

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Y FÍSICA

MODELIZACIÓN DE LA ELECTRODISOLUCIÓN DEL CINC  
EN MEDIO ÁCIDO

DAVID JIMÉNEZ ROMERO

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2004

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 23 d' Abril de 2004 davant un tribunal format per:

- D. Juan Evangelista Figueruelo Alejano
- D. Enrique Brillas Coro
- D. Michel Keddam
- D. Sergio González González
- D. Juan José Ruiz Sánchez

Va ser dirigida per:

D. Francisco Vicente Pedrós

D. José Juan García Jareño

©Copyright: Servei de Publicacions  
David Jiménez Romero

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-5970-4

Edita: Universitat de València  
Servei de Publicacions  
C/ Artes Gráficas, 13 bajo  
46010 València  
Spain  
Telèfon: 963864115

# *Modelización de la Electrodisolución del Cinc en Medio Ácido*



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

---

Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física

Memoria presentada por *David Giménez Romero*  
para aspirar al grado de Doctor en Químicas





Departamento de Química Física

C/ Dr. Moliner 50

46100 Burjassot (SPAIN)

E-mail: [proclq@uv.es](mailto:proclq@uv.es) Tel.: +34 96 354 30 22 Fax: +34 96 354 45 64

**D. Francisco Vicente Pedrós**, Profesor Titular de Química Física, y **D. José Juan García Jareño**, Investigador del Departamento de Química Física.

Certifican:

Que la Tesis Doctoral presentada sobre el tema “Modelización de la Electrodisolución del Cinc en Medio Ácido” ha sido realizada, bajo nuestra dirección, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia por el Licenciado en Química **D. David Giménez Romero** y mediante este escrito, autorizan su presentación para optar al grado de Doctor en Químicas.

Asimismo, hacen constar que las investigaciones realizadas se enmarcan dentro de los objetivos de los proyectos CICYT PTR 95-329 OP y CICYT-MAT/2000-0100-P4.

Burjassot, 17 Febrero 2004

Fdo: José Juan García Jareño

Fdo: Francisco Vicente Pedrós



## Agradecimientos

*El primer agradecimiento tiene que ir necesariamente a F. Vicente y J.J. García Jareño por el apoyo y la ayuda prestada durante la realización de este trabajo, pero especialmente se lo agradezco por haberme soportado durante el transcurso de estos últimos años. Por todo lo que hemos pasado juntos, ambos se han convertido durante el transcurso de los mismos en mis amigos.*

*El segundo agradecimiento es para mis padres, Félix y Teresa, cuyo esfuerzo me ha permitido cursar una carrera universitaria, sin la cual no hubiera podido realizar esta Tesis. A mi hermano Bruno por sus conocimientos en informática.*

*A mi novia Nuria, ya que la conocí al inicio del mismo y desde entonces me sigue aguantando (lo que es un mérito por su parte).*

*También tengo que agradecer los momentos pasados con mis amigos de siempre, José Francisco, Oscar, Mario, Miguel Ángel, Beatriz, María y Javi. Al igual que los pasados con los amigos de estos últimos años, Guillén, José Enrique, Isabel, Eva, Raquel, Maria Luisa... A mis compañeros de Laboratorio: Jerónimo Agrisuelas (mi compañero de frontón) y a Joan Gregori.*

*Por último, quiero hacer constar mi agradecimiento a mis directores F. Vicente y J.J. García-Jareño por su magisterio, a los miembros del Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia por las atenciones recibidas y a la Generalitat Valenciana por la concesión de una beca FPI.*

*En Burjassot a 17 de Febrero de 2004.*

*Por todo ello, muchas Gracias a todos.*

**DAVID GIMÉNEZ ROMERO**

*Laboratorio de Electroquímica  
Línea de Procesos Electrónicos*



## Índice

|  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| <b>Símbolos y Acrónimos</b>  | 9             |
| <b>1 Introducción</b>  | 11            |
| 1.1 <u>Objetivos y Resumen</u>   | 11            |
| 1.2 <u>El Azul de Prusia: Un Sistema de Referencia</u>   | 12            |
| 1.3 <u>Cinc: Un Elemento de Gran Importancia Biológica y Tecnológica</u>   | 13            |
| 1.4 <u>La Ecuación de Sauerbrey</u>  | 15            |
| <b>2 Experimental</b>  | 21            |
| 2.1 <u>Reactivos Químicos</u>  | 21            |
| 2.2 <u>Procedimientos Experimentales</u>   | 21            |
| 2.3 <u>Calibrado de la Microbalanza de Cuarzo</u>  | 23            |
| 2.4 <u>La Función <math>F(dm/dQ)</math></u>  | 27            |
| 2.5 <u>Validación de la Función <math>F(dm/dQ)</math> Mediante el Estudio del Sistema <math>ES \rightleftharpoons PB</math></u>                            | 29            |
| <b>3 Resultados y Discusión. Disolución Anódica del Cinc</b>   | 35            |
| 3.1 <u>Estudio Mediante la EQCM</u>  | 35            |
| 3.2 <u>Modelo Teórico de Disolución Anódica del Cinc</u>   | 45            |
| 3.2.1 <u>La Función de Impedancia Faradaica</u>  | 45            |
| 3.2.2 <u>Aproximación al Estado Estacionario</u>   | 49            |
| 3.2.3 <u>Relación de los Parámetros Cinéticos con los Elementos de los Circuitos Equivalentes</u>  | 52            |
| 3.2.4 <u>Evolución de los Diagramas de Nyquist de EIS con los Parámetros Cinéticos</u>   | 56            |
| 3.3 <u>Ajuste al Modelo Teórico</u>  | 63            |
| 3.4 <u>Puntos Singulares de los Diagramas de Nyquist</u>   | 66            |
| 3.5 <u>Análisis de Otro Tipo de Diagramas</u>  | 73            |
| 3.5.1 <u>Diagrama de Admitancia</u>  | 73            |
| 3.5.2 <u>Diagrama Cole-Cole</u>  | 77            |
| 3.5.3 <u>Diagrama del Logaritmo Decimal del Valor Absoluto de la Parte Real e Imaginaria de la Impedancia Frente al Logaritmo Decimal de la Frecuencia</u> | 79            |

|  | <i><u>Página</u></i> |
|--|----------------------|
| 3.5.4 <i>Diagrama de Bode en modo Capacitancia</i>                 | 82                   |
| 3.5.5 <i>Diagrama de Bode en modo Impedancias</i>                  | 85                   |
| 3.6 <i><u>Estudio Mediante EIS de la Rugosidad Superficial</u></i> | 91                   |
| <b>4 Conclusiones</b>  | 103                  |
| <b>5 Bibliografía</b>  | 105                  |

### Símbolos y Acrónimos

|                         |   |
|-------------------------|---|
| A                       | área electroactiva del electrodo de trabajo   |
| $A_0$                   | área geométrica del electrodo de trabajo  |
| $A_{\text{resonancia}}$ | área del resonador  |
| $A_{\text{eléctrica}}$  | área geométrica del electrodo de oro depositado sobre el cuarzo   |
| $b_i$                   | factor exponencial de la constante cinética del proceso $i^{\text{ésimo}}$  |
| C                       | capacidad eléctrica   |
| $C_{dl}$                | capacidad de doble capa   |
| d                       | grosor de la lámina de cuarzo   |
| $d_0$                   | grosor inicial de la lámina de cuarzo   |
| $d_e$                   | grosor del depósito electroquímico  |
| df                      | dimensión fractal   |
| E                       | potencial aplicado a un sistema electroquímico  |
| $\bar{E}$               | potencial dc de estabilización en una experiencia de EIS  |
| EIS                     | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica   |
| $E_y$                   | constante de cizallamiento del corte AT del cuarzo  |
| EQCM                    | Microbalanza Electroquímica de Cuarzo   |
| ES                      | sal de Everitt  |
| $\Delta E$              | variación del potencial aplicado durante una experiencia de EIS   |
| $\overline{\Delta E}$   | amplitud de la perturbación del potencial durante una experiencia de EIS  |
| f                       | frecuencia de resonancia  |
| $f_0$                   | frecuencia de resonancia inicial  |
| F                       | constante de Faraday, $96484.56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  |
| I                       | intensidad de corriente   |
| $j$                     | raíz cuadrada de -1   |
| $k_i$                   | constante cinética de la transferencia $i^{\text{ésima}}$   |
| $k_i^0$                 | factor pre-exponencial de la constante cinética de la transferencia $i^{\text{ésima}}$                            |
| $\overline{k_i^0}$      | factor pre-exponencial del factor pre-exponencial de la constante cinética de la transferencia $i^{\text{ésima}}$ |
| L                       | inductancia   |
| m                       | masa del depósito ubicado sobre el cuarzo   |
| $m_e$                   | masa del depósito electroquímico depositado sobre el $A_{\text{placa}}$   |

|                        |   |
|------------------------|---|
| $m_{\text{electrodo}}$ | masa del depósito electroquímico depositado sobre el $A_{\text{eléctrica}}$     |
| $m_q$                  | masa del cuarzo   |
| $n$                    | número de moles de electrones intercambiados por mol de sustancia electroactiva |
| PB                     | Azul de Prusia  |
| PM                     | peso molecular de la especie que se adsorbe o desorbe                           |
| PY                     | Amarillo de Prusia  |
| Q                      | carga involucrada en el proceso electródico en estudio                          |
| QCM                    | Microbalanza de Cuarzo  |
| R                      | resistencia eléctrica   |
| $R_u$                  | resistencia no-compensada   |
| SEM                    | Microscopio de barrido electrónico  |
| STM                    | Microscopio de efecto túnel   |
| t                      | tiempo  |
| v                      | velocidad de transmisión de una onda mecánica por un sólido                     |
| $\nu$                  | frecuencia  |
| $\omega$               | señal de frecuencia angular de una experiencia de EIS                           |
| Y                      | admitancia  |
| Z                      | impedancia  |
| $Z_e$                  | impedancia experimental   |
| $Z_f$                  | impedancia faradaica  |
| $\nu_i$                | porcentaje de corriente eléctrica debida a un proceso redox i                   |
| $\theta^0$             | número de centros activos iniciales   |
| $\theta_i$             | concentración superficial de la especie i                                       |
| $\bar{\theta}_i$       | concentración superficial de la especie i en el estado estacionario             |
| $\Delta\theta_i$       | variación de la concentración superficial de i durante una experiencia de EIS   |
| $\lambda$              | longitud de onda de resonancia  |
| $\lambda$              | relación de escalamiento  |
| $\xi$                  | ángulo de fase  |
| $\rho$                 | densidad del cuarzo   |

## 1. Introducción

### 1.1 *Objetivos y Resumen*

Esta Tesis se centra en el estudio de la reacción  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$  mediante la Microbalanza Electroquímica de Cuarzo y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Gran parte del esfuerzo realizado ha estado dirigido hacia el análisis de los resultados que proporcionan ambas técnicas electroquímicas.

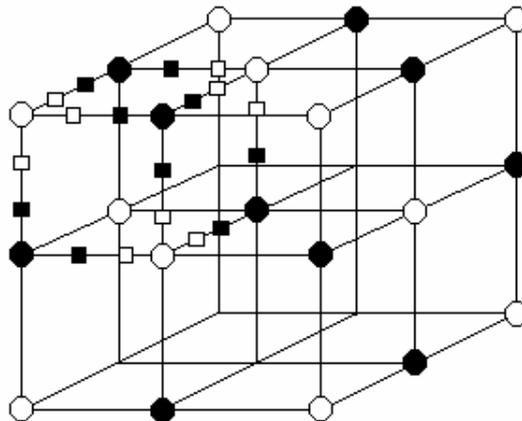
En este sentido, se ha aplicado la función  $F(dm/dQ)$  en la interpretación de la respuesta de este sistema electródico en la Microbalanza Electroquímica de Cuarzo. La utilidad de dicha función ha sido comprobada en el estudio del “Azul de Prusia”, ya que es un sistema de referencia en la línea de Investigación “Procesos Electródicos” del Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia.

Otras aportaciones metodológicas han surgido tras el análisis realizado de las funciones de impedancia  $Z(\omega)$ , admitancia  $Y(\omega)$  y capacitancia  $C(\omega)$  para la disolución anódica del cinc, mediante el contraste de dos tipos de modelos: a) el uso de funciones teóricas basadas en leyes cinéticas y b) el uso de circuitos equivalentes. Como resultado, se proponen distintas estrategias para el cálculo de los parámetros cinéticos. Éstas han resultado ser útiles para caracterizar distintos tipos de galvanizados de acero, así como para profundizar en el conocimiento de las reacciones electroquímicas en las que se producen dos transferencias electrónicas consecutivas. De esta manera, el objetivo principal de esta Tesis es la modelización de la electrodisolución anódica del cinc y, por ello, no se hace hincapié en las interesantes aportaciones bibliográficas existentes sobre los aspectos biológicos, tecnológicos y medioambientales del cinc.

Este tema de investigación tiene sus antecedentes en estudios previos de polarografía del Zn(II) y en la colaboración con la empresa Galvanizadora Valenciana S.A. (GALESA).

### 1.2 El Azul de Prusia: Un Sistema de Referencia

El Azul de Prusia (PB) es un poli(hexacianoferrato) ferroso hidratado. El origen del color azul del PB es debido a la transición electrónica desde un ion  $\text{Fe}^{2+}$  de bajo espín coordinado a un carbono, a un ion  $\text{Fe}^{3+}$  de alto espín coordinado a un nitrógeno, dicha transición ocurre cuando la luz visible es absorbida alrededor de los 680nm.



**Figura 1.-** Celda unidad de la estructura cristalina del PB. (○) Fe(III), (●) Fe(II), (■) C y (□) N.

La celda unidad del PB cristalino posee una simetría cúbica centrada en las caras y en el cuerpo [1] (Figura 1). En esta simetría, los átomos de Fe(III) ocupan los vértices y los centros de las caras del cubo, todos ellos coordinados a los átomos de nitrógeno provenientes del ion cianuro. Por su parte, el grupo atómico hexacianoferrato,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , ocupa los centros de las aristas y la posición central del cubo. Las moléculas de agua completan la esfera de coordinación de los átomos de Fe(III). Encontrándose de manera aleatoria, a lo largo de la estructura, una serie de vacantes en la celda unidad; debiéndose la no distribución estadística de las mismas a la inclusión de iones cloruro y cationes en la estructura del polímero inorgánico. Estos iones provienen de los productos de partida en el proceso de síntesis del PB.

Los depósitos electroquímicos de las películas de PB han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a sus interesantes propiedades electroquímicas y electrocromáticas [2-5]. Estudios de rayos X y difracción de neutrones han revelado una estructura zeolítica con canales de un diámetro de alrededor 3.2 Å [1, 6]. Estos canales son la vía por la cual se produce el movimiento del disolvente y de iones a través de la película electroactiva [4].

Las películas de PB presentan dos formulaciones diferentes en función de su contenido en iones potasio; el PB *insoluble*,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , y el PB *soluble*,  $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ . El nombre de *soluble* e *insoluble* está relacionado únicamente con la incorporación de iones potasio a la



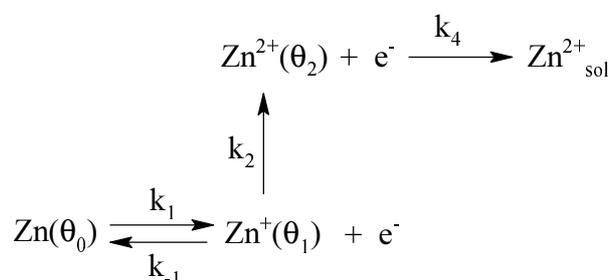


donde  $\theta_i$  son las concentraciones superficiales de las especies postuladas en el mecanismo de disolución del cinc y  $k_i$  las constantes cinéticas. En este mecanismo el par redox del cinc no es el ion hidroxilo, sino los protones del medio.

Según observan Magaino *et al.* [16], el potencial de corrosión del Zn es constante entre los pH 2 y 3, con un valor próximo a  $-1.00V$  respecto al electrodo de referencia  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ , disminuyendo drásticamente a partir de  $pH=3$  por la precipitación de la cincita. Este mismo autor observa que los diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia electroquímica, a circuito abierto y a  $pH>3$ , presentan un bucle inductivo a bajas frecuencias, mientras que a  $pH<3$  no se observa este bucle.

Como se ha comentado anteriormente, a un  $pH<3$  la capa pasiva de cincita se disuelve, por lo que el cinc queda desprotegido y es atacado por la disolución. Como describieron Maja *et al.* [18], la disolución de los depósitos de cinc se inicia por el centro de la placa y gradualmente se va extendiendo por el resto de la superficie. Al mismo tiempo se puede observar una vigorosa descarga de hidrógeno.

Por otro lado, otros autores han postulado como mecanismo de reacción el representado en la Figura 3 [19, 20], en el cual se omite la etapa de autocatálisis del cinc, aún conociéndose que existen evidencias plausibles de su existencia en el proceso de electrodeposición del cinc [21].

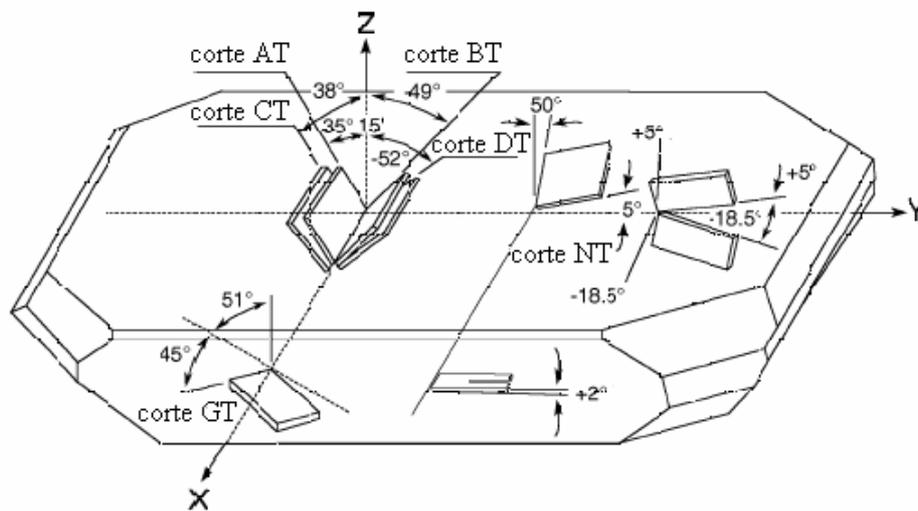


**Figura 3.-** Mecanismo de disolución del cinc postulado para pH ácido [19, 20].

#### 1.4 La Ecuación de Sauerbrey

La microbalanza de cuarzo (QCM) es un dispositivo en el que el efecto piezoeléctrico se usa como herramienta para detectar cambios muy pequeños de masa. En un principio se utilizó para investigar los procesos de transferencia de materia en las interfaces gas/sólido y gas/líquido/sólido [22, 23]. En la microbalanza electroquímica de cuarzo (conocida en la bibliografía como EQCM) se usa una de las caras de una lámina de cuarzo como soporte del electrodo en contacto con la disolución de electrolito, lo que sirvió para que se estudiaran los

cambios que se producen en las interfaces electrificadas [24-28]. Es un dispositivo “in situ”, el cual proporciona información analítica cuantitativa [29-31], ya que permite correlacionar variaciones de masa a tiempo real, cuando se produce el experimento electroquímico. Esto ha permitido obtener información sobre una gran diversidad de fenómenos químico-físicos, tales como deposición [32-35], electrocristalización [36-39], cinética de deposición [40-44], electrodisolución en corrosión [45-48], intercalación [49], electrocromismo [50, 51], adsorción de gases [52], absorción de gases [53], evolución de gases [54, 55], caracterización de sistemas poliméricos [56-60], etc. Este instrumento, en la actualidad, puede llegar a sensibilidades inferiores al nanogramo.

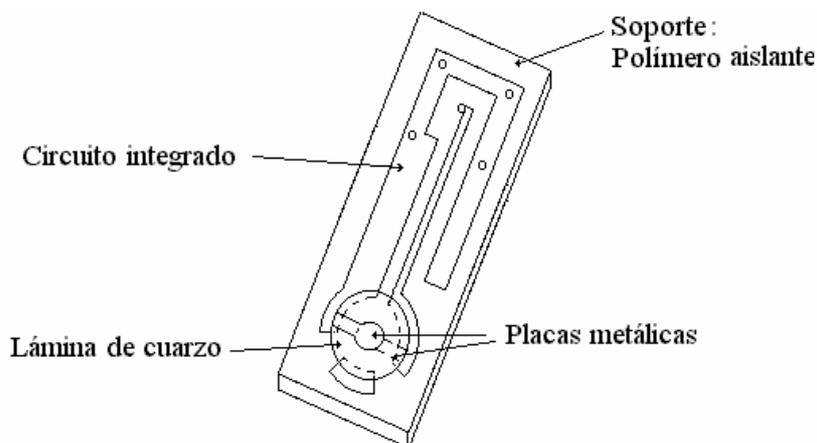


**Figura 4.-** Sistema de referencia de un cristal de cuarzo ideal, con sus respectivos cortes usados en la QCM. Figura extraída de <http://www.huarpe.com/electronica/osc/oscilador-xtal.html>.

El sistema de referencia que se utiliza en un cristal de cuarzo (Figura 4) es el siguiente: como el corte transversal de la sección principal de un cristal de cuarzo ideal es hexagonal, se denomina como eje Z al eje perpendicular a esta sección hexagonal, eje óptico, al eje X o eléctrico, al eje perpendicular a Z y en la dirección de un vértice del hexágono, y al eje Y o eje mecánico, al eje perpendicular a un lado del hexágono. El cristal presenta propiedades piezoeléctricas en cualquier dirección excepto a lo largo del eje óptico. Los cristales utilizados en la microbalanza de cuarzo son láminas delgadas cortadas paralelas a los planos XZ o YZ, que se conocen, respectivamente, como cortes X o Y. El corte "AT" (35° de inclinación con respecto al plano XZ (Figura 4)) es el más utilizado y se fabrica hasta frecuencias relativamente altas, mostrando una excelente estabilidad de frecuencia frente a las variaciones de la temperatura. Una lámina de este tipo, en su modo fundamental de oscilación, se contrae y expande a lo largo de un eje normal a las caras principales por efecto de un campo eléctrico

perpendicular a dicho eje, el plano principal permanece en reposo y las dos caras tienen la máxima amplitud de movimiento.

La microbalanza de cuarzo se fundamenta en la relación existente entre la variación de la frecuencia de resonancia de una lámina de cuarzo y el recorrido de la onda mecánica transversal que lo atraviesa. La lámina de cuarzo se encuentra incluida entre dos placas metálicas que a su vez se integran dentro de un circuito eléctrico (Figura 5). El circuito eléctrico es el responsable de generar un campo eléctrico oscilante entre las dos placas, lo cual provoca el comportamiento piezoeléctrico de la lámina de cuarzo; cuya frecuencia de resonancia varía según el tipo de corte y el espesor de la lámina, por ello las variaciones en el grosor de la lámina debido a depósitos de materiales se detectan como variaciones en la frecuencia de resonancia. Este mismo circuito mide la frecuencia de resonancia de la lámina, en términos de impedancias conocidas, con el uso de un puente eléctrico cuyo balance es dependiente de la frecuencia de resonancia de la lámina; por este motivo la frecuencia de resonancia debe de ser constante. Los límites prácticos de la frecuencia de resonancia varían desde 50 kHz a 15 MHz, al disminuir el grosor de la lámina de cuarzo se aumenta la sensibilidad de la QCM, pero al mismo tiempo aumenta el ruido que interfiere en la medida; el balance entre la señal y el ruido corresponde a 6MHz.



**Figura 5.-** Esquema de un soporte electrónico de la microbalanza electroquímica de cuarzo.

La ecuación que relaciona la variación de la frecuencia de resonancia con el grosor de la lámina de cuarzo y con la especie que se adsorbe o desorbe es la llamada “Ecuación de Sauerbrey” [22], dicha ecuación se deduce a continuación:

La condición de resonancia para un recorrido de onda uniforme y compacto es:

$$d = \frac{\lambda}{2} \quad (1)$$

Transformando esta ecuación en medida de frecuencia obtenemos:

$$f = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \quad (2)$$

donde la velocidad de transmisión de una onda mecánica transversal por un sólido es igual a:

$$v = \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \quad (3)$$

La distancia que recorre la onda varía con la masa depositada sobre el cuarzo, ambas magnitudes pueden relacionarse de la siguiente manera:

$$d = d_0 + d_e \quad (4)$$

$$d_e = \frac{m_e}{\rho A_{resonancia}} \quad (5)$$

En la Ec. (4) se ha considerado que existe un aumento del grosor de la placa durante la experiencia de medida. Si hubiese una disminución del grosor, la ecuación que rige este proceso, Ec. (4), sería la misma, pero en vez de sumar el grosor debido al depósito eléctrico éste se restaría.

En el cálculo del depósito eléctrico, Ec. (5), se ha introducido una aproximación, considerar que todo lo que se deposita sobre el metal posee la misma densidad que el cuarzo [61, 62]. Esta hipótesis se apoya en el brillante heurístico argumento introducido por Sauerbrey, que dice que las propiedades elásticas de una película depositada no pueden contribuir a la frecuencia de resonancia, siempre y cuando la película esté enteramente localizada dentro de la región del mínimo de la amplitud del desplazamiento del resonador y por lo tanto, no tiene lugar la deformación del material depositado. Esto conlleva que la variación de frecuencia sea independiente de todas las propiedades del material depositado excepto de su masa [63]. Es una buena aproximación al problema según corroboran los datos

experimentales, aunque sólo es válida cuando el espesor del depósito es ínfimo en comparación con el espesor de la lámina de cuarzo, lo que equivale en la práctica a una relación entre masas  $m/m_q < 2\%$ . Las ecuaciones deducidas para este mismo fenómeno con planteamientos más rigurosos, presentan relaciones similares a las deducidas mediante esta aproximación [61, 62, 64, 65].

Continuando con la deducción, se puede despejar la masa depositada sobre el cuarzo en función de la frecuencia de resonancia, obteniendo:

$$d_0 + d_e = \frac{1}{2f} \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \quad (6)$$

$$d_0 + \frac{m_e}{\rho A_{resonancia}} = \frac{1}{2f} \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \quad (7)$$

$$m_e = \frac{\rho A_{resonancia}}{2} \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \frac{1}{f} - \rho A_{resonancia} d_0 \quad (8)$$

Para llegar hasta la “Ecuación de Sauerbrey”, se debe diferenciar la ecuación anterior y considerar que las variaciones de frecuencia no alteran la densidad del material.

$$dm_e = -\frac{\rho A_{resonancia}}{2} \sqrt{\frac{E_y}{\rho}} \frac{1}{f^2} df \quad (9)$$

$$df = -\frac{2f_0^2}{A_{resonancia} \sqrt{E_y \rho}} dm_e \quad (10)$$

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_{resonancia} \sqrt{E_y \rho}} \Delta m_e \quad (11)$$

La Ec. (11) es conocida con el nombre de “Ecuación de Sauerbrey” [22], y se utiliza habitualmente para la interpretación de los datos que proporciona la microbalanza de cuarzo. En su cálculo se ha tenido en cuenta que las variaciones de la frecuencia de resonancia son despreciables con respecto a la frecuencia de resonancia del cuarzo. Si se toma un valor de  $E_y$  de  $294.7 \cdot 10^9 \text{ dyna cm}^{-2}$  [66], una densidad del electrodo de cuarzo de  $2.6506 \text{ g cm}^{-3}$  [67] y una  $A_{resonancia}$  de  $19.6 \text{ mm}^2$ , el valor teórico de la constante de proporcionalidad es de  $4.17 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$ .

Por todo ello, la sencillez de la “Ecuación de Sauerbrey”, permite medir variaciones de masa en procesos electroquímicos, siempre y cuando no haya complicaciones viscoelásticas.

## 2. Experimental y Procedimientos

### 2.1 *Reactivos Químicos*

Los reactivos que han sido utilizados en este trabajo son:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cristalizado de la casa D'Hemio – Laboratorios, químicamente puro.
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  de la casa Panreac, reactivo para análisis.
- $\text{H}_3\text{BO}_3$  de la casa R.P. Normapur<sup>®</sup>, reactivo para análisis.
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de la casa Sigma, reactivo para análisis.
- Ar de la casa AIR LIQUIDE, UN 1006 ADR.
- KCl de la casa Fluka, reactivo para análisis.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de la casa D'Hemio – Laboratorios, químicamente puro.
- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  de la casa Panreac, reactivo para análisis.
- HCl 36% min de la casa R.P. Normapur<sup>TM</sup> AR, reactivo para análisis.
- $\text{KNO}_3$  de la casa Probus, reactivo para análisis.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la casa R.P. Normapur<sup>®</sup>, reactivo para análisis.
- $\text{CuSO}_4$  de la casa D'Hemio – Laboratorios, reactivo para análisis.

### 2.2 *Procedimientos Experimentales*

Los experimentos electroquímicos fueron llevados a cabo en una celda comercial de tres electrodos, donde el contraelectrodo fue una lámina de platino y el electrodo de referencia el de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ . El electrodo de trabajo consistía, según la técnica, en un electrodo de oro (Matel-Fordahl o CQE Troyes) para las experiencias de EQCM o cortes de  $0.5\text{cm}^2$  de placas de acero galvanizado, proporcionadas por GALESA, para las experiencias de EIS. Las placas de acero de diferentes tipos de galvanizado presentaban los siguientes espesores (comprobados mediante imágenes SEM de cortes transversales de estas placas):

- Galvanizado electrolítico, con un espesor del recubrimiento de cinc de alrededor  $5\text{-}10\mu\text{m}$ .
- Galvanizado en continuo, con un espesor de alrededor  $20\mu\text{m}$ .
- Galvanizado en caliente, entre  $50\text{-}150\mu\text{m}$ .
- Galvanizado a pistola, con un espesor entre  $100\text{-}200\mu\text{m}$ .

El estudio por EIS, de la evolución de la respuesta de la disolución anódica del cinc con el potencial, fue realizado utilizando como electrodo de trabajo las placas del galvanizado a pistola. La impedancia fue llevada a cabo por medio de un potenciostato-galvanostato PAR 273A (EG&G Instruments), empleando el analizador de frecuencias lock-in-amplifier PAR 5210 (EG&G Instruments). Las medidas de impedancia fueron realizadas en el intervalo de frecuencias que va desde 0.05 a  $10^4$ Hz, con una amplitud de señal de 5mV r.m.s. La disolución de trabajo consistía en  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.33M y pH 4.4 [68].

Los ajustes de los datos de impedancia a los distintos modelos han sido llevados a cabo mediante un software de mínimos cuadrados (desarrollado en este laboratorio) basado en el método de Marquardt para optimización de funciones y el sistema de pesos de J.R. ManDonald para la parte real e imaginaria de la impedancia [69-71].

Las imágenes de los electrodos de trabajo fueron obtenidas mediante un escáner Genius Color Page-HR6X a una resolución de 4800ppp y sobre un área geométrica de  $4\text{cm}^2$ . Por otra parte, las imágenes de microscopia electrónica (SEM) fueron obtenidas mediante el XL-30 ESEM (Philips) sobre  $0.36\text{mm}^2$ , mientras que las imágenes de microscopia de efecto túnel (STM) fueron obtenidas mediante el METRIS-1000 (Burleigh Instrumentations) y sobre  $0.0049\text{mm}^2$ .

Los experimentos de EQCM fueron llevados a cabo usando el oscilador UPR15/RT0100 de 6MHz (que fue construido por el UPR15 del CNRS en Paris, Francia), el frecuenciómetro Fluke PM6685, el multímetro Keithley 2000 y el potenciostato PAR 263A (EG&G Instruments). Todos los instrumentos están controlados por medio de una tarjeta GPIB. Este sistema permite medir alrededor de tres puntos por segundo. La celda fue termostatzada por medio de un baño Heto Denmark. Los electrodos de trabajo en la EQCM fueron suministrados por Matel-Fordahl y CQE Troyes.

Las condiciones de aplicabilidad de la EQCM implican que las películas depositadas sobre el electrodo de oro sean suficientemente rígidas. Con películas muy finas de PB,  $d=0.14\mu\text{m}$ , el comportamiento viscoelástico de la película de PB no afecta drásticamente al coeficiente de sensibilidad de la masa y, además, permanece constante con la variación del potencial [72]. Por lo tanto, si las películas de PB se han depositado sobre el electrodo de oro de la microbalanza de cuarzo, se puede simultáneamente obtener las curvas voltamperométricas (corriente vs. potencial) y las variaciones de la masa del electrodo de trabajo con el potencial de ciclado.

Se ha de tener en cuenta que otras contribuciones no-ideales que pueden causar variaciones en la frecuencia de resonancia del cuarzo, como es el efecto de rugosidad, no son esperables para películas delgadas [72, 73].

Las experiencias electrogravimétricas del estudio de la reacción electroquímica  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$  han sido realizadas en un intervalo de potencial que va desde  $-0.70V$  a  $-1.35V$ , a una velocidad de barrido de  $20mV/s$ , una temperatura de  $297.5K$ , con un tiempo de estabilización de  $120s$  a  $-0.70V$  y en una disolución desoxigenada o no por burbujeo de argón durante  $5min$ . Esta disolución está compuesta por:  $ZnSO_4$   $10mM$ ,  $H_3BO_3$   $0.32M$ ,  $NH_4Cl$   $0.26M$  y  $Na_2SO_4$   $1.33M$  [68].

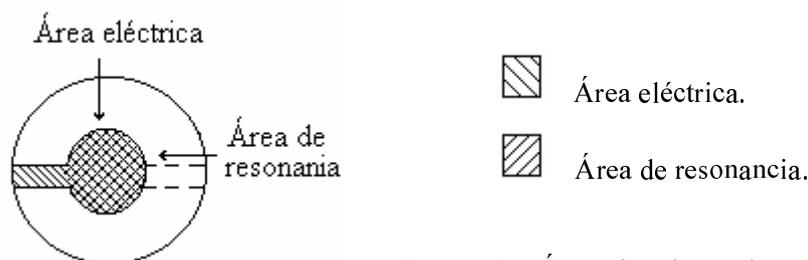
El Azul de Prusia se ha depositado por vía galvanostática usando un potenciostato-galvanostato PAR 273A (EG&G Instruments), a una intensidad constante de  $-40\mu A\ cm^{-2}$  durante  $150s$  en una disolución de  $FeCl_3$   $0.02M$ ,  $K_3Fe(CN)_6$   $0.02M$  y  $HCl$   $0.01M$  [4]. Antes de la realización de las experiencias de voltamperometría cíclica se estabiliza el electrodo de trabajo durante  $60s$  al potencial de inicio.

### 2.3 Calibrado de la Microbalanza de Cuarzo

Para el empleo de la microbalanza electroquímica de cuarzo se dispuso de dos electrodos de cuarzo diferentes, en función del fabricante, CQE Troyes y Matel-Fordahl. Estas láminas de cuarzo se diferencian entre sí en dos aspectos:

1. Las láminas de cuarzo presentan frecuencias de resonancia distintas en función del grosor de las mismas, Ec.(11). Así las láminas provenientes de CQE Troyes poseen una frecuencia de resonancia de  $6.00\ MHz$ , mientras que las suministradas por Matel-Fordahl presentan una frecuencia de resonancia de  $6.01\ MHz$ .
2. El área de resonancia es la misma para ambas láminas,  $19.6\ mm^2$ , pero por el contrario, el área eléctrica varía en función del fabricante. Las láminas del fabricante CQE Troyes presentan un área eléctrica de  $29.6\ mm^2$ , mientras que las láminas de Matel-Fordahl presentan un área eléctrica de  $25.6\ mm^2$ . La falta de coincidencia entre el área eléctrica y de resonancia de la placa es debida a que el campo eléctrico, causante del comportamiento piezoeléctrico del cuarzo, solamente se aplica en la zona que queda entre los dos depósitos de oro de la lámina de cuarzo (Figura 6).

Para encontrar la relación experimental entre la variación de frecuencia y la masa, que predice la “Ecuación de Sauerbrey”, se deben elegir unas condiciones de trabajo en las cuales por cada  $n$  electrones transferidos se intercambie con el medio un átomo de alguna especie conocida. Dicho requisito se cumple en la electrodeposición de cobre durante tres minutos a una intensidad constante de  $-2\text{mA}$  en una disolución de  $\text{CuSO}_4$   $0.5\text{M}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$ ,  $\text{pH}=1.92$  y a una temperatura de  $297.2\text{K}$ . Este procedimiento de calibrado ha sido ya usado en estudios anteriores [74-76].



**Figura 6.-** Área eléctrica y de resonancia de un electrodo de la Microbalanza Electroquímica de Cuarzo.

En la Figura 7 y en la Figura 8 se representa la carga total que se intercambia sobre el electrodo de trabajo en función de la frecuencia de resonancia del cuarzo. En el tramo inicial del depósito, la carga que atraviesa el electrodo de trabajo está linealmente relacionada con la frecuencia de resonancia del mismo. Para calcular la constante de Sauerbrey se debe considerar que la transferencia electrónica es uniforme en toda la superficie del electrodo de oro, debido a su homogeneidad. De esta manera, se puede correlacionar la masa depositada sobre el área de resonancia del electrodo con la depositada sobre el área eléctrica mediante la relación existente entre ambas áreas.

$$\frac{A_{\text{eléctrica}}}{A_{\text{resonancia}}} dm_e = - \frac{A_{\text{resonancia}} \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_{\text{eléctrica}}}{A_{\text{resonancia}}} df \quad (12)$$

$$dm_{\text{electrodo}} = - \frac{A_{\text{resonancia}} \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_{\text{eléctrica}}}{A_{\text{resonancia}}} df \quad (13)$$

Transformando la masa en carga mediante las leyes de Faraday, se calcula la constante de proporcionalidad entre la masa y la frecuencia de resonancia del cuarzo. Se obtiene así la Ec. (15), en la cual la carga que atraviesa el electrodo se considera en valor absoluto.

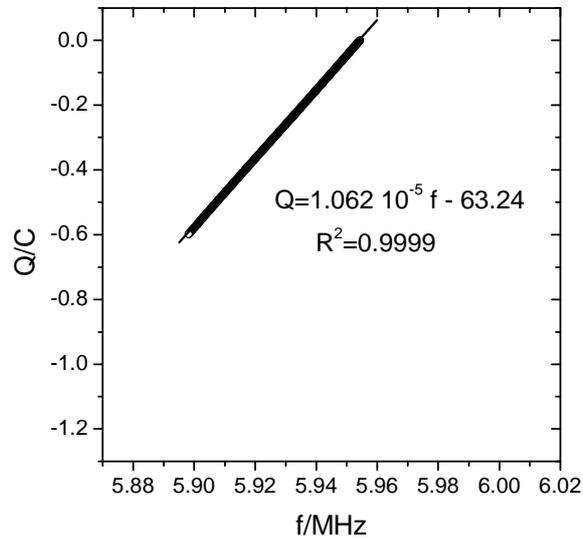
$$\frac{1}{F} \frac{PM}{n} dQ = - \frac{A_{resonancia} \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_{eléctrica}}{A_{resonancia}} df \quad (14)$$

$$dQ = - \frac{A_{resonancia} \sqrt{E_y \rho}}{2f_0^2} \frac{A_{eléctrica}}{A_{resonancia}} F \frac{n}{PM} df \quad (15)$$

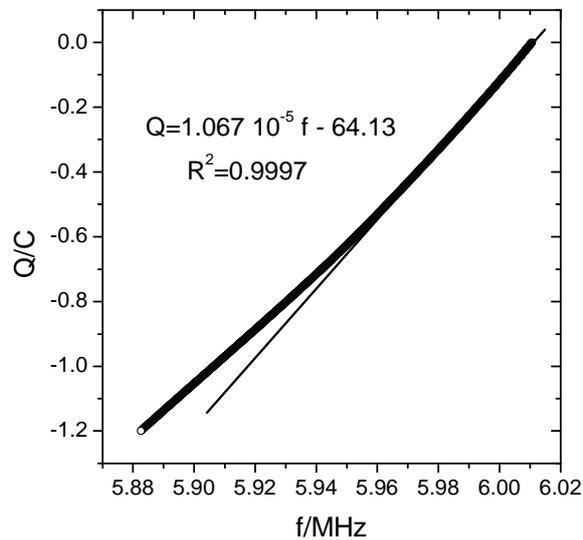
Las láminas del fabricante CQE Troyes presentan unas derivadas de la carga total con respecto a la frecuencia de resonancia del sistema de  $1.062 \cdot 10^{-5} \text{ C Hz}^{-1}$ , mientras que en las del fabricante Matel-Fordahl estas derivadas presentan un valor de  $1.067 \cdot 10^{-5} \text{ C Hz}^{-1}$ , correspondientes ambas a unas constantes de Sauerbrey de  $4.32 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$  y de  $3.71 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores coinciden en orden con el calculado teóricamente,  $4.17 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$ , pero no en el valor absoluto de la magnitud, por lo que se toman los valores calculados experimentalmente como los coeficientes de transformación de las medidas de frecuencia en medidas de masa.

A partir de este momento, las variaciones en frecuencia se representarán como variaciones en la masa total del electrodo de trabajo, tomando para ello estos coeficientes de calibrado multiplicados por sus respectivas relaciones de área.

Otro punto importante es reseñar que la carga eléctrica deja de variar linealmente con la frecuencia para masas de depósito superiores a 0.13mg, en el caso de las láminas de cuarzo de Matel-Fordahl, lo que nos da un límite aproximado de validez de la “Ecuación de Sauerbrey” en estos electrodos. Esta masa está muy lejos de los valores de trabajo habituales.



**Figura 7.-** Calibrado mediante electrodeposito de cobre de las láminas de cuarzo del fabricante CQE Troyes, aplicando una intensidad de corriente constante de -2mA en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  0.5M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M, pH 1.92 y a una temperatura de 297.2K.



**Figura 8.-** Calibrado mediante electrodeposito de cobre de las láminas de cuarzo del fabricante Matel-Fordahl, aplicando una intensidad de corriente constante de -2mA en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  0.5M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M, pH 1.92 y a una temperatura de 297.2K.

#### 2.4 La Función $F(dm/dQ)$

La relación masa/carga eléctrica permite obtener información sobre la masa molecular de las especies que se adsorben o desorben durante un experimento electroquímico, mediante la siguiente expresión [77]:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum \frac{AW_i}{n_i} \nu_i \pm \text{contribuciones debidas a las variaciones de masa} \quad (16)$$

debidas a especies no cargadas

donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96484.56 \text{C mol}^{-1}$ ),  $\Delta Q$  es la carga eléctrica que atraviesa el electrodo y  $\Delta m$  la variación de masa sobre el mismo.  $PM_i$  representa la masa molecular de la especie cargada  $i$  involucrada en el proceso faradaico,  $n_i$  la carga eléctrica de la especie  $i$  y  $\nu_i$  representa la proporción de carga eléctrica neutralizada por la participación de este ion. En algunos sistemas es importante considerar que especies no cargadas, tales como el disolvente, pueden participar en el proceso electroquímico. Esta participación puede producir cambios de masa y, sin embargo, su movimiento no está asociado a un flujo de carga eléctrica. De esta manera, la participación de estas especies puede modificar la relación masa/carga obtenida.

El análisis puntual de la relación masa/carga eléctrica proporciona información muy útil en el estudio de los mecanismos electródicos. En los sistemas redox, donde la transferencia electrónica se produce mediante el intercambio de una única especie cargada, la relación  $F(dm/dQ)$  proporciona la razón entre el peso molecular de esta especie y el número de electrones transferidos por el sistema a cada potencial de estudio, ya que:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{PM}{n} \frac{1}{F} \frac{dQ}{dt} \quad (17)$$

$$F \frac{\frac{dm}{dt}}{\frac{dQ}{dt}} = \frac{PM}{n} \quad (18)$$

$$F \frac{dm}{dQ} = \frac{PM}{n} \quad (19)$$

donde  $n > 0$  si los electrones intercambiados pertenecen a un proceso oxidativo, mientras que  $n < 0$  si pertenecen a un proceso reductivo.

Cuando participan más especies cargadas, se cumple:

$$\sum \frac{dm_i}{dt} = \sum \frac{PM_i}{n_i} \frac{1}{F} \frac{dQ_i}{dt} \quad (20)$$

$$\frac{d \sum m_i}{dt} = \sum \frac{PM_i}{n_i} \frac{1}{F} \nu_i \frac{dQ}{dt} \quad (21)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dQ}{dt} \frac{1}{F} \sum \frac{PM_i}{n_i} \nu_i \quad (22)$$

$$1 = \sum \nu_i \quad (23)$$

Obteniendo así la expresión general de la función  $F(dm/dQ)$ :

$$F \frac{dm}{dQ} = \sum \frac{PM_i}{n_i} \nu_i \quad (24)$$

Lo que equivale a la siguiente expresión analítica:

$$F \frac{\frac{dm}{dt}}{I} = \sum \frac{PM_i}{n_i} \nu_i \quad (25)$$

donde  $I$  es la intensidad de corriente y  $n_i$  posee el mismo criterio de signos que en el caso anterior. De esta manera, el cálculo del valor de esta función con el tiempo facilita información, “in situ”, de las especies que intervienen en la transferencia electrónica.

Para la obtención de la función  $F(dm/dQ)$  el primer paso debe consistir en el suavizado de la curva experimental masa vs tiempo obtenida durante el barrido voltamperométrico. Para ello se pueden utilizar distintos métodos de suavizado. En este trabajo se ha utilizado el método conocido como valor medio, donde se calcula el valor de la masa en cada instante como el valor medio de la masa en un intervalo de cinco puntos alrededor del valor central.

La siguiente operación es calcular la derivada puntual de la masa respecto al tiempo. Dicho cálculo se realiza mediante la media de las pendientes de la recta que pasa por el punto

buscado y su valor anterior y la recta que pasa por dicho punto y su valor posterior. En muchos casos también es recomendable realizar un suavizado de la curva experimental corriente vs tiempo.

Para el cálculo de la función  $F(dm/dQ)$  se deben multiplicar puntualmente los valores de la derivada de la masa en función del tiempo por la constante de Faraday y dividirla, a su vez, por el valor de la intensidad de corriente, Ec. (25). De esta manera, el signo de la función  $F(dm/dQ)$  indica la especie intercambiada sobre el electrodo de trabajo. Así, esta función es negativa cuando el sistema intercambia cationes, mientras que es positiva cuando intercambia aniones.

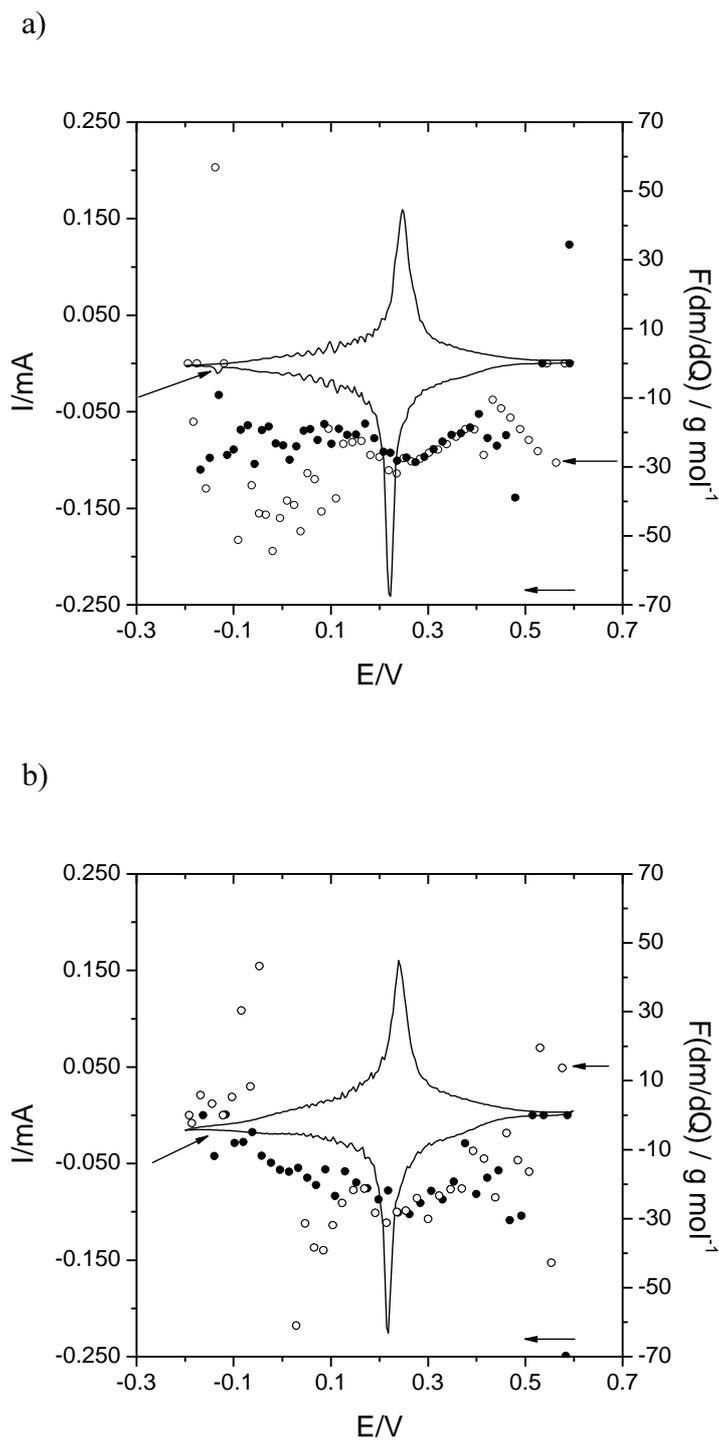
### 2.5 Validación de la Función $F(dm/dQ)$ Mediante el Estudio del Sistema $ES \rightleftharpoons PB$

Para validar el uso de la función  $F(dm/dQ)$  se ha utilizado el sistema electroquímico Sal de Everitt (ES) $\rightleftharpoons$ Azul de Prusia (PB), por ser un sistema estable y bastante conocido por el grupo de Electroquímica en el cual se enmarca esta Tesis Doctoral [78-84].

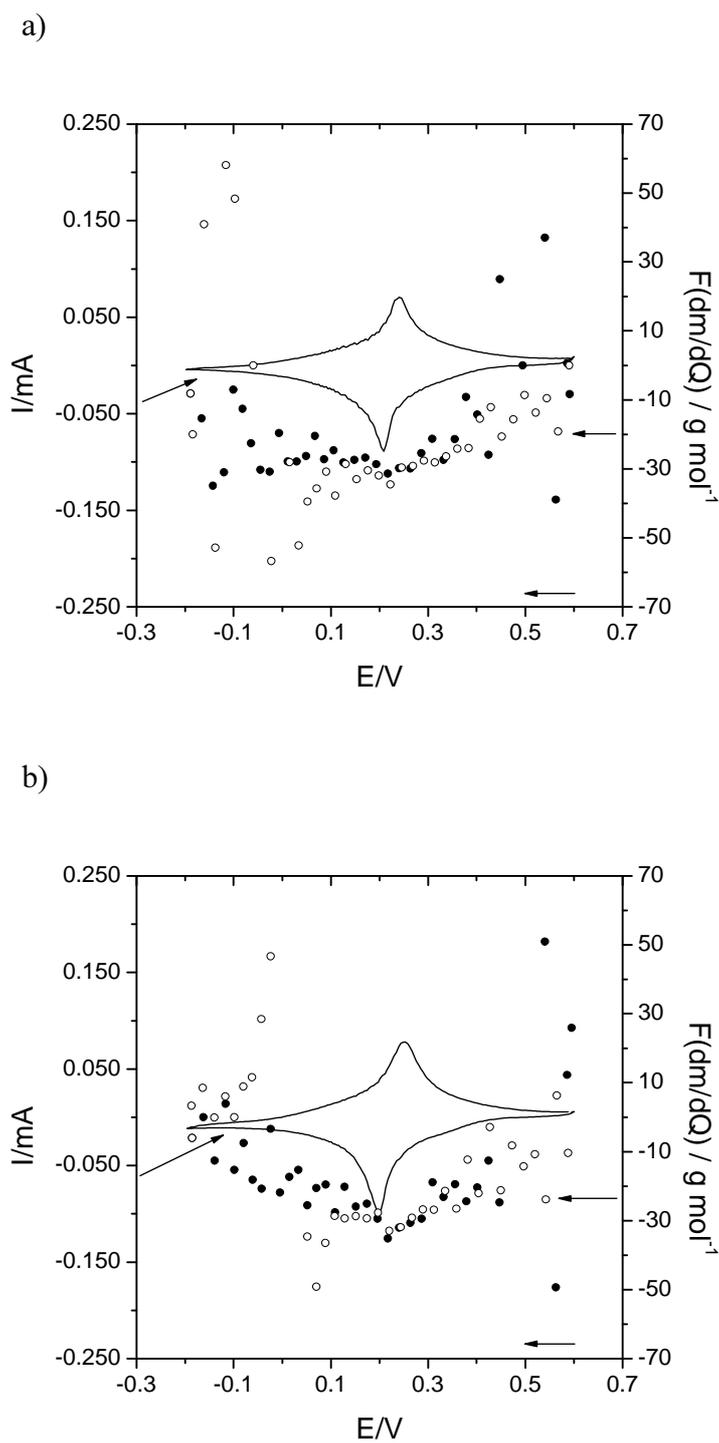
En la Figura 9 y en la Figura 10 se observan los valores de la función  $F(dm/dQ)$  correspondientes a los voltamperogramas de la reacción  $ES \rightleftharpoons PB$ , en una disolución de KCl 0.5M y  $KNO_3$  0.5M, respectivamente. Como se puede observar los valores de esta función son similares en ambos medios, consecuentemente es factible considerar que esta reacción no depende apreciablemente de los aniones presentes en disolución cuando el PB está estabilizado.

El valor negativo de la función  $F(dm/dQ)$  indica que este sistema intercambia mayoritariamente cationes durante la reacción  $ES \rightleftharpoons PB$  [4]. En un análisis por zonas, se observa que, a potenciales próximos al potencial de pico, el valor de la función  $F(dm/dQ)$  es próximo al valor de  $-39g\ mol^{-1}$ , lo cual correspondería con la estequiometría de la reacción (ii). Por lo tanto, los iones potasio entran y salen de la película de Azul de Prusia sin moléculas de agua [75]. Además, el sistema es muy reversible, pues la función  $F(dm/dQ)$  presenta valores idénticos en los dos sentidos del barrido voltamperométrico.

A potenciales alrededor de 0.40V, el valor de la función  $F(dm/dQ)$  está próximo a  $-20\ g\ mol^{-1}$ , lo cual corresponde a la participación de los protones hidratados en la reacción  $ES \rightleftharpoons PB$  [75, 81-83].



**Figura 9.-** Representación puntual de la función  $F(dm/dQ)$  vs potencial durante ciclos voltamperométricos entorno al proceso  $ES \rightleftharpoons PB$ . Las condiciones experimentales fueron: KCl 0.5M, pH=2.5, a una velocidad de barrido de 10mV/s y a una temperatura de  $297.9 \pm 0.1$ K. Las marcas circulares sin rellenar representan los valores de la función  $F(dm/dQ)$  de los barridos anódicos y las marcas circulares rellenas las de los barridos catódicos. (a) La disolución de trabajo fue desaireada burbujando Ar durante 5min. (b) Sin burbujear Ar durante 5 min.



**Figura 10.-** Representación puntual de la función  $F(dm/dQ)$  vs potencial durante ciclos voltamperométricos entorno al proceso  $ES \rightleftharpoons PB$ . Las condiciones experimentales fueron:  $KNO_3$  0.5M,  $pH=2.5$ , a una velocidad de barrido de  $10mV/s$  y a una temperatura de  $297.9 \pm 0.1K$ . Las marcas circulares sin rellenar representan los valores de la función  $F(dm/dQ)$  de los barridos anódicos y las marcas circulares rellenas las de los barridos catódicos. (a) La disolución de trabajo fue desaireada burbujando Ar durante 5min. (b) Sin burbujear Ar durante 5 min.

Por otra parte, en el intervalo de potencial entre [-0.20, 0.20]V, la función  $F(dm/dQ)$  presenta valores inferiores (en valor absoluto) al correspondiente intercambio mayoritario de cationes potasio. En cambio, en disoluciones de NaCl [84] el sistema presenta, en este intervalo de potenciales, valores de la función  $F(dm/dQ)$  alrededor de  $-23 \text{ g mol}^{-1}$ , correspondiente a la masa atómica del catión sodio deshidratado. Este hecho indica que, no son los aniones los responsables de la disminución del función  $F(dm/dQ)$  en este intervalo de potenciales, ya que dicha función no se ve influenciada cuando el catión presente en la disolución es el sodio. Por tanto, son los protones hidratados los responsables de dicha disminución. Esto explicaría la no disminución de la función  $F(dm/dQ)$  en una disolución de NaCl, pues los dos cationes presentes en la disolución, cationes sodio y protones hidratados, poseen masas atómicas muy parecidos,  $23 \text{ g mol}^{-1}$  y  $19 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. Esta hipótesis se corrobora, debido a que la función  $F(dm/dQ)$  no se ve modificada al variar el anión presente en la disolución (Figura 9 y Figura 10).

Se puede pensar que, durante el barrido catódico y después de la zona de máxima intensidad de corriente (de mayor intercambio de cationes), existe una carencia de cationes potasio en los alrededores del electrodo. Por consiguiente, el sistema para alcanzar su electroneutralidad intercambia protones hidratados, ya que poseen una mayor velocidad de difusión que los cationes potasio. Posteriormente, cuando el sistema alcanza valores de corriente eléctrica más pequeños, la difusión de los cationes potasio de la disolución hacia el electrodo se facilita y, por tanto, la función  $F(dm/dQ)$  aumenta su valor absoluto (Figura 9 y Figura 10).

En presencia de oxígeno molecular en la disolución (Figura 9 y Figura 10), el sistema presenta un proceso redox adicional en el intervalo de potencial entre [-0.20, 0.00]V y durante el barrido catódico. Este proceso redox fue atribuido por Itaya *et. al.* [85] a la catálisis de la reducción de oxígeno por medio del PB, independientemente del anión presente en la disolución.



En este intervalo de potencial, los valores de la función  $F(dm/dQ)$  son inferiores (en valor absoluto) cuando existe oxígeno molecular disuelto en el medio (Figura 9 y Figura 10). Inclusive, la función  $F(dm/dQ)$  indica que durante el barrido anódico, en el tramo de potenciales desde [-0.20, -0.10]V, el sistema intercambia aniones en presencia de oxígeno

molecular en la disolución. Así, teniendo en cuenta que la reacción mayoritaria en este intervalo de potenciales es la catálisis de la reducción de oxígeno, la salida de estos aniones puede ser atribuida a esta reacción. Además, en ausencia de oxígeno molecular en la disolución, este intercambio no se produce. De esta manera, la disminución de los valores de la función  $F(dm/dQ)$  en el intervalo de potenciales entre  $[-0.20, 0.00]$ V en presencia de oxígeno molecular en la disolución, es atribuible al intercambio simultáneo de cationes y aniones.

Todo ello queda corroborado en la Figura 9 y en la Figura 10, pues los valores de la función  $F(dm/dQ)$  de los voltamperogramas de la reacción  $ES \rightleftharpoons PB$ , entre  $[-0.20, 0.00]$ V, disminuyen (en valor absoluto) en mayor medida cuando existen iones cloruro en disolución. Debido a su tamaño, los aniones nitrato participan en menor medida en esta reacción electroquímica que los iones cloruro.

El estudio del sistema mediante la función  $F(dm/dQ)$  indica que, el mecanismo global del proceso  $ES \rightleftharpoons PB$ , no se ve modificado apreciablemente por la variación del anión presente en la disolución. Por todo ello, el empleo de la función  $F(dm/dQ)$  permite corroborar el mecanismo electroquímico propuesto en la bibliografía para el sistema electroquímico  $ES \rightleftharpoons PB$ .

El análisis de los resultados de la Microbalanza Electroquímica de Cuarzo a través de la función  $F(dm/dQ)$  resulta ser un procedimiento provechoso para el estudio de los mecanismos electroquímicos, tanto desde un punto de vista de las especies que intervienen en dichos mecanismo, como de la estequiometría de los mismos.



### 3. Resultados y Discusión. Disolución Anódica del Cinc

#### 3.1 Estudio Mediante la EQCM

La electrodeposición y electrodisolución del cinc han sido estudiadas por medio de la medida simultánea de las variaciones de la intensidad de corriente y de la masa producidas sobre la superficie del electrodo de trabajo durante un experimento de voltamperometría cíclica (Figura 11). En esta Figura se distinguen dos intervalos de potencial:

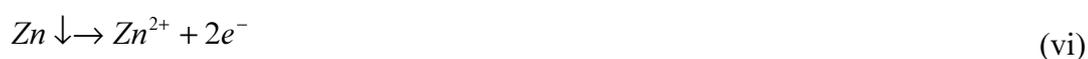
a) Entre -1.05V y -1.35V, el cinc es reducido y depositado sobre el electrodo de oro. Estos procesos tienen lugar tanto durante el barrido anódico como catódico. En este intervalo de potencial se produce un incremento continuo de masa, 1.4  $\mu\text{g}$ , que corresponde al depósito de alrededor 25-30 monocapas de cinc. Simultáneamente a este proceso se produce la reacción de descarga de hidrógeno.



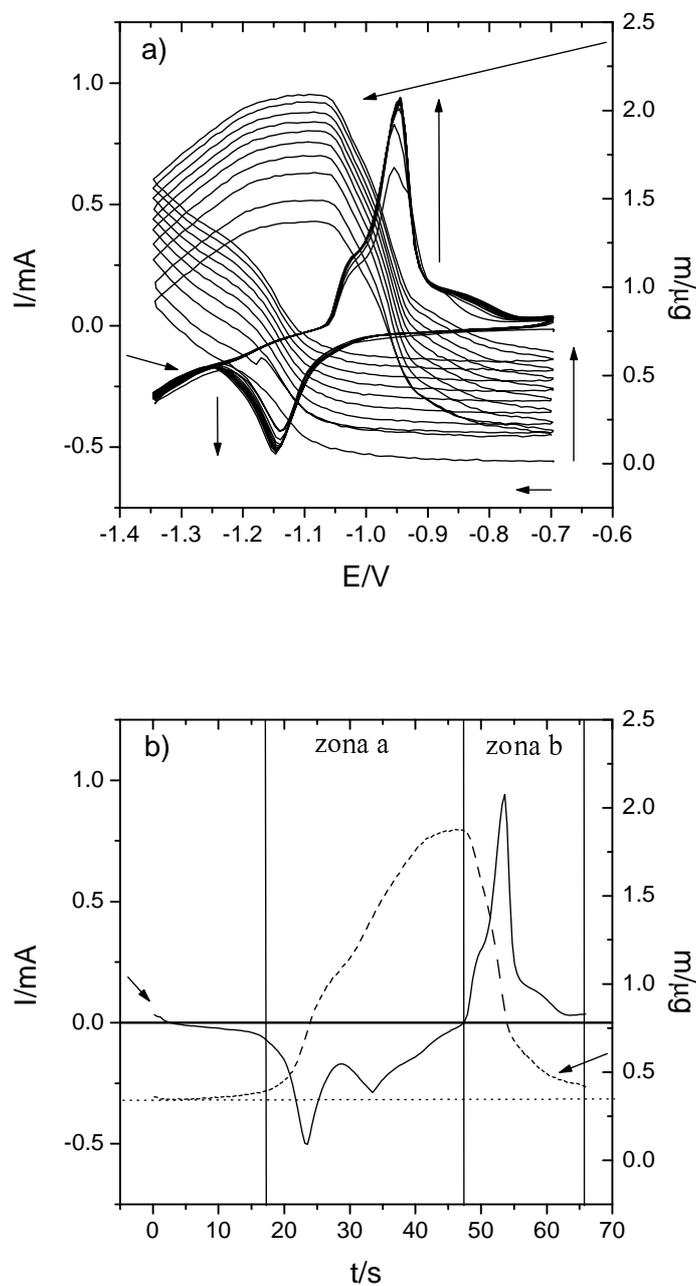
y



b) Entre -1.05V y -0.70V, durante el barrido anódico, el cinc depositado se oxida abandonando la superficie del electrodo de oro.



La carga eléctrica correspondiente a la reacción de deposición del cinc es alrededor de 1.5-1.6 veces mayor que la carga eléctrica correspondiente al proceso de electrodisolución. Una posible explicación de esta diferencia puede deberse a un proceso de pasivación del cinc. Sin embargo, esta posibilidad no es la principal causa de estas diferencias, ya que después de su electrodisolución la masa depositada sobre el electrodo de trabajo es únicamente el 5% del



**Figura 11.-** Variaciones de masa sobre el electrodo de trabajo durante los barridos voltamperométricos de una disolución compuesta por:  $ZnSO_4$  10mM,  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M y  $NH_4Cl$  0.26M, a una velocidad de barrido de 20mV/s y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1K$ , en el intervalo de potencial desde  $-0.70V$  a  $-1.35V$ . (a) Curvas corriente-masa vs potencial. (b) Curva de corriente-masa vs tiempo para el sexto ciclo.

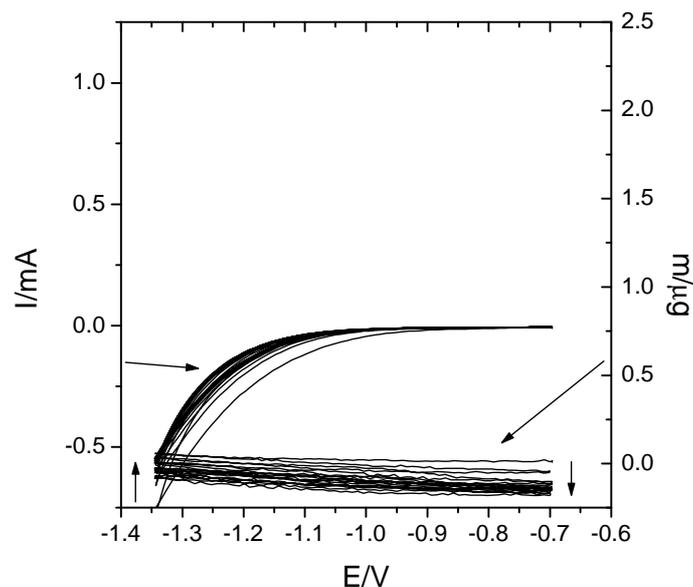
máximo de la masa depositada. De esta manera, es más preciso atribuir este desequilibrio en el balance de carga a la descarga de hidrógeno que tiene lugar durante el proceso de la electrodisolución del cinc.

Cuando estas curvas se analizan con el ciclado sucesivo del sistema, se observa un paulatino aumento de la masa depositada sobre el electrodo de trabajo entre los sucesivos ciclos. Este aumento de masa puede ser debido a un posible proceso de pasivación del cinc, pero también a la adsorción o absorción de iones presentes en la disolución sobre este electrodo. La Figura 12 muestra las variaciones de masa y corriente durante un barrido voltamperométrico de un electrodo de oro en la misma disolución que la Figura 11a, pero en ausencia de  $Zn^{2+}$  en la misma. En este experimento, la masa depositada sobre el electrodo de oro no aumenta con el sucesivo ciclado del sistema, indicando que no existe un importante proceso de adsorción o absorción en estas condiciones experimentales.

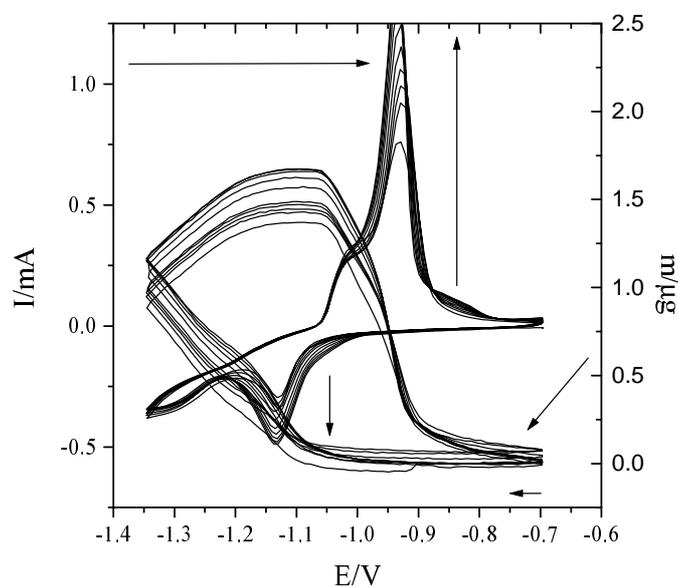
La Figura 13 muestra los mismos experimentos que la Figura 11a, excepto por el hecho de que en la disolución se ha burbujeado argón durante 5min. antes de empezar el barrido voltamperométrico. De esta manera, el oxígeno molecular es eliminado de la disolución creando una atmósfera inerte alrededor de la disolución de trabajo. En la Figura 13 se observa que las diferencias de masa entre los sucesivos ciclos son insignificantes en comparación a las presentes en la Figura 11a. Por lo tanto, este aumento de masa (Figura 11a) se debe principalmente a la pasivación parcial del cinc causada por la presencia de oxígeno molecular en la disolución.

Prueba de este proceso de pasivación es el hecho que la intensidad máxima de los picos de oxidación (disolución) del cinc sea, alrededor, del 17-37% menor cuando los voltamperogramas están realizados en presencia de oxígeno molecular. Además, la diferencia entre las cargas eléctricas de reducción y oxidación es mayor cuando el experimento se llevó a cabo en presencia de oxígeno molecular en la disolución.

Algunos autores atribuyen esta capa pasiva a la precipitación del hidróxido de cinc [86, 87] o a la reacción redox entre el oxígeno molecular y el cinc metálico. En otros trabajos se propone que la reducción del oxígeno molecular causa una variación local del pH de la disolución y por tanto favorece la formación de la capa de hidróxido [88]. Sin embargo, a partir de nuestros resultados, no se puede discernir entre ambas posibilidades.



**Figura 12.-** Curvas de corriente-masa vs potencial durante sucesivos barridos voltamperométricos. Las condiciones experimentales fueron:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.32M y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M, a una velocidad de barrido de 20mV/s y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1\text{K}$ , en el intervalo de potencial desde  $-0.70\text{V}$  a  $-1.35\text{V}$ .



**Figura 13.-** Curvas de corriente-masa vs potencial durante sucesivos barridos voltamperométricos. Las condiciones experimentales fueron:  $\text{ZnSO}_4$  10mM,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.32M y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M, a una velocidad de barrido de 20mV/s y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1\text{K}$ . La disolución fue desaireada burbujando Ar durante 5min. y el intervalo de potencial de estudio va desde  $-0.70\text{V}$  a  $-1.35\text{V}$ .

**Tabla 1.-** Relación masa/carga eléctrica durante sucesivos barridos voltamperométricos. Las condiciones experimentales fueron: ZnSO<sub>4</sub> 10mM, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.32M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.32M y NH<sub>4</sub>Cl 0.26M, una velocidad de barrido de 20mV/s y una temperatura de 297.5±0.1K. La disolución en ausencia de oxígeno fue desaireada burbujeando Ar durante 5min.

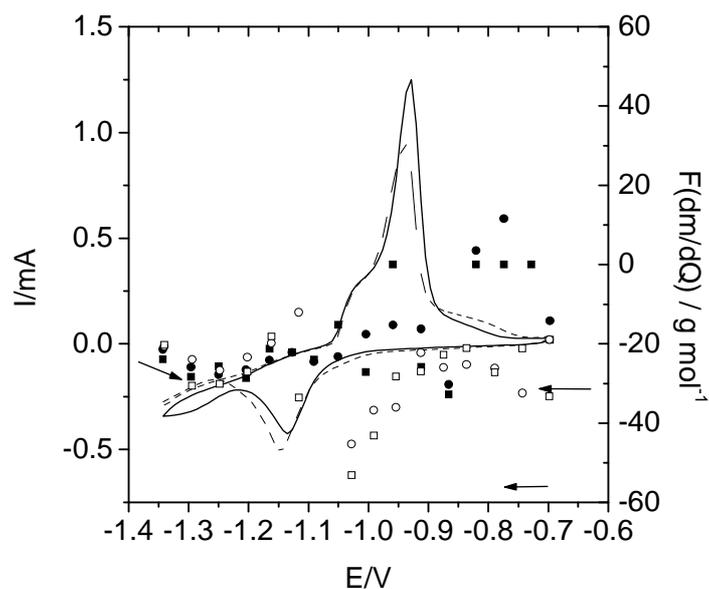
| ciclo | F(Δm/ΔQ) g mol <sup>-1</sup><br>presencia de oxígeno |                  | F(Δm/ΔQ) g mol <sup>-1</sup><br>ausencia de oxígeno |                  |
|-------|--|------------------|---|------------------|
|       | tramo<br>catódico                                    | tramo<br>anódico | tramo<br>catódico                                   | tramo<br>anódico |
| 1     | -21  | -34              | -22   | -33              |
| 2     | -20  | -31              | -22   | -32              |
| 3     | -24  | -31              | -23   | -32              |
| 4     | -24  | -31              | -23   | -32              |
| 5     | -23  | -31              | -23   | -31              |
| 6     | -24  | -31              | -24   | -31              |
| 7     | -23  | -31              | -24   | -32              |
| 8     | -23  | -30              | -24   | -31              |
| 9     | -23  | -30              | -24   | -30              |

La relación masa/carga eléctrica durante un experimento voltamperométrico permite obtener información sobre la masa molecular de las especies que se adsorben o desorben durante un proceso electroquímico, como se ha comentado en el apartado 2.4. La Tabla 1 muestra los valores de la función  $F(\Delta m/\Delta Q)$ , evaluada a partir de las curvas voltamperométricas correspondientes a la Figura 11a y a la Figura 13 para los tramos anódicos y catódicos. Lo primero que indica esta tabla es que los valores de esta función no difieren significativamente cuando los experimentos son llevados a cabo en ausencia o presencia de oxígeno molecular en la disolución. Se puede decir que el oxígeno molecular no controla los mecanismos de disolución y deposición del cinc en estas condiciones experimentales.

La relación masa/carga evaluada en el intervalo de potencial correspondiente al pico de oxidación en ambos sistemas no varía con el número de ciclos y su valor prácticamente coincide con el esperado para un proceso en el cual dos electrones son intercambiados por cada átomo de cinc que abandona la superficie del electrodo de trabajo:

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- \quad F \frac{\Delta m}{\Delta Q} \Big|_{esperada} = -\frac{65.4}{2} = -32.7 \text{ g mol}^{-1} \quad (\text{vii})$$

Por otro lado, el valor de la función  $F(\Delta m/\Delta Q)$  durante el tramo de reducción es significativamente inferior al esperado para un proceso en que un ion  $Zn^{2+}$  se reduce a  $Zn(0)$  y se deposita sobre el electrodo de trabajo mediante la participación de dos electrones,  $-32.7g\ mol^{-1}$ . Esta disminución puede ser explicada en base a que tiene lugar en estos potenciales una importante descarga de hidrógeno simultánea a la reducción del cinc. De esta manera, la descarga de hidrógeno contribuye a la medida de corriente sin producir un cambio neto de la medida de masa.



**Figura 14.-** Representación puntual de la función  $F(dm/dQ)$  vs potencial durante un ciclo voltamperométrico. Las condiciones experimentales fueron:  $ZnSO_4$  10mM,  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M y  $NH_4Cl$  0.26M, a una velocidad de barrido de 20mV/s y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1K$ . El intervalo de potencial es de -0.70V a -1.35V. En los experimentos en ausencia de oxígeno, la disolución de trabajo era desaireada burbujando Ar durante 5min. La línea continua corresponde al voltamperograma en ausencia de oxígeno y la línea quebrada al voltamperograma en presencia de oxígeno. Las marcas circulares representan los valores de la función  $F(dm/dQ)$  en ausencia de oxígeno y las marcas cuadradas los valores de la función  $F(dm/dQ)$  en presencia de oxígeno. Las marcas sin relleno representan los barridos anódicos y las marcas rellenas los barridos catódicos.

Un análisis puntual de la relación masa/carga eléctrica es una buena herramienta para estudiar los mecanismos electroquímicos. La Figura 14 muestra la variación de la función  $F(dm/dQ)$  durante los experimentos voltamperométricos correspondientes a la Figura 11a (en presencia de oxígeno) y a la Figura 13 (en ausencia de oxígeno). Lo primero que se observa es que no existen apenas diferencias entre los valores de esta función en presencia y ausencia de oxígeno molecular en el medio experimental. Lo que indica que la formación de la capa pasiva es un proceso químico.

Durante el pico catódico, en el intervalo de potencial entre -1.05V y -1.35V, la función  $F(dm/dQ)$  prácticamente no varía, presentando un valor entre -22 y  $-25 \text{ g mol}^{-1}$  incluso a potenciales donde la descarga de hidrógeno puede ser importante. Por consiguiente, la posibilidad de inserción en el depósito de cinc de moléculas de disolvente que acompañan a los iones  $\text{Zn}^{2+}$  es desestimada, pues este proceso causaría valores más altos de la función  $F(dm/dQ)$ . En cambio, en este caso, la función  $F(dm/dQ)$  presenta un valor inferior al esperado para un proceso puro de reducción del cinc,  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ . Esta constancia del valor de esta función puede ser matemáticamente explicada considerando que existe una relación estequiométrica entre los dos procesos electroquímicos que tienen lugar en este intervalo de potencial (la descarga de hidrógeno y el proceso de reducción del cinc). De esta manera, el mecanismo global de reacción se puede expresar de la siguiente manera:



El valor esperado para la función  $F(dm/dQ)$  en base a este mecanismo corresponde a  $-22 \text{ g mol}^{-1}$ , el cual coincide con el valor experimental presentado por la función  $F(\Delta m/\Delta Q)$ . Este mecanismo se corrobora por el hecho de que la carga eléctrica correspondiente al proceso de reducción del voltamperograma (Figura 13) es alrededor de 1.5 a 1.6 veces superior a la carga eléctrica que atraviesa el electrodo de trabajo durante el proceso de oxidación; por lo tanto, la reducción del cinc necesita la participación de tres electrones por cada átomo de cinc depositado. Previamente, algunos autores también han postulado la catálisis química de la reducción del cinc por parte del radical hidrógeno [89-92].

El pico de oxidación del cinc puede ser dividido en tres secciones (Figura 14):

1. Un hombro entre los potenciales -1.05V y -0.95V.
2. El pico entre -0.95V y -0.90V. Donde las corrientes de pico son superiores cuando la disolución es desaireada.
3. Otro hombro que aparece a potenciales entre -0.90V y -0.70V. Este hombro es más evidente en disoluciones en presencia de oxígeno.

Estos intervalos de potencial muestran distintos valores de la función  $F(dm/dQ)$ . A lo largo del hombro inicial, la función  $F(dm/dQ)$  varía entre  $-60 \text{ g mol}^{-1}$  y  $-40 \text{ g mol}^{-1}$ . A lo largo del segundo intervalo, esta función disminuye rápidamente desde  $-40 \text{ g mol}^{-1}$  hasta  $-20 \text{ g mol}^{-1}$  y, en el intervalo correspondiente al segundo hombro, la función  $F(dm/dQ)$  prácticamente permanece constante alrededor del valor de  $-30 \text{ g mol}^{-1}$ .

Estos resultados pueden ser interpretados considerando que la oxidación del cinc transcurre a través de dos transferencias electrónicas consecutivas [19]. El mecanismo electroquímico propuesto es el siguiente:

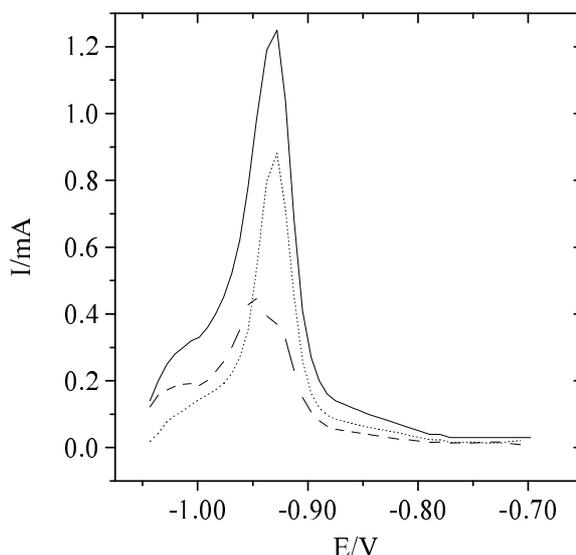


El primer proceso es una reacción heterogénea, donde el ion  $\text{Zn}^+$  no se encuentra sobre la superficie del electrodo de trabajo, mientras que el segundo proceso consiste en un mecanismo homogéneo. De esta manera, los valores esperados de  $F(dm/dQ)$  son  $-65 \text{ g mol}^{-1}$  para la reacción heterogénea y  $0 \text{ g mol}^{-1}$  para la homogénea. La estabilización de los cationes  $\text{Zn}^+$  puede tener lugar mediante la participación de los iones y/o disolvente presentes en disolución.

Por otra parte, debido a que el  $\text{Zn(I)}$  no se ha encontrado en disolución y no está sobre electrodo de trabajo, se puede decir que una nueva fase no rígida debe de encontrarse entre el electrodo de trabajo y la disolución. En esta fase, el  $\text{Zn(I)}$  queda estabilizado y debido a su no rigidez no resuena en la EQCM. Esta hipótesis es consistente con la existencia de un exceso de concentración superficial de  $\text{Zn(I)}$  adsorbido sobre la superficie del metal. Un recubrimiento poroso se observa por SEM cuando las muestras de cinc son previamente estudiadas en disoluciones acuosas de cloruro amónico [93].

Teniendo en cuenta este mecanismo de reacción, a lo largo del hombro entre  $[-1.05\text{V} - 0.95\text{V}]$ , la velocidad del proceso global está controlada por una concentración máxima de la especie  $\text{Zn(I)}$  en los alrededores de la superficie del electrodo, debido a que la reacción (x) es bastante lenta. Seguidamente, desde  $-0.95\text{V}$  a  $-0.90\text{V}$  la segunda reacción empieza a tener importancia y por tanto la corriente eléctrica se incrementa pronunciadamente. En esta zona, la función  $F(dm/dQ)$  disminuye, ya que una parte de la corriente que atraviesa el electrodo no implica un cambio de masa sobre su superficie. El valor mínimo entorno a  $-20 \text{ g mol}^{-1}$  se alcanza a potenciales cercanos al potencial de pico e indica que la corriente atribuida al

proceso (x) es superior a la reacción correspondiente a (ix); debido a un exceso de la concentración superficial de Zn(I).



**Figura 15.-** Deconvolución de los voltamperogramas lineales de los procesos de electrodisolución del cinc. Las condiciones experimentales fueron:  $\text{ZnSO}_4$  10mM,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.32M y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M, a una velocidad de barrido de 20mV/s y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1\text{K}$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min. El intervalo de potenciales de estudio es de  $-1.35\text{V}$  a  $-0.70\text{V}$ . La línea continua corresponde al voltamperograma experimental, la línea quebrada al voltamperograma de la reacción (ix) y la línea punteada al voltamperograma de la reacción (x)

Después del pico, durante el hombro que aparece entre los potenciales  $-0.90\text{V}$  y  $-0.70\text{V}$ , la función  $F(\text{dm}/\text{dQ})$  alcanza un valor constante, correspondiente al proceso global de intercambio de dos electrones por cada átomo de cinc oxidado (alrededor de  $-32\text{g mol}^{-1}$ ). Este valor se explica considerando que la velocidad del proceso global está controlada en este intervalo de potencial por la reacción (ix) y, por lo tanto, no existe un aumento relativo de la concentración superficial de Zn(I), ya que todo lo que se forma de esta especie reacciona rápidamente para dar Zn(II).

De acuerdo con este mecanismo, a través de los valores de la función  $F(\text{dm}/\text{dQ})$  se puede explicar la variación de la corriente eléctrica,  $I$ , durante un experimento voltamperométrico. Esta corriente puede ser expresada como la suma de dos corrientes: la corriente debida a la reacción (ix),  $I_1$ , que involucra cambios de masa, y la corriente debida a la reacción (x),  $I_2$ , que no involucra cambios de masa.

$$I = I_1 + I_2 \quad \text{donde} \quad I_1 = \nu_1 I \text{ y } I_2 = (1 - \nu_1)I \quad (26)$$

La función  $F(dm/dQ)$  experimental puede ser escrita para este proceso como:

$$F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_{\text{experimental}} = \nu_1 F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_1 + (1 - \nu_1) F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_2 = \nu_1 F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_1 \quad (27)$$

donde la reacción (x) no involucra cambios de masa y por tanto  $\left. \frac{dm}{dQ} \right|_2$  es igual a cero.

A partir de estas dos últimas ecuaciones, se puede obtener una estimación de  $I_1$  y  $I_2$  teniendo en cuenta que  $F \left. \frac{dm}{dQ} \right|_1$  vale  $-65 \text{ g mol}^{-1}$ . La Figura 15 muestra la variación de estas corrientes durante los voltamperogramas de la Figura 13, estas variaciones son idénticas a las producidas con la presencia de oxígeno molecular en la disolución. A pesar del hecho de que aparecen dos picos, no se puede decir que a estos potenciales de pico se les pueda atribuir una interpretación física termodinámica, especialmente para el pico que corresponde a la reacción (ix), ya que la corriente atribuida a esta reacción a dichos potenciales está controlada por el aumento de la concentración superficial de Zn(I). Esta cantidad está controlada por el aumento de la especie de Zn(I) que reacciona para formar Zn(II) a través de la reacción (x).

El mecanismo propuesto mediante la EQCM puede explicar la variación con la temperatura de los voltamperogramas (Figura 16). Como se observa en la Figura 16, el potencial del pico de reducción del cinc se ve influenciado en mayor medida con la temperatura que el potencial del correspondiente pico de oxidación. Esto es debido a que la etapa limitante en la reducción del cinc es la etapa difusiva, en cambio, el pico de oxidación está controlado, como se ha comentado anteriormente, por los procesos faradaicos. La velocidad de difusión se ve más influenciada por la variación de la temperatura. Además se observa como al aumentar la temperatura aumenta la descarga de hidrógeno y, consecuentemente, el proceso de reducción del cinc.

En esta Figura, también se puede observar como el hombro que presenta el pico de oxidación del cinc desaparece al aumentar la temperatura del sistema. Esto está de acuerdo con una aceleración de la velocidad del segundo proceso faradaico (inestabilización de la especie Zn(I)), con lo que los dos procesos faradaicos se solapan y, por ello, aparece un único

pico. Este dato se corrobora por el desplazamiento del potencial de pico de este proceso a valores más negativos.

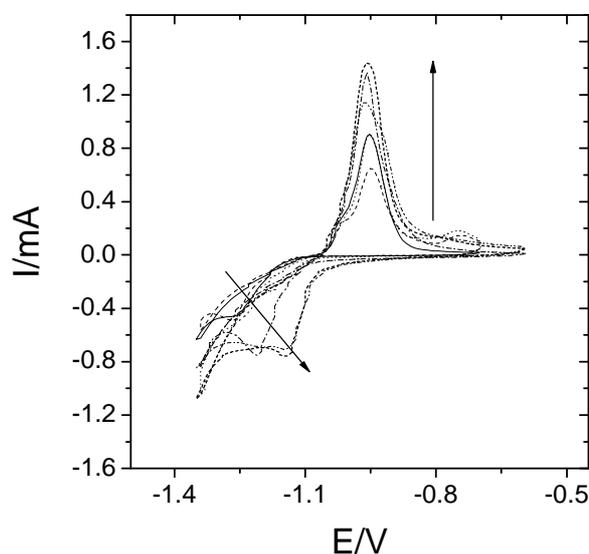


Figura 16.- Dependencia de la voltamperometría cíclica del cinc con la temperatura, en una disolución compuesta por: ZnSO<sub>4</sub> 10mM, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.32M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.32M y NH<sub>4</sub>Cl 0.26M, a una velocidad de barrido de 20mV/s. (—) Representa el voltamperograma a 20°C, (- - -) a 25°C, (.....) a 30°C, (-·-·-) a 35°C, (-·-·-) a 41°C y (- - -) a 46°C.

### 3.2 Modelo Teórico de Disolución Anódica del Cinc

#### 3.2.1 *La Función de Impedancia Faradaica*

En este apartado, se obtiene la función de respuesta teórica del sistema  $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}$  frente a una perturbación sinusoidal del potencial, teniendo en cuenta el mecanismo propuesto por Wiart *et al.* [94] (Figura 2) y el estudio previo de este sistema mediante EQCM, apartado 3.1. Para alcanzar este propósito, primeramente, se deducen las expresiones de las derivadas parciales de las concentraciones superficiales del sistema con respecto al potencial aplicado, partiendo del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1\theta_0 - (k_{-1} + k_2)\theta_1 \quad (28)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_2\theta_1 - k_4\theta_2 + k_3\theta_0\theta_1 \quad (29)$$

$$\theta^0 = \theta_1 + \theta_2 + \theta_0 \quad (30)$$

donde  $k_i$  es la constante cinética de la transferencia  $i^{\text{ésima}}$ ,  $\theta_i$  es la concentración superficial de la especie  $i$  y  $\theta^0$  es el número de centros activos iniciales, que se considera constante a un potencial dado. Este sistema se resuelve considerando que:

1. La velocidad de difusión sigue una ley de primer orden con respecto a la concentración superficial de Zn(II).

2. Las constantes cinéticas de las transferencias electrónicas siguen una dependencia con respecto al potencial aplicado tipo Butler-Volmer [95].

$$k_i = k_i^0 e^{b_i \Delta E} \quad (31)$$

donde  $\Delta E$  es la variación del potencial aplicado durante una experiencia de EIS.

3. El potencial aplicado durante un experimento de EIS es emulado mediante la siguiente expresión [96]:

$$E = \bar{E} + \overline{\Delta E} e^{j\omega t} \quad (32)$$

$$dE = j\omega \overline{\Delta E} dt \quad (33)$$

donde  $\omega$  es la señal de frecuencia,  $\bar{E}$  es el potencial de estudio,  $\overline{\Delta E}$  la amplitud de la perturbación del potencial y  $j$  la raíz cuadrada de -1.

4. Las variaciones de potencial en un experimento de EIS pueden considerarse lo suficientemente pequeñas, para que los diferenciales puedan ser tratados como incrementos, Ec. (34), y las expresiones de las constantes cinéticas puedan ser desarrollada en serie de potencias, Ec. (35).

$$\frac{d\theta_i}{dE} = \frac{\Delta\theta_i}{\Delta E} \quad (34)$$

$$k_i = k_i^0 (1 + b_i \Delta E + \dots) \quad (35)$$

5. Se considera que al inicio de un experimento de EIS se parte de un estado estacionario (concentraciones superficiales constantes) y que los factores exponenciales  $b_i$  son similares.

El sistema de ecuaciones se resuelve de la siguiente manera:

$$j\omega\Delta E \frac{d\theta_1}{dE} = k_1^0(1+b_1\Delta E)\theta_0 - [k_{-1}^0(1+b_{-1}\Delta E) + k_2^0(1+b_2\Delta E)]\theta_1 \quad (36)$$

Las concentraciones superficiales en cada instante son:

$$\theta_i = \bar{\theta}_i + \Delta\theta_i \quad (37)$$

donde  $\bar{\theta}_i$  es la concentración superficial inicial de la especie  $i$  (concentración en el instante  $t=0$  del experimento de EIS). De esta manera, la derivada parcial de la Ec. (36) queda como:

$$j\omega\Delta E \frac{d\theta_1}{dE} = k_1^0(1+b_1\Delta E)(\bar{\theta}_0 + \Delta\theta_0) - [k_{-1}^0(1+b_{-1}\Delta E) + k_2^0(1+b_2\Delta E)](\bar{\theta}_1 + \Delta\theta_1) \quad (38)$$

Aplicando la condición de estado estacionario al comienzo del estudio de impedancias y la relación entre las concentraciones superficiales, Ec. (30), la Ec. (38) se simplifica:

$$\frac{d\theta_1}{dE} = -\frac{k_1^0}{j\omega + k_1^0 + k_{-1}^0 + k_2^0} \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} \quad (39)$$

Si este mismo procedimiento lo aplicamos a  $\theta_2$  obtenemos:

$$j\omega\Delta E \frac{d\theta_2}{dE} = k_2^0(1+b_2\Delta E)(\bar{\theta}_1 + \Delta\theta_1) - k_4(\bar{\theta}_2 + \Delta\theta_2) + k_3^0(1+b_3\Delta E)(\bar{\theta}_0 + \Delta\theta_0)(\bar{\theta}_1 + \Delta\theta_1) \quad (40)$$

$$(j\omega + k_4 + k_3^0\bar{\theta}_1) \frac{d\theta_2}{dE} = (k_2^0b_2\bar{\theta}_1 + k_3^0b_3\bar{\theta}_0\bar{\theta}_1) + (k_2^0 + k_3^0\bar{\theta}_0 - k_3^0\bar{\theta}_1) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} \quad (41)$$

La combinación de las Ec. (39) y (41) permite deducir el valor de las derivadas de las concentraciones superficiales:

$$\frac{d\theta_2}{dE} = \frac{(k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_0 \bar{\theta}_1)(j\omega + k_1^0 + k_{-1}^0 + k_2^0)}{(j\omega + k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1)(j\omega + k_1^0 + k_{-1}^0 + k_2^0) + k_1^0(k_2^0 + k_3^0 \bar{\theta}_0 - k_3^0 \bar{\theta}_1)} \quad (42)$$

$$\frac{d\theta_1}{dE} = -\frac{k_1^0(k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_0 \bar{\theta}_1)}{(j\omega + k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1)(j\omega + k_1^0 + k_{-1}^0 + k_2^0) + k_1^0(k_2^0 + k_3^0 \bar{\theta}_0 - k_3^0 \bar{\theta}_1)} \quad (43)$$

$$\frac{d\theta_0}{dE} = -\frac{(k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_0 \bar{\theta}_1)(j\omega + k_{-1}^0 + k_2^0)}{(j\omega + k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1)(j\omega + k_1^0 + k_{-1}^0 + k_2^0) + k_1^0(k_2^0 + k_3^0 \bar{\theta}_0 - k_3^0 \bar{\theta}_1)} \quad (44)$$

Por otro lado, la impedancia faradaica se calcula teniendo en cuenta que la intensidad de corriente en cinética formal es [95]:

$$\frac{I}{FA} = k_1 \theta_0 + k_2 \theta_1 + 2k_3 \theta_1 \theta_0 - k_{-1} \theta_1 \quad (45)$$

donde  $A$  es la superficie eléctrica y  $F$  la constante de Faraday. La derivada de la función de la Ec. (45) con respecto al potencial aplicado, permite calcular la admitancia faradaica del sistema. En este cálculo se tienen en cuenta las derivadas parciales anteriormente calculadas.

$$\frac{1}{FA} \frac{dI}{dE} = \frac{-I_0 \omega^2 + j\omega[(\sigma + \alpha)I_0 - K\gamma]}{(\sigma + \alpha)j\omega - \omega^2 + (\sigma\alpha + B)} + \frac{((\sigma\alpha + B)I_0 + \gamma\mathcal{K}(X - \alpha) - MX\gamma)}{(\sigma + \alpha)j\omega - \omega^2 + (\sigma\alpha + B)} \quad (46)$$

$$I_0 = k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 + k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 - k_{-1}^0 b_{-1} \bar{\theta}_1 + 2k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0 \quad (47)$$

$$K = k_1^0 + 2k_3^0 \bar{\theta}_1 \quad (48)$$

$$M = 2k_3^0 \bar{\theta}_0 + k_2^0 - k_{-1}^0 \quad (49)$$

$$\gamma = k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0 \quad (50)$$

$$X = k_1^0 \quad (51)$$

$$\sigma = k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1 \quad (52)$$

$$\alpha = k_2^0 + k_1^0 + k_{-1}^0 \quad (53)$$

$$B = k_1^0(k_2^0 + k_3^0 \bar{\theta}_0 - k_3^0 \bar{\theta}_1) \quad (54)$$

De acuerdo con esto, la función de la impedancia faradaica queda:

$$FA \frac{dE}{dI} = \frac{(-\omega^2 + R)(S + T\omega^2) + Y\phi\omega^2}{\omega^2\phi^2 + (T\omega^2 + S)^2} + j \frac{(TY + \phi)\omega^3 + \omega(SY - \phi R)}{\omega^2\phi^2 + (T\omega^2 + S)^2} \quad (55)$$

donde:

$$R = (\alpha\sigma + B) \quad (56)$$

$$S = (\sigma\alpha + B)I_0 + \gamma K(X - \alpha) - MX\gamma \quad (57)$$

$$T = -I_0 \quad (58)$$

$$\phi = (\alpha + \sigma)I_0 - K\gamma \quad (59)$$

$$Y = (\alpha + \sigma) \quad (60)$$

Para comprobar esta ecuación, los datos experimentales se ajustan a la Ec. (55) (Figura 24) teniendo en cuenta la contribución de la impedancia no-faradaica, resistencia no-compensada y capacidad de doble capa. El ajuste reproduce con bastante exactitud los espectros experimentales del proceso de disolución anódica del cinc. Los valores calculados a partir de este ajuste indican también que tanto el proceso autocatalítico como el proceso inverso pueden considerarse despreciables en las condiciones experimentales de este estudio.

### 3.2.2 Aproximación al Estado Estacionario

En la deducción de las ecuaciones de las concentraciones superficiales en el estado estacionario, se parte de las leyes de velocidad que rigen el sistema electroquímico durante el proceso de estabilización inicial de las experiencias de impedancias, Ec. (61) y (62).

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1\theta_0 - (k_{-1} + k_2)\theta_1 \quad (61)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_2\theta_1 - k_4\theta_2 \quad (62)$$

El proceso autocatalítico se puede considerar despreciable en las condiciones experimentales en las cuales se ha realizado el estudio, como se ha demostrado en el apartado anterior. De esta manera, considerando que inicialmente sobre el electrodo únicamente existe cinc metálico, se llega a la siguiente relación entre la concentración superficial de Zn(0), Zn(I) y Zn(II) mediante la transformada de Laplace de las Ec. (61) y (62).

$$\theta_1(s) = \frac{k_1\theta_0(s)}{s + k_{-1} + k_2} \quad (63)$$

$$\theta_2(s) = \frac{k_2\theta_1(s)}{s + k_4} \quad (64)$$

Por lo tanto, combinando la Ec. (63) con la Ec. (64) y teniendo en cuenta la Ec. (65), se llega a la expresión de la dependencia con el tiempo de la concentración superficial de Zn(I).

$$\theta^0 = \theta_0 + \theta_1 + \theta_2 \quad (65)$$

$$\theta_1(s) = \frac{k_1\theta^0 + \frac{(a+b)}{ab}k_4k_1\theta^0}{(s-a)(s-b)} + \frac{k_4k_1\theta^0}{abs} + \frac{\frac{-s}{ab}k_4k_1\theta^0}{(s-a)(s-b)} \quad (66)$$

donde  $\theta^0$  es la concentración inicial de centros activos y:

$$a = \frac{-(k_4 + k_1 + k_{-1} + k_2) + \sqrt{(k_1 + k_2 + k_{-1} + k_4)^2 - 4(k_1k_2 + k_4(k_1 + k_{-1} + k_2))}}{2} \quad (67)$$

$$b = \frac{-(k_4 + k_1 + k_{-1} + k_2) - \sqrt{(k_1 + k_2 + k_{-1} + k_4)^2 - 4(k_1k_2 + k_4(k_1 + k_{-1} + k_2))}}{2} \quad (68)$$

La transformada inversa de Laplace de la Ec. (66) proporciona la dependencia de esta concentración superficial con el tiempo, Ec. (69).

$$\frac{\theta_1(t)}{\theta^0} = \left( k_1 + \frac{(a+b)}{ab}k_4k_1 \right) \frac{e^{bt} - e^{at}}{b-a} + \frac{k_4k_1}{ab} - \frac{k_4k_1}{ab} \frac{be^{bt} - ae^{at}}{b-a} \quad (69)$$

Por otro lado, de la combinación de la Ec. (64) con la Ec. (66) se obtiene la concentración superficial de Zn(II).

$$\frac{\theta_2(s)}{\theta^0} = \frac{k_2 \left( k_1 + \frac{(a+b)}{ab}k_4k_1 \right)}{(s+k_4)(s-a)(s-b)} + \frac{k_2k_4k_1}{abs(s+k_4)} + \frac{\frac{-s}{ab}k_4k_1k_2}{(s-a)(s-b)(s+k_4)} \quad (70)$$

En consecuencia, la dependencia de la concentración superficial de Zn(II) con el tiempo es:

$$\begin{aligned}
 \frac{\theta_2(t)}{\theta^0} &= \frac{k_2 \left( k_1 + \frac{(a+b)}{ab} k_4 k_1 \right)}{(k_4(a+b+k_4) + ab)} e^{-k_4 t} + (a+b+k_4)^* \\
 &+ \frac{k_2 \left( k_1 + \frac{(a+b)}{ab} k_4 k_1 \right)}{(k_4(a+b+k_4) + ab)} \frac{e^{bt} - e^{at}}{b-a} - \\
 &- \frac{k_2 \left( k_1 + \frac{(a+b)}{ab} k_4 k_1 \right)}{(k_4(a+b+k_4) + ab)} \frac{be^{bt} - ae^{at}}{b-a} + \frac{k_2 k_1}{ab} - \frac{k_2 k_1}{ab} e^{-k_4 t} - \\
 &- \frac{\frac{k_4 k_1 k_2}{ab}}{(a+b) + \frac{ab}{k_4} + k_4} \frac{be^{bt} - ae^{at}}{b-a} + \frac{\frac{k_4 k_1 k_2}{ab}}{(a+b) + \frac{ab}{k_4} + k_4} e^{-k_4 t} - \\
 &- \frac{k_1 k_2}{(a+b) + \frac{ab}{k_4} + k_4} \frac{e^{bt} - e^{at}}{b-a}
 \end{aligned} \tag{71}$$

Por otra parte, la dependencia de la concentración superficial de cinc metálico,  $\theta_0$ , con el tiempo viene dada por la combinación de las Ec. (65), (69) y (71). Las concentraciones en el estado estacionario,  $t \rightarrow \infty$ , poseen la siguientes relaciones con las constantes cinéticas.

$$\theta_1 = \frac{k_4 k_1}{k_1 k_2 + k_4 (k_1 + k_{-1} + k_2)} \theta^0 \tag{72}$$

$$\theta_2 = \frac{k_2 k_1}{k_1 k_2 + k_4 (k_1 + k_{-1} + k_2)} \theta^0 \tag{73}$$

$$\theta_0 = \theta^0 \left( 1 - \left( 1 + \frac{k_2}{k_4} \right) \frac{k_4 k_1}{k_1 k_2 + k_4 (k_1 + k_{-1} + k_2)} \right) \tag{74}$$

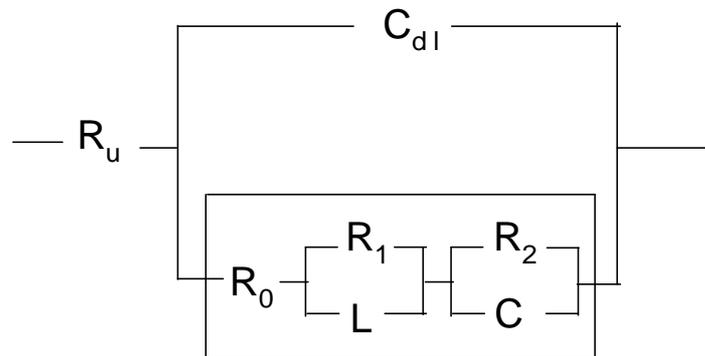
Para obtener las concentraciones superficiales en el estado estacionario, únicamente se ha calculado el límite de sus expresiones analíticas a tiempo infinito. De acuerdo con las hipótesis del estado estacionario, las concentraciones superficiales calculadas a partir de los espectros de impedancia experimentales deben cumplir estas expresiones. Esto supone en la

práctica, reducir el número de grados de libertad del ajuste y permite obtener valores de los parámetros cinéticos con un menor error. Teniendo esto en cuenta, estas relaciones se introducirán en los cálculos de los parámetros cinéticos a partir de los datos de EIS.

### 3.2.3 Relación de los Parámetros Cinéticos con los Elementos de los Circuitos Equivalentes

Como se observa en la Ec. (46), la dependencia con respecto a la frecuencia de la admitancia faradaica teórica es equivalente a la dependencia que muestra el circuito equivalente faradaico de la Figura 17, Ec. (75).

$$Y = \frac{j\omega \frac{L + CR_2R_1}{CR_2R_0L + LCR_1R_2} - \omega^2 \frac{CR_2L}{CR_2R_0L + LCR_1R_2} + \frac{R_1}{CR_2R_0L + LCR_1R_2}}{j\omega \frac{LR_0 + CR_2R_1R_0 + LR_1 + LR_2}{CR_2R_0L + LCR_1R_2} - \omega^2 + \frac{R_1(R_2 + R_0)}{CR_2R_0L + LCR_1R_2}} \quad (75)$$



**Figura 17.-** Circuito equivalente propuesto para la disolución anódica del cinc.

Este circuito equivalente emula la respuesta del sistema a una perturbación sinusoidal del potencial aplicado en estas condiciones experimentales. Así, si la admitancia faradaica teórica, Ec. (46), y la admitancia del circuito equivalente faradaico, Ec. (75), son comparadas, se establece la relación entre los parámetros cinéticos y los elementos del circuito equivalente. Esta relación se muestra en el siguiente sistema de ecuaciones:

$$R_1 = \frac{\frac{f}{d} \left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{b} \right] - \frac{1}{\left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{d} \right]} + \left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{d - gb} \right] \frac{d - gb}{db}}{\left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{b} \right] - \left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{d} \right]} \quad (76)$$

$$R_0 = \frac{1}{b} - R_1 \quad (77)$$

$$R_2 = \frac{gb - d}{db} + R_1 \quad (78)$$

$$L = R_1 \left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{d} \right] \quad (79)$$

$$C = \frac{b}{d \left[ \frac{\frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4 \frac{b}{d}}}{2}}{d} \right]} \frac{1}{\frac{gb - d}{db} + R_1} \quad (80)$$

donde:

$$\frac{a}{FA} = (k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1 + k_2^0 + k_1^0 + k_{-1}^0) (k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 + k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 - k_{-1}^0 b_{-1} \bar{\theta}_1 + 2k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0) - (k_1^0 + 2k_3^0 \bar{\theta}_1) (k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0) \quad (81)$$

$$\frac{b}{FA} = k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 + k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 - k_{-1}^0 b_{-1} \bar{\theta}_1 + 2k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0 \quad (82)$$

$$\frac{d}{FA} = \left[ (k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1) (k_2^0 + k_1^0 + k_{-1}^0) + k_1^0 (k_2^0 + k_3^0 \bar{\theta}_0 - k_3^0 \bar{\theta}_1) \right] \quad (83)$$

$$\begin{aligned} & (k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 + k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 - k_{-1}^0 b_{-1} \bar{\theta}_1 + 2k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0) - (k_2^0 + k_1^0) (k_1^0 + 2k_3^0 \bar{\theta}_1) \\ & (k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0) - k_1^0 (2k_3^0 \bar{\theta}_0 + k_2^0 - k_{-1}^0) (k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 + k_3^0 b_3 \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_0) \end{aligned}$$

$$f = k_2^0 + k_1^0 + k_{-1}^0 + k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1 \quad (84)$$

$$g = (k_2^0 + k_1^0 + k_{-1}^0) (k_4 + k_3^0 \bar{\theta}_1) + k_1^0 (k_2^0 + k_3^0 \bar{\theta}_0 - k_3^0 \bar{\theta}_1) \quad (85)$$

Estas expresiones pueden simplificarse si se considera que  $k_1 \gg k_2$ ,  $k_4$ ,  $k_3$ ,  $k_{-1} \cong 0$  y la hipótesis del estado estacionario, tal como se ha corroborado anteriormente. De esta manera, se clarifica la interpretación de los elementos del circuito equivalente, Ec. (86)-(90):

$$R_0 \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{FA} \frac{1}{k_4 b_1 \bar{\theta}_1 \left( 1 + \frac{b_2}{b_1} \right)} \quad (86)$$

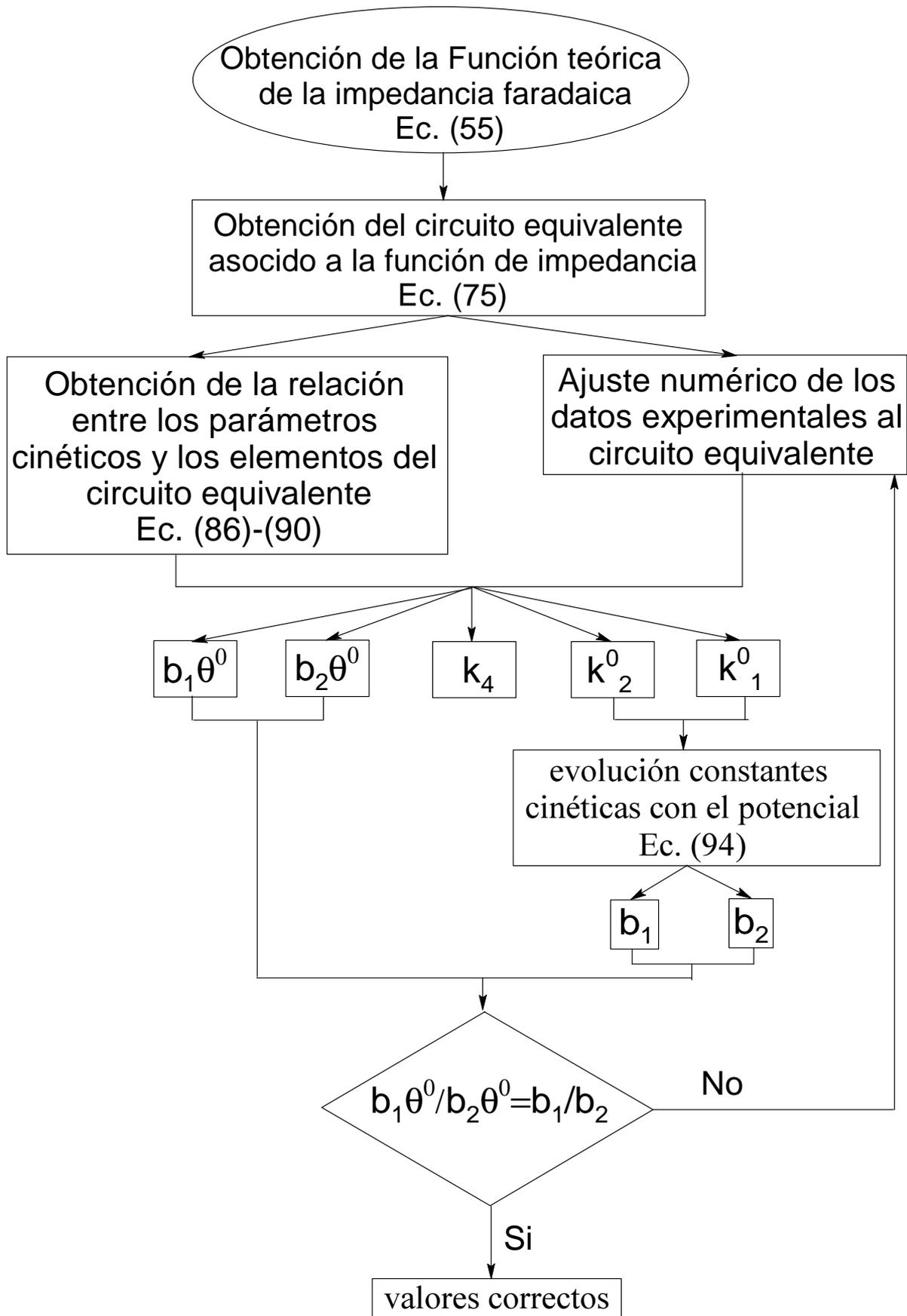
$$R_1 \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{FA} \frac{\left( k_4 \frac{b_2}{b_1} - k_2^0 \right)}{k_4 k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{b_2}{b_1} \right)} \quad (87)$$

$$R_2 \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{FA} \frac{1}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{b_1}{b_2} \right)} \stackrel{b_1=b_2}{=} \frac{1}{FA} \frac{1}{2k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \quad (88)$$

$$L \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{FA} \frac{\left( k_4 \frac{b_2}{b_1} - k_2^0 \right)}{k_4^2 k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{b_2}{b_1} \right)^2} \quad (89)$$

$$C \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} F A b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{b_2}{b_1} \right)^2 \stackrel{b_1=b_2}{=} 4 F A b_1 \bar{\theta}_0 \quad (90)$$

Observando estas ecuaciones, se puede deducir que los elementos del circuito equivalente son una combinación de todos los parámetros cinéticos del sistema, pero, por el contrario, el signo de algunos de estos elementos únicamente depende de la relación entre las constantes cinéticas de la segunda transferencia electrónica ( $k_2$ ) y del proceso difusivo ( $k_4$ ).



**Figura 18.-** Diagrama de flujo del proceso de identificación paramétrica a partir de los elementos del circuito equivalente.

Así, la resistencia  $R_1$  y la inductancia  $L$  presentan signo negativo cuando  $k_4 < k_2$ . En estas condiciones, el elemento RL del circuito equivalente (Figura 17) se transforma en un elemento RC.

El cálculo de los parámetros cinéticos a partir de los elementos de los circuitos equivalentes se realizaría siguiendo el diagrama de flujo expuesto en la Figura 18. El cálculo de los parámetros cinéticos mediante esta metodología introduce un mayor error, en el cálculo de estos parámetros, que el ajuste directo a la función de impedancia teórica, pues el proceso de minimización no se realiza directamente sobre los parámetros cinéticos. Por este motivo, en este trabajo se ha realizado la identificación paramétrica únicamente a partir de la función de impedancia teórica.

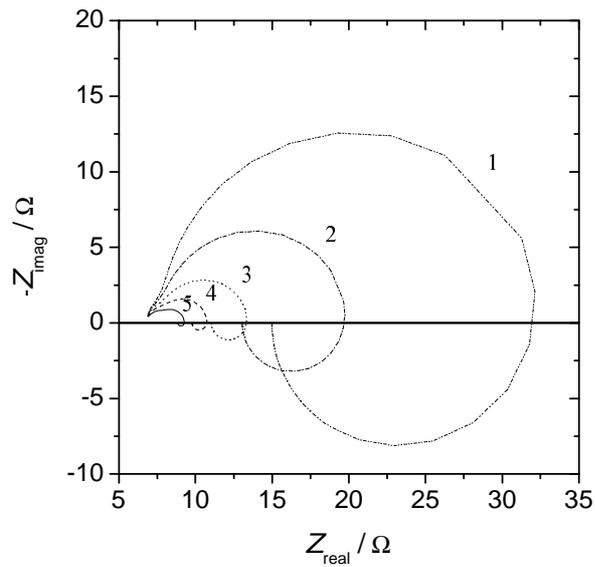
#### *3.2.4 Evolución de los Diagramas de Nyquist de EIS con los Parámetros Cinéticos*

La dependencia de los diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia con los diferentes parámetros cinéticos se simula desde la Figura 19 a la Figura 23. En estas representaciones, para un mejor entendimiento de esta dependencia, no se han considerado las relaciones establecidas anteriormente entre las concentraciones superficiales iniciales. De esta manera, se puede ver que la magnitud de los diferentes bucles depende de todos los parámetros cinéticos, mientras que, por el contrario, la forma de los espectros depende únicamente de la relación entre las constantes cinéticas [97]. Un estudio más detallado de estas dependencias se presenta a continuación:

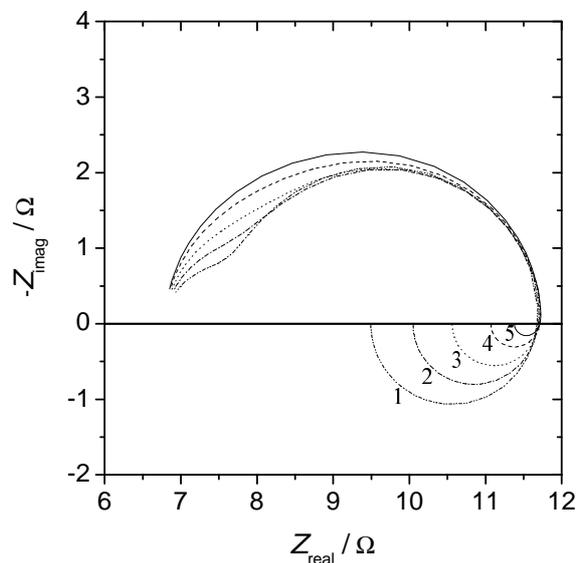
##### Dependencia de los diagramas de Nyquist con las concentraciones superficiales

La concentración superficial  $\theta_0$  tiene influencia sobre ambos bucles, tanto el bucle capacitivo como el inductivo (Figura 19). Así, a medida que esta concentración aumenta, la magnitud de ambos bucles disminuye, ya que aumenta la velocidad de disolución.

Por otra parte, si la concentración superficial  $\theta_i$  aumenta, entonces la magnitud del bucle inductivo también aumenta, mientras que el bucle capacitivo prácticamente no se ve modificado (Figura 20). Esto se explicaría por un aumento de la concentración de este intermedio que se atribuye normalmente, en estos sistemas, a la aparición de un bucle inductivo en el espectro de impedancia [98].



**Figura 19.-** Diagramas simulados de la evolución de los espectros de impedancia con respecto a la variación de  $b_1\theta_0$ . Los parámetros cinéticos son:  $k_1=7000\text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=8\text{ s}^{-1}$ ,  $k_4=17\text{ s}^{-1}$  y  $b_2\theta_1=0.006\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ . - - - (1) Representa el espectro simulado con  $b_1\theta_0$  igual a  $1.1\times 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ , - - - (2) con  $b_1\theta_0=2.2\times 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ , ..... (3) con  $b_1\theta_0=4.5\times 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ , - - - (4) con  $b_1\theta_0=7.5\times 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$  y — (5) con  $b_1\theta_0=11.9\times 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ . La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega\text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8\times 10^{-5}\text{ F cm}^{-2}$ .



**Figura 20.-** Diagramas simulados de la evolución de los espectros de impedancia en función de la variación de  $b_2\theta_1$ . Los parámetros cinéticos son:  $k_1=7000\text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=8\text{ s}^{-1}$ ,  $k_4=17\text{ s}^{-1}$  y  $b_1\theta_0=6\times 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ . - - - (1) Representa el espectro simulado con  $b_2\theta_1$  igual a  $0.012\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ , - - - (2) con  $b_2\theta_1=0.008\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ , ..... (3) con  $b_2\theta_1=0.005\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ , - - - (4) con  $b_2\theta_1=0.002\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$  y — (5) con  $b_2\theta_1=0.001\text{ mol m}^{-2}\text{ V}^{-1}$ . La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega\text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8\times 10^{-5}\text{ F cm}^{-2}$ .

De acuerdo con esto, se puede decir que los parámetros cinéticos de la primera transferencia faradaica tienen influencia sobre el espectro completo, mientras que los parámetros de la segunda transferencia faradaica tienen influencia únicamente sobre el bucle inductivo. Por esta razón, el bucle capacitivo está directamente relacionado con la primera transferencia faradaica.

#### Dependencia de los diagramas de Nyquist con la constante cinética $k_1$

La constante cinética  $k_1$  (Figura 21) tiene influencia sobre la magnitud de los diferentes bucles y la forma de los espectros, como se ha comentado anteriormente. El aumento de  $k_1$  causa una disminución de la magnitud de ambos bucles, capacitivo e inductivo, en condiciones en que esta constante es mayor que las demás constantes cinéticas.

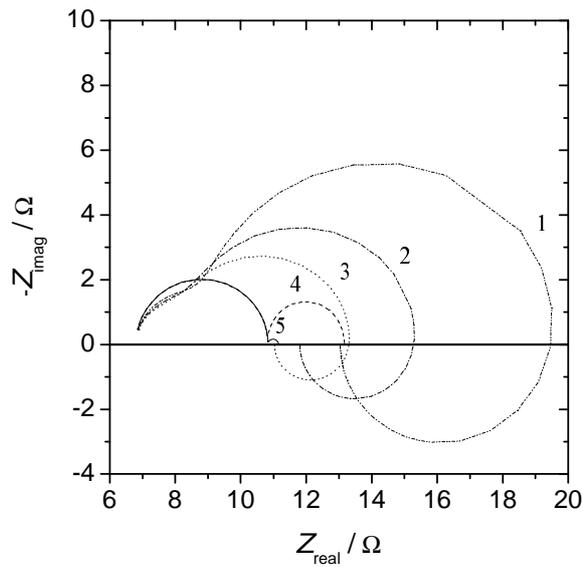
Cuando el valor de  $k_1$  es muy pequeño, el bucle inductivo desaparece y, por tanto, el espectro faradaico está constituido por dos bucles capacitivos consecutivos. El punto en el cual el bucle inductivo desaparece está caracterizado por la siguiente relación de constantes cinéticas:

$$k_2(k_1 + 2k_4) \geq k_1k_4 \quad (91)$$

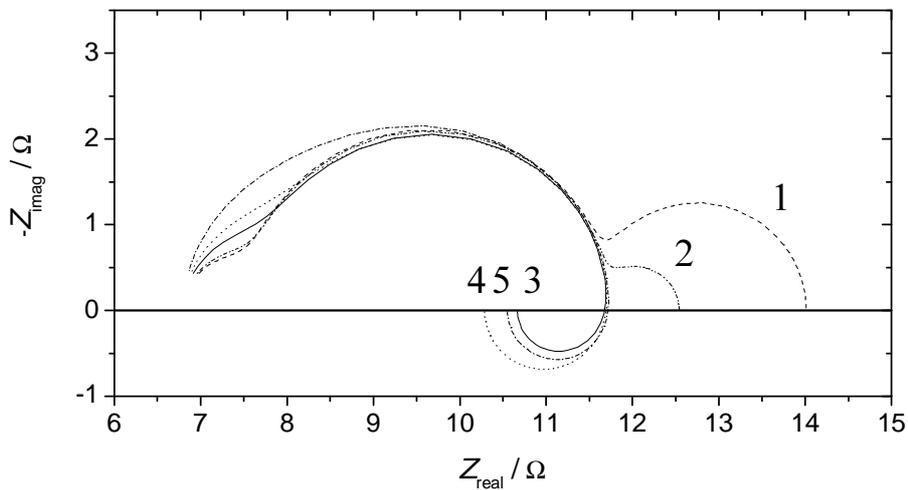
Esta relación implica que la forma de los diagramas de Nyquist varía cuando la constante cinética de la primera transferencia electrónica es más pequeña que la de la segunda transferencia electrónica.

Por otra parte, el aumento de  $k_1$  disminuye la magnitud de los bucles capacitivos e inductivos hasta que la relación entre los parámetros cinéticos de los procesos faradaicos cumple la Ec. (92). A partir de este punto, el aumento de  $k_1$  causa un aumento de la magnitud de ambos bucles.

$$k_1b_1\theta_0 \leq \frac{k_2 + k_4}{k_2 + k_4 + k_1} k_2b_2\theta_1 \quad (92)$$



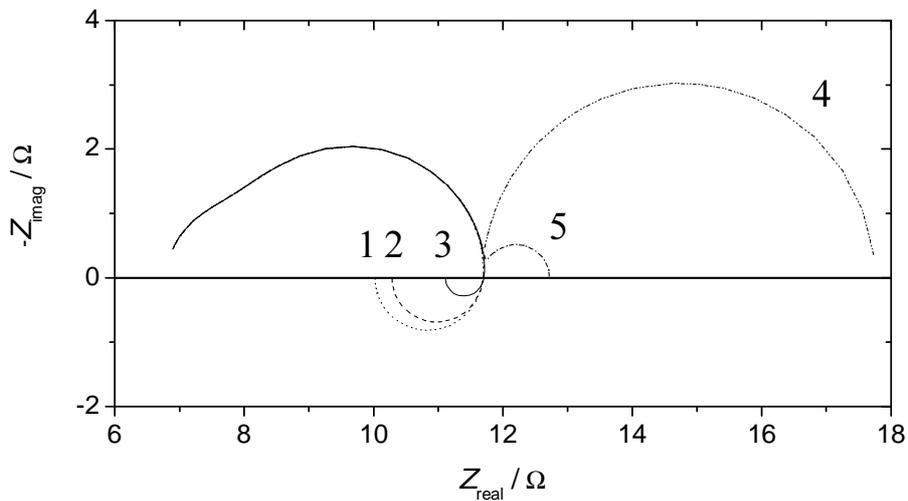
**Figura 21.-** Diagramas simulados de la evolución de los espectros de impedancia en función de la variación de  $k_1$ . Los parámetros cinéticos son:  $k_2=8s^{-1}$ ,  $k_4=17s^{-1}$ ,  $b_1\theta_0=6\times 10^{-6}mol\ m^{-2}\ V^{-1}$  y  $b_2\theta_1=0.006mol\ m^{-2}\ V^{-1}$ . -.- (1) Representa el espectro simulado con  $k_1$  igual a  $2626s^{-1}$ , -.- (2) con  $k_1=4000s^{-1}$ , ..... (3) con  $k_1=5253s^{-1}$ , - - - (4) con  $k_1=7s^{-1}$  y — (5) con  $k_1=0.7s^{-1}$ . La resistencia no-compensada vale  $3.4\ \Omega cm^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8\times 10^{-5}F\ cm^{-2}$ .



**Figura 22.-** Diagramas simulados de la evolución de los espectros de impedancia en función de la variación de  $k_2$ . Los parámetros cinéticos son:  $k_1=7000s^{-1}$ ,  $k_4=17s^{-1}$ ,  $b_1\theta_0=6\times 10^{-6}mol\ m^{-2}\ V^{-1}$  y  $b_2\theta_1=0.006mol\ m^{-2}\ V^{-1}$ . -.- (1) Representa el espectro simulado con  $k_2$  igual a  $20s^{-1}$ , -.- (2) con  $k_2=18s^{-1}$ , ..... (3) con  $k_2=12s^{-1}$ , - - - (4) con  $k_2=8s^{-1}$  y — (5) con  $k_2=3s^{-1}$ . La resistencia no-compensada vale  $3.4\ \Omega cm^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8\times 10^{-5}F\ cm^{-2}$ .

### Dependencia de los diagramas de Nyquist con las constantes cinéticas $k_2$ y $k_4$

Estas dos constantes cinéticas tienen principalmente influencia sobre la magnitud del bucle inductivo y apenas sobre la magnitud del bucle capacitivo. Así, el aumento de  $k_4$ , que significaría la disminución del grosor de la capa difusa, causa un aumento de la magnitud del bucle inductivo si  $k_4 > k_2$  (Figura 22). Si  $k_4 < k_2$  los diagramas de Nyquist presentan dos bucles capacitivos consecutivos (como se ha comentado en el estudio del circuito equivalente), así cuando esta constante disminuye, la magnitud del segundo bucle capacitivo aumenta. En estas condiciones, la segunda transferencia faradaica es más lenta que el proceso difusivo.



**Figura 23.-** Diagramas simulados de la evolución de los espectros de impedancia en función de la variación de  $k_4$ . Los parámetros cinéticos son  $k_1=7000\text{s}^{-1}$ ,  $k_2=17\text{s}^{-1}$ ,  $b_1\theta_0=6\times 10^{-6}\text{mol m}^{-2}\text{V}^{-1}$  y  $b_2\theta_1=0.006\text{mol m}^{-2}\text{V}^{-1}$ . - - - (1) Representa el espectro simulado con  $k_4$  igual a  $21\text{s}^{-1}$ , - - - (2) con  $k_4=17\text{s}^{-1}$ , — (3) con  $k_4=10\text{s}^{-1}$ , - - - (4) con  $k_4=3\text{s}^{-1}$  y - - - (5) con  $k_4=6\text{s}^{-1}$ . La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega\text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8\times 10^{-5}\text{F cm}^{-2}$ .

El aumento de la constante  $k_2$  causa un aumento de la magnitud del bucle inductivo, hasta un valor en que la magnitud del bucle inductivo comienza a disminuir con el aumento de esta constante (Figura 23). Este valor depende de la relación entre las constantes  $k_2$  y  $k_4$ , Ec. (93).

$$k_2 \geq (\sqrt{2} - 1)k_4 \quad (93)$$

Como en el caso anterior, si  $k_4 < k_2$ , los diagramas de Nyquist presentan dos bucles capacitivos consecutivos. La magnitud del bucle capacitivo a bajas frecuencias aumenta a medida que esta constante también aumenta. De acuerdo con esto, en condiciones de estado estacionario, Ec. (72)-(74), se puede decir que el bucle inductivo aparece cuando la concentración superficial de Zn(I) es mayor que la concentración superficial de Zn(II), mientras que el bucle capacitivo aparece cuando la relación entre ambas concentraciones superficiales se invierte.

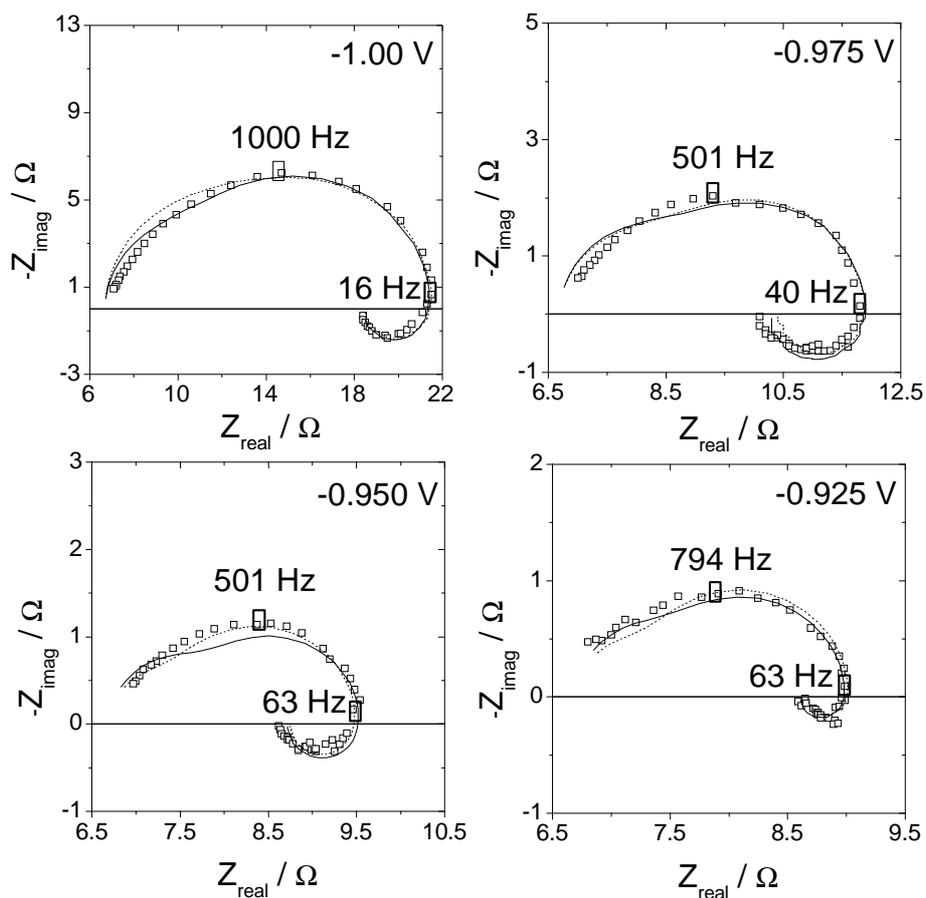
De esta manera, este modelo teórico de la disolución anódica del cinc es consistente con la evolución de este sistema con respecto al pH [16]; a pH ácidos el sistema presenta únicamente dos bucles capacitivos y, a medida que el pH aumenta, estos bucles se transforman en un bucle capacitivo seguido por uno inductivo. Esto puede ser explicado por una intervención de los iones hidroxilo en la segunda transferencia faradaica, estos estabilizarían el Zn(I) sobre la superficie del electrodo y, por tanto, cambiaría la relación entre las concentraciones superficiales de Zn(I) y Zn(II) (Figura 22).

Además de esto, este modelo puede explicar la forma de los diagramas de Nyquist del sistema  $Zn/Zn^{2+}$  en diferentes medios.

En disoluciones que contienen iones cloruro, este sistema presenta dos bucles capacitivos consecutivos [99, 100]; este hecho se puede explicar considerando que  $k_4$  es menor que  $k_2$  y, por tanto, que sobre el electrodo la concentración superficial de Zn(II) es mayor que la concentración superficial de Zn(I). Otros sistemas que presentan estos mismos diagramas de Nyquist [101] pueden ser también explicados por medio de esta hipótesis.

En disoluciones de  $NH_4Cl$ , la disolución anódica del cinc (a pH moderadamente ácido) presenta un diagrama de Nyquist con un bucle capacitivo a altas frecuencias seguido de uno inductivo a bajas frecuencias [102]. Esto se puede explicar considerando que la adsorción de amonio sobre el electrodo estabiliza los átomos de cinc monovalente.

Por último, este modelo puede también explicar el comportamiento de este sistema con respecto a la velocidad de rotación del electrodo de trabajo [103]. Así, cuando esta velocidad aumenta, la magnitud de los bucles capacitivo e inductivo disminuye. Este efecto puede ser explicado por medio de la Figura 19, pues la concentración de cinc metálico sobre el electrodo de trabajo aumenta a medida que la velocidad de rotación también aumenta.



**Figura 24.-** Dependencia de la EIS con el potencial de estabilización. Las condiciones experimentales fueron:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.32M y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M, a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1 \text{ K}$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min, las marcas cuadradas representan los datos experimentales, y las líneas continuas los espectros simulados a partir de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los puntos singulares (Tabla 4). La línea quebrada representa los espectros ajustados a la Ec. (46) (Tabla 2).

### 3.3 Ajuste al Modelo Teórico

La Figura 24 muestra el ajuste de los datos experimentales a la Ec. (46). Analizando esta ecuación se encuentra que solamente tenemos cinco parámetros independientes, y, por tanto, que se puedan estimar a partir de este ajuste. Estos parámetros son:  $k_1^0, k_2^0, k_4, b_1 \bar{\theta}_0$  y  $b_2 \bar{\theta}_1$ . Para obtener los valores de  $b_i$  y  $\bar{\theta}_i$  a partir de  $b_i \bar{\theta}_i$  se ha seguido un método iterativo, consistente en calcular las  $b_i \bar{\theta}_i$  a partir de los diferentes ajustes y compararlas con las obtenidas mediante el estudio de la evolución de las constantes cinéticas con el potencial. Debido a la hipótesis del estado estacionario, las concentraciones superficiales,  $\bar{\theta}_i$ , son también dependientes entre sí, por lo que para su cálculo se han tenido en cuenta las Ec. (72)-(74). La metodología de ajuste se representa en la Figura 25 y, mediante la misma, se pueden calcular todos los parámetros cinéticos. Estos ajustes reproducen con bastante exactitud los datos experimentales y, de esta manera, se corrobora el uso de la Ec. (46) y las hipótesis establecidas en su deducción.

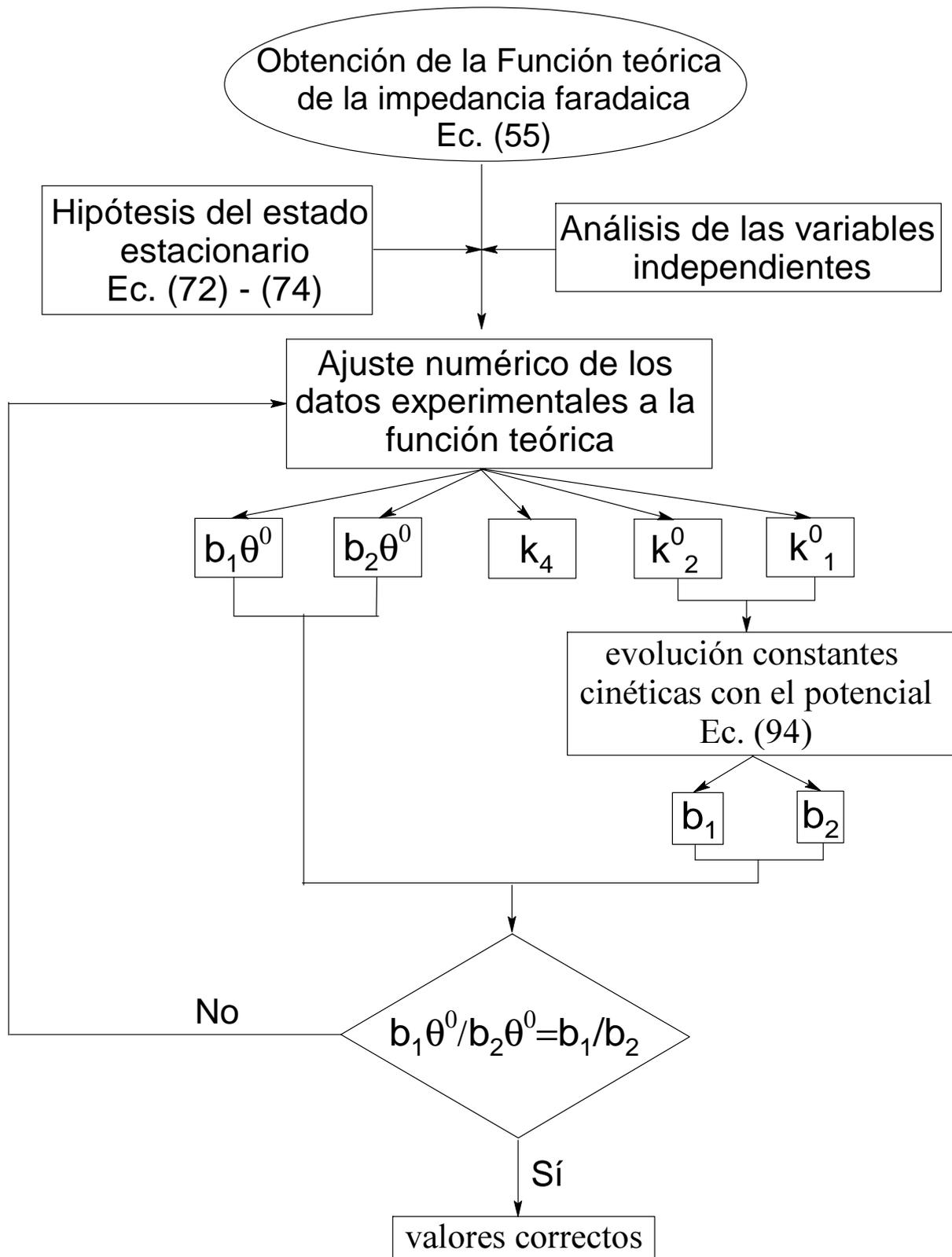
Los parámetros cinéticos calculados por medio de estos ajustes se muestran en la Tabla 2. La Figura 26 muestra la evolución con respecto al potencial de estabilización de los factores pre-exponenciales de las constantes cinéticas del proceso de disolución anódica del cinc. Los parámetros  $b_i$  son calculados a partir del ajuste de la variación de  $k_1^0$  y  $k_2^0$  a una ley exponencial con el potencial, pues estos factores tienen también una dependencia Butler-Volmer con respecto al potencial de estabilización.

$$k_i^0 = \bar{k}_i^0 e^{b_i E} \quad (94)$$

donde  $\bar{k}_i^0$  es una constante.

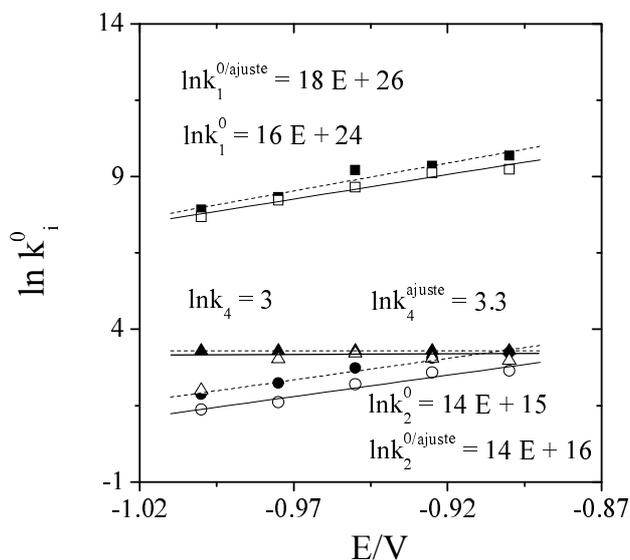
A partir de estos datos, ambos coeficientes de transferencia de carga,  $\alpha_i$ , son calculados. Sus valores respectivos son 0.55 y 0.65. La constante de difusión,  $k_4$ , no varía con el potencial de estabilización. La difusión corresponde a un proceso dependiente del gradiente de concentración, pero no dependiente del potencial de estabilización.

La Figura 26 muestra también que, a potenciales más catódicos que -0.90V, la velocidad de la reacción global está controlada por la segunda transferencia monoelectrónica, mientras que, a potenciales más anódicos que -0.90V, es la difusión del  $Zn^{2+}$  quien controla el mecanismo de reacción.



**Figura 25.-** Diagrama de flujo del proceso de identificación paramétrica a partir del ajuste numérico de los datos experimentales a la función de impedancia faradaica teórica.

A partir del cálculo de los parámetros  $b_i$  se obtiene una buena estimación de  $\theta^0$ , la concentración superficial inicial de centros activos. La Tabla 2 muestra la dependencia de este parámetro con el potencial. Ésta no varía significativamente con el potencial aplicado, excepto a potenciales muy catódicos ( $E=-1.00V$ ) donde  $\theta^0$  presenta valores inferiores. Esto puede ser explicado debido a que, a estos potenciales, tienen lugar simultáneamente a esta reacción otros procesos electroquímicos, la descarga de hidrógeno y la reducción del cinc. Así, teniendo en cuenta la evolución de los parámetros cinéticos con el potencial de estabilización, el empleo de la función de la impedancia faradaica teórica deducida anteriormente, Ec. (46), queda validado.



**Figura 26.-** Variación de las constantes cinéticas,  $k_i^0$ , vs el potencial aplicado, E. ( $\square$ ) Son los valores del  $\ln k_1^0$ , (O) el  $\ln k_2^0$  y ( $\Delta$ ) el  $\ln k_4$ . Las marcas sin rellenas representan los parámetros cinéticos calculados por medio de la simulación con los puntos singulares (Tabla 4), las marcas rellenas representan los parámetros cinéticos calculados por medio del ajuste de los EIS (Tabla 2), la línea continua corresponde a los ajustes exponenciales de los parámetros de las simulaciones de EIS y la línea quebrada a los ajustes exponenciales de los parámetros de los ajustes de EIS

**Tabla 2.-** Parámetros cinéticos de la disolución anódica del cinc. Estos parámetros son calculados mediante el ajuste de los datos de EIS a la Ec. (46), donde  $b_1 = 18 \text{ V}^{-1}$  y  $b_2 = 16 \text{ V}^{-1}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.32M y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M, a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1 \text{ K}$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min.

| $E / V$       | $k_1^{0/ajuste} / s^{-1}$ | $k_2^{0/ajuste} / s^{-1}$ | $k_4^{ajuste} / s^{-1}$ | $\theta^{0/ajuste} / \mu\text{mol m}^{-2}$ |
|---------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| <b>-0.900</b> | 16000                     | 25                        | 27                      | 300  |
| <b>-0.925</b> | 11000                     | 21                        | 27                      | 330  |
| <b>-0.950</b> | 10000                     | 15                        | 27                      | 330  |
| <b>-0.975</b> | 4100                      | 9                         | 27                      | 230  |
| <b>-1.000</b> | 2700                      | 6                         | 27                      | 110  |

### 3.4 Puntos Singulares de los Diagramas de Nyquist

La Figura 27 muestra los diagramas de Nyquist experimentales del sistema  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  con y sin la contribución de la impedancia no-faradaica. Como se puede observar en esta figura, la función de impedancia faradaica presenta cinco puntos característicos en los diagramas de Nyquist:

- 1<sup>o</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a infinito.
- 2<sup>o</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a cero.
- 3<sup>o</sup> Punto en el cual la parte imaginaria de la impedancia es cero (punto de corte).
- 4<sup>o</sup> Punto en el cual la parte imaginaria de la impedancia es máxima.
- 5<sup>o</sup> Y, por último, el punto en el cual la parte imaginaria de la impedancia es mínima.

Estos puntos son los puntos singulares de la función de impedancia faradaica y, por lo tanto, su cálculo puede proporcionar información interesante sobre los parámetros cinéticos del sistema. El ajuste anterior de los datos experimentales a la Ec. (46) indica que, en estas condiciones experimentales, tanto el proceso autocatalítico como el proceso inverso al de la disolución anódica del cinc pueden considerarse despreciables frente a las demás transferencias electrónicas, como se ha comentado anteriormente. Por esta razón, estos

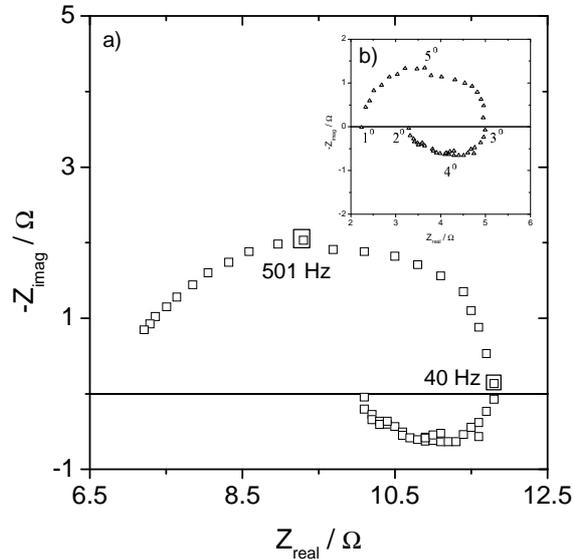
procesos no se han considerado en el cálculo de los puntos característicos. Este mismo ajuste indica también que la constante cinética de la primera transferencia electrónica es bastante mayor que las demás constantes cinéticas. Considerando toda esta información, se han calculado los valores de la impedancia faradaica en estos cinco puntos singulares.

Así, cuando la frecuencia tiende a infinito (punto inicial del bucle capacitivo), la impedancia faradaica muestra el siguiente valor:

$$FAZ_{imag}^{\omega \rightarrow \infty} = 0 \quad (95)$$

$$FAZ_{real}^{\omega \rightarrow \infty} = -\frac{1}{T} \stackrel{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{=} \frac{1}{k_1^0 b_1 \theta_0 \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right)} \quad (96)$$

Como se puede observar, este punto singular depende únicamente de la velocidad de los procesos electroquímicos que involucran intercambio de electrones. El cálculo experimental de este punto posee un elevado error, pues, a altas frecuencias, la contribución de la impedancia no-faradaica es bastante importante.



**Figura 27.-** Diagrama de Nyquist de la disolución anódica del cinc a  $E = -0.975V$  con respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1$  K. La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min. a) Corresponde al espectro de EIS con la contribución de la impedancia no-faradaica a la impedancia total del sistema y b) al espectro de EIS en ausencia de esta contribución. En este último caso se ha considerado que la resistencia no-compensada vale  $3.4 \Omega \text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5} F \text{ cm}^{-2}$ .

Por otra parte, como muestra la Ec. (46), cuando la frecuencia tiende a cero (punto de intersección del bucle inductivo con el bucle capacitivo y segundo punto singular) el valor de la impedancia faradaica depende de todos los parámetros de los procesos faradaicos que tiene lugar sobre el electrodo de trabajo, Ec. (98).

$$FAZ_{imag}^{\omega \rightarrow 0} = 0 \quad (97)$$

$$FAZ_{real}^{\omega \rightarrow 0} = \frac{R}{S} \frac{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0} \approx \frac{1}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{k_4 - k_2^0}{k_4 + k_2^0} \frac{b_2}{b_1} \right)} \quad (98)$$

El tercer punto singular (puno de corte) se caracteriza porque la parte imaginaria de la impedancia faradaica es igual a cero. De esta manera, en este punto, el valor de la frecuencia depende de la relación de las constantes cinéticas, Ec. (99), y, por el contrario, el valor de la parte real de la función de la impedancia faradaica depende únicamente de los parámetros cinéticos de la primera transferencia faradaica, Ec. (100).

$$\omega^{Z_{imag}=0} = \sqrt{\frac{-SY + \phi R}{TY + \phi}} \frac{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{k_1^0} = \sqrt{k_1^0 (k_4 - k_2^0)} \quad (99)$$

$$FAZ_{real}^{Z_{imag}=0} = \frac{Y}{\phi} \frac{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0} \approx \frac{1}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \quad (100)$$

Los siguientes puntos singulares han sido calculados derivando la función de la impedancia faradaica con respecto a la frecuencia e igualando dicha expresión a cero, pues estos puntos son los valores máximo y mínimo de esta función. Además, en este cálculo se ha tenido en cuenta el valor de la frecuencia para cada punto. Con todo ello, los valores de la impedancia faradaica y la frecuencia en el máximo de la parte imaginaria son:

$$\omega^{Z_{imag} \text{ maximum}} = \frac{S}{\sqrt{\phi^2 + 2TS}} \frac{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0} \approx (k_4 + k_2^0) + (k_4 - k_2^0) \frac{b_2}{b_1} \stackrel{b_2=b_1}{=} 2k_4 \quad (101)$$

$$FAZ_{imag}^{Z_{imag} \text{ maximum}} = \frac{(SY - \phi R) \sqrt{\phi^2 + 2TS}}{2S(ST + \phi^2)} \frac{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0} \approx \frac{1}{2k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( \frac{b_1}{b_2} \left( \frac{k_4 + k_2^0}{k_4 - k_2^0} \right) + 1 \right)} \quad (102)$$

$$FAZ_{real}^{Z_{imag} \text{ maximum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{SY + R\phi}{2S\phi}} = \frac{1}{2k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \left( 1 + \frac{1}{1 + \frac{b_2}{b_1} \frac{k_4 - k_2^0}{k_4 + k_2^0}} \right) \quad (103)$$

Y, en el mínimo, estos valores son:

$$\omega^{Z_{imag} \text{ minimum}} = \frac{\sqrt{\phi^2 + 2TS}}{-T} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{k_1^0}{1 + \frac{b_2}{b_1}}} \underset{b_1=b_2}{=} \frac{k_1^0}{2} \quad (104)$$

$$FAZ_{imag}^{Z_{imag} \text{ minimum}} = \frac{TY + \phi}{-2T\sqrt{\phi^2 + 2TS}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{1}{2k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left(1 + \frac{b_1}{b_2}\right)}} \underset{b_1=b_2}{=} -\frac{1}{4k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \quad (105)$$

$$FAZ_{real}^{Z_{imag} \text{ minimum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{1}{2} \left( \frac{Y}{\phi} - \frac{1}{T} \right)} = \frac{1}{2k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} + \frac{1}{2k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right)} \underset{b_1=b_2}{=} \frac{3}{4k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \quad (106)$$

La frecuencia del cuarto punto singular es una estimación directa, si  $b_2=b_1$ , de la constante del proceso difusivo  $k_4$ , Ec. (101). Además, la parte imaginaria de este punto singular establece que dicho máximo se convierte en un mínimo cuando  $k_4 < k_2$ . El sistema presenta dos bucles capacitivos consecutivos en estas condiciones. Los puntos singulares permiten establecer, de una manera más fácil, las mismas conclusiones que las establecidas mediante el estudio de la evolución de los diagramas de Nyquist mediante la función de impedancia teórica, apartado 3.2.4.

Así, el bucle capacitivo a altas frecuencias depende principalmente de los parámetros cinéticos de la primera transferencia faradaica, mientras que el bucle inductivo depende de los parámetros cinéticos de todos los procesos faradaicos.

El cálculo de estos puntos singulares permite también la simulación de los espectros de impedancia, pues, a partir de estos puntos puede plantearse un sistema de ecuaciones de  $n$  variables y  $n$  ecuaciones. De esta manera, se obtiene una estimación de los parámetros cinéticos.

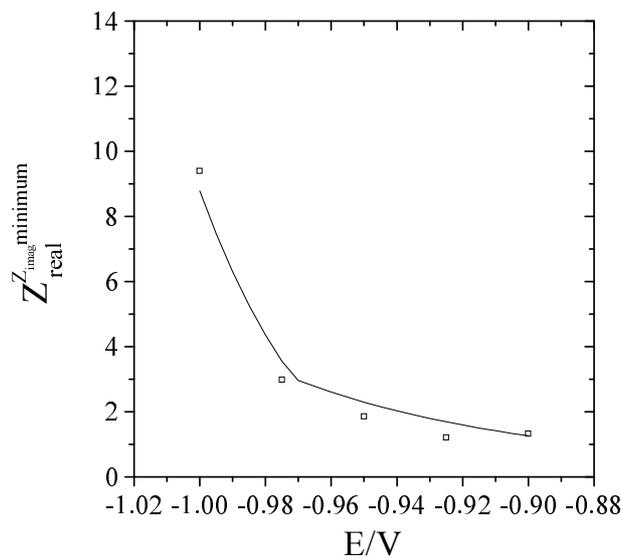
Para el cálculo de estos puntos singulares, las contribuciones a la impedancia del sistema de la resistencia no-compensada y la capacidad de doble capa deben de ser consideradas. Esta contribución es abstraída por medio de la Ec. (107).

$$Z_f = \left( \frac{1}{Z_e - R_u} + \frac{j}{\omega C_{dl}} \right)^{-1} \quad (107)$$

donde  $Z_e$  es el valor de la impedancia experimental y  $Z_f$  el valor de la impedancia faradaica experimental.

Para obtener los valores de los parámetros cinéticos se realiza un análisis previo de independencia de variables y se encuentra que hay cinco parámetros independientes:  $k_1^0, k_2^0, k_4, b_1 \bar{\theta}_0$  y  $b_1/b_2$ . Sin embargo, en la práctica y dada la dificultad de medida de algunos de los puntos singulares, se optó por una estrategia iterativa, donde los parámetros  $b_1$  y  $b_2$  se recalculan a partir de las variaciones de  $k_1^0$  y  $k_2^0$  con el potencial. Inicialmente se considera como punto de partida,  $b_1 = b_2 = 20V^{-1}$ . El sistema de ecuaciones a solucionar está compuesto por los puntos singulares de los diagramas de Nyquist presentados en las Ec. (98)-(100) y (104).

En este sistema de ecuaciones, también se considera, de acuerdo con las hipótesis del estado estacionario, que las velocidades de los procesos electroquímicos son iguales al inicio del experimento de EIS. De esta manera, las concentraciones superficiales presentan las relaciones mostradas en las Ec. (72) y (74).



**Figura 28.-** Simulación de la evolución del punto singular  $Z_{real}^{Z_{imag}^{minimum}}$  con respecto al potencial de estabilización. ( $\square$ ) Representan los valores experimentales de este punto singular, mientras que la línea continua corresponde a su simulación.

**Tabla 3.-** Variación con respecto al potencial de estabilización de los puntos singulares de los diagramas de Nyquist y los parámetros cinéticos calculados a partir de estos puntos. Los datos de impedancia mostrados en esta Tabla están corregidos sustituyendo la contribución de la impedancia no-faradaica debida a los valores de la resistencia no-compensada y la capacidad de doble capa, Ec. (107). El valor de la resistencia no-compensada es  $3.4\Omega\text{ cm}^2$  y el valor de la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5}\text{F cm}^{-2}$ . Las condiciones experimentales de las experiencias de EIS fueron:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.32M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.32M y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.26M, a una temperatura de  $297.5\pm 0.1\text{K}$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min.

| $E$<br>$V$    | $Z_{real}^{\omega \rightarrow 0}$<br>$\Omega$ | $\omega^{Z_{imag}=0}$<br>$rad\ s^{-1}$ | $Z_{real}^{Z_{imag}=0}$<br>$\Omega$ | $\omega^{Z_{imag}^{minimum}}$<br>$rad\ s^{-1}$ | $Z_{imag}^{Z_{imag}^{minimum}}$<br>$\Omega$ | $Z_{real}^{Z_{imag}^{minimum}}$<br>$\Omega$ | $\omega^{Z_{imag}^{maximum}}$<br>$rad\ s^{-1}$ | $Z_{imag}^{Z_{imag}^{maximum}}$<br>$\Omega$ | $Z_{real}^{Z_{imag}^{maximum}}$<br>$\Omega$ |
|---------------|---|--|-------------------------------------|--|---|---|--|---|---|
| <b>-0.900</b> | <b>2.2</b>                                    | <b>240</b>                             | <b>2.5</b>                          | <b>5500</b>                                    | -0.5  | 1.8   | 37   | 0.3   | 2.4   |
| <b>-0.925</b> | <b>1.9</b>                                    | <b>270</b>                             | <b>2.3</b>                          | <b>4900</b>                                    | -0.7  | 1.2   | 35   | 0.2   | 2.1   |
| <b>-0.950</b> | <b>2.0</b>                                    | <b>300</b>                             | <b>2.8</b>                          | <b>3100</b>                                    | -0.8  | 1.9   | 32   | 0.3   | 2.5   |
| <b>-0.975</b> | <b>3.4</b>                                    | <b>240</b>                             | <b>5.2</b>                          | <b>2000</b>                                    | -1.2  | 3.3   | 29   | 0.7   | 4.6   |
| <b>-1.000</b> | <b>11.7</b>                                   | <b>90</b>                              | <b>14.8</b>                         | <b>1100</b>                                    | -2.8  | 12.0  | 16   | 1.5   | 13.0  |

La Tabla 3 muestra los valores de los puntos singulares de los diagramas de Nyquist. En el cálculo de estos puntos, las contribuciones a la impedancia faradaica de la resistencia no-compensada y la capacidad de doble capa son consideradas. Estos valores son  $3.4\Omega \text{ cm}^2$  para la resistencia no-compensada y  $6.8 \cdot 10^{-5} \text{F cm}^{-2}$  para la capacidad de doble capa y han sido calculados a partir de la impedancia experimental a altas frecuencias.

Considerando estas contribuciones y el valor de los puntos singulares, se obtienen los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 4. Esta identificación paramétrica permite la simulación de los espectros experimentales de EIS (Figura 24) por medio de la Ec. (55). Como se observa en la Figura 24, la simulación de los espectros de impedancia a partir de los puntos singulares de los diagramas de Nyquist reproduce bastante bien los datos experimentales. Los valores de los parámetros cinéticos calculados mediante los puntos singulares son del mismo orden que los valores calculados mediante el ajuste de los datos experimentales a la Ec. (55) (Tabla 2).

Para corroborar que esta metodología es apropiada para el estudio de este sistema, se simula la dependencia de los puntos singulares de los diagramas de Nyquist con el potencial. Por ejemplo, la simulación de la evolución de  $Z_{real}^{Z_{imag} \text{ minimum}}$  en función del potencial aplicado se muestra en la Figura 28. Los valores cinéticos esperados corresponden a la Figura 26 y la expresión teórica de  $Z_{real}^{Z_{imag} \text{ minimum}}$  a la Ec. (106). La simulación de esta variación está de acuerdo con los datos experimentales.

El uso de los puntos singulares de los diagramas de Nyquist es un buen procedimiento, por sí mismo, para el cálculo de los parámetros cinéticos o, al menos, un buen punto de partida para las técnicas de computación numérica.

**Tabla 4.-** Parámetros cinéticos de la disolución anódica del cinc. Estos parámetros están calculados a partir de los puntos singulares de la Tabla 3.

| $E / V$       | $k_1^0 / s^{-1}$ | $k_2^0 / s^{-1}$ | $k_4 / s^{-1}$ | $\theta^0 / \mu\text{mol m}^{-2}$ |
|---------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------------------|
| <b>-0.900</b> | 10200            | 14               | 20             | 640                               |
| <b>-0.925</b> | 9100             | 13               | 21             | 690                               |
| <b>-0.950</b> | 5700             | 9                | 25             | 690                               |
| <b>-0.975</b> | 3700             | 5                | 20             | 620                               |
| <b>-1.000</b> | 2100             | 4                | 8              | 340                               |

### 3.5 Análisis de Otro Tipo de Diagramas

#### 3.5.1 *Diagrama de Admitancia*

La función teórica de la admitancia de dos transferencias monoelectrónicas consecutivas, Ec. (46), presenta cinco puntos singulares, en estas condiciones experimentales (Figura 29). Estos puntos singulares, al igual que en el caso de los diagramas de Nyquist, son:

- 1<sup>0</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a cero.
- 2<sup>0</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a infinito.
- 3<sup>0</sup> Punto en el cual la parte imaginaria de la admitancia es cero.
- 4<sup>0</sup> Punto en el cual la parte imaginaria de la admitancia es máxima.
- 5<sup>0</sup> Y, por último, el punto en el cual la parte imaginaria de la admitancia es mínima.

En el cálculo de estos puntos singulares, teniendo en cuenta las condiciones experimentales, se han introducido las mismas hipótesis que para el análisis de los diagramas de Nyquist. De esta manera, cuando la frecuencia tiende a cero (punto inicial del bucle a bajas frecuencias), la admitancia faradaica presenta la siguiente expresión teórica:

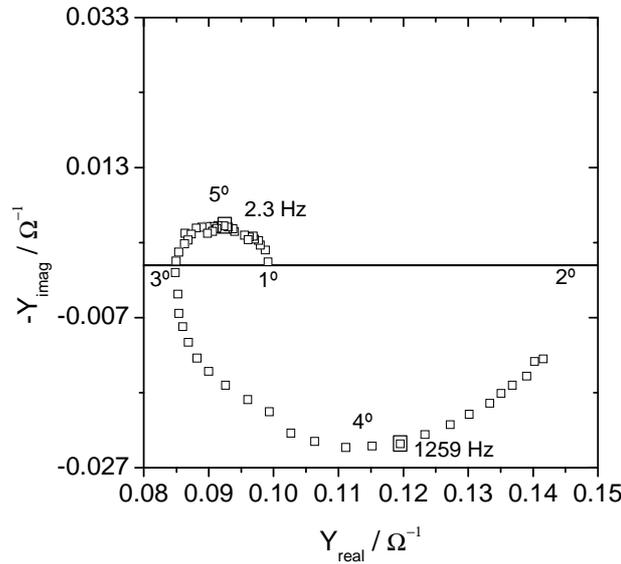
$$Y_{imag}^{\omega \rightarrow 0} = 0 \quad (108)$$

$$\frac{Y_{real}^{\omega \rightarrow 0}}{FA} = \frac{S}{R} \frac{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0} \approx k_1^0 b_1 \overline{\theta}_0 \left( 1 + \frac{k_4 - k_2^0}{k_4 + k_2^0} \frac{b_2}{b_1} \right)^{b_1=b_2} = k_1^0 b_1 \overline{\theta}_0 \frac{2k_4}{k_4 + k_2^0} \quad (109)$$

Por otro lado, cuando la frecuencia tiende a infinito (punto de intersección del bucle a altas frecuencias y segundo punto singular), el valor de la admitancia faradaica únicamente depende de la velocidad de los procesos electroquímicos que involucran intercambio de electrones, Ec. (111).

$$Y_{imag}^{\omega \rightarrow \infty} = 0 \quad (110)$$

$$\frac{Y_{real}^{\omega \rightarrow \infty}}{FA} = -T \stackrel{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{=} k_1^0 b_1 \overline{\theta}_0 \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right) \quad (111)$$



**Figura 29.-** Diagrama de la admitancia faradaica del proceso de disolución anódica del cinc, a un  $E=-0.975V$  con respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1K$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min. Se estimó que la resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega\text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5}F\text{ cm}^{-2}$ .

El tercer punto singular, se caracteriza por tener la parte imaginaria de la admitancia faradaica igualada a cero. En este punto singular, el valor de la frecuencia depende de la relación de las constantes cinéticas de todos los procesos involucrados en la transferencia faradaica, Ec. (112). En cambio, el valor de la parte real de la función de la admitancia faradaica depende únicamente de los parámetros cinéticos de la primera transferencia faradaica, Ec. (113), al igual que el tercer punto singular de los diagramas de Nyquist.

$$\omega^{Y_{imag}=0} = \sqrt{\frac{-SY + \phi R}{TY + \phi}} \stackrel{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{=} \sqrt{k_1^0 (k_4 - k_2^0)} \quad (112)$$

$$\frac{Y_{real}^{Y_{imag}=0}}{FA} = \frac{\phi}{Y} \stackrel{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx} \stackrel{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{=} k_1^0 b_1 \overline{\theta}_0 \quad (113)$$

Los siguientes puntos singulares corresponden a los valores máximos y mínimos de la función de admitancia faradaica, Ec. (46). Por ello, para encontrar los valores de la frecuencia

correspondientes a estos puntos singulares, la función de la admitancia faradaica es derivada en función de la frecuencia e igualada a cero. En el cálculo de estos puntos singulares se ha considerado también el valor que presenta la frecuencia en dichos puntos. Con todo ello, las expresiones teóricas de la admitancia faradaica y la frecuencia en el máximo de la parte imaginaria corresponden a:

$$\omega_{Y_{imag} \text{ maximum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_1^0} \quad (114)$$

$$\frac{Y_{imag}^{Y_{imag} \text{ maximum}}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \frac{k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1}{2} \quad (115)$$

$$\frac{Y_{real}^{Y_{imag} \text{ maximum}}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{b_2}{2b_1} \right) \quad (116)$$

Y, en el mínimo, estas expresiones teóricas corresponden a:

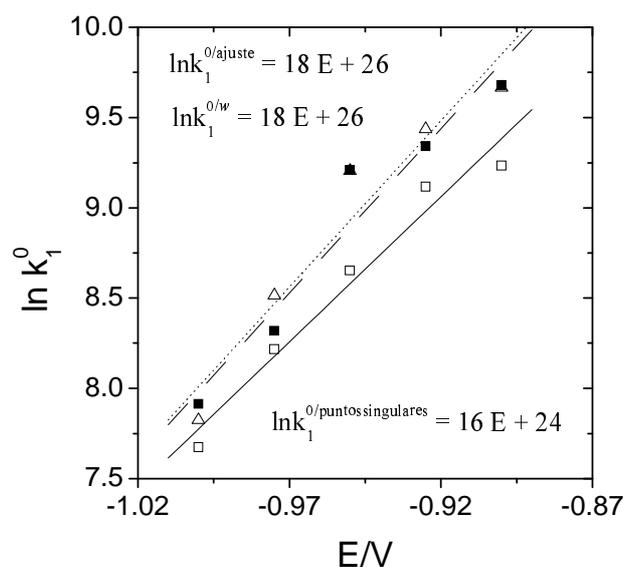
$$\omega_{Y_{imag} \text{ minimum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} (k_4 + k_2^0) \quad (117)$$

$$\frac{Y_{imag}^{Y_{imag} \text{ minimum}}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} - \frac{(k_4 - k_2^0)}{2(k_4 + k_2^0)} k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 \quad (118)$$

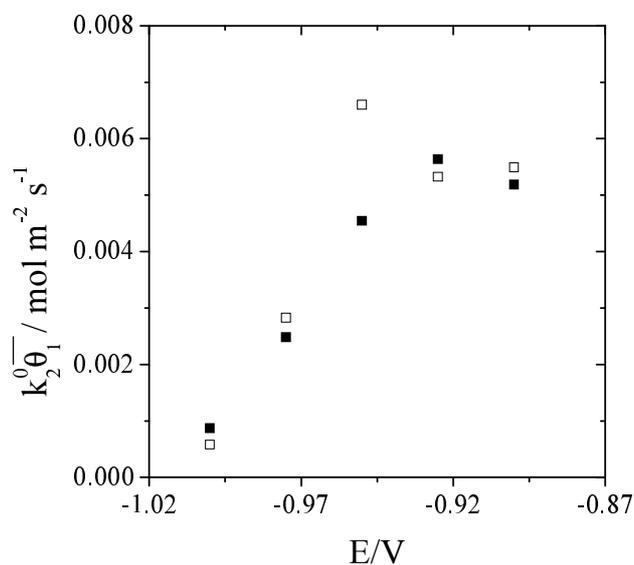
$$\frac{Y_{real}^{Y_{imag} \text{ minimum}}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( 1 + \frac{b_2}{2b_1} \frac{k_4 - k_2^0}{k_4 + k_2^0} \right) \quad (119)$$

Como se aprecia en estos puntos singulares, el bucle a altas frecuencias de esta representación depende en gran medida de los parámetros cinéticos de la primera transferencia faradaica. Por el contrario, el bucle a bajas frecuencias depende de todos los procesos involucrados en la transferencia faradaica.

La frecuencia del valor máximo de la admitancia del sistema faradaico, Ec. (114), proporciona una estimación directa del valor de la constante de transferencia del primer proceso faradaico. La Figura 30, muestra la evolución de esta frecuencia con el potencial,



**Figura 30.-** Variación de la constante cinética  $k_1^0$  vs el potencial aplicado, E. (□) Representa los valores del  $\ln k_1^0$ , calculados por medio de la simulación con los puntos singulares (Tabla 4), (●) los valores del  $\ln k_1^0$ , calculados por medio del ajuste de la EIS (Tabla 2) y (Δ) los valores del  $\ln k_1^0$ , calculados por medio del cuarto punto característico del diagrama de admitancia, Ec. (114). La línea continua, corresponde al ajuste exponencial de los parámetros cinéticos calculados mediante las simulaciones de EIS, la línea quebrada al ajuste exponencial de los parámetros cinéticos calculados mediante los ajustes de EIS y la línea punteada al ajuste de los parámetros cinéticos calculados mediante el cuarto punto característico del diagrama de admitancia.



**Figura 31.-** Variación de la velocidad de reacción con el potencial aplicado, E. (□) Representa la velocidad del segundo proceso faradaico, calculada mediante la parte imaginaria de la admitancia faradaica en el punto máximo del diagrama de admitancia, Ec. (115), y (●) la calculada por medio de la simulación de los espectros de EIS mediante los puntos singulares (Tabla 4).

dicha evolución coincide con la establecida por los parámetros cinéticos, calculados mediante el ajuste a la Ec. (55) de los datos experimentales. De esta manera, se corroboran las hipótesis establecidas para la deducción de la Ec. (114), así como los valores de dichos parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales y el estudio por medio de los puntos singulares (Figura 30).

Por otro lado, la parte imaginaria de la admitancia en el cuarto punto singular, Ec. (115), proporciona una estimación muy precisa de los parámetros  $k_1^0 \bar{\theta}_0$ ,  $k_2^0 \bar{\theta}_1$  o  $k_4 \bar{\theta}_2$  (hipótesis del estado estacionario). La Figura 31 nos proporciona la evolución de dicho parámetro con el potencial, coincidiendo, como en el caso anterior, con los datos calculados en el apartado 3.4. Por lo tanto, se corroboran las expresiones deducidas para los diferentes puntos singulares de la representación de admitancias. Ambos puntos singulares, proporcionan una estimación directa de los parámetros cinéticos calculados previamente mediante la resolución de un sistema ecuaciones.

### 3.5.2 Diagrama Cole-Cole

En un diagrama Cole-Cole la impedancia se convierte en capacidades por medio de la siguiente expresión:

$$C = \frac{1}{Z\omega j} \quad (120)$$

La representación de la parte imaginaria frente a la parte real de esta función (diagrama Cole-Cole (Figura 32)) presenta, en estas condiciones experimentales, dos puntos singulares.

- 1<sup>o</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a cero.
- 2<sup>o</sup> Punto en el cual la parte real de la capacidad es máxima.

El primer punto singular de esta representación presenta la siguiente relación con las constantes cinéticas:

$$\frac{C_{imag}^{\omega \rightarrow 0}}{FA} = -\infty \quad (121)$$

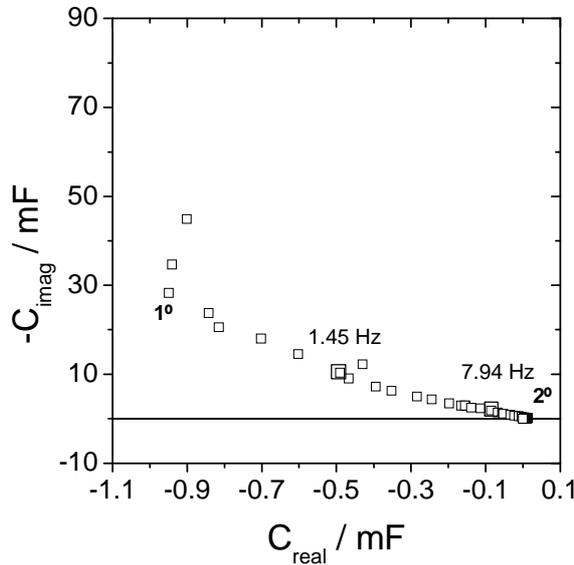
$$\frac{C_{real}^{\omega \rightarrow 0}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \left( 2k_2^0 - \frac{b_2}{b_1} (k_4 - k_2) \right) \quad (122)$$

Este punto singular, depende de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo. Por otro lado, el valor del segundo punto singular de los diagramas Cole-Cole se calcula, al ser un máximo, derivando la expresión de la parte real de la capacidad en función de la frecuencia e igualándola a cero. Así, el valor que presenta la capacidad faradaica en esta representación corresponde a:

$$\omega^{C_{real} \text{ maximum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\sqrt{k_1^0 (k_4 - k_2^0)}} \quad (123)$$

$$\frac{C_{real}^{C_{real} \text{ maximum}}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} b_2 \bar{\theta}_0 \quad (124)$$

$$\frac{C_{imag}^{C_{real} \text{ maximum}}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} - \frac{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0}{\sqrt{k_1^0 (k_4 - k_2^0)}} \quad (125)$$

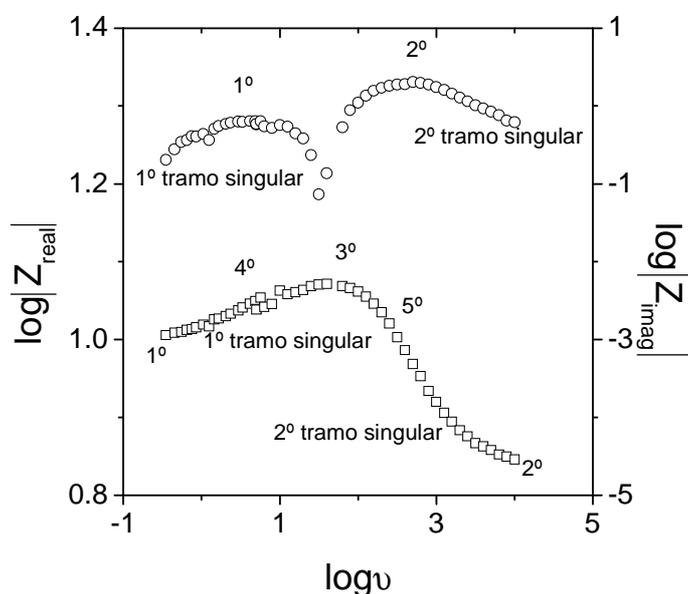


**Figura 32.-** Diagrama de Cole-Cole del proceso faradaico de disolución anódica del cinc, a un  $E=-0.975V$  con respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1K$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujando Ar durante 5min. La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega \text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5}F \text{ cm}^{-2}$ .

De esta manera, se deduce que la parte real de este punto singular, depende únicamente de los parámetros cinéticos de los procesos faradaicos. Por el contrario, la frecuencia y la parte imaginaria de este punto singular dependen de todos los procesos involucrados en la transferencia faradaica. Así, la parte real de este punto singular es una estimación casi directa de la concentración superficial de cinc metálico sobre la superficie del electrodo y de la capacidad del circuito equivalente asociado a este proceso, Ec. (90).

### 3.5.3 Diagrama del Logaritmo Decimal del Valor Absoluto de la Parte Real e Imaginaria de la Impedancia Frente al Logaritmo Decimal de la Frecuencia

Como muestra la Figura 33, el diagrama del logaritmo decimal del valor absoluto de la parte imaginaria de la impedancia faradaica frente al logaritmo de la frecuencia, presenta dos puntos singulares y dos tramos característicos, en estas condiciones experimentales. Los puntos singulares son los dos máximos que presenta esta representación, mientras que los tramos característicos corresponden a la dependencia que presenta la parte imaginaria de la impedancia faradaica con la frecuencia a altas y bajas frecuencias. Los puntos singulares se han calculado anteriormente en el estudio de los diagramas de Nyquist, el primer punto singular corresponde a las Ec. (101)-(103) y el segundo punto singular a las Ec. (104)-(106).



**Figura 33.-** Diagrama del logaritmo decimal del valor absoluto de la parte real (□) e imaginaria (o) de la impedancia faradaica frente al logaritmo de la frecuencia del proceso de disolución anódica del cinc, a un  $E=-0.975V$  con respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y a una temperatura de  $297.5\pm 0.1K$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujando Ar durante 5 min. La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega cm^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5} F cm^{-2}$ .

La dependencia con la frecuencia que presenta la parte imaginaria de la impedancia faradaica a bajas frecuencias se muestra en la Ec. (126), y ha sido calculada extrapolando la función de la impedancia faradaica a bajas frecuencias, Ec. (55). En la Ec. (126), se observa como, la parte imaginaria de la impedancia faradaica, a bajas frecuencias, depende de los parámetros cinéticos de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo.

$$FAZ_{imag}^{\omega \downarrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{\omega}{(k_4 - k_2^0)k_2^0 b_2 \bar{\theta}_1 \left( \frac{(k_4 + k_2^0) b_1}{(k_4 - k_2^0) b_2} + 1 \right)^2} \quad (126)$$

Por otro lado, el tramo característico correspondiente a altas frecuencias se calcula extrapolando la función de la impedancia faradaica, Ec. (55), a altas frecuencias, Ec. (127).

$$FAZ_{imag}^{\omega \uparrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} - \frac{1}{b_2 \bar{\theta}_0 \left( \frac{b_1}{b_2} + 1 \right)^2} \stackrel{b_1 = b_2}{=} - \frac{1}{4b_2 \bar{\theta}_0 \omega} \quad (127)$$

El diagrama, del logaritmo decimal del valor absoluto de la parte real de la función de impedancia en función del logaritmo decimal de la frecuencia (Figura 33), presenta cinco puntos y dos tramos característicos, en estas condiciones experimentales. Como en el caso anterior, los tramos característicos corresponden a las tendencias de la función de impedancia a altas y bajas frecuencias.

El tramo característico a altas frecuencias presenta la siguiente relación con la frecuencia:

$$FAZ_{real}^{\omega \uparrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 \left( \frac{b_2}{b_1} + 1 \right)} \left( 1 + \frac{k_1^{02}}{\omega^2 \left( \frac{b_1}{b_2} + 1 \right)} \right) \quad (128)$$

En cambio, a bajas frecuencias, la función de la impedancia faradaica, depende de los parámetros cinéticos de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo, Ec. (129).

$$FAZ_{real}^{\omega \downarrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{1} \frac{1}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \frac{\omega^2 + (k_4 + k_2^0) \left( (k_4 + k_2^0) + (k_4 - k_2^0) \frac{b_2}{b_1} \right)}{\omega^2 + \left( (k_4 + k_2^0) + (k_4 - k_2^0) \frac{b_2}{b_1} \right)^2} \quad (129)$$

Por último, en esta representación y en estas condiciones experimentales, los cinco puntos singulares corresponden a:

- 1<sup>0</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a cero.
- 2<sup>0</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a infinito.
- 3<sup>0</sup> Punto en el cual la parte real de la impedancia faradaica es máxima.
- 4<sup>0</sup> Punto de inflexión a bajas frecuencias.
- 5<sup>0</sup> Punto de inflexión a altas frecuencias.

Los tres primeros puntos singulares han sido calculados previamente en el estudio teórico de los diagramas de Nyquist, apartado 3.4. Los otros dos puntos singulares, se calculan mediante la igualación a cero de la derivada segunda de la función de la impedancia faradaica, Ec. (55). En consecuencia, el cuarto punto singular presenta la siguiente relación con los parámetros cinéticos:

$$\omega^{\text{inflexión}} \omega \downarrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\left( (k_4 + k_2^0) + (k_4 - k_2^0) \frac{b_2}{b_1} \right)_{b_1=b_2}} \frac{2k_4}{\sqrt{3}} = \frac{2k_4}{\sqrt{3}} \quad (130)$$

$$FAZ_{real}^{\text{inflexión}} \omega \downarrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{3}{4k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0} \left( \frac{1}{3} + \frac{(k_4 + k_2^0)}{\left( (k_4 + k_2^0) + (k_4 - k_2^0) \frac{b_2}{b_1} \right)} \right)} \quad (131)$$

Como se puede observar, este punto singular depende de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo. La frecuencia de este punto singular puede ser utilizada

como primera aproximación en el cálculo de la constante cinética del proceso difusivo. Por otra parte, el quinto punto singular muestra la siguiente relación con los parámetros cinéticos:

$$\omega^{\text{inflexión}} \omega \uparrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{k_1^0}{\sqrt{3} \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right)}} \underset{b_1=b_2}{=} \frac{k_1^0}{2\sqrt{3}} \quad (132)$$

$$FAZ_{\text{real}}^{\text{inflexión}} \omega \uparrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{3}{4k_1^0 b_1 \theta_0 \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right)}} \left(\frac{4}{3} + \frac{b_2}{b_1}\right)^{b_1=b_2} = \frac{7}{8k_1^0 b_1 \theta_0} \quad (133)$$

Este punto singular depende únicamente de los parámetros cinéticos de los procesos faradaicos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo. Además, la frecuencia de este punto singular proporciona una estimación de la constante cinética del primer proceso faradaico.

### 3.5.4 Diagrama de Bode en modo Capacitancia

En los diagramas de Bode en modo Capacitancia (Bode C) se representan el módulo y la fase de la capacidad frente al logaritmo de la frecuencia, Ec. (120). Las funciones teóricas de ambos parámetros se muestran en las Ec. (134) y (135):

$$\frac{|C|}{FA} = \frac{\sqrt{\left(-\left((T\omega^2 + S)(-\omega^2 + R) + \omega^2 \phi Y\right)\right)^2 + \omega^2 \left(-Y(T\omega^2 + S) + \phi(-\omega^2 + R)\right)^2}}{\omega \left(Y^2 \omega^2 + (-\omega^2 + R)^2\right)} \quad (134)$$

$$\xi = \arctg \left( \frac{-T\omega^4 + \omega^2(\phi Y - S + TR) + RS}{-\omega(\omega^2(-YT - \phi) + (\phi R - YS))} \right) \quad (135)$$

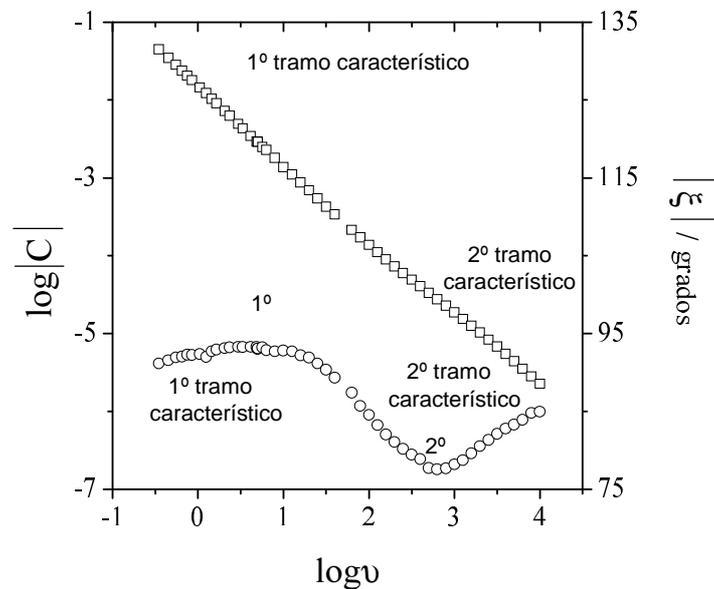
Como se puede observar, el ángulo de fase ( $\xi$ ) de la capacidad de la impedancia faradaica no depende del área del electrodo de trabajo.

La representación del logaritmo decimal del módulo de la capacidad faradaica en función de la frecuencia (Bode C) presenta únicamente dos tramos característicos, en estas condiciones experimentales (Figura 34); dos tramos rectilíneos, uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias. El tramo rectilíneo a altas frecuencias presenta la siguiente relación con los parámetros cinéticos:

$$\frac{|C|^{\omega \uparrow}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_1^0 b_1 \theta_0 \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right)} \omega \quad (136)$$

Este tramo depende únicamente de los procesos faradaicos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo. En cambio, el tramo a bajas frecuencias depende de todos los procesos que tienen lugar sobre este electrodo, Ec. (137).

$$\frac{|C|^{\omega \downarrow}}{FA} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{k_1^0 \theta_0} \frac{(k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2}{\omega(k_4 + k_2^0)} \quad (137)$$



**Figura 34.-** Diagrama de Bode C del proceso faradaico de disolución anódica del cinc, a un  $E = -0.975V$  con respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1K$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min. La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega cm^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5}F cm^{-2}$ . (○) Representa el ángulo de fase de la capacidad faradaica y (□) el logaritmo decimal del módulo de la capacidad faradaica.

Los diagramas del ángulo de fase con respecto a la frecuencia (Bode C) presentan dos puntos y dos tramos característicos, en estas condiciones experimentales. Los puntos singulares son los valores máximo y mínimo de la Ec. (135).

Teniendo en cuenta que el mínimo de esta función se encuentra a altas frecuencias y la relación entre las constantes cinéticas establecida anteriormente, el ángulo de fase de la capacidad faradaica en este punto singular se expresa en la Ec. (139).

$$\omega^{\text{minimum}} \omega \uparrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\sqrt{\frac{k_1^{0^2} b_1}{b_1 + b_2}}} \underset{b_1=b_2}{=} \frac{k_1^0}{\sqrt{2}} \quad (138)$$

$$\xi^{\text{minimum}} \omega \uparrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\arctg\left(\frac{-2\sqrt{b_1(b_1 + b_2)}}{b_2}\right)} \underset{b_1=b_2}{=} \arctg(-2\sqrt{2}) \quad (139)$$

La frecuencia de este punto singular depende de los parámetros cinéticos de las dos transferencias faradaicas, al mismo tiempo, también es una estimación de  $k_I$ . Por otro lado, el ángulo de fase de este punto singular depende únicamente de los parámetros termodinámicos de ambas transferencias faradaicas,  $b_i$ , y es constante en el caso particular que ambos parámetros se puedan considerar iguales. De esta manera, este punto característico permite eliminar la dependencia existente entre los parámetros termodinámicos y las concentraciones superficiales. Dicha dependencia es difícil de eliminar a partir del ajuste de los datos experimentales a la función de impedancia teórica, apartado 3.3.

Considerando que el valor máximo del ángulo de fase se encuentra a bajas frecuencias, se puede obtener la expresión teórica del último punto singular de los diagramas de Bode C.

$$\omega^{\text{maximum}} \omega \downarrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\sqrt{\frac{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)}{b_1}}} \underset{b_1=b_2}{=} \sqrt{2k_4(k_4 + k_2^0)} \quad (140)$$

$$\xi^{\text{maximum}} \omega \downarrow \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\arctg\left(\frac{\sqrt{2b_1}}{b_2(k_4 - k_2^0)} \sqrt{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)}\right)} \quad (141)$$

Este punto singular, depende de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo. Asimismo, los tramos característicos de esta representación corresponden a los tramos lineales a altas y bajas frecuencias. Así, el tramo lineal a altas frecuencias presenta la siguiente relación con los parámetros cinéticos:

$$\xi \omega \uparrow \begin{matrix} k_1^0 \gg k_2^0, k_4 \\ \approx \\ k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0 \end{matrix} \arctg \left( \omega \frac{1}{-k_1^0 \frac{b_1}{b_1 + b_2}} \right) \approx \omega \frac{1}{-k_1^0 \frac{b_1}{b_1 + b_2}} \stackrel{b_1 = b_2}{=} \frac{2\omega}{-k_1^0} \quad (142)$$

Por el contrario, el tramo característico a bajas frecuencias corresponde a:

$$\xi \omega \downarrow \begin{matrix} k_1^0 \gg k_2^0, k_4 \\ \approx \\ k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0 \end{matrix} \arctg \left( \frac{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)}{\omega(k_4 - k_2^0)b_2} \right) \approx \frac{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)}{\omega(k_4 - k_2^0)b_2} \quad (143)$$

Como se ha observado en el resto de diagramas, la función de impedancia faradaica está controlada a altas frecuencias por los parámetros cinéticos de la primera transferencia faradaica. En cambio, a bajas frecuencias, el sistema está controlado por los parámetros cinéticos de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo.

### 3.5.5 Diagrama de Bode en modo Impedancias

Los diagramas de Bode en modo Impedancias (Bode Z), representan el módulo y la fase de la impedancia faradaica frente a la frecuencia (Figura 35). Las expresiones teóricas de ambos parámetros se muestran en las Ec. (144) y (145).

$$FA|Z| = \sqrt{\frac{(-T\omega^4 + (-S + RT + \phi Y)\omega^2 + RS)^2 + ((TY + \phi)\omega^3 + \omega(SY - \phi R))^2}{\omega^2 \phi^2 + (T\omega^2 + S)^2}} \quad (144)$$

$$\xi = \arctg \left( \frac{(TY + \phi)\omega^3 + \omega(SY - \phi R)}{-T\omega^4 + (-S + RT + \phi Y)\omega^2 + RS} \right) \quad (145)$$

La representación, del logaritmo decimal del módulo de la impedancia faradaica frente a la frecuencia (Bode Z (Figura 35)), presenta cinco puntos y dos tramos característicos, en estas condiciones experimentales. Los tramos característicos de esta representación se encuentran a altas y bajas frecuencias.

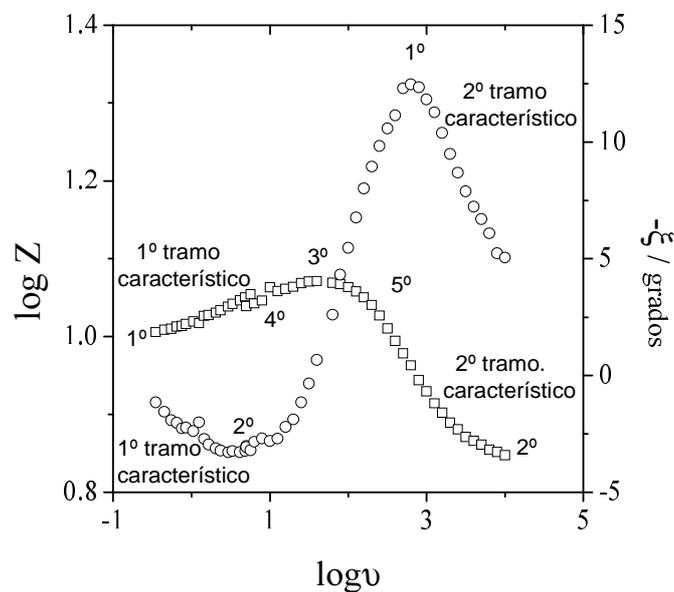
El tramo característico a altas frecuencias presenta, como en los demás diagramas, una dependencia directa con los parámetros cinéticos de los procesos faradaicos, Ec. (146). Este

tramo característico, se calcula extrapolando el valor del módulo de la impedancia faradaica, Ec. (144), a altas frecuencias.

$$FA|Z|^{\omega \uparrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{k_1^0 b_1 \theta_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right) \frac{\omega^2 + 1}{k_1^{0^2}}} \quad (146)$$

El tramo característico a bajas frecuencias presenta una dependencia directa con todos los parámetros cinéticos de los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo, Ec. (147).

$$FA|Z|^{\omega \downarrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{1}{k_1^0 b_1 \theta_0} \frac{\left(1 + \frac{(k_4 - k_2^0) b_2}{(k_4 + k_2^0) b_1}\right)}{1 + \frac{\omega^2}{(k_4 + k_2^0)^2}} \quad (147)$$



**Figura 35.-** Diagrama de Bode Z del proceso faradaico de disolución anódica del cinc, a un  $E = -0.975V$  con respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y a una temperatura de  $297.5 \pm 0.1K$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujando Ar durante 5min. La resistencia no-compensada vale  $3.4\Omega \text{ cm}^2$  y la capacidad de doble capa  $6.8 \cdot 10^{-5}F \text{ cm}^2$ . (o) Representa el ángulo de fase de la impedancia faradaica y (□) el logaritmo decimal del módulo de la impedancia faradaica.

Los cinco puntos singulares que presenta este tipo de representación son:

- 1<sup>0</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a cero.
- 2<sup>0</sup> Punto en el cual la frecuencia tiende a infinito.
- 3<sup>0</sup> Punto en el cual el módulo de la impedancia faradaica es máxima.
- 4<sup>0</sup> Punto de inflexión a bajas frecuencias.
- 5<sup>0</sup> Punto de inflexión a altas frecuencias.

Los dos primeros puntos singulares, se han calculado en el estudio de los diagramas de Nyquist, apartado 3.4. El tercer punto singular (máximo del diagrama de Bode Z), se calcula derivando la Ec. (144) e igualándola a cero.

$$\omega^{|\text{Z}| \max \text{imum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\sqrt{k_1^0 (k_4 - k_2^0)}} \quad (148)$$

$$FA|Z|^{|\text{Z}| \max \text{imum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{1}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0}} \quad (149)$$

Por otro lado, el cuarto punto singular depende de los parámetros cinéticos de todos los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo. Las expresiones teóricas de este punto singular son:

$$\omega^{\text{inflexión } \omega \downarrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{(k_4 + k_2^0)}{\sqrt{3}}} \quad (150)$$

$$FA|Z|^{\text{inflexión } \omega \downarrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\frac{3}{4} \frac{\left(1 + \frac{(k_4 - k_2^0) b_2}{(k_4 + k_2^0) b_1}\right)}{k_1^0 b_1 \bar{\theta}_0}} \quad (151)$$

Los valores del quinto punto singular de esta representación dependen únicamente de los parámetros cinéticos de las dos transferencias electrónicas, Ec. (152) y (153).

$$\omega^{\text{inflexión}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \sqrt{\frac{k_1^{0^2}}{3 \left(1 + \frac{b_2}{b_1}\right)}} \underset{b_1=b_2}{=} \frac{k_1^0}{\sqrt{6}} \quad (152)$$

$$FA|Z|^{\text{inflexión}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \frac{3}{4} \frac{1}{k_1^0 b_1 \theta_0} \quad (153)$$

Por otra parte, la representación del logaritmo decimal del ángulo de fase con respecto a la frecuencia presenta dos puntos y dos tramos característicos, en estas condiciones experimentales. Los puntos singulares son el máximo y el mínimo del valor del ángulo de fase.

El valor del mínimo del ángulo de fase se calcula, como en los casos anteriores, derivando la Ec. (144) e igualándola a cero. Así, este punto singular presenta las siguientes relaciones con los parámetros cinéticos:

$$\omega^{\text{minimum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \sqrt{\frac{b_1 k_1^{0^2}}{(b_1 + b_2)}} \underset{b_1=b_2}{=} \frac{k_1^0}{\sqrt{2}} \quad (154)$$

$$\xi^{\text{minimum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \arctg\left(\frac{-b_2}{2\sqrt{b_1(b_1 + b_2)}}\right) \underset{b_1=b_2}{=} \arctg\left(\frac{-1}{2\sqrt{2}}\right) \quad (155)$$

Al igual que el mínimo a altas frecuencias del diagrama de Bode C, el ángulo de fase de este punto singular depende únicamente de los factores termodinámicos de los procesos faradaicos del electrodo de trabajo. Este ángulo de fase está directamente relacionado con el ángulo de fase del segundo punto singular del diagrama Bode C, Ec. (139).

Las expresiones teóricas del segundo punto singular del diagrama de Bode Z, Ec. (156) y (157), dependen de todos los parámetros cinéticos de los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de trabajo.

$$\omega^{\text{maximum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \sqrt{\frac{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)}{b_1}} \quad (156)$$

$$\xi^{\text{maximum}} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\overset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\approx}} \arctg\left(\frac{b_2(k_4 - k_2^0)}{\sqrt{2b_1(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)}}\right) \quad (157)$$

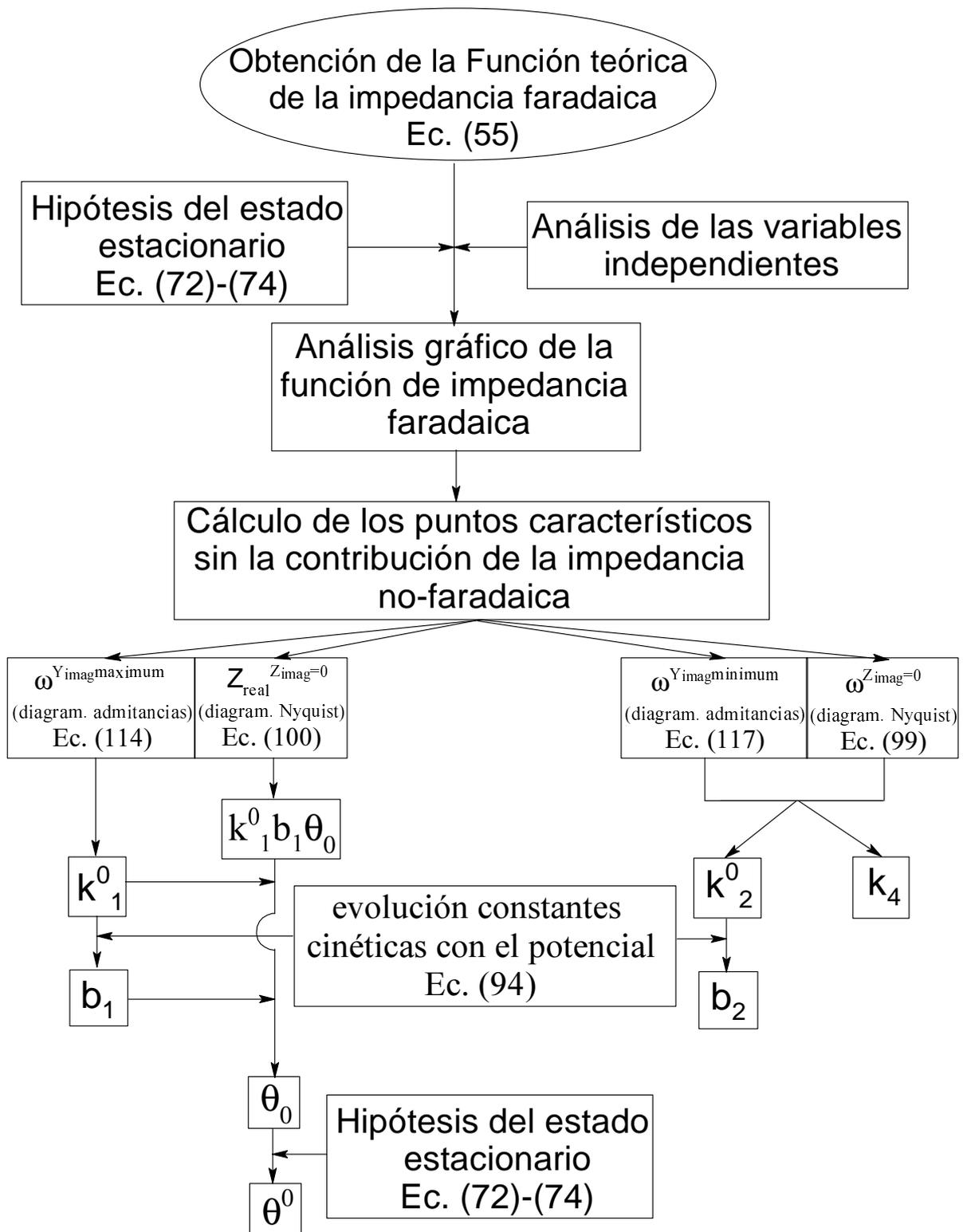
El tramo característico a bajas frecuencias presenta la siguiente relación entre el ángulo de fase y la frecuencia:

$$\begin{aligned} \xi^{\omega \downarrow} & \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\text{arctg}} \left( \frac{\omega(k_4 - k_2^0)b_2}{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)} \right) \approx \\ & \approx \frac{\omega(k_4 - k_2^0)b_2}{(k_4 + k_2^0)((k_4 + k_2^0)b_1 + (k_4 - k_2^0)b_2)} \end{aligned} \quad (158)$$

Por su parte, el tramo característico a altas frecuencias presenta la siguiente relación entre el ángulo de fase y la frecuencia:

$$\xi^{\omega \uparrow} \underset{k_3^0, k_{-1}^0 \rightarrow 0}{\approx} \underset{k_1^0 \gg k_2^0, k_4}{\text{arctg}} \left( \frac{-k_1^0 b_2 \omega}{(b_1 + b_2)\omega^2 + (k_1^0)^2 b_1} \right) \approx \frac{-k_1^0 b_2}{(b_1 + b_2)\omega} \stackrel{b_1=b_2}{=} \frac{-k_1^0}{2\omega} \quad (159)$$

De esta manera, el estudio de los puntos y tramos característicos del resto de diagramas proporciona una medida directa de prácticamente todos los parámetros cinéticos. El diagrama de flujo empleado para calcular los diferentes parámetros cinéticos se muestra en la Figura 36. Los puntos característicos empleados en este diagrama han sido elegidos por presentar una combinación de ecuaciones independientes, además de minimizar el error cometido en la simulación de la impedancia faradaica y separar los parámetros termodinámicos de los cinéticos. Una comprobación de la validez de estos puntos característicos se encuentra en el apartado siguiente, en el cual se estudia la variación de estos puntos característicos con la rugosidad del electrodo de trabajo.



**Figura 36.-** Diagrama de flujo del proceso de identificación paramétrica a partir del análisis gráfico, por medio de los puntos característicos de la función de impedancia faradaica teórica de dos transferencias monoelectrónicas consecutivas.

### 3.6 Estudio Mediante EIS de la Rugosidad Superficial

En estudios de impedancias, las desviaciones entre los modelos ideales y los datos de los sistemas reales se producen habitualmente. Estas desviaciones se explican a menudo por la existencia de irregularidades en la interfase electroquímica. De esta manera, éstas se simulan mediante distribuciones estadísticas de las características interfaciales, por medio de circuitos eléctricos equivalentes (líneas de transmisión o sistemas más complicados) o por medio de teorías que tienen en cuenta la textura del electrodo de trabajo [104-106].

La textura visual está generalmente formada por la interacción de la luz con una superficie rugosa [107, 108]. En una imagen digitalizada de una superficie, la información está almacenada como una colección de píxeles con diferentes intensidades o niveles de grises. De esta manera, la variación local de luminosidad entre píxeles es a menudo llamada textura.

La textura de las imágenes es una herramienta importante utilizada en patrones de reconocimiento para caracterizar la distribución de los constituyentes básicos de un material sobre una superficie [109]. Una manera de determinar la textura consiste en analizar la textura superficial por medio de la dimensión fractal.

Pentland [110] proporcionó la primera teoría en este respecto, al afirmar que la dimensión fractal correlaciona bastante bien con la percepción humana de la suavidad frente a la rugosidad de las superficies; la dimensión fractal de 2 corresponde a superficies lisas mientras que la dimensión de 3 corresponde a una superficie de máxima rugosidad “sal y pimienta” [111]. Algunos métodos para la estimación de la dimensión fractal son: el método “blanket” [112], el método del recuento de cajas [113], el método del movimiento Browniano y el método del dominio de la frecuencia [114-116].

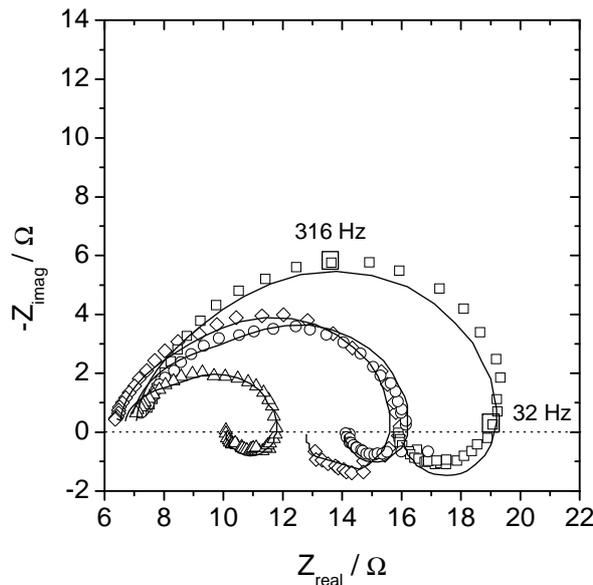
En los últimos años, han aparecido un gran número de artículos en las revistas científicas, relacionando la geometría fractal del electrodo y el exponente de la impedancia del elemento de fase constante [117-119]. Sin embargo, las relaciones derivadas de estos artículos implican diferentes modelos no relacionados entre sí.

Lo principal de este apartado es establecer una sencilla relación entre la EIS y la textura superficial del electrodo de trabajo. La dimensión fractal es usada para establecer la relación numérica entre ambos parámetros.

La Ec. (55) introduce la dependencia de la impedancia con la superficie electroactiva del electrodo de trabajo para el sistema electroquímico  $Zn/Zn^{2+}$ . Así, el punto de intersección de la función de impedancia y el eje  $Z_{real}$  sobre el diagrama de Nyquist ( $Z_{imag} = 0$ ) depende

únicamente de los parámetros cinéticos de la primera transferencia electrónica y del área electroactiva, Ec. (100) [120].

Se puede considerar que el mecanismo de la disolución anódica del cinc es idéntico para los diferentes tipos de galvanizados utilizados como electrodos de trabajo. Como muestra la Figura 37, el espectro de EIS presenta para todas las placas, los dos bucles característicos de este proceso en estas condiciones de trabajo.



**Figura 37.-** Diagramas de Nyquist de la disolución anódica del cinc para los diferentes tipos de aceros galvanizados a  $E=-0.975V$  respecto al electrodo  $Ag|AgCl|KCl_{sat}$ . Las condiciones experimentales fueron:  $H_3BO_3$  0.32M,  $Na_2SO_4$  1.32M,  $NH_4Cl$  0.26M,  $pH=4.4$  y una temperatura de  $297.5\pm 0.1K$ . La disolución de trabajo fue desaireada burbujeando Ar durante 5min. (O) Representa el espectro del acero galvanizado en caliente, ( $\Delta$ ) de la placa galvanizada a pistola, ( $\square$ ) del galvanizado en continuo y ( $\diamond$ ) del galvanizado electrolítico. Las líneas continuas corresponden a las simulaciones de EIS con los parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 7.

De esta manera, la dimensión fractal y el punto de intersección se relacionan entre sí mediante el área electroactiva del electrodo de trabajo, Ec. (100) [95]. La dimensión fractal se relaciona con el área electroactiva,  $A$ , a través de la ley de escalamiento [121].

$$A(\lambda) = A_0 \lambda^{-(df-2)} \quad (160)$$

donde  $\lambda$  es la relación de escalamiento,  $df$  es la dimensión fractal de la superficie y  $A_0$  es el área geométrica del electrodo de trabajo.

La dimensión fractal, en este trabajo, se ha calculado mediante el método del conteo de las cajas diferenciales (DBC) [122, 123], usando el algoritmo matemático establecido por Biswas *et al.* [113]. Consecuentemente, el valor de  $\lambda$  es  $1/4$ .

La comparación de la Ec. (100) y Ec. (160) proporciona la relación entre la dimensión fractal y el punto de intersección, Ec. (161).

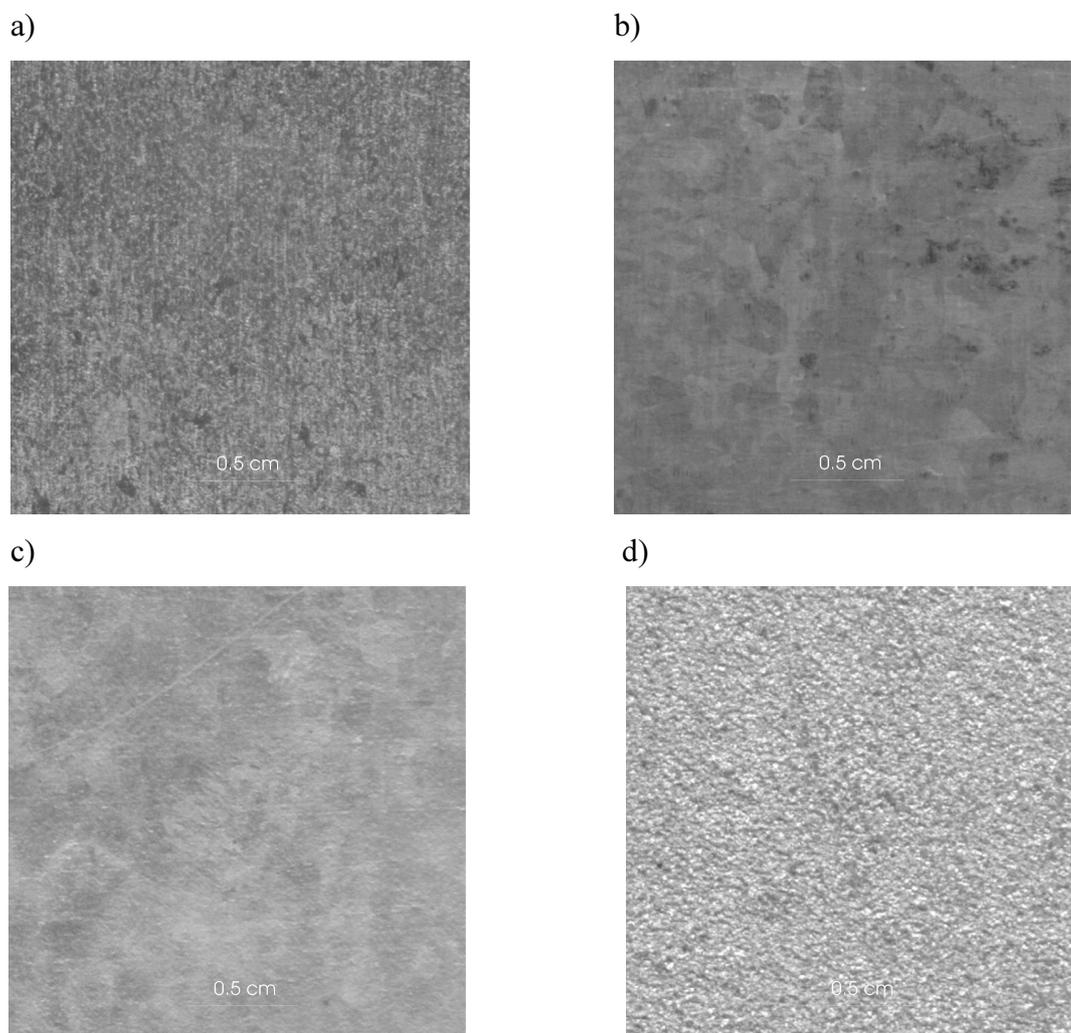
$$\frac{1}{Z_{real}^{Z_{imag}=0}} = Fk_1^0 b_1 \bar{\theta}_0 A_0 \lambda^{-(fd-2)} \quad (161)$$

La Figura 38 y la Figura 39 muestran las imágenes superficiales de los aceros galvanizados usados en los experimentos de EIS. De acuerdo con esta Figura, se puede afirmar que el galvanizado a pistola es más rugoso que el acero electrogalvanizado y éste, al mismo tiempo, es más rugoso que el acero galvanizado en caliente. Las placas menos rugosas son las del galvanizado en continuo. Un orden cualitativo de rugosidad se establece fácilmente de esta manera.

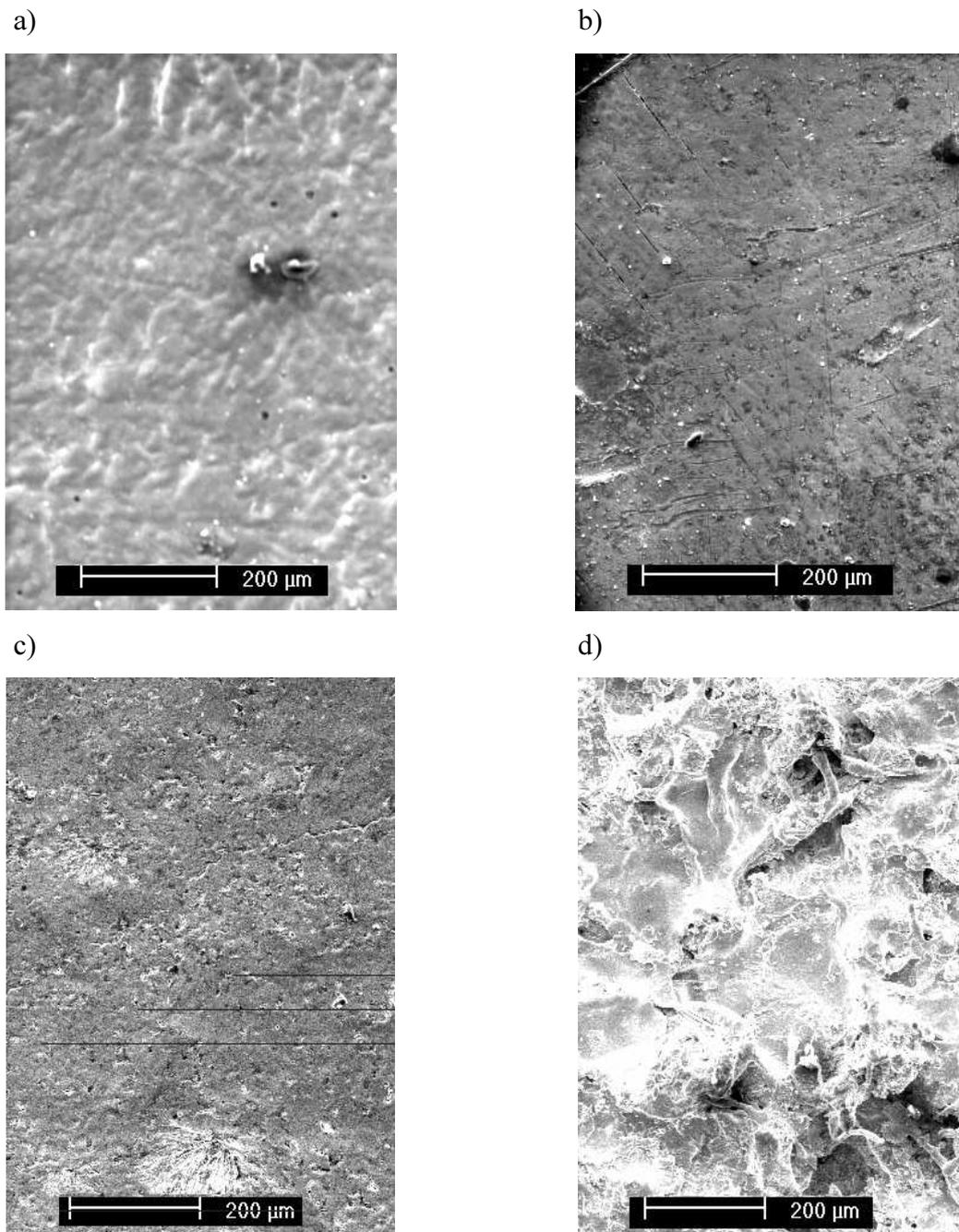
La Tabla 5 muestra los valores de  $Z_{real}^{Z_{imag}=0}$  en función del tipo de galvanizado del electrodo. Considerando el orden anterior de rugosidad, el inverso de esta magnitud aumenta a medida que el electrodo de trabajo también aumenta. Por lo tanto, la variación de este parámetro está de acuerdo cualitativamente con las conclusiones obtenidas por medio de la Figura 38.

El análisis de las imágenes de los electrodos de trabajo (Figura 38 y Figura 39) mediante la dimensión fractal se basa en las siguientes asunciones [107]: a) La reflectancia es uniforme por toda la superficie, b) la textura observada es el producto de la interacción de la luz y la superficie, c) las sombras y las oclusiones son insignificantes (ejemplo, superficies no demasiado rugosas), d) los ángulos de inclinación son pequeños y e) la textura de la imagen es únicamente debida a las características superficiales y microestructurales.

Las imágenes de la Figura 38 y la Figura 39 cumplen todas estas hipótesis, pues todas las superficies están únicamente formadas por óxido de cinc. Las diferencias en el nivel de grises son únicamente debidas a la altura de los píxeles y no a la variación en la composición superficial del electrodo de trabajo. De esta manera, la dimensión fractal puede ser calculada a



**Figura 38.-** Imágenes de  $4 \text{ cm}^2$ , obtenidas por medio de un escáner, de las diferentes placas galvanizadas utilizadas como electrodos de trabajo. (a) Corresponde al cincado electrolítico, (b) al galvanizado en continuo, (c) al galvanizado en caliente y (d) al galvanizado a pistola.



**Figura 39.-** Imágenes de  $0.36 \text{ mm}^2$ , obtenidas mediante SEM, de las placas de galvanizado usadas como electrodos de trabajo. (a) Es el acero electrogalvanizado, (b) es el galvanizado en continuo, (C) el galvanizado en caliente y (d) el galvanizado a pistola.

**Tabla 5.-** Valores de la caracterización superficial de los electrodos de trabajo, calculados por medio de EIS y las imágenes de estos electrodos.  $A$  es el valor del área electroactiva estimada a partir de la ley de escalamiento.

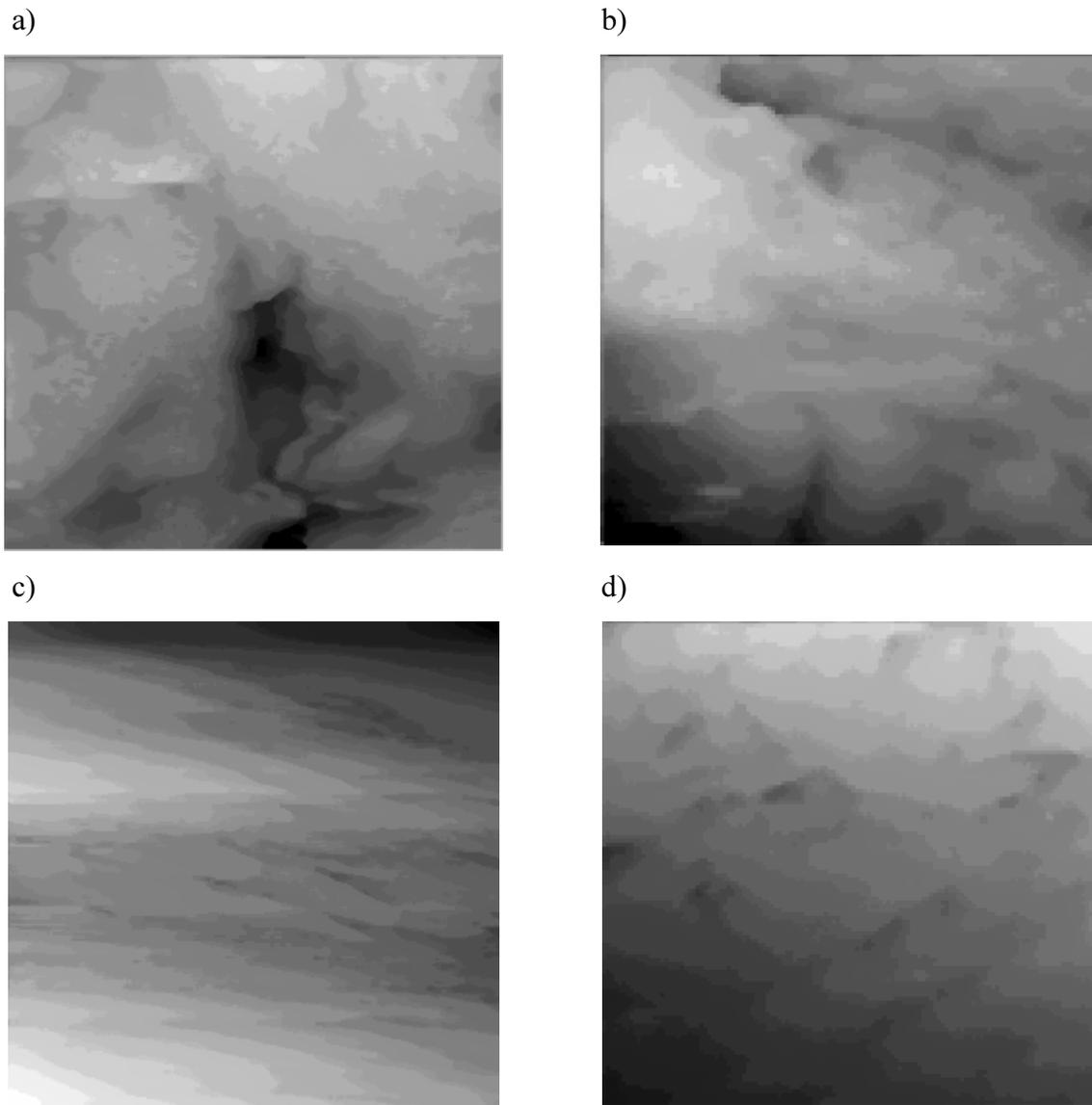
| <i>Electrodo de trabajo</i> | $df$  | $R_u / \Omega$ | $C_{dl} / \mu F$ | $A / cm^2$ | $Z_{real}^{Z_{imag}=0} / \Omega$ | $Z_{real}^{\omega \rightarrow 0} / \Omega$ | $\nu^{Z_{imag}=0} / Hz$ | $\nu^{Z_{imag}^{minimum}} / Hz$ |
|-----------------------------|-------|----------------|------------------|------------|----------------------------------|--|-------------------------|---------------------------------|
| galvanizado en continuo     | 2.44  | 65             | 40               | 0.92       | 12.2                             | 8.9  | 29                      | 300                             |
| galvanizado en caliente     | 2.59  | 7.1            | 40               | 1.13       | 9.4                              | 7.2  | 25                      | 292                             |
| galvanizado electrolítico   | 2.62  | 6.9            | 30               | 1.18       | 9.2                              | 6.3  | 32                      | 290                             |
| galvanizado a pistola       | 2.96* | 6.6            | 40               | 1.90       | 5.2                              | 3.5  | 35                      | 309                             |

\* Este valor de la dimensión fractal se estima a partir de la Figura 41.

**Tabla 6.-** Valores de la dimensiones fractales de las superficies de los electrodos de trabajo observadas mediante escáner, SEM y STM.

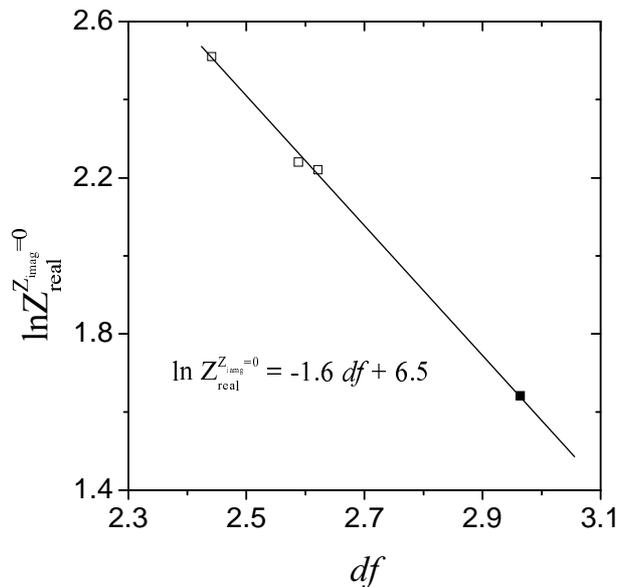
| <i>Electrodo de trabajo</i> | $df_{4cm^2}$   | $df_{0.36mm^2}$ | $df_{0.0049mm^2}$ |
|-----------------------------|----------------|-----------------|-------------------|
|                             | <i>Escáner</i> | <i>SEM</i>      | <i>STM</i>        |
| galvanizado en continuo     | 2.44           | 2.40            | 2.24              |
| galvanizado en caliente     | 2.59           | 2.63            | 2.19              |
| galvanizado electrolítico   | 2.62           | 2.59            | 2.05              |
| galvanizado a pistola       | --             | --              | 2.05              |

Las dimensiones fractales del galvanizado a pistola para las superficies de  $4 cm^2$  y  $0.36 mm^2$  no se han podido calcular debido a la saturación de los canales más luminosos de los niveles de grises.



**Figura 40.-** Imágenes de  $0.0049\text{mm}^2$ , obtenidas mediante STM, de las placas de galvanizado usadas como electrodos de trabajo. (a) Es el acero electrogalvanizado, (b) es el galvanizado en continuo, (C) el galvanizado en caliente y (d) el galvanizado a pistola.

partir de estas imágenes siguiendo el procedimiento anterior. Esta dimensión aumenta a medida que el electrodo de trabajo aumenta su rugosidad, Tabla 5, como cabe esperar. Esta metodología no es aplicable para la placa de galvanizado a pistola por la saturación de los canales más luminosos de los niveles de grises.



**Figura 41.-** Curva de la impedancia faradaica en el punto en el cual la parte imaginaria de la impedancia es igual a cero vs la dimensión fractal de la superficie del electrodo de trabajo. El punto negro corresponde a la  $df$  extrapolada de la placa galvanizada a pistola.

Valores similares de la dimensión fractal son obtenidos para las medidas de SEM y escáner (Figura 39), Tabla 6. En cambio, esta auto-similitud se pierde en las medidas de STM (Tabla 6, Figura 40), por no ser representativas del electrodo de trabajo.

De acuerdo con la Ec. (161), el logaritmo neperiano de  $Z_{real}^{Z_{imag}=0}$  depende linealmente con la dimensión fractal de la superficie del electrodo de trabajo. La Figura 41 muestra esta dependencia, así, la pendiente de este ajuste (-1.6) es similar al logaritmo neperiano del factor de escalamiento (valor teórico -1.4). El valor teórico de la ordenada en el origen de esta representación también corresponde con el valor experimental calculado por medio de los valores medios de los parámetros cinéticos (6.5), cuyo valor teórico es 6, Ec. (161). Teniendo lo anteriormente dicho en cuenta, esta Figura corrobora experimentalmente las hipótesis establecidas para la deducción de la Ec. (161) y, por tanto, evidencia la dependencia de la impedancia faradaica con la rugosidad superficial del electrodo de trabajo.

A partir de los puntos singulares de la Tabla 5, se evalúan los parámetros cinéticos del proceso de disolución anódica del cinc [120], como se ha comentado en el apartado 3.4. Estos valores se recogen en la Tabla 7 y muestran como la concentración superficial de Zn(I),  $\bar{\theta}_1$ , aumenta a medida que la dimensión fractal aumenta también su valor. Ello puede deberse a la existencia de una nueva fase de Zn(I) entre el metal y la disolución, como se ha verificado en el apartado 3.1 [124-125]. Esta fase, aumenta su espesor a medida que el electrodo es más rugoso, pues, como se sabe, el aumento de rugosidad implica un aumento de la adherencia de cualquier superficie.

La variación de los otros parámetros cinéticos para los diferentes galvanizados puede considerarse despreciable y, de esta manera, no puede ser atribuida a las diferentes rugosidades superficiales. Consecuentemente, la  $\bar{\theta}_1$  es una concentración superficial exceso, mientras que  $\bar{\theta}_0$  y  $\bar{\theta}_2$  deberán ser consideradas como concentraciones superficiales. Los valores calculados de  $\bar{\theta}_2$  son similares para las cuatro muestras testeadas y del mismo orden que la concentración superficial global de átomos de cinc, cuyo diámetro es de alrededor de 2.7 Å. Teniendo esto en cuenta, el valor de  $Z_{real}^{Z_{imag}=0}$ , Ec. (100), depende principalmente del área electroactiva, ya que los otros parámetros cinéticos que definen este punto pueden ser considerados constantes para todas las placas. Por todo ello, se puede decir que los puntos y tramos característicos (deducidos en los apartados anteriores) que dependen de  $\bar{\theta}_1$ , dependen, a su vez, directamente de la rugosidad del electrodo de trabajo, independientemente del área del mismo.

Los parámetros cinéticos de la Tabla 7 son usados para las simulaciones de los espectros de EIS de la Figura 37. Para estas simulaciones, se usan los valores de las áreas mostrados en la Tabla 5, las cuales han sido calculados considerando que el área del electrodo de trabajo está relacionada con la dimensión fractal mediante la Ec. (160). El área geométrica fue para todas las experiencias de 0.5 cm<sup>2</sup>.

La buena correlación entre los espectros de impedancia simulados y experimentales de la Figura 37 corrobora las hipótesis establecidas previamente, así como, la corrección de la dimensión fractal de la placa galvanizada a pistola.

**Tabla 7.-** Parámetros cinéticos de la disolución anódica del cinc. Estos parámetros han sido calculados a partir los valores de la Tabla 5.

| <i>Electrodo de trabajo</i> | $k_1^0 / ms^{-1}$ | $k_2^0 / s^{-1}$ | $k_4 / s^{-1}$ | $\theta_0 / \mu mol m^{-2}$ | $\theta_1 / \mu mol m^{-2}$ | $\theta_2 / \mu mol m^{-2}$ |
|-----------------------------|-------------------|------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| galvanizado en continuo     | 3.5               | 6                | 16             | 0.16                        | 89                          | 36                          |
| galvanizado en caliente     | 3.4               | 7                | 14             | 0.18                        | 91                          | 43                          |
| galvanizado electrolítico   | 3.4               | 5                | 17             | 0.17                        | 113                         | 35                          |
| galvanizado a pistola       | 3.6               | 5                | 18             | 0.18                        | 128                         | 36                          |

Por otra parte, la frecuencia del mínimo y del máximo del ángulo de fase en el diagrama Bode C y Bode Z deben permanecer constantes con la variación de la rugosidad del electrodo de trabajo, como se observa en la Ec. (138) y la Ec. (140) y como así ocurre (Tabla 8). De esta manera, el valor teórico del mínimo correspondería a una frecuencia de  $405s^{-1}$  y la del máximo de  $4s^{-1}$ , coincidentes ambas (teniendo en cuenta el error experimental en el cálculo de la determinación de la capacidad de doble capa) con los valores experimentales mostrados en la Tabla 8.

**Tabla 8.-** Valores de la caracterización superficial de los electrodos de trabajo; puntos singulares de los diagramas electroquímicos Bode C y Bode Z y la dimensión fractal del electrodo de trabajo.

| <i>Electrodo de trabajo</i> | <i>df</i> | $\omega^{\text{minimum } \omega^{\uparrow}} / s^{-1}$ | $\omega^{\text{maximum } \omega^{\downarrow}} / s^{-1}$ |
|-----------------------------|-----------|---|---|
| galvanizado en continuo     | 2.44      | 410   | 4.0   |
| galvanizado en caliente     | 2.59      | 400   | 4.0   |
| galvanizado electrolítico   | 2.62      | 410   | 3.5   |
| galvanizado a pistola       | 2.96*     | 400   | 4.0   |

\* Este valor de la dimensión fractal se estima a partir de la Figura 41.

La no dependencia de estos puntos singulares con la rugosidad del electrodo de trabajo, confirma la validez del estudio de los sistemas electroquímicos, que tienen lugar a través de dos transferencias monoelectrónicas consecutivas, por medio de los puntos y tramos característicos anteriormente expuestos.



#### 4. Conclusiones

1) La EQCM, mediante el uso de la función  $F(dm/dQ)$ , permite estimar la masa molecular de las especies cargadas involucradas en los procesos electroquímicos. De esta manera, es de gran utilidad para la modelización de dichos procesos, ya que se obtiene información sobre que especies intervienen y cual es la estequiometría de la reacción.

2) La EIS, mediante el análisis realizado de las propiedades de las funciones de impedancia, admitancia y capacitancia, es una técnica experimental idónea para obtener información cinética de los procesos faradaicos.

3) Se ha logrado profundizar en el conocimiento de los procesos faradaicos relativos a la reacción  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$  y, en particular, de la disolución anódica del cinc:

- 3.1 La reducción del cinc en estas condiciones experimentales está caracterizada por su reacción simultánea con la descarga de hidrógeno, Ec. (viii).
- 3.2 La oxidación del cinc se explica a través de dos etapas monoeléctricas consecutivas. La primera es una reacción heterogénea donde el producto de la misma no se encuentra sobre el electrodo, Ec. (ix), mientras que la segunda transferencia es una reacción homogénea, Ec. (x).
- 3.3 El oxígeno molecular disuelto en este medio acuoso ayuda a formar una capa pasiva sobre la superficie del cinc metálico.
- 3.4 Ha sido establecida la dependencia de los parámetros cinéticos de la disolución anódica del cinc con el potencial de estabilización. Lo que permite discernir dos zonas de potencial: a potenciales inferiores a  $-0.90V$ , la velocidad de reacción está controlada por la segunda transferencia electrónica y, a potenciales superiores a  $-0.9V$ , la etapa limitante es el proceso de transporte.
- 3.5 Las diferencias observadas en los espectros de impedancia de la disolución anódica del cinc para diferentes aceros galvanizados pueden ser explicadas mediante sus distintas rugosidades superficiales. Las constantes cinéticas de velocidad del mecanismo propuesto son independientes del tipo de galvanizado (en las condiciones experimentales estudiadas)
- 3.6 Los valores de las concentraciones superficiales calculadas están de acuerdo con la existencia de una nueva fase de  $Zn(I)$  entre el  $Zn$  metálico y la disolución.



## 5. Bibliografía

- 1 H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter y A. Ludi. *Inor. Chem.* 16 (1977) 2704.
- 2 V. D. Neff. *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 886.
- 3 D. Ellis, M. Eckhoff y V. D. Neff. *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1225.
- 4 K. Itaya, T. Ataka y S. Toshima. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4767.
- 5 K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi y S. Toshima. *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 804.
- 6 F. Herren, P. Fischer, A. Ludi y W. Hälg. *Inor. Chem.* 19 (1980) 956.
- 7 R. J. Mortimer y D. R. Rosseinsky. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 9 (1984) 2059.
- 8 H. Kellawi y D. R. Rosseinsky. *J. Electrochem. Soc.* 131 (1982) 373.
- 9 B. J. Feldman y R. W. Murray. *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1702.
- 10 A.L. Crumbliss, P. S. Lugg y N. Morosoff. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4701.
- 11 A. Roig, J. Navarro, R. Tamarit y F. Vicente. *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 55.
- 12 J.J. García-Jareño, J.J. Navarro, A. F. Roig y H. Scholl, F. Vicente. *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1113.
- 13 “*Enciclopedia Salvat Universal*”, Ed. Salvat Editores S.A., Vol.7, pg 3045 Barcelona (1996).
- 14 S. C. Chung, S.L. Sung, C. C. Hsien y H. C. Shih. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 607.
- 15 A. L. Rudd y C. B. Breslin. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1571.
- 16 S. Magaino, M. Soga, K. Sobue, A. Kawaguchi, N. Ishida y H. Imai. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4307.
- 17 C. Cachet y R. Wiart. *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 235.
- 18 M. Maja, N. Penazzi, G. Farnia y G. Sandonà. *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1453.
- 19 R. Wiart. *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1587.
- 20 L. Koene, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters. *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996) 57.
- 21 D. Schuhmann. *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1527.
- 22 G. Sauerbrey. *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- 23 C. Lu, A. y W. Czandera. “*Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Methods and Phenomena*”, Ed. Elsevier, New York (1984).
- 24 M. R. Deakin y D. A. Buttry. *Anal. Chem.* 61 (1989) 1147A.
- 25 M. D. Ward y D.A. Buttry. *Science* 249 (1990) 1000.
- 26 R. Schumacher. *Angev. Chem. Int. De. Engl.* 29 (1990) 329.

- 27 D. A. Buttry. "Application of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry, in *Electroanalytical Chemistry*", A.J. Bard, Ed. Marcel Dekker. Vol. 17, pp. 1-85 New York (1991).
- 28 D. A. Buttry. "The Quartz Crystal Microbalance as an In situ Tool for Electrochemistry, in *Electrochemical Interfaces. Modern Techniques for In-Situ Interface Characterization*", H.D. Abruña, Ed. VCH, pp. 531-566 New York (1991).
- 29 F. Vicente, J. Navarro, J.J. García, D. Benito, H. Perrot y D. Giménez: "Aplicabilidad de la microbalanza de cuarzo: ensayos con el poli(rojo neutro)", Ed. Moliner 40, Burjassot (2001).
- 30 T. Nomura, T. Nagamune, K. Izutsu y T. S. West. *Bunseki Kagaku* 30 (1981) 494.
- 31 A.R. Hillman, D.C. Loveday, M.J. Swann, S Bruckenstein y C. P. Wilde. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 87 (1991) 2047.
- 32 S. Bruckenstein y S. Swathirajan. *Electrochim. Acta* 30, (1985) 851.
- 33 M. Hepel y S. Bruckenstein. *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1499.
- 34 M. Hepel, K. Kanige y S. Bruckenstein. *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 409.
- 35 O.R. Melroy, K.K. Kanazawa, J.G. Gordon II y D.A. Buttry. *Langmuir* 2 (1986) 697.
- 36 R. Schumacher, G. Borges y K.K. Kanazawa. *Surf. Sci.* 163 (1985) L621.
- 37 M. Benje, M. Eiermann, U. Pittermann y K.G. Weil. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 90 (1986) 435.
- 38 M.D. Ward. *Synth. Met.* 27 (1988) B211.
- 39 M.D. Ward. *J. Electroanal. Chem.* 273 (1989) 79.
- 40 M.R. Deakin y O.R. Melroy. *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 349.
- 41 K. Saubier, J.W. Schulza y A. Thyssen. *Dechema. Monogr.* 121 (1990) 191.
- 42 H.J. Schmidt y K.G. Weil. *Dechema Monogr.* 124 (1991) 249.
- 43 P. Bernard, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, J. Leonardi y P. Blanchart. *Electrochim. Acta* 36 (1991) 743.
- 44 R. Schumacher, J.J. Pesek y O.R. Melroy. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4338.
- 45 R. Schumacher, A. Muller y W. Stoeckel. *J. Electroanal. Chem.* 219 (1987) 311.
- 46 R. Schumacher, J.G. Gordon y O.R. Melroy. *J. Electroanal. Chem.* 216 (1987) 127.
- 47 S. Bourkane, C. Grabielli y M. Keddam. *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1081.
- 48 C. Chandler, J.B. Ju, R. Atanasoski y W.H. Smyrl. *Corrosion* 47 (1991) 179.
- 49 H.K. Park, K. Podolske, Z. Munshi, W.H. Smyrl y B.B. Owens. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 627.
- 50 G.S. Ostrom y D. A. Buttry. *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 411.

- 51 T.S.I. Cordoba, C. Gabrielli, L.G.A. Hugot y R. Torresi. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1548.
- 52 S. Bruckenstein y M. Shay. *J. Electroanal. Chem.* 188 (1985) 131.
- 53 N. Oyama, N. Yamamoto. O. Hatozaki y T. Ohsaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L818.
- 54 M. W. Carr, A.R. Hillman, S.D. Luberkin y M.J. Swann. *J. Electroanal. Chem.* 267 (1989) 313.
- 55 L.A. Larew, J.S. Gordon, Y.L. Hsiao, D.C. Jhonson y D.A. Buttry. *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3071.
- 56 R. Borjas y D.A. Buttry, *J. Electroanal. Chem.* 280 (1990) 73.
- 57 A.J. Kelly, T. Ohsaka, N. Oyama, R.J. Forster y J.G. Vos. *J. Electroanal. Chem.* 287 (1990) 185.
- 58 J. Rishpon, A. Redondo, D. Derouin y S. Gottesfeld. *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 73.
- 59 W. Kutner y K. Doblhofer. *J. Electroanal. Chem.* 326 (1992) 139.
- 60 W. Kutner. *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1109.
- 61 J. G. Miller y D. I. Bolef. *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 5815.
- 62 E. Benes. *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 608.
- 63 H. K. Pulker. *Z. Angew. Phys.* 20 (1966) 537.
- 64 C. D. Stockbrigde. “*Vacuum Microbalance Techniques*”, Ed. K. Behrndt, New York (1966).
- 65 C. Lu y O. Lewis. *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4385.
- 66 R. Lucklum y P. Hauptmann. *Faraday Discuss.* 107 (1997) 123.
- 67 “*International critical tables of numerical data. Physics, Chemistry and Technology*”, Ed. The National Research council of the United states of America, Vol IV (1910) 20.
- 68 T. Ohtsuka y A. Komori. *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3269.
- 69 J.R. Macdonald. *Solid State Ionics* 58 (1992) 97.
- 70 F. Vicente, A. Roig, J.J. García Jareño y A. Sanmatías. “*Procesos electroquímicos del Nafión y del Azul de Prusia/Nafion sobre electrodo transparente óxido de Indio-Estaño: Un modelo de electrodos multicapa*”. Moliner 40, Burjassot, 2001.
- 71 J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, D. Benito y F. Vicente. *Electrochim. Acta* 43 (1998) 235.
- 72 J.J. García-Jareño, C. Gabrielli y H. Perrot. *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 195.
- 73 E. Gileadi y V. Tsionsky. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 567.
- 74 C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi y H. Perrot. *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 101.

- 75 C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot y F. Vicente. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3182.
- 76 C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot y F. Vicente. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3192.
- 77 D. Giménez, J.J. García-Jareño y F. Vicente. “*Materiales y Procesos Electrónicos (I)*”. Ed. INSDE, Burjassot, 2002, Capítulo 3.
- 78 A. Roig, J. Navarro, J.J. García y F. Vicente. *Electrochim. Acta* 39 (1994) 437.
- 79 J.J. García-Jareño, A. Sanamtias, J. Navarro-Laboulais y F. Vicente. *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4753.
- 80 J.J. García-Jareño, A. Sanamtias, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám y H. Perrot. *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3765.
- 81 J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais y F. Vicente. *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 835.
- 82 J.J. García-Jareño, A. Sanmatía, J. Navarro-Laboulais y F. Vicente. *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 395.
- 83 J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám y H. Perrot. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11321
- 84 J.J. García-Jareño, D. Giménez, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám y H. Perrot. *15<sup>ème</sup> Forum Sur Les Impedances Electrochimiques* Paris (2002) pg. 65-74
- 85 K. Itaya, N. Shoji y I. Uchida. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3423.
- 86 S.C. Chung, J.R. Cheng, S.D. Chiou y H.C. Shih. *Corros. Sci.* 42 (2000) 1249.
- 87 B. Canava y D. Lincot. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 711.
- 88 C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier y R. Wiart. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3409.
- 89 I. Epelboin, M. Ksouri y R. Wiart. *Faraday Symp. Chem. Soc.* 12 (1978) 115.
- 90 I. Epelboin, M. Ksouri y R. Wiart. *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1206.
- 91 M.G. Lee y J. Jorne. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2841.
- 92 L. Sziraki, E. Szocs, Zs. Pilbath, K. Papp y E. Kalman. *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3743.
- 93 A.B. Velichenko, J. Portillo, M. Sarret y C. Muller. *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1119.
- 94 C. Cachet y R. Wiart. *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 235.
- 95 L. Bortels, B. Van den Bossche, J. Deconinck, S. Vandeputte y A. Hubin. *J. Electroanal. Chem.* 429 (1997) 139.
- 96 A.J. Bard y L.R. Faulkner. “*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Second Edition*”. Ed. John Wiley & Sons, pp. 370-371, New York (2001).

- 97 D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño y F. Vicente. *J. Electroanal. Chem.* (2004) En Prensa.
- 98 M.S. Morad. *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 619.
- 99 P. Kalinauskas, I. Valsiunas, M. Samuleviciene y E. Juzeliunas. *Corros. Sci.* 43 (2001) 2083.
- 100 S.C. Chung, J.R. Cheng, S.D. Chiou y H.C. Shih. *Corros. Sci.* 42 (2000) 1249.
- 101 H.H. Hassan. *Appl. Surf. Sci.* 174 (2001) 201.
- 102 M. Maja, N. Penazzi, G. Farnia y G. Sandona. *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1453.
- 103 C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle y H. Perrot. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1483.
- 104 B. Sapoval, R. Gutfraind, P. Meakin, M. Keddam y H. Takenouti. *Phys. Rev. E* 48 (1993) 3333.
- 105 J. Navarro-Laboulais, J. Trijueque, J.J. García-Jareño, D. Benito y F. Vicente. *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 173.
- 106 J. Hubrecht, M. Embrechts y W. Bogaerts. *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1867.
- 107 R. Quevedo, L.G. Carlos, J.M. Aguilera y L. Cadoche. *J. Food Eng.* 53 (2002) 361.
- 108 G. McGunnigle y M. Chantler. *IEEE P.-Vis. Image Sign.* 146 (1999) 345.
- 109 M. Amadasun y R. King. *IEEE T. Syst. Man Cyb.* 19 (1989) 1264.
- 110 A.P. Pentland. *IEEE T. Pattern Anal.* 6 (1984) 661.
- 111 A.K. Bisoi y J. Mishra. *Pattern Recogn. Lett.* 22 (2001) 631.
- 112 S. Peleg, J. Naor, R. Hartley y D. Avnir. *IEEE T. Pattern Anal.* 6 (1984) 518.
- 113 M.K. Biswas, T. Ghose, S. Guha y P.K. Biswas. *Pattern Recogn. Lett.* 19 (1998) 309.
- 114 K.L. Chan. *IEEE T. Bio.-Med. Eng.* 42 (1995) 1033.
- 115 C.C. Chen, J.S. Daponte y M.D. Fox. *IEEE T. Med. Imaging* 8 (1989) 133.
- 116 K. Liao, P. Cavalieri y J. Pitts. *T. ASAE* 33 (1990) 298.
- 117 T. Pajkossy y L. Nyikos. *Phys. Rev. B* 42 (1990) 709.
- 118 J.J. Park y S.I. Pyun. *Corros. Sci.* 45 (2003) 995.
- 119 E.D. Bidoia, L. Bulhoes y R.C. Rochafilho. *Electrochim. Acta* 39 (1994) 763.
- 120 D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño y F. Vicente. *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 722.
- 121 Y.B. Wang, R.K. Yuan y M. Willander. *Appl. Phys. A* 63 (1996) 481.
- 122 N. Sarkar y B.B. Chaudhuri. *Pattern Recogn.* 25 (1992) 1035.
- 123 N. Sarkar y B.B. Chaudhuri. *IEEE T. Syst. Man Cyb.* 24 (1994) 115.

- 124 D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño y F. Vicente. *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 25.
- 125 D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño y F. Vicente. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 148.

