = 100 \text{ mV/s}$

Os efeitos da natureza e da concentração do electrólito suporte na velocidade de crescimento dos filmes são sintetizados no gráfico da Fig. 2.

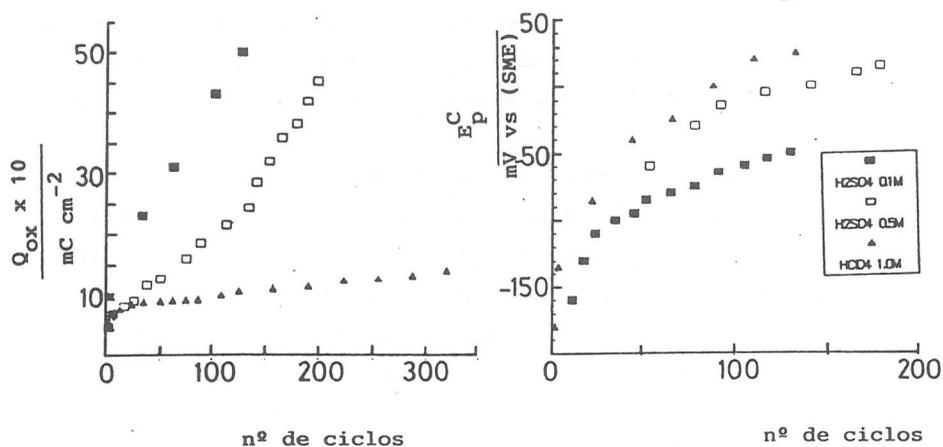


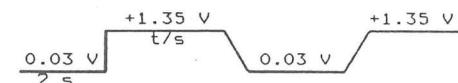
FIGURA 2: Velocidade de crescimento dos filmes de óxido em função do número de ciclos de varrimento em condições idênticas às da Fig. 1.

Enquanto em meio sulfúrico a quantidade de óxido parece crescer indefinidamente, a uma velocidade que é função da concentração do electrólito, em meio perclórico é clara a

tendência para um estado estacionário após ≈ 50 ciclos ($\approx 1,0 \text{ mC cm}^{-2}$). Para concentrações elevadas ($> 2M$) tanto em meio sulfúrico como em meio perclórico o eléctrodo mantém-se no estado "não oxidado" mesmo após um número bastante elevado de sucessivas polarizações cíclicas: soluções concentradas parecem inibir o crescimento de filmes espessos.

O crescimento de filmes por impulsos de potencial do tipo dos esquematizados na Tabela 1 foi também estudado.

TABELA 1. Cargas na região do óxido (+0,3 — +1,35 V) em função do tempo de polarização segundo o programa de potencial esquematizado:



initial state	Q _{ox} ^{an} (μC)		initial state
972 μC			532 μC
t (s)	H ₂ SO ₄ (0.5M)	HClO ₄ (1M)	t (s)
90	1290	644	90
180	1350	732	180
300	1410	790	300

Os aumentos mais significativos nas cargas são obtidos para tempos de polarização (+1,35 V) menores que 5 s, sendo maiores em meio sulfúrico do que em meio perclórico. Além do mais, os filmes têm a particularidade de serem estáveis, mesmo quando de imediato a interface é sujeita a varrimentos cíclicos sucessivos a velocidades relativamente baixas (50-100 mV/s).

A recuperação do estado inicial "não oxidado" do eléctrodo de irídio foi conseguido utilizando as seguintes metodologias:

de irídio foi conseguido utilizando as seguintes metodologias:

(i) Polarização do electrodo a +1,85 V, (região da evolução do O_2), durante alguns minutos (\approx 20 a 30 minutos), e desarejamento simultâneo da solução com N_2 ;

(ii) Tratamento à chama de gás butano, durante alguns segundos.

O processo (ii) é mais rápido e eficiente: os efeitos conseguidos (redução do óxido) são independentes da natureza e da espessura do filme.

Em termos de estabilidade pode concluir-se que em meio perclórico se obtêm estados mais estáveis do que em meio sulfúrico, e ainda, que os filmes obtidos por impulsos de potencial são mais estáveis do que os obtidos por varrimentos cíclicos.

Os resultados mostram, claramente, que a natureza do electrolito assim como a sua concentração, têm um papel predominante tanto na cinética como na natureza e morfologia dos filmes resultantes da polarização electroquímica do irídio.

REFERÊNCIAS

1. L.D. Burke and K.J. O'Dwyer, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1829.
2. L.D. Burke, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 18, R.E. White, J.O'M. Bockris and B.E. Conway, Plenum Press, N.Y., 1986.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem o apoio financeiro da JNICT (projecto n° PMCT/P/MPF/527/90) e do INIC (linha 1 do CECUL).
A M. Teresa C. Portela agradece à JNICT a bolsa de iniciação à investigação.

INFLUENCE OF "PSEUDOMONAS AERUGINOSA" ON THE PITTING CORROSION OF A 18/8 STAINLESS STEEL IN PHOSPHATE BORATE IN THE PRESENCE OF NaCl

I.- CHLORIDE ANIONS ACTION.

P. Esparza, J. Morales, M.P. Arévalo(*) and S. Gonzalez

Dpt. de Química Física, Universidad de La Laguna, Tenerife, Spain

(*) Catedra de Medicina Preventiva y Social, Facultad de Medicina Universidad de La Laguna, Tenerife, Spain.

INTRODUCTION

In solution containing chloride anions, the pitting corrosion can be obtained when the electrode potential exceeds a certain critical value (E_p). The initiation of pitting corrosion has been considered as a rare event both in space and time and consequently it can be treated as a statistical phenomenon (1-4).

The pitting corrosion of 304 stainless steel (304 SS) in a strong buffered chloride ions containing medium has been studied by using the potentiodynamic and potentiostatic techniques complemented with scanning electron microscopy observations.

EXPERIMENTAL

Working electrodes were made of 304 SS rods with a circular exposed area of \approx 0.3 cm² geometric area. Firstly, the metal surface was mechanically polished with fine grained emery paper and finally with 600 emery paper. Each polished specimen was rinsed with acetone, bidistilled water and finally dried in air at room temperature. A new pretreated specimen was used for each run. Measurements were made at 25°C with a conventional Pyrex glass cell containing the electrolyte solutions. The potential of the working electrode was measured against a saturated calomel electrode (SCE) provided with a Luggin-Haber capillary. All potentials in the text are referred to the SCE. The electrolyte prepared from A.R. chemicals and bidistilled water consisted of 0.10 M