

Estudio Espectroelectrogravimétrico de la Región Interfacial de Electrodos de Cobre



VNIVERSITAT
D VALÈNCIA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física

Programa de Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Memoria presentada por *Alejandro Cuenca Garrigues* para aspirar al
grado de Doctor.

Dirigida por los Doctores:
D. José Juan García Jareño
D. Jerónimo Agrisuelas Vallés

Valencia 2015

Programa de Doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología

(«BOE» núm. 252, de 21 de octubre de 2015, páginas 98731 a 98735)

Programa de Doctorado conjunto de Universidad Autónoma de Barcelona, Universidad Autónoma de Madrid, Universidad de Alicante, Universidad de Barcelona, Universidad de Burgos, Universidad de Córdoba, Universidad de Lleida, Universidad de Murcia, Universidad de Sevilla, Universidad Politécnica de Cartagena y Universitat de València (Estudi General)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departamento Química-Física, Facultat de Química,
Universitat de València
C/ Dr. Moliner 50
46100 Burjassot (SPAIN)

D. José Juan García Jareño, Profesor Titular de Química Física, y **D. Jerónimo Agrisuelas Vallés**, Investigador del Departamento de Química Física.

Certifican:

Que la Tesis Doctoral presentada sobre el tema “Estudio Espectroelectrogravimétrico de la región interfacial de electrodos de cobre” ha sido realizada, bajo nuestra dirección, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia por el Licenciado en Química **D. Alejandro Cuenca Garrigues** y mediante este escrito, autorizan su presentación para optar al grado de Doctor.

Asimismo, hacen constar que las investigaciones realizadas se enmarcan dentro de los objetivos del proyecto CICyT FEDER CTQ2011-28973/BQU.

Fdo.: José Juan García Jareño

Fdo.: Jerónimo Agrisuelas Vallés

“Perquè hi haurà un dia que no podrem més
i llavors ho podrem tot”
Vicent Andrés Estellés

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar las gracias a mis padres, Jose y Caridad, cuya infinita paciencia, esfuerzo y trabajo me han permitido llegar hasta aquí.

Mi más profundo agradecimiento a mis directores, el Dr. José Juan García Jareño y el Dr. Jerónimo Agrisuelas, por su dedicación, entrega y trabajo en el desarrollo y dirección de esta Tesis. Del mismo modo, agradecer al Dr. Francisco Vicente su constante apoyo, consejos y orientación, fundamentales para la conclusión de este trabajo.

Agradecer su ayuda a la gente del Departamento de Química-Física de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia, personal de secretaría, profesorado, técnicos de laboratorio y estudiantes de doctorado. A Carlos y a Javi, gracias por todo lo que nos habéis aguantado.

A mis compañeros y amigos del laboratorio durante este tiempo, David, Manolo, Raquel y Roger, gracias por haber convertido los duros momentos en el laboratorio en instantes inolvidables. A su vez, agradecer a mis cinco "Platos Redondos", Pilar, Edu, Julio, Manolo y David, vosotros sois la prueba de que en el mundo de la electroquímica existe gente maravillosa.

Por todo ello, muchas gracias a todos.

Alejandro Cuenca Garrigues

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Símbolos y Acrónimos | 12 |
| 1. Introducción | |
| 1.1 Objetivos y Resumen | 16 |
| 1.2 El sistema Cu/Cu(II) | 17 |
| 1.3 Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo | 20 |
| 1.4 Funciones de transferencia cruzadas en régimen de corriente continua: $F(dm/dQ)$ y $F(dA^\lambda/dQ)$. | 28 |
| 1.5 Espectroscopia de Impedancia: Funciones de transferencia en régimen de corriente alterna $\Delta E/\Delta I(\omega)$, $\Delta m/\Delta E(\omega)$ y $\Delta A^\lambda/\Delta E(\omega)$. | 34 |
| 2. Procedimiento Experimental | |
| 2.1 Reactivos químicos | 40 |
| 2.2 Procedimientos experimentales | 41 |
| 2.2.1 Estudios previos | 40 |
| 2.2.2 Depósito galvanostático de cobre | 43 |
| 2.2.3 Disolución de cobre en medio ácido | 45 |
| 2.2.4 Electrogravimetría-ac de cobre | 48 |

3. Resultados y Discusión

| | |
|---|-----|
| 3.1 Estudios Previos | 54 |
| 3.1.1 Calibrado de la Microbalanza Electroquímica de Cuarzo | 54 |
| 3.1.2 Disolución de cobre metálico en medio ácido diluido | 57 |
| 3.2 Depósito galvanostático de cobre en medio ácido | 63 |
| 3.2.1 Evolución de la resistencia electromecánica durante el depósito galvanostático de cobre | 63 |
| 3.2.2 Efecto de la densidad de corriente | 73 |
| 3.2.3 Efecto del oxígeno en el medio de reacción | 75 |
| 3.2.4 Efecto de la distancia entre los electrodos | 77 |
| 3.2.5 Efecto de la adición de peróxido | 79 |
| 3.2.6 Mecanismo del depósito galvanostático de cobre en medio sulfato/sulfúrico | 81 |
| 3.3 Disolución de cobre metal en medio ácido diluido | 94 |
| 3.3.1 Disolución anódica de cobre metálico en ácido sulfúrico diluido | 94 |
| 3.3.2 Corrosión de cobre metálico en medio ácido sulfúrico diluido | 110 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.3.3 | Disolución anódica de cobre metálico en ácido cítrico diluido | 121 |
| 3.3.4 | Disolución anódica de cobre metálico en ácido ascórbico diluido | 134 |
| 3.4 | Electrogravimetría-ac de cobre metálico en medio ácido diluido | 150 |
| 3 | Conclusiones | 168 |
| 4 | Bibliografía | 172 |

SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

| | |
|-------------|--|
| A^λ | Absorbancia a una longitud de onda |
| A_E | Área geométrica del electrodo de oro |
| A_{RES} | Área del resonador |
| AW_i | Masa molecular de la especie i |
| C | Capacidad eléctrica |
| C_{dl} | Capacidad de la doble capa eléctrica |
| c_{sb} | Constante de Sauerbrey |
| CPE_{dl} | Elemento de fase constante asociado a la doble capa eléctrica |
| CIS | Espectroscopia de Impedancia de Color |
| Γ_i | Concentración superficial de la especie i |
| E | Potencial de un sistema electroquímico |
| EDAX | Análisis dispersivo de Rayos X |
| EIS | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica |
| EQCM-R | Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo capaz de monitorizar la resistencia electromecánica |
| F | Constante de Faraday; $F = 96484.56 \text{ C mol}^{-1}$ |
| f_0 | Frecuencia de resonancia base del electrodo de trabajo |
| f | Frecuencia de resonancia del electrodo de trabajo |
| FRA | Analizador de respuesta de frecuencia |
| ϕ | Desfase entre las señales de la perturbación y la respuesta |

| | |
|------------------------|---|
| | en la espectroscopia de impedancia |
| ϕ_{sb} | Pendiente de la regresión de Sauerbrey |
| I | Intensidad de corriente |
| I_0^λ | Intensidad lumínica de la fuente a una longitud de onda |
| I^λ | Intensidad lumínica registrada a una longitud de onda |
| j | Densidad de corriente |
| λ | Longitud de onda |
| Λ | Conductividad |
| m | Masa |
| MIS | Espectroscopia de Impedancia de Masa |
| n_{counts}^λ | Número de cuentas a una longitud de onda |
| n_i | Número de electrones involucrados en un proceso electroquímico |
| ν_i | Porcentaje de carga compensada por la participación de la especie i durante un proceso electroquímico |
| OCP | Potencial de circuito abierto |
| Q | Carga eléctrica |
| R_m | Resistencia electromecánica |
| rms | Valor cuadrático medio (root mean square) |
| R_u | Resistencia no-compensada |
| R_{tc} | Resistencia de transferencia de carga |
| S_{sb} | Constante de sensibilidad de un electrodo de EQCM-R |
| SEM | Microscopio electrónico de barrido |
| $\sigma/\sqrt{\tau_D}$ | Coefficiente de Warburg |

| | |
|-------------|---|
| t | Tiempo |
| TL | Línea de transmisión |
| V^λ | Señal analógica de potencial asociada a las variaciones de color durante una experiencia de CIS |
| V_f | Señal analógica de potencial asociada a las variaciones de masa durante una experiencia de MIS |
| ω | Frecuencia angular de una experiencia de espectroscopia de impedancia |
| ξ | Variaciones de masa debidas a especies no cargadas durante un proceso faradaico |
| Z | Impedancia eléctrica |
| Z_F | Impedancia faradaica |

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos y Resumen

Esta Tesis se centra en el estudio de la región interfacial de electrodos de metal cobre en medios ácidos diluidos, mediante técnicas electroquímicas, electrogravimétricas, electromecánicas y electromagnéticas, tanto en régimen de corriente continua como en régimen de corriente alterna.

La electroquímica del Cobre es compleja, ya que a las propias reacciones electroquímicas se superponen procesos químico-físicos tales como cambios de fase, transporte de materia y reacciones químicas acopladas que introducen irreversibilidad fenomenológica. Por ello, persiguiendo un primer objetivo general, se profundiza en el estudio de la disolución anódica del cobre metálico así como en el proceso de su electrodeposición. En ese sentido, se ha efectuado el seguimiento fenomenológico de la corrosión del cobre metálico en medios cítricos naturales, así como en medios diluidos de ácido ascórbico, ácido cítrico y en ácido sulfúrico.

Como un segundo objetivo general, se pretende avanzar en la interpretación teórico-experimental de la espectroelectrogravimetría en regímenes de corriente alterna y corriente continua de la corrosión forzada del cobre metálico. Para ello, se han acoplado técnicas espectroscópicas *in situ*, monitorizando simultáneamente a las respuestas electrogravimétricas, la intensidad de corriente, la masa y la espectroscopia vis-NIR.

Esto ha permitido comprender mejor la utilidad de las funciones de transferencia cruzadas $F(dm/dQ)$, $d(A^\lambda)/dt$ y $F(dA^\lambda/dQ)$, las cuales, junto con la R_m , y las obtenidas en régimen de corriente alterna, aportan información químico-física complementaria a la respuesta electroquímica de las regiones interfaciales en los distintos sistemas estudiados.

1.2 El sistema Cu/Cu(II)

A lo largo de la Historia, el uso y desarrollo de los metales han sido determinantes en la evolución de la civilización. El principal problema al que se ha enfrentado la Humanidad a la hora de hacer uso de los metales es que la mayoría se encuentran en la Naturaleza formando una gran variedad de compuestos con otros elementos químicos. Por tanto, ha sido necesario transformar estos compuestos en metales puros, mediante procesos físico-químicos en los cuales se aporta energía; sin embargo, una vez es obtenido el metal puro, este reacciona con su entorno perdiendo de forma total o parcial sus propiedades físico-químicas en un proceso conocido como corrosión.

Debido al gran interés práctico que poseen los metales y sus aleaciones se ha estudiado largamente la protección de los metales frente a la corrosión, así como los procesos de formación de depósitos [1–8].

El cobre es uno de los metales más estudiados ya que, junto al aluminio, es el metal no ferroso más empleado por sus propiedades físico-químicas, mecánicas, eléctricas y térmicas, así como su relativa abundancia en la superficie terrestre. Presentando numerosas aplicaciones, tanto en la industria química, aeronaval, electrónica, en producción y distribución de energía y en la fabricación de una gran variedad de materiales composites [9–26].

El cobre es el primero de los metales de acuñación y, como tal, posee la configuración electrónica característica de los elementos del grupo IB, presentando el subnivel 3d completo y el subnivel 4s ocupado con un único electrón. Siendo por tanto, sus estados de oxidación más estables los correspondientes a los iones monovalente y divalente.

Sin embargo, en medio acuoso no complejante, el catión monovalente del cobre es inestable ya que el $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ y el $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ son 0.52 V y 0.16 V respectivamente y, por tanto, en la reacción $2\text{Cu}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s})$, la dismutación del ion monovalente en disolución para dar el ion divalente y el metal es termodinámicamente favorable.

J. O'M Bockris y E. Mattson plantearon que en el comportamiento anódico y catódico del cobre en medio ácido estaban involucrados los dos estados de oxidación, ocurriendo las reacciones mediante dos pasos consecutivos de transferencia de carga cuyo intermedio de reacción es el catión Cu^+ [27,28].



Siendo la *reacción* (2) la etapa determinante de la cinética de la reacción.

Este mecanismo ha sido ampliamente aceptado [5,29–37]. Sin embargo, algunos autores puntualizaron que los intermedios de reacción señalados por Bockris y Mattson pueden estar adsorbidos en la superficie del electrodo [38–40].

Por tanto, durante los procesos electroquímicos de oxidación o reducción de cobre, las características químicas de las especies que se encuentren en las proximidades del electrodo serán determinantes en la evolución de las reacciones que tengan lugar. A ese efecto, debido a sus características como ácido blando, el Cu(I) tendrá tendencia a unirse a bases blandas estabilizándose mediante la formación de complejos cuyos índices de coordinación más frecuentes son 2, 3 y 4 con geometrías lineal, triangular y

tetraédrica respectivamente, los cuales al tratarse de un ion d^{10} en todos los casos serán diamagnéticos [41–43].

Por otro lado, las disoluciones del ion $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ suelen presentar color azul asociadas a las transiciones d-d, pues forma complejos paramagnéticos con simetría tetragonal distorsionada que son estables en medio acuoso [44].

La gran variedad de compuestos que se pueden generar en la interfase dependerá en gran medida de las características químicas de los iones presentes en el medio [4,45–50]. Estos compuestos pueden catalizar o inhibir las reacciones anódicas o catódicas que tengan lugar en el electrodo metálico.

Por todo ello, esta Tesis se centra en la utilización de técnicas espectroelectrogravimétricas para el estudio de la región interfacial cobre|disolución. Así pues, se engloba dentro de los estudios de los procesos electródicos de metales tecnológicamente importantes, efectuados por el Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química-Física de la Universitat de Valencia [33,51–57].

El estudio de la región interfacial en otros metales del bloque *d* como el níquel o el cinc ha permitido describir el comportamiento de estos metales en disolución, mediante mecanismos de transferencia mono-electrónica análogos al propuesto por Bockris y Mattson [58,59].

En el caso del cinc, se ha visto que una capa de hidróxido de cinc hidratado se encuentra en la región interfacial durante el electrodeposición de dicho metal en medio sulfato [57]. Por otro lado, en el caso del níquel se ha estudiado la disolución anódica como un mecanismo de transferencia consecutiva de dos electrones, llegándose a observar la presencia del intermedio Ni(I) [51]. Para ambos casos se ha requerido el estudio simultáneo de los sistemas empleando técnicas electroquímicas y

electrogravimétricas utilizando la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo, la espectroscopia de impedancia electroquímica, así como técnicas espectroelectroquímicas [51,53,55–57,60–67].

1.3 Microbalanza Electroquímica de Cuarzo

La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo o EQCM (en sus siglas en inglés), es una herramienta muy útil que basa su funcionamiento en el carácter piezoeléctrico del cuarzo, permitiendo la monitorización de la frecuencia de resonancia del electrodo durante un proceso electroquímico.

Los cristales de cuarzo comerciales más comúnmente empleados en una EQCM constan de un disco de cuarzo cristalino, de entre 5 y 20 mm de diámetro y un espesor que suele estar entre unas decenas de micras y un milímetro.

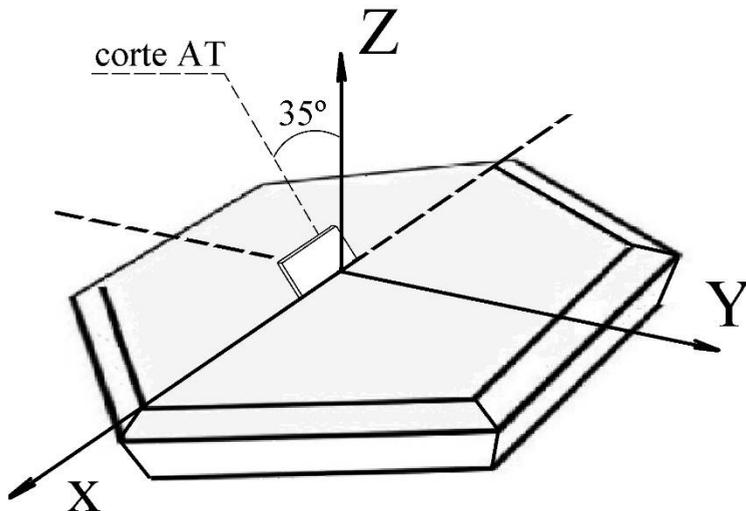


Figura 1. Sistema de referencia de un cristal de cuarzo con corte cristalográfico AT.

La *Figura 1* muestra el sistema de referencia tridimensional comúnmente utilizado en un cristal de cuarzo comercial. Idealmente, el corte transversal de la sección principal del cristal es hexagonal. El eje perpendicular al hexágono (eje Z de la *Figura 1*) se denomina eje óptico, siendo la única dirección espacial en la que el cuarzo no presenta propiedades piezoeléctricas. El eje Y, también denominado eje mecánico, corresponde al eje en la dirección de un lado del hexágono, mientras que el eje X, conocido como eje eléctrico, corresponde al eje en la dirección de un vértice del hexágono.

Las obleas de cuarzo más comúnmente empleadas en la microbalanza se obtienen como láminas delgadas con corte cristalográfico *AT*, las cuales están cortadas a 35° de inclinación respecto al plano XZ. Esto permite modificar la frecuencia fundamental de resonancia (f_0) en función del espesor y del diámetro del disco de cuarzo.

Al disminuir el espesor del cristal se obtienen frecuencias de resonancia más elevadas, lo cual aumenta la sensibilidad del dispositivo pero, a su vez, disminuye el intervalo de frecuencias en el que se mantiene la linealidad entre la frecuencia de resonancia y la masa depositada o disuelta sobre el electrodo.

En el ámbito de la electroquímica, suelen depositarse sobre las caras planas del disco de cuarzo recubrimientos de un material conductor, generalmente oro, que actúan como electrodo y a su vez integran el cristal de cuarzo en un circuito eléctrico (*Figura 2*).

El depósito de las láminas de metal a ambos lados del disco hace que se genere un condensador (C_s), que está constituido por los recubrimientos metálicos, siendo el cristal el propio dieléctrico que los separa. El circuito eléctrico de la EQCM es el responsable de generar un campo eléctrico

oscilante entre las dos placas metálicas de dicho condensador, lo cual induce el comportamiento piezoeléctrico del cristal.

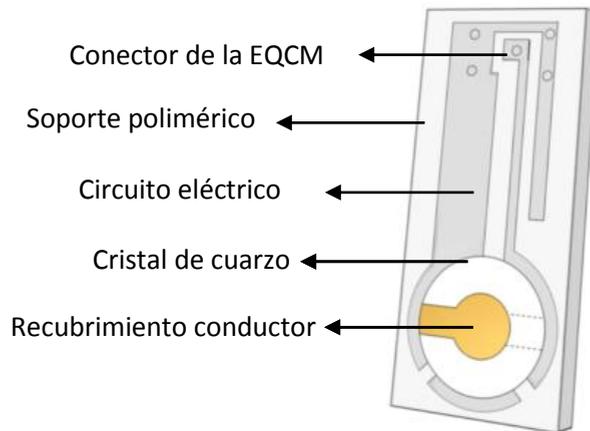


Figura 2. Esquema del montaje y soporte de un electrodo de una EQCM.

De este modo, se puede considerar el montaje global de un electrodo empleado en una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo como un circuito Butterworth-Van Dyke [68,69], el cual está compuesto por un circuito RLC, denominado rama dinámica, en el que se ha dispuesto un condensador en paralelo (C_s), denominado capacidad estática [70,71], tal y como muestra la *Figura 3*. Cada componente eléctrico es equivalente a una propiedad mecánica del cristal; C_m representa el relajamiento mecánico del cristal, L_m se relaciona con la masa del cristal en vibración, R_m corresponde a la resistencia generada por la fricción mecánica del cristal y C_s es la suma del propio condensador generado por el cuarzo entre los electrodos y la capacidad parásita generada al fijar la oblea de cuarzo en el soporte[72].

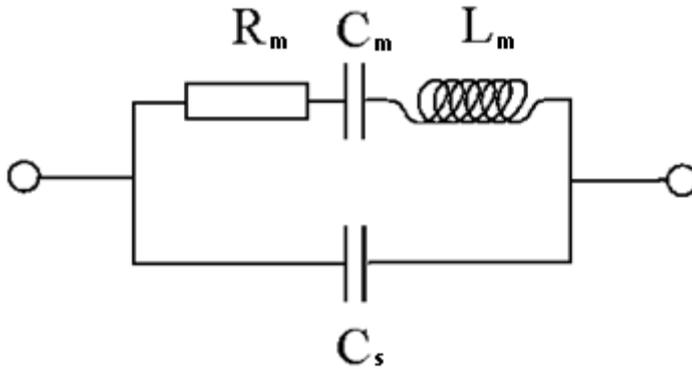


Figura 3. Circuito Butterworth-Van Dyke.

El carácter piezoeléctrico del cristal de cuarzo inducido por el campo eléctrico permite la monitorización de la frecuencia de resonancia del cristal. Las variaciones en la frecuencia de resonancia son función de las variaciones de masa por unidad de área, debidas a procesos de depósito sobre el electrodo o disolución o desprendimiento de sustancias adsorbidas sobre la superficie electródica.

La ecuación que relaciona la variación de la frecuencia con el espesor de la lámina de cuarzo y con la especie adsorbida o desorbida de la superficie del electrodo es la Ecuación de Sauerbrey (*ecuación (3)*), descrita en 1959 [73].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m = -C_{Sb} \Delta m \quad (3)$$

Donde C_{Sb} es la constante de Sauerbrey, A_{RES} es el área del resonador, μ_q es la constante de cizallamiento del cuarzo de corte AT, ρ_q es la densidad del cuarzo y f_0 es la frecuencia de resonancia base del electrodo.

La constante de Sauerbrey se puede calcular teóricamente tomando, $\mu_q = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ dyna} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\rho_q = 2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $A_{RES} = 19.6 \text{ mm}^2$ lo que nos da una $C_{Sbteórica(6MHz)} = 0.415 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$ para electrodos cuya $f_0 = 6 \text{ MHz}$ y $C_{Sbteórica(9MHz)} = 0.935 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$ para electrodos cuya $f_0 = 9 \text{ MHz}$ [74].

La ecuación de Sauerbrey correlaciona linealmente la masa y la frecuencia de resonancia siempre que la variación de masa sea la única propiedad del material depositado que influya en la variación de la frecuencia de resonancia de la lámina de cuarzo. Este hecho se da cuando el depósito es rígido y la razón $\frac{\text{masa depositada}}{\text{masa lámina de cuarzo}}$ es menor del 2 % [75,76].

Durante un proceso electroquímico en el cual la transferencia electrónica esté directamente relacionada con las variaciones de masa, la aplicación de la ley de Faraday en la ecuación (3) permite obtener una correlación lineal entre la frecuencia de resonancia y la carga.

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{AW_i}{n_i F} \Delta Q \quad (4)$$

Donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔQ es la carga que atraviesa la superficie del electrodo, AW_i es la masa molecular de la especie implicada en el proceso faradaico y n_i representa el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico de la especie.

La geometría que posee el electrodo de trabajo empleado (*Figura 4*), la parte electrónica de la EQCM y el montaje del electrodo sobre el soporte (*Figura 2*) hacen que la correlación entre frecuencia y masa no corresponda

necesariamente con la expresada en la ecuación de Sauerbrey, por lo que es preferible realizar un calibrado experimental de la EQCM que nos permita obtener una constante de Sauerbrey para nuestro sistema.

El área del resonador no corresponde al área activa total de la lámina de metal depositado o área eléctrica (A_E). Si suponemos que la transferencia eléctrica es uniforme en toda la superficie del electrodo debido a su homogeneidad, se puede aplicar una corrección debida a la relación entre el área eléctrica y la correspondiente al área del resonador en la *ecuación* (4).

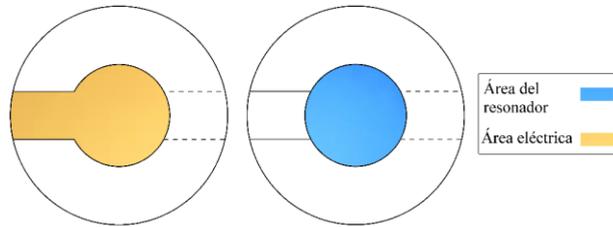


Figura 4. Diferencia en la geometría correspondiente al área eléctrica y al área de resonancia en un electrodo de oro de una EQCM.

$$\Delta Q = -\frac{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \frac{n_i F}{AW_i} \frac{A_E}{A_{RES}} \Delta f \quad (5)$$

$$\phi_{Sb} = \frac{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \frac{n_i F}{AW_i} \frac{A_E}{A_{RES}} \quad (6)$$

Donde ϕ_{Sb} es la pendiente que se obtiene en la regresión de los datos experimentales, la cual nos permite calcular la constante de Sauerbrey empírica para nuestro sistema (electrodos de trabajo y EQCM) mediante la

aplicación de las leyes de Faraday. Estos valores de la constante de Sauerbrey calculados a partir de las magnitudes que se pueden medir mecánicamente mediante una EQCM corresponden a los obtenidos teóricamente en orden de magnitud, pero no en valor absoluto. A su vez, el cálculo de la inversa de la constante de Sauerbrey permite definir un nuevo parámetro, S_{SB} , el cual nos proporciona información de la sensibilidad del electrodo utilizado en una EQCM [74].

El calibrado de una EQCM se debe efectuar empleando sistemas electroquímicos en los cuales sea posible escoger unas condiciones de trabajo en las que por cada n electrones transferidos se intercambie con el medio un átomo de una especie conocida. Algunos de los sistemas más comúnmente empleados son; el depósito de plata [77,78], el depósito galvanostático de cobre [79] o el depósito de una mono-capa de yodo [80].

Por otro lado, existen algunos equipos a nivel comercial que permiten la monitorización de la resistencia de la rama dinámica, siendo microbalanzas electroquímicas de cristal de cuarzo capaces de medir la resistencia electromecánica y la frecuencia de resonancia de forma simultánea (EQCM-R)

A pesar de que R_m sea una magnitud eléctrica, está mecánicamente relacionada con la energía perdida por fricción mecánica a lo largo del eje perpendicular a la superficie del electrodo. Las ondas acústicas se van amortiguando debido a las diferentes regiones existentes entre la lámina de cuarzo y la disolución (Figura 5).

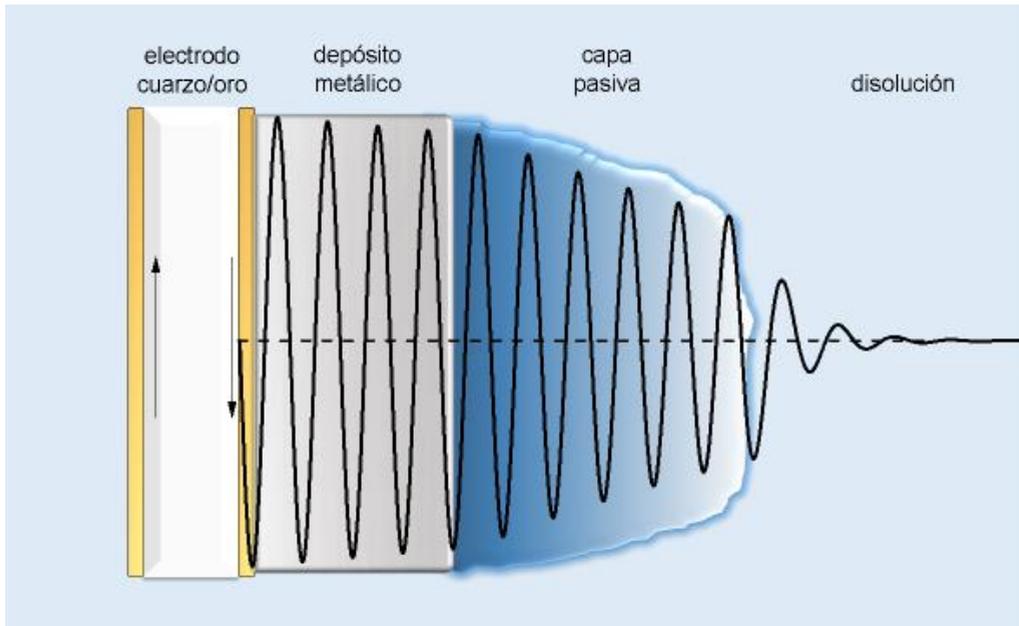


Figura 5. Propagación transversal de la onda mecánica generada por la fricción de un resonador de EQCM-R a través de un depósito metálico, una capa pasiva viscoelástica y la disolución.

Si se efectúa un depósito suficientemente rígido sobre el electrodo de oro, por ejemplo un depósito metálico, la energía perdida por las ondas mecánicas será relativamente pequeña. Por el contrario, la presencia de regiones viscosas cercanas a la superficie del electrodo, tienen un gran efecto en el amortiguamiento de las ondas mecánicas[81,82].

Por tanto, la R_m proporciona información de la naturaleza viscoelástica de la región interfacial de un modo análogo a como las ondas sísmicas son usadas para comprender la composición y estructura del interior de la Tierra.

Durante un proceso electroquímico, la R_m se puede relacionar con las propiedades mecánicas de las diferentes regiones entre la disolución y el resonador en la dirección perpendicular a este; las propiedades piezoeléctricas del cristal de cuarzo (q), el comportamiento viscoelástico del

film depositado (*film*), y la influencia del líquido (*dis*)[83,84]. Por tanto, la R_m se puede expresar matemáticamente como la combinación de ellas según la ecuación (7) [85,86]:

$$R_m = \frac{\pi^2 \eta_q h_q}{8K^2 c_{66} \xi_{22} A_E} + \frac{h_q^2}{4e_q^2 A_E} \left(\frac{\omega^2 \rho_{film}^{3/2} h_{film}^2 G'_{film}}{(G''_{film})^2 - (G'_{film})^2} \right) + \frac{h_q^2}{4e_q^2 A_E} \sqrt{\frac{\omega \rho_{dis} \eta_{dis}}{2}} \quad (7)$$

Donde A_E es el área eléctrica del electrodo, η es la viscosidad, h es el espesor, K es el factor de acoplamiento electromecánico complejo del cristal de cuarzo, c_{66} es el módulo de cizallamiento efectivo del cuarzo ($2.94 \cdot 10^{10}$ N m⁻²), ξ_{22} es la permitividad del cuarzo ($3.982 \cdot 10^{-11}$ A² s⁴ kg⁻¹ m⁻³), e_q es la constante de esfuerzo piezoeléctrico ($95.3 \cdot 10^{-3}$ A s m⁻²), $\omega = 2\pi f$, G'_f es el coeficiente de rigidez y G''_f se considera como un elemento de pérdida [86].

1.4 Funciones de transferencia cruzadas en régimen de corriente

continua: $F(dm/dQ)$ y $F(dA^\lambda/dQ)$

El hecho de poder correlacionar linealmente las variaciones de frecuencia con la masa, indica que durante un experimento electrogravimétrico con la EQCM-R podemos registrar simultáneamente las variaciones de masa y de intensidad de corriente asociadas a procesos farádicos, pudiéndose obtener información de la masa molecular promedio de las especies adsorbidas o desorbidas de la superficie del electrodo durante un ensayo electroquímico mediante el uso de la función de $F(\Delta m/\Delta Q)$:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum -\nu_i \frac{AW_i}{z_i} \pm \xi \quad (8)$$

Donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), Δm y ΔQ son el incremento de masa sobre la superficie del electrodo y la carga que lo atraviesa respectivamente. ξ corresponde a las variaciones de masa que tienen lugar debido a especies no cargadas involucradas en las reacciones farádicas. AW_i es la masa molecular de la especie cargada i , implicada en el proceso faradaico, z_i representa la carga eléctrica del ion i que participa en el proceso electroquímico y ν_i es el porcentaje de carga compensada por la participación de la especie i .

De acuerdo con la expresión (8), un valor negativo de esta función indica la participación de cationes en el proceso electródico asociado al cambio de masa ($z_i > 0$). Por el contrario, un valor positivo indica la intervención de aniones ($z_i < 0$).

Por tanto, durante un proceso catódico, si se registra un aumento de masa, la función $F\Delta m/\Delta Q$ será negativa, mientras que la disminución de la masa implicará valores positivos de la función. Por el contrario, durante un proceso anódico, si aumenta la masa, la función será positiva y si disminuye la masa, la $F\Delta m/\Delta Q$ será negativa.

Experimentalmente se puede efectuar un estudio infinitesimal de la variación masa/intensidad respecto del tiempo (*ecuación* (9)), que nos permite hacer un análisis puntual del ratio masa/carga durante un proceso faradaico, obteniéndose la *ecuación* (10) que es una expresión análoga a la *ecuación* (8) cuando solo interviene una única especie cargada. Esta función

proporciona la razón entre la masa molecular de la especie que se adsorbe o se desorbe y el número de electrones transferidos por el sistema a cada potencial de estudio [87,88].

$$\frac{dm/dt}{I} = \frac{dm/dt}{dQ/dt} = \frac{dm}{dQ} \quad (9)$$

Si solo participa una especie:

$$F \frac{dm}{dQ} = \frac{AW}{z} \quad (10)$$

La ecuación (10) se obtiene analíticamente a partir del suavizado de la derivada de la masa respecto del tiempo obtenida mediante la ecuación de Sauerbrey durante un experimento electroquímico, para ello, se pueden utilizar diferentes modelos matemáticos siendo el suavizado por núcleos gaussiano el modelo empleado durante este trabajo.

Este análisis puntual se puede generalizar para cuando existen diferentes procesos faradaicos acoplados.

$$F \frac{dm}{dQ} = \sum -\nu_i \frac{AW_i}{z_i} \pm \xi \quad (11)$$

Durante un experimento espectroelectrogravimétrico además de registrar las medidas electrogravimétricas, se obtienen simultáneamente medidas electromagnéticas en las cuales se registra la variación de la reflectancia sobre un electrodo de oro.

Dicha medida se obtiene en número de cuentas a cada longitud de onda de trabajo, n_{counts}^λ , pudiéndose convertir directamente a intensidad lumínica para la longitud de onda dada, I^λ , ya que la intensidad lumínica detectada por el sensor es proporcional al número de cuentas.

$$I^\lambda = \alpha \cdot n_{counts}^\lambda \quad (12)$$

De modo que se puede calcular una absorbancia aparente a una determinada longitud de onda (A^λ) para una intensidad lumínica de la fuente dada (I_0^λ).

$$A^\lambda = -\log\left(\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda}\right) = -\log(I^\lambda) + \log(I_0^\lambda) \quad (13)$$

Las ecuaciones (12) y (13) se pueden combinar para obtener la derivada de la absorbancia aparente en función del tiempo.

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \frac{d(-\log(I^\lambda) + \log(I_0^\lambda))}{dt} = -\frac{d(\ln(I^\lambda))}{\ln(10) dt} = -\frac{1}{2.303 I^\lambda} \frac{dI^\lambda}{dt} \quad (14)$$

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = -\frac{1}{2.303 \alpha n_{counts}^\lambda} \frac{d(\alpha n_{counts}^\lambda)}{dt} = -\frac{1}{2.303 n_{counts}^\lambda} \frac{d n_{counts}^\lambda}{dt} \quad (15)$$

Esta función de transferencia proporciona información de los intermedios de reacción coloreados que aparecen y desaparecen durante un experimento

electroquímico independientemente de la intensidad lumínica de la fuente empleada (I_0^λ).

La ley de Lambert-Beer permite correlacionar la dA^λ/dt con la evolución de la concentración de especies coloreadas en la superficie del electrodo para una longitud de onda determinada.

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \varepsilon_i^\lambda l \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (16)$$

Donde l es el camino óptico, Γ_i es la concentración superficial de la especie electrocrómica i y ε_i^λ es su coeficiente de extinción molar a la longitud de onda λ . Si a su vez, las variaciones en la concentración de la especie i sobre la superficie del electrodo están relacionadas con la densidad de corriente de un proceso electroquímico, se puede aplicar la ley de Faraday de modo que:

$$j = \frac{1}{A_E} \frac{dQ}{dt} = \frac{n_i F}{A_E} \frac{dn_{moles,i}^o}{dt} = z_e n_i F \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (17)$$

Siendo $n_{moles,i}^o$ el número de moles de la especie i formados, A_E el área del electrodo, z_e la carga del electrón y n_i el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico.

Al combinar las ecuaciones (16) y (17) obtenemos la función $F(dA^\lambda/dQ)$ [89,90].

$$\frac{(dA^\lambda/dt)}{j} = \frac{(dA^\lambda/dt)}{dQ/dt} = \frac{\varepsilon_i^\lambda}{z_e n_i F} \quad (18)$$

Puesto que las variaciones en la derivada de la absorbancia durante el proceso de oxidación y el proceso de reducción pueden ser positivas o negativas, la ecuación (18) se puede expresar como

$$F \left(\frac{dA^\lambda}{dQ} \right) = \frac{\varepsilon_{Ox_i}^\lambda - \varepsilon_{Red_i}^\lambda}{z_e n_i} = \frac{\Delta \varepsilon_i^\lambda}{z_e n_i} \quad (19)$$

Siendo $\varepsilon_{Ox_i}^\lambda$ y $\varepsilon_{Red_i}^\lambda$ la absorptividad molar para los procesos de oxidación y reducción, respectivamente. Por tanto, para un proceso de oxidación esta función es positiva cuando la dA^λ/dt aumenta, y negativa cuando disminuya. Del mismo modo, para un proceso de reducción, cuando la dA^λ/dt disminuye, la $F(dA^\lambda/dQ)$ es positiva, mientras que cuando dA^λ/dt aumente es negativa.

La función $F(dA^\lambda/dQ)$ proporciona información de la eficiencia electrocrómica de un proceso electroquímico a una longitud de onda determinada.

Todo esto hace que la aplicación *in situ* de técnicas en régimen de corriente continua permitan la obtención simultánea de las funciones de transferencia dA^λ/dt , $F(dm/dQ)$ y $F(dA^\lambda/dQ)$, las cuales son de gran utilidad en el estudio de mecanismos de los procesos interfaciales y electródicos [33,65,66].

1.5 Espectroscopia de Impedancia: Funciones de transferencia en régimen de corriente alterna $\Delta E/\Delta I(\omega)$, $\Delta m/\Delta E(\omega)$ y $\Delta A^{\lambda}/\Delta E(\omega)$

Los métodos de impedancia en régimen de corriente alterna como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) son utilizados comúnmente como técnicas complementarias a las técnicas clásicas y electrogravimétricas para elucidar mecanismos cinéticos de los procesos electródicos e interfaciales [91,92].

Durante un proceso electroquímico, propiedades físicas interfaciales como la composición, la estructura cristalográfica y en particular las propiedades eléctricas, pueden cambiar rápidamente debido a cambios heterogéneos en la polarización del electrodo. Esta distribución de la carga puede tener una gran influencia en la conductividad de la superficie electródica.

La polarización de la interfase está sujeta a la aplicación de una perturbación de potencial. La velocidad a la que cambiará una región su polarización cuando se aplica una diferencia de potencial en régimen de corriente alterna es característica de cada tipo de interfase; siendo rápida para procesos que ocurren en la zona de la doble capa eléctrica y lenta para procesos químicos como el transporte de materia.

En régimen de corriente alterna, al aplicar una perturbación modulada de potencial a un sistema electroquímico en un determinado estado estacionario, se obtiene una respuesta que también es sinusoidal (Figura 6).

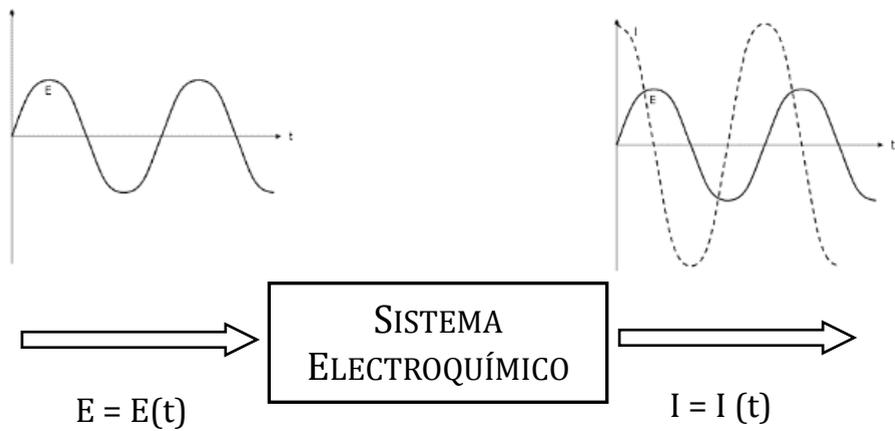


Figura 6. Representación de la perturbación aplicada y la respuesta oscilante obtenida durante una experiencia de EIS.

Ambas señales tienen la misma frecuencia pero puede variar la amplitud y el ángulo de fase entre la señal y la respuesta.

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (20)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (21)$$

Donde $E(t)$ y $I(t)$ son el potencial y la intensidad respectivamente a un tiempo t determinado, E_0 e I_0 son la amplitud de las señales, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$) y ϕ es el desfase entre las señales.

Puesto que las medidas se realizan en régimen de corriente alterna, es preferible trabajar en variable compleja

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} = E_0 \cos(\omega t) + E_0 j \sin(\omega t) \quad (22)$$

$$I(t) = I_0 e^{j\omega t + \phi} = I_0 \cos(\omega t + \phi) + I_0 j \sin(\omega t + \phi) \quad (23)$$

Siendo $j = \sqrt{-1}$.

La impedancia eléctrica se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0}{I_0} \cdot e^{-j\phi} \quad (24)$$

El análisis de la respuesta de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) permite discernir los procesos que se producen en la interfase electródica a diferentes velocidades.

Diferentes métodos de análisis han sido desarrollados a lo largo del tiempo con el objetivo de obtener información cinética de los procesos electródicos estudiados mediante las técnicas de impedancia. Siendo los más empleados los métodos de simulación numérica [93–96] y los ajustes a circuitos eléctricos equivalentes teóricos[31,97,98].

A su vez, el concepto de impedancia electroquímica puede generalizarse para otras señales modulables tanto electrogravimétricas (masa) como electromagnéticas (absorbancia) permitiendo, obtener las impedancias de masa (MIS) y de color (CIS).

En régimen de corriente alterna, de igual modo que en régimen de corriente continua, al trabajar con electrodos de oro de alta reflectancia en una EQCM acoplada a un espectrofotómetro y a un potenciostato, se pueden medir simultáneamente tres señales analógicas asociadas a la masa, a la intensidad de corriente y a las variaciones de absorbancia. Estas tres señales son modulables, y por tanto es posible obtener las funciones de impedancia eléctrica $\Delta E / \Delta I(\omega)$ (EIS), la de masa $\Delta m / \Delta E(\omega)$ (MIS) y la de color $(\Delta A^\lambda) / \Delta E(\omega)$ (CIS).

Además, con la medida simultánea de las tres funciones de impedancia, es posible obtener las funciones de transferencia cruzadas. A ese efecto, la combinación de la impedancia eléctrica en modo de capacitancias y la de masa permite identificar las especies intercambiadas mediante el cálculo de su masa molecular promedio[76,99,100].

$$F \frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) = F \left(\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) / \frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) \right) \quad (25)$$

$$F \frac{\Delta m}{\Delta q}(\omega) = -j\omega \frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) \quad (26)$$

En el caso de la combinación de la impedancia de color y la impedancia eléctrica se obtiene una estimación directa de la absorbitividad molar, ε^λ [101,102]

$$F \frac{\Delta A^\lambda}{\Delta q}(\omega) = F \left(\frac{\Delta A^\lambda}{\Delta E}(\omega) / \frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) \right) \quad (27)$$

$$F \frac{\Delta A^\lambda}{\Delta q}(\omega) = -j\omega \frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) \frac{\Delta A^\lambda}{\Delta E}(\omega) \quad (28)$$

Además, se puede analizar la función de transferencia $\Delta A^\lambda/\Delta m(\omega)$ mediante la combinación de la impedancia de masa y de la impedancia de color. Esta función nos puede proporcionar información de la capacidad electrocrómica del film en función del contraion intercambiado[103,104].

$$\frac{\Delta A^\lambda}{\Delta m}(\omega) = F \left(\frac{\Delta A^\lambda}{\Delta E}(\omega) / \frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) \right) \quad (29)$$

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos Químicos

Los reactivos que han sido utilizados para realizar este trabajo han sido:

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 96% de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Sulfato de cobre, $CuSO_4$ 99% de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Ácido cítrico anhidro de la casa *Probus*. Reactivo para análisis.
- L(+)-Ácido ascórbico de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 30% w/v de la casa Panreac. Reactivo para análisis.
- Argón de la casa *Alpha Gaz*.

El agua de alta pureza empleada en la preparación de todas las disoluciones se obtuvo de un sistema de purificación Millipore Milli-Q Simplicity®.

2.2 Procedimientos Experimentales

2.2.1 ESTUDIOS PREVIOS

El calibrado de la microbalanza electroquímica de cuarzo se realizó empleando depósitos galvanostáticos de cobre [78]. Los depósitos se llevaron a cabo en medio CuSO_4 0.5M y H_2SO_4 0.1M pH = 1.92 y $\Lambda = 49.8$ mS, aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} durante 150 s. La celda electroquímica empleada era de dos electrodos, empleando como electrodo auxiliar un filamento de platino y como electrodo de trabajo un electrodo de oro sobre cristal de cuarzo. El calibrado fue realizado para dos tipos diferentes de resonadores de oro comerciales (Mattel, Francia) cuya frecuencia base de resonancia era de 6 MHz y de 9 MHz. El área de resonancia era idéntica en ambos casos, 19.6 mm^2 , mientras que el área eléctrica era de 23.40 mm^2 y 27.54 mm^2 para los electrodos de 6 MHz y de 9 MHz respectivamente. Las áreas utilizadas corresponden al valor promedio de las medidas de los diferentes electrodos empleados tomadas experimentalmente mediante la digitalización óptica de la superficie del electrodo. Al tomar el área eléctrica se comete un error por exceso en torno al 0.5%, ya que al montar el electrodo, el área electroquímicamente activa disminuye como consecuencia del uso del aislante.

Las medidas electrogravimétricas se llevaron a cabo utilizando un potencióstato-galvanostato AUTOLAB (PGSTAT302) acoplado a una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (RQCM, MAXTEK Inc.).

Antes de realizar cada una de las medidas se burbujeó una corriente de argón durante 5 minutos, manteniéndose una atmósfera inerte durante la experiencia.

La temperatura fue controlada y estabilizada a 298 ± 1 K utilizando módulos Peltier unidos a un termostato. Además, se registró el pH y la conductividad antes y después de cada ensayo.

Por otra parte, se estudió cualitativamente la disolución de cobre en medios cítricos naturales, así como en ácido ascórbico, en ácido cítrico y en ácido sulfúrico diluidos. Se midió la variación de masa de láminas de cobre metálico tras permanecer expuestas durante 30 días a jugos de naranja, pomelo y limón, y a disoluciones de ácido ascórbico 0.1 M, pH = 2.34 y $\Lambda = 869 \mu\text{S}$, ácido cítrico 0.1 M, pH = 1.76 y $\Lambda = 2.69 \text{ mS}$ y ácido sulfúrico 0.1 M, pH = 0.94 y $\Lambda = 37.8 \text{ mS}$. Estas experiencias se realizaron en atmósfera abierta y a temperatura ambiente.

Además, se estudió el comportamiento electroquímico del cobre en medio ácido diluido forzando potenciodinámicamente la disolución de cobre metálico. En primer lugar, se utilizó H_2SO_4 0.1 M, pH = 0.94 y $\Lambda = 37.8 \text{ mS}$. Así mismo, se empleó ácido ascórbico 0.1 M, pH = 2.34 y $\Lambda = 869 \mu\text{S}$ y ácido cítrico 0.1 M, pH = 1.76 y $\Lambda = 2.69 \text{ mS}$ debido a que ambos compuestos son los máximos responsables del carácter ácido de los cítricos.

Las medidas se efectuaron en una celda típica de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo era un electrodo de oro sobre cristal de cuarzo modificado con un depósito cobre. El contra-electrodo era un filamento de platino y como electrodo de referencia se utilizó $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$. El proceso de disolución anódica en los tres medios se estudió mediante voltamperometría de barrido lineal y electrogravimetría simultáneamente, acoplando un potencióstato-galvanostato y la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo. La velocidad de barrido utilizada fue la misma para los tres medios, 10 mV/s, pero el intervalo de potencial de trabajo fue diferente,

siendo entre -0.2 y 0.8 V para el H_2SO_4 0.1 M y entre -0.2 y 1.5 V para los ácidos orgánicos estudiados.

Antes de realizar las disoluciones mediante el barrido de potencial se burbujeó una corriente de argón durante 10 minutos para desoxigenar la disolución, manteniéndose una atmósfera inerte durante la experiencia. Además se controló la temperatura a 298 ± 1 K mediante la utilización de módulos Peltier acoplados a un termostato.

2.2.2 DEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE COBRE

Los depósitos galvanostáticos de cobre se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos empleando una disolución CuSO_4 0.5 M y H_2SO_4 0.1 M ($\text{pH} = 1.90$) con un volumen de disolución de aproximadamente 25 mL. Se registró el tiempo, la intensidad de corriente, la frecuencia de resonancia, la temperatura y la resistencia electromecánica mediante una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (RQCM, Maxtek Inc.) acoplada a un potencióstato-galvanostato (PGSTAT 302).

El cobre metálico fue depositado sobre electrodos de oro policristalino sobre cristal de cuarzo de corte AT (Mattel, Francia) cuya frecuencia de resonancia en la disolución de trabajo era de 9 MHz. Estos electrodos tenían un área eléctrica de 29.58 mm^2 y el área piezoeléctricamente activa era de 19.6 mm^2 . Los electrodos de oro fueron utilizados como electrodos de trabajo mientras que como electrodo auxiliar se utilizó un filamento de platino.

Se estudió la influencia de la evolución de hidrógeno en la frecuencia de resonancia y en la resistencia electromecánica de los electrodos de trabajo

empleados, aplicando una densidad de corriente catódica de -8 mA cm^{-2} durante 800 s en una disolución $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Los depósitos se efectuaron enfrentando los electrodos a distancias de 0.5, 1.5, 3 y 4.5 cm. Además, se depositó el metal colocando un puente de vidrio poroso de 4 mm (CoralPor) adquirido de la casa BioLogic, el cual actuaba como membrana entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. El cobre fue depositado galvanostáticamente aplicando densidades de corriente de -16 , -12 , -8 y -4 mA cm^{-2} durante 300 s o 800 s.

Tras realizar los electrodepositos, se estudió la morfología de la superficie mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) (PHILIPS XL30) aplicando un voltaje de 20 kV. Simultáneamente se realizó el *mapping* de la superficie mediante análisis dispersivo de Rayos X (EDAX) para comprobar la homogeneidad del depósito.

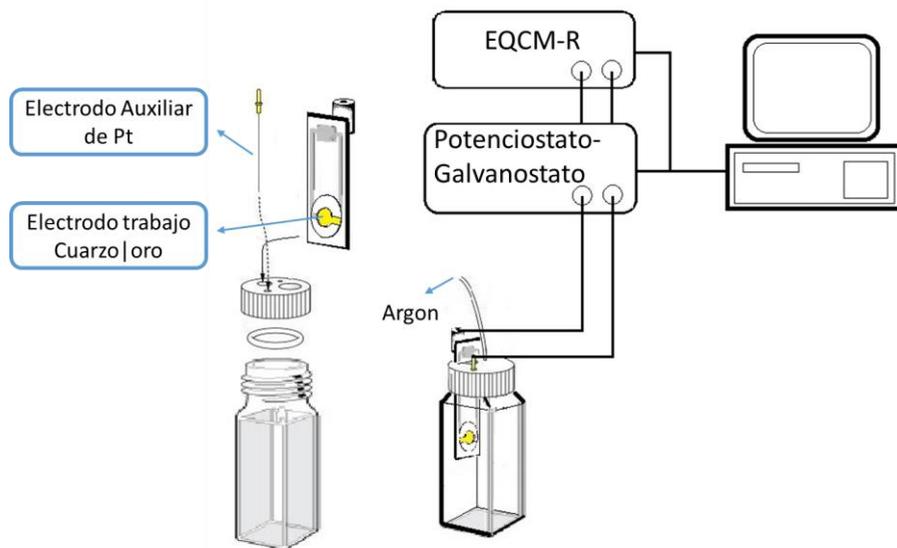


Figura 7. Esquema de montaje utilizado para la realización de los depósitos galvanostáticos de cobre.

Todas las experiencias se realizaron sin agitación y, en las que se realizaron con la disolución libre de oxígeno disuelto, se burbujeó durante 5 minutos una corriente de argón, manteniendo posteriormente una atmósfera inerte en la celda. Al mismo tiempo, se estabilizó la temperatura de la celda a 298 ± 1 K mediante la utilización de módulos Peltier. La Figura 7 muestra el esquema del montaje experimental empleado en el estudio del depósito galvanostático de cobre metálico en medio ácido diluido.

2.2.3 DISOLUCIÓN DE COBRE EN MEDIO ÁCIDO

Todas las experiencias fueron efectuadas en una celda para espectroelectroquímica de 2 x 2 de vidrio de alta-transmitancia de Hellma® con una disposición típica de tres electrodos. Se empleó un filamento de platino como contra-electrodo y un electrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ (RE-1C, Bas Inc., Japón) como electrodo de referencia. Los electrodos de trabajo eran electrodos de oro de EQCM-R modificados con depósitos galvanostáticos de cobre durante 150 s a -8 mA cm^{-2} . Se estudió su disolución anódica en distintos medios ácidos diluidos; en H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94), ácido ascórbico 0.1 M y ácido cítrico 0.1 M. La voltamperometría de barrido lineal se empleó entre -0.2 V y 0.8 V para el caso del ácido sulfúrico y entre -0.2 y 1.5 V para los ácidos orgánicos para forzar la electrodisolución de cobre metálico a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . Simultáneamente a la voltamperometría, se emitió un haz de luz de una fuente de deuterio/halógeno (OCEAN OPTICS DH-2000-BAL) sobre la superficie del electrodo de trabajo, midiéndose cada segundo alrededor de 43 espectros de absorbancia vis/NIR entre 350 nm y 1100 nm con un

espectrofotómetro de fila de diodos Maya 2000 Portable Fiber Optic (Ocean optics).

Por otro lado, se estudió la disolución a potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo de oro de EQCM-R modificado con un depósito galvanostático de cobre a -8 mA cm^{-2} durante 1000 s inmerso en una disolución acuosa de ácido sulfúrico 0.1 M (pH = 0.94). Durante las 40 h que duró la experiencia, la frecuencia de resonancia, el potencial, la intensidad de corriente y la resistencia electromecánica fueron monitorizadas y registradas. Además, se llevaron a cabo medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes tiempos usando un potenciostato-galvanostato (PGSTAT 302) equipado con un analizador de respuesta de frecuencia (FRA). Las medidas se tomaron en el rango de frecuencias entre 65 kHz y 10 mHz con cinco puntos por década, mientras que la amplitud de la perturbación sinusoidal de potencial era de 10 mV *rms*.

Debido al elevado tiempo del ensayo, fue necesario prevenir la difusión de los iones cloruro desde el electrodo de referencia hasta el electrolito de fondo. A ese efecto, el electrodo de referencia se colocaba en la celda electroquímica, separado del seno de la disolución mediante un puente salino (CoralPor), únicamente cuando se llevaban a cabo las medidas de impedancia eléctrica.

El ajuste de los datos de EIS experimentales al circuito equivalente propuesto se llevó a cabo empleando un ajuste por mínimos cuadrados no lineal basado en el algoritmo Quasi-Newton para la optimización de la función.

Antes de realizar las experiencias, se burbujeó durante 5 minutos una corriente de argón, manteniendo posteriormente una atmósfera inerte en la celda. Al mismo tiempo, se estabilizó la temperatura de la celda a 298 ± 1 K mediante la utilización de módulos Peltier conectados a un termostato.

La Figura 8 muestra el esquema del montaje experimental empleado en el estudio de la electrodisolución del cobre metálico en medio ácido diluido.

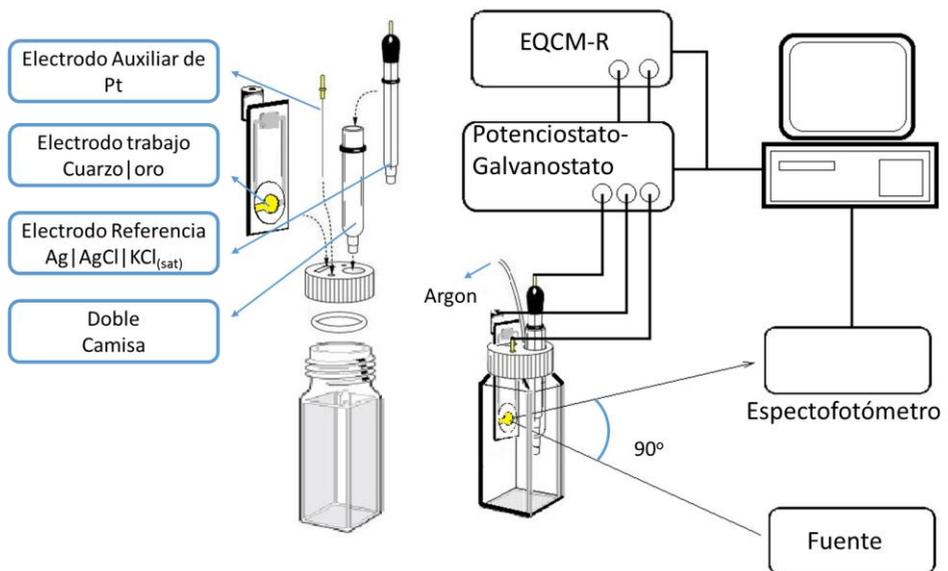


Figura 8. Esquema de montaje utilizado para la realización de la disolución anódica del cobre.

2.2.4 ELECTROGRAVIMETRÍA-AC DE COBRE

Se estudió la electrogravimetría en régimen de corriente alterna de la superficie metálica del cobre. El estudio electrogravimétrico se realizó en una disolución de H_2SO_4 0.1 M, pH = 0.94, empleando una celda para espectroelectroquímica de 2 x 2 de vidrio de alta-transmitancia de Hellma® con una disposición típica de tres electrodos. Un filamento de platino se utilizó como contra-electrodo, el electrodo de trabajo era un electrodo de oro de EQCM modificado con un depósito galvanostático de cobre aplicando -8 mA cm^{-2} durante 150 s. Un electrodo de $Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_{4(sat)}$ (RE-2C, Bas Inc. Japan) se usó como electrodo de referencia.

Algunas de las experiencias de electrogravimetría-ac se llevaron a cabo empleando el electrodo de trabajo con el cobre metálico recién depositado, mientras que otras, se efectuaron pasivando químicamente la superficie metálica mediante la inmersión del electrodo de trabajo en una disolución de H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94) durante 24h.

Antes de realizar las experiencias de caracterización, se burbujeó una corriente de argón durante 5 minutos, y posteriormente se mantuvo una atmósfera inerte. A su vez, la temperatura de la celda se estabilizó a 298 ± 1 K mediante la utilización de módulos Peltier.

Las medidas de espectroscopia de impedancia de color (CIS), de espectroscopia de impedancia de masa (MIS) así como de la propia impedancia eléctrica (EIS), se obtuvieron en el rango de frecuencias entre 65 kHz y 0.01 Hz, tomando cinco puntos por década, con una amplitud de la perturbación sinusoidal de potencial de 10 mV *rms*.

La obtención simultánea de las tres medidas de impedancias se consiguió acoplando un potencióstato-galvanostato PAR 263A, un analizador de

frecuencias SOLARTRON 1254A, una microbalanza de cristal de cuarzo construida en el UPR 15 CNRS (París, Francia), un generador de frecuencia AGILENT 33220A y un espectrofotómetro Spectronic 20 modificado con un fotodiodo (silicon PIN photodiode, OSD100-6) tal y como muestra la Figura 9.

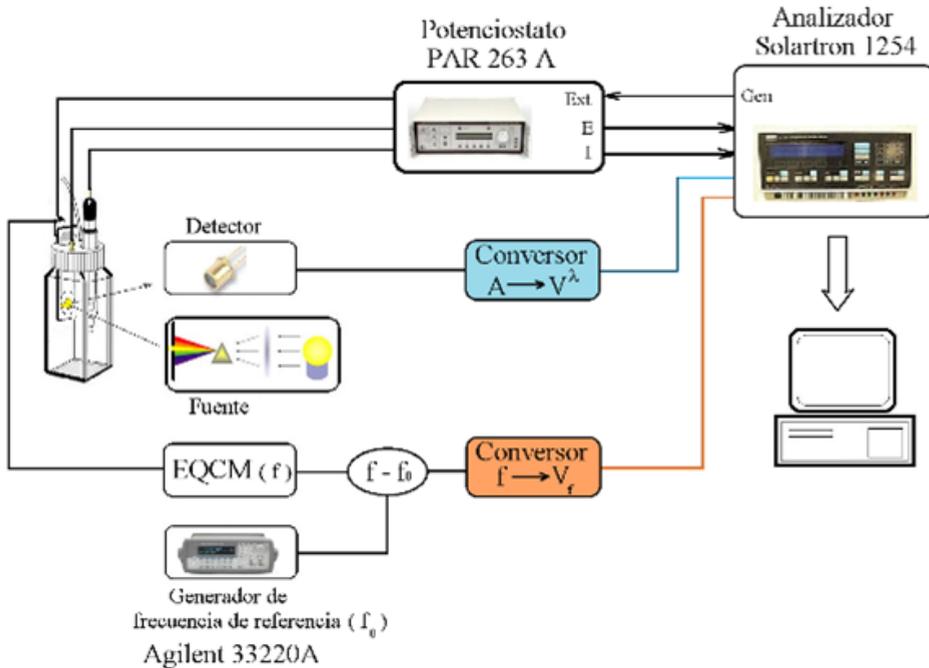


Figura 9. Esquema del montaje utilizado para la realización simultánea de la EIS, MIS y CIS.

Debido a la complejidad del montaje, es necesaria una adecuada metodología para realizar el análisis de los resultados con objeto de obtener la máxima información de las funciones de transferencia obtenidas.

La medida de la impedancia electroquímica obtenida mediante el analizador SOLARTRON no requiere de ningún procedimiento especial de calibrado; siendo únicamente necesario conocer el rango de corriente

empleado y el factor de conversión de corriente-potencial en la salida analógica del potenciostato-galvanostato PAR 263A. En el caso de trabajar con las tres impedancias simultáneamente, es mejor trabajar con la EIS en modo de capacitancias

$$C(\omega) = (\Delta q / \Delta E)(\omega) \quad (30)$$

Esto permite comparar mejor la MIS, la CIS, y la rama faradaica de la EIS (Z_F)

$$Z_F = (\Delta E / \Delta I_F)(\omega) \quad (31)$$

Es necesario, por tanto, eliminar las contribuciones no faradaicas como la resistencia no compensada (R_u) o el condensador de doble capa (C_{dl}) a partir de las medidas de EIS obtenidas experimentalmente:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta I_F}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{Z_F - R_u} - j\omega C_{dl} \quad (32)$$

En cuanto a la obtención de la impedancia de color; la modificación del fotodiodo del espectrofotómetro proporciona una mayor velocidad de respuesta (10^{-9} s) haciendo innecesario el calibrado de este equipo para obtener medidas de CIS [105]. La señal obtenida se transforma en absorbancia considerando un nivel base (100% de transmitancia). Por tanto, la impedancia de color se realiza aplicando una perturbación sinusoidal de potencial a un sistema en estado estacionario, obteniendo una respuesta modulada de color (intensidad lumínica, I^λ). Pudiéndose linealizar la absorbancia tomando el primer orden del desarrollo de la serie de Taylor.

$$A^\lambda + \Delta A^\lambda = -\log\left(\frac{I^\lambda + \Delta I^\lambda}{I_0^\lambda}\right) \approx -\log\left(I^\lambda/I_0^\lambda\right) - \frac{I_0^\lambda}{I^\lambda} \Delta I^\lambda \log(e) \quad (33)$$

$$A^\lambda + \Delta A^\lambda = A^\lambda - B\Delta I^\lambda$$

Donde los cambios en la absorbancia pueden ser aproximados como la variación directa de la intensidad lumínica (ΔI^λ) multiplicado por un factor constante (B).

La intensidad lumínica detectada en el fotodiodo produce una corriente que es transformada en una señal analógica de potencial, V^λ , mediante un conversor de corriente a potencial. Dicha señal analógica es directamente proporcional (f_{CIS}) a la variación de la intensidad lumínica y por tanto a la variación de la absorbancia. Además, para una correcta obtención de la impedancia de color, es necesario eliminar la contribución artificial a la CIS de la resistencia no compensada (R_U) que se obtiene a partir de la impedancia eléctrica.

$$\frac{\Delta A^\lambda}{\Delta E}(\omega) = f_{CIS} \frac{\Delta V^\lambda}{\Delta E}(\omega) \frac{\frac{\Delta I}{\Delta E}(\omega)}{\frac{\Delta I}{\Delta E}(\omega) - R_U} \quad (34)$$

En el caso de la espectroscopia de impedancia de masa solo se representa la respuesta entre 63 Hz y 0.01 Hz ya que a mayores frecuencias no se produce respuesta modulada de la frecuencia de resonancia del electrodo de oro.

Para obtener la impedancia de masa es necesario convertir la variación de frecuencia en incrementos de masa mediante la obtención de la constante de correlación de la ecuación de Sauerbrey (c_{sb}). Asimismo, la respuesta de la

EQCM se compara con la frecuencia de referencia generada por el generador Agilent 3322A, para posteriormente ser convertida en una señal analógica de potencial, V_f , mediante un conversor análogo al empleado en el caso del color. Este conversor introduce un desfase entre la señal de entrada y la que sale, siendo necesaria la corrección de esta señal en el analizador de frecuencias SOLARTRON para obtener una correcta respuesta de MIS. A ese efecto, simultáneamente a la señal del electrodo de trabajo (V_f), se obtiene otra señal del conversor la cual proviene del generador de frecuencias Agilent 3322A. Esta nueva señal recibida por el analizador SOLARTRON genera una impedancia (Z_{CAL}) la cual permite corregir el desfase de V_f .

Por otro lado, en la impedancia de masa también es necesario eliminar la contribución de la resistencia no compensada a la respuesta de los cambios de la frecuencia por la variación sinusoidal de potencial. De modo que experimentalmente la MIS se obtiene como:

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = m_f C_{sb} \frac{\frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega)}{Z_{CAL}} \frac{\frac{\Delta I}{\Delta E}(\omega)}{\frac{\Delta I}{\Delta E}(\omega) - R_U} \quad (35)$$

Donde m_f es el factor del modo de frecuencias empleado en el conversor (Figura 9) para transformar la frecuencia de resonancia en un potencial asociado a la frecuencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios previos

3.1.1 CALIBRADO DE LA MICROBALANZA ELECTROQUÍMICA DE CRISTAL DE CUARZO

Se ha empleado el depósito galvanostático de cobre durante 150 s aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} en una disolución de CuSO_4 0.5 M y H_2SO_4 0.1 M, pH = 1.92 y $\Lambda = 49.8 \text{ mS}$ como sistema de referencia para corregir la constante de Sauerbrey [78,106–108]. En estas condiciones de trabajo, por cada dos electrones transferidos se reduce un catión Cu^{2+} a cobre metálico.

Para efectuar el calibrado de la microbalanza de cuarzo, se han calculado las regresiones lineales de la carga en función de la frecuencia de resonancia. Esto ha permitido comprobar la linealidad de las curvas y, obtener a partir de la pendiente de la regresión (ϕ_{sb}) la constante de Sauerbrey (C_{sb}) utilizando la *ecuación* (5) y posteriormente calcular su inversa para obtener la constante de sensibilidad (S_{sb}), para electrodos de $f_0 = 6 \text{ MHz}$ (Tabla 1) y $f_0 = 9 \text{ MHz}$ (Tabla 2).

Tabla 1. Valores del coeficiente de determinación (r^2), ϕ_{Sb} , c_{Sb} y de s_{Sb} , calculados a partir de las regresiones lineales de las curvas carga en función de la frecuencia de resonancia para electrodos cuya $f_0 = 6$ MHz, $j = -8$ mA cm $^{-2}$, $t = 150$ s, $A_{RES} = 19.6$ mm 2 , $A_E^* = 23.4$ mm 2 , $T = 298$ K. (*) Se ha utilizado el área total del electrodo como área electroquímica, si bien existe un error por exceso en esta aproximación, este es de menor de un 0.5% en exceso del valor de la c_{Sb} .

| Experiencia | r^2 | ϕ_{Sb} C·MHz $^{-1}$ | c_{Sb} Hz·ng $^{-1}$ cm 2 | s_{Sb} ng·Hz $^{-1}$ cm $^{-2}$ |
|-------------|--------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Calibrado 1 | 0.9996 | 11.4 | 0.317 | 3.15 |
| Calibrado 2 | 0.9985 | 11.2 | 0.323 | 3.09 |
| Calibrado 3 | 0.9989 | 11.5 | 0.316 | 3.16 |
| Valor medio | - | - | 0.319 ± 0.03 | 3.13 ± 0.04 |

Tabla 2. Valores del coeficiente de determinación (r^2), ϕ_{Sb} , c_{Sb} y de s_{Sb} , calculados a partir de las regresiones lineales de las curvas carga en función de la frecuencia de resonancia para electrodos cuya $f_0 = 9$ MHz, $j = -8$ mA cm $^{-2}$, $t = 150$ s, $A_{RES} = 19.6$ mm 2 , $A_E^* = 27.54$ mm 2 , $T = 298$ K. (*) Se ha utilizado el área total del electrodo como área electroquímica, si bien existe un error por exceso en esta aproximación, este es de menor de un 0.5% en exceso del valor de la c_{Sb} .

| Experiencia | r^2 | ϕ_{Sb} C·MHz $^{-1}$ | c_{Sb} Hz·ng $^{-1}$ cm 2 | s_{Sb} ng·Hz $^{-1}$ cm $^{-2}$ |
|--------------|--------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Calibrado 4 | 0.9990 | 5.28 | 0.816 | 1.22 |
| Calibrado 5 | 0.9991 | 5.30 | 0.813 | 1.23 |
| Calibrado 6 | 0.9987 | 5.25 | 0.821 | 1.22 |
| Calibrado 7 | 0.9994 | 5.27 | 0.817 | 1.22 |
| Calibrado 8 | 0.9998 | 5.38 | 0.801 | 1.24 |
| Calibrado 9 | 0.9982 | 5.53 | 0.780 | 1.28 |
| Calibrado 10 | 0.9995 | 5.22 | 0.825 | 1.21 |
| Calibrado 11 | 0.9999 | 5.27 | 0.818 | 1.22 |
| Valor medio | - | - | 0.811 ± 0.01 | 1.23 ± 0.02 |

El calibrado de la EQCM-R indica que los electrodos de 9 MHz son más sensibles, ya que S_{sb} es menor que en los electrodos de 6 MHz. Además, la forma en la que el fabricante efectúa el depósito de la lámina de oro sobre el cuarzo de 9 MHz ofrece una mejor reflexión de la luz de estos electrodos. Ambos motivos, hacen que en nuestro caso, los electrodos de 9 MHz sean más adecuados para realizar estudios espectroelectrogravimétricos que los electrodos de 6 MHz.

Tras la obtención de las constantes de calibrado, se ha calculado la masa correspondiente a cada uno de los distintos depósitos (Tabla 3), las cuales son lineales con el tiempo, tal y como cabe esperar durante electrodeposiciones realizados en condiciones galvanostáticas (Figura 10). Las pendientes de las rectas son similares para las muestras de cada uno de los dos tipos de electrodos estudiados. Del mismo modo, la variación existente entre las pendientes de ambos tipos de resonadores se debe a la normalización de la masa efectuada en cada una de las muestras ya que la masa total depositada es similar en todas las muestras.

Tabla 3. Valores de la masa de cobre calculada a partir de la variación de frecuencia de cada depósito utilizando los valores de las C_{sb} promedio empíricas para electrodos de $f_0 = 6$ MHz y $f_0 = 9$ MHz.

| Experiencia | masa / mg·cm⁻² |
|---------------------|----------------------------------|
| Calibrado 1 | 0.4160 |
| Calibrado 2 | 0.4196 |
| Calibrado 3 | 0.4181 |
| Calibrado 4 | 0.3327 |
| Calibrado 5 | 0.3404 |
| Calibrado 6 | 0.3462 |
| Calibrado 7 | 0.3442 |
| Calibrado 8 | 0.3278 |
| Calibrado 9 | 0.3260 |
| Calibrado 10 | 0.3479 |
| Calibrado 11 | 0.3267 |

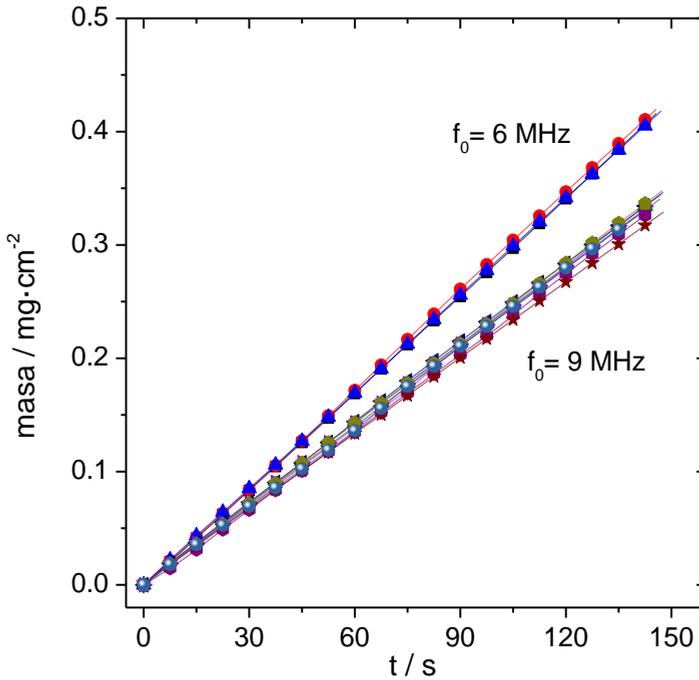


Figura 10. Relación de la masa con el tiempo durante los depósitos galvanostáticos de cobre medidos mediante EQCM aplicando $j = -8 \text{ mA cm}^{-2}$. En medio $\text{CuSO}_4 0.5\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$, $T = 298\text{K}$, $t = 150 \text{ s}$

3.1.2 DISOLUCIÓN DE COBRE METÁLICO EN MEDIO ÁCIDO DILUIDO

Se ha estudiado la disolución de láminas de cobre metálico en medios naturales, así como en medio ácido diluido.

La variación de masa y de color de la pátina formada sobre las láminas de cobre es diferente para los distintos sistemas de estudio. En la Tabla 4 se indican las variaciones de masa durante cada experiencia y de los valores de pH al inicio (pH_i) y tras los treinta días de la experiencia (pH_f). Además, se ha observado la diferencia de color en las disoluciones patrón, así como la

variación en la superficie de las láminas de cobre. Estas diferencias quedan reflejadas en la Imagen 1.

Tabla 4. Variación de pH y de masa de las diferentes muestras estudiadas durante 30 días.

| Muestra | pH _i | pH _f | masa _i / g | masa _f / g | Δmasa _i / mg |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| Limón | 1.95 | 2.00 | 5.9917 | 5.9840 | -7.7 |
| Pomelo | 2.58 | 2.64 | 5.9733 | 6.0271 | 53.8 |
| Naranja | 3.51 | 3.71 | 5.6867 | 5.7926 | 105.9 |
| Ác. Cítrico (0.1M) | 1.91 | 1.94 | 5.5632 | 5.3916 | -171.6 |
| Ác. Ascórbico (0.1M) | 2.40 | 2.51 | 4.2194 | 4.2102 | -9.2 |
| Cítrico-Ascórbico (0.05:0.05M) | 2.11 | 2.43 | 4.2371 | 4.1103 | -126.8 |
| Ácido Sulfúrico | 0.92 | 1.01 | 4.4351 | 4.1847 | -250.4 |

Este estudio de la variación de masa durante la disolución de las láminas de cobre en los medios naturales, muestra que únicamente disminuye la masa en la lámina de cobre inmersa en el jugo de limón. Este sistema es el que presenta la mayor concentración de ácidos [109,110]. Por el contrario, en los medios donde la concentración de azúcares es mayor (naranjas y pomelos) la masa aparente de las láminas aumenta debido a la aparición de material biológico en la superficie del electrodo.

Por otro lado, en los incrementos de masa de los electrodos inmersos en las disoluciones de ácidos diluidos, muestran que en la disolución de ácido sulfúrico se disuelve más cobre que en la de ácido cítrico y en esta, se disuelve más cobre que en la de ácido ascórbico. Esto puede ser indicativo del efecto antioxidante de los ácidos orgánicos[111]. La pérdida de masa de las láminas del metal en la mezcla de ácido cítrico y ácido ascórbico (Tabla 4) se encuentra en un punto intermedio entre las dos disoluciones, siendo

dicho incremento más próximo al obtenido en el ácido cítrico que al obtenido en medio ácido ascórbico.

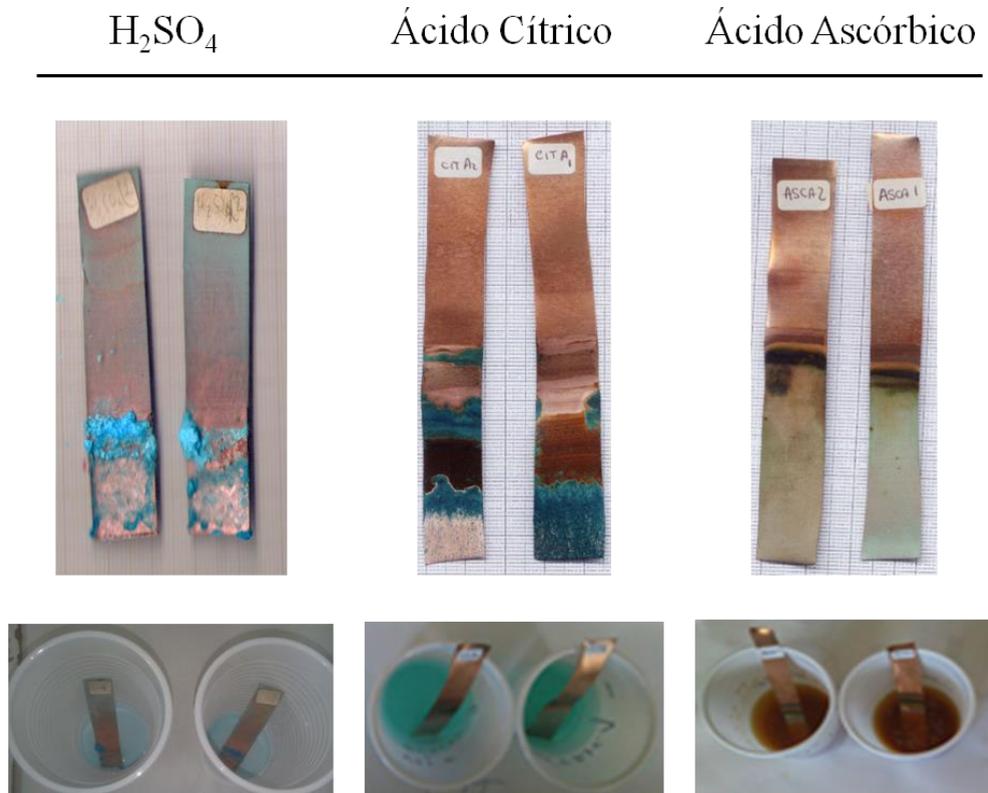


Imagen 1. Evolución del aspecto de las láminas de cobre y de la disolución de ácido sulfúrico 0.1M (izquierda), ácido cítrico 0.1M (centro) y ácido ascórbico 0.1M (derecha) durante 30 días a temperatura ambiente en atmósfera abierta.

En la Imagen 1 se puede apreciar una notoria diferencia en cuanto a la pátina formada sobre las láminas en los tres sistemas. A su vez, el color de las disoluciones ácidas tras los 30 días de experiencia también es diferente. En primera instancia todas las disoluciones son incoloras pero, tras la experiencia, las disoluciones de ácido sulfúrico y de ácido cítrico se vuelven

de color azul, característico del ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, mientras que la disolución de ácido ascórbico adquiere un color amarillento, lo cual puede deberse a dos posibles factores; en primer lugar, a la formación de un complejo entre el ácido ascórbico y el ión Cu^{2+} [112], y en segundo lugar a la reacción de hidrólisis del propio ácido [113].

Por otro lado, se ha estudiado la disolución forzada de depósitos de cobre en medio ácido diluido mediante la aplicación *in situ* de voltamperometría de barrido lineal y electrogravimetría. En la Figura 11 se muestran los voltamperogramas para las disoluciones anódicas en los tres medios, pudiéndose ver la diferencia en las velocidades de disolución en los tres ácidos.

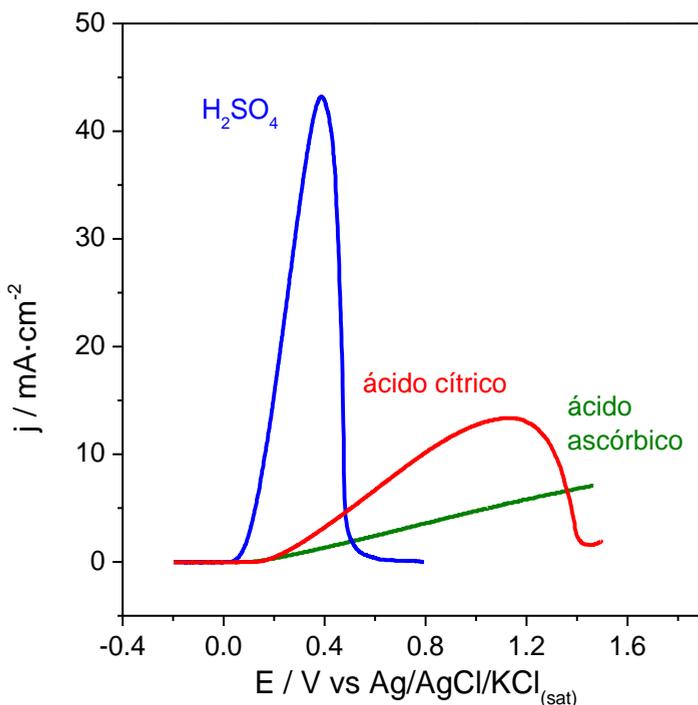


Figura 11. Voltamperogramas de la disolución del cobre en H_2SO_4 0.1M (Azul), en ácido cítrico 0.1M (Rojo), y en ácido ascórbico 0.1M (Verde). $T = 298$ K.

Los voltamperogramas muestran como el máximo de intensidad aparece a potenciales más catódicos en el caso del ácido sulfúrico que en los ácidos orgánicos. A su vez, la velocidad de corrosión es mayor en el ácido cítrico que en el ácido ascórbico, en el cual, no aparece un pico en el voltamperograma.

La Figura 12 muestra los incrementos de masa durante la disolución potenciodinámica en los tres medios. Además, la Tabla 5 muestra la masa de los depósitos efectuados, así como la masa disuelta en las diferentes experiencias.

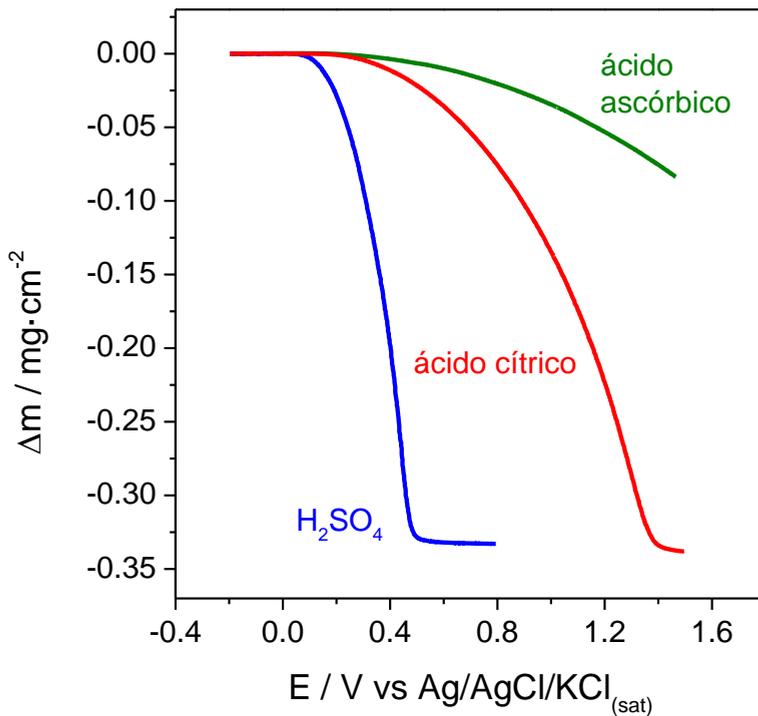


Figura 12. Variación de masa de la disolución del cobre en H_2SO_4 0.1M (Azul), en ácido cítrico 0.1M (Rojo), y en ácido ascórbico 0.1M (Verde). $T = 298$ K.

Tabla 5. Incrementos de masa (Δm_T) durante las experiencias de disolución anódica entre los incrementos de masa depositada (Δm_{Dep}) y los incrementos de masa disuelta (Δm_{Dis}).

| Ácido (0.1M) | Δm_{Dep} $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Δm_{Dis} $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Δm_T $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Rendimiento |
|-----------------|--|--|--|-------------|
| Sulfúrico | 332.7 | -332.6 | 0.1 | 99.9% |
| Cítrico | 344.2 | -333.0 | 11.2 | 97% |
| Ascórbico | 326.7 | -86.6 | 240.1 | 26 % |

Los incrementos de masa indican que en caso del ácido sulfúrico se disuelve prácticamente todo el cobre llegando a potenciales de 0.8 V, mientras que en la disolución de ácido cítrico es necesario llegar a potenciales de 1.5 V para que se disuelva aproximadamente un 97% del metal depositado y en caso del ácido ascórbico, cuando se llega a 1.5V se ha disuelto el 26 % del cobre que había sido depositado, por tanto estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos en los estudios con los jugos de los cítricos. Estas variaciones en las velocidades de reacción y en la masa disuelta en los tres medios ácidos puede ser debida a la inhibición que las especies presentes en el medio ejercen sobre la oxidación del cobre metal en los casos de la disolución de los ácidos cítrico y ascórbico.

A la vista de los resultados previos obtenidos parece ser que:

- Respecto al calibrado de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo, la reducción electroquímica del ion Cu^{2+} en medio sulfato/sulfúrico diluido es de utilidad para corregir la constante de calibrado de Sauerbrey.
- En medio acuoso, el ácido cítrico y en mayor medida el ácido ascórbico dificultan la disolución anódica del cobre en comparación con el ácido sulfúrico diluido.

3.2 Depósito galvanostático de cobre en medio ácido diluido

3.2.1 EVOLUCIÓN DE LA RESISTENCIA ELECTROMECAÁNICA DURANTE EL DEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE COBRE

Se ha estudiado la respuesta de la EQCM-R durante el depósito galvanostático de cobre a una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} durante 800 s en una disolución de 0.5 M CuSO_4 y 0.1 M H_2SO_4 (pH 1.90) en atmósfera inerte. El electrodo de trabajo y el contra-electrodo estaban enfrentados a una distancia fijada en 0.5 cm. En estas condiciones experimentales, las cuales son similares a las empleadas en el calibrado de la EQCM-R (apartado 3.1.1), la masa depositada sobre el electrodo de oro sobre cristal de cuarzo crece linealmente respecto a la carga con una pendiente de $3.29 \cdot 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$ tal y como se puede observar en la Figura 13.

El proceso del depósito galvanostático de cobre se puede considerar como dos reacciones irreversibles consecutivas de transferencia monoelectrónica.



Siendo (*) los sitios activos en la superficie del electrodo.

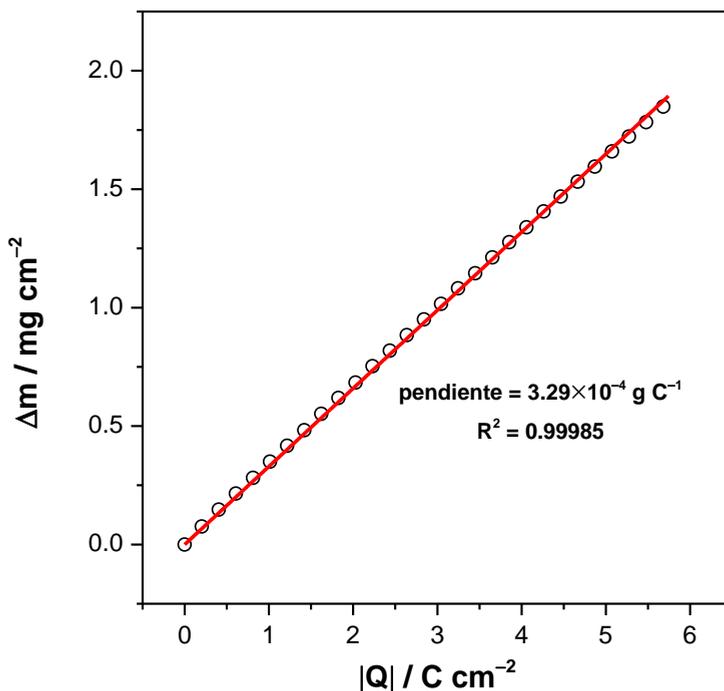


Figura 13. Correlación entre la masa y la carga durante el depósito galvanostático de cobre aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M}/\text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$ durante 800 s con una separación entre los electrodos de 0.5 cm . $T = 298 \text{ K}$.

Al emplear altas densidades de corriente como -8 mA cm^{-2} , se evita el transporte de cierta proporción de Cu^+ (ecuación (36)) desde la superficie del electrodo hasta el seno de la disolución[114]. Sin embargo, existen reacciones químicas que pueden interferir en la reacción de reducción del cobre consumiendo carga en la superficie del electrodo. Estas reacciones pueden no afectar a los cambios en la masa registrada por la EQCM-R. Como se puede ver en la Figura 13, la carga consumida tras 800 s es de 5.74 C cm^{-2} .

Si considerásemos el proceso irreversible de reducción del cobre como ideal (ecuaciones(36) y (37)), para un incremento de masa de 1.87 mg cm^{-2}

registrado por la EQCM-R, la carga debería ser 5.68 C cm^{-2} . Por tanto, en nuestro caso, la eficiencia del proceso tras 800 s está alrededor del 99%.

Esta pequeña desviación de la idealidad durante el proceso de depósito puede deberse a reacciones electroquímicas que tengan lugar simultáneamente sobre la superficie del electrodo. A ese efecto, la evolución de hidrógeno es una reacción a tener en cuenta en procesos catódicos en medio ácido.



En nuestro caso, una eficiencia cercana al 99% indica una exigua generación de H_2 . Sin embargo, la formación de burbujas en la superficie electródica puede generar cambios en la región interfacial cobre|disolución. Por consiguiente, cabe esperar que los cambios en la R_m se deban a tres sucesos: al propio crecimiento del depósito metálico, a la evolución de hidrógeno y, considerando trabajos previos[115], a la posible formación de una capa pasiva en la superficie del electrodo.

Desafortunadamente, no es posible distinguir los cambios de la R_m debidos al efecto de los cambios en la interfase metal|disolución y a los debidos a la formación de la capa pasiva cuando ambos ocurren simultáneamente (Figura 5). Por tanto, a la combinación de la región interfacial cobre|disolución y la capa pasiva la denominaremos región interfacial reactiva. La influencia de esta nueva región en la resistencia electromecánica será la suma de las contribuciones de las regiones que la componen.

La Figura 14 muestra los cambios en ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre empleando las mismas condiciones experimentales que en la Figura 13.

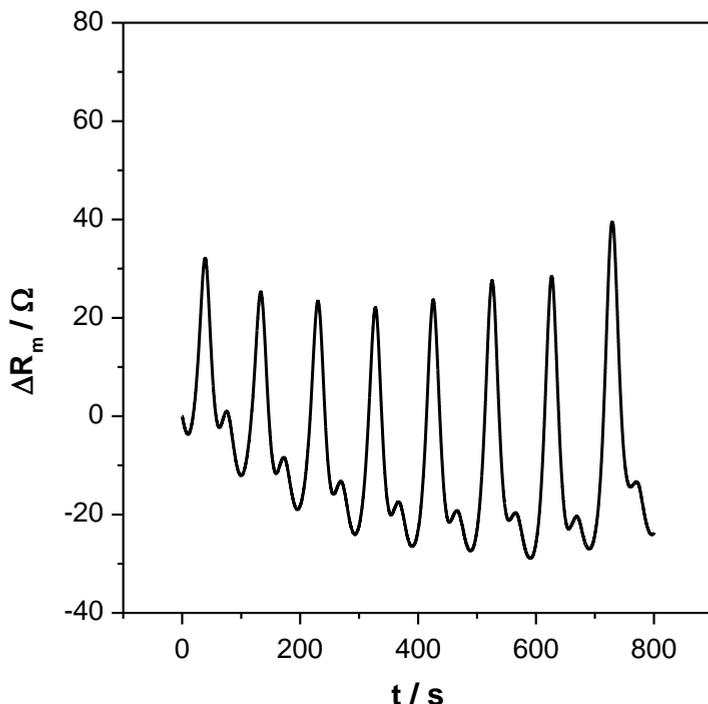


Figura 14. Variación de ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M}/\text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$ durante 800 s con una separación entre los electrodos de 0.5 cm en atmósfera inerte. $T = 298 \text{ K}$.

Considerando el depósito galvanostático de cobre como un proceso irreversible, $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu (s)} \downarrow$, el espesor del film de cobre crecerá de forma constante debido a la linealidad existente entre la masa y la carga (Figura 13).

Una vez el depósito de cobre empieza sobre la superficie del electrodo de oro, las variaciones en la morfología superficial cobre y en la composición de la región interfacial reactiva deberían estar influenciadas únicamente por

la difusión del catión Cu^{2+} desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. En ese caso, cabe esperar un crecimiento lineal de ΔR_m paralelamente al crecimiento en la masa del depósito ya que, el incremento en el espesor de la capa de cobre dificultaría la propagación de las ondas acústicas a través de la lámina depositada.

Por el contrario, la Figura 14 muestra un comportamiento oscilatorio de ΔR_m . Los picos de las oscilaciones aparecen de forma regular aproximadamente cada 98 s. Además, la amplitud de las oscilaciones de la resistencia electromecánica aumenta con cada ciclo. Estas oscilaciones no se observan durante el depósito de cobre efectuado mediante voltamperometría cíclica[115].

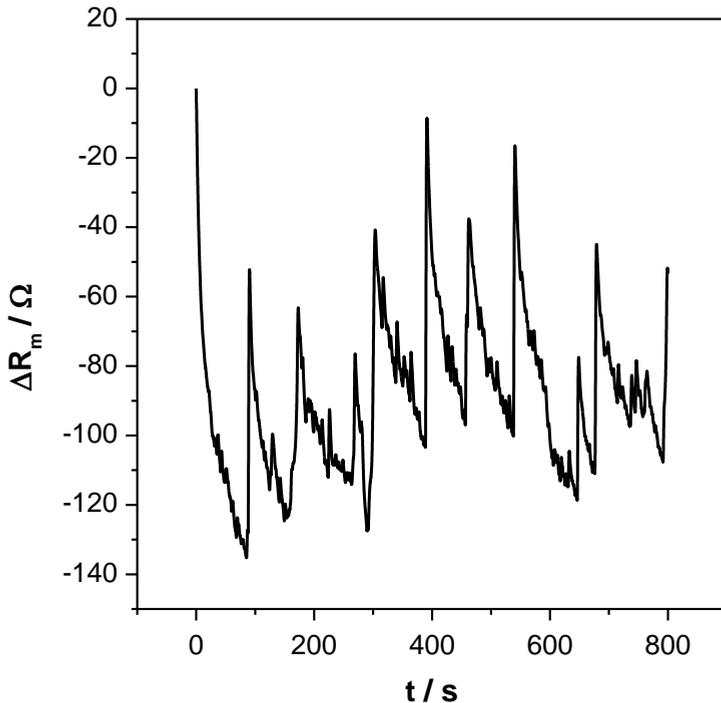


Figura 15. Variación de ΔR_m al aplicar una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} en H_2SO_4 0.1 M durante 800 s con una separación entre los electrodos de 0.5 cm. $T = 298 \text{ K}$.

La Figura 15 muestra los cambios en ΔR_m durante la evolución de hidrógeno en las mismas condiciones que la Figura 14 pero sin la presencia de iones Cu^{2+} . La generación de burbujas de hidrógeno sobre la superficie metálica del electrodo también es un proceso periódico.

La generación y crecimiento de burbujas en la superficie causa un descenso suave de ΔR_m mientras que el desprendimiento de las burbujas implican saltos abruptos de ΔR_m . El perfil que presenta ΔR_m durante la evolución de hidrógeno (Figura 15) es diferente del que se observa durante el depósito galvanostático de cobre (Figura 14). Por tanto, las oscilaciones de ΔR_m durante el depósito metálico pueden estar asociadas a cambios composicionales en la región interfacial reactiva.

Durante otro ensayo, se detuvo el depósito de cobre a los 600 s. Se retiró el aislante y, el metal depositado se limpió con agua de alta pureza (Millipore Milli-Q Simplicity®) para eliminar todas las especies que pudiesen estar adsorbidas sobre la superficie. Se tomaron imágenes mediante SEM a la vez que se realizó el mapping composicional de la superficie mediante EDAX. Las imágenes se tomaron a 800 aumentos en el centro del electrodo (Imagen 2) y a 200 aumentos con 70° de inclinación en la región interfacial oro|cobre (Imagen 3). Considerando la densidad del cobre (8.91 g cm^{-3})[44], a 600 s el espesor de la lámina de cobre es de $1.6 \mu\text{m}$ para una masa depositada sobre el electrodo de trabajo de 1.4 mg cm^{-2} . La micrografía tomada por SEM (Imagen 3) está en concordancia con este cálculo demostrando el alto rendimiento del depósito galvanostático de cobre. Además, el análisis de la composición mediante EDAX (Imagen 4 e Imagen 5), indica que el depósito no presenta contaminación por la silicóna

utilizada como aislante, ni presencia de sulfatos en la superficie del depósito.

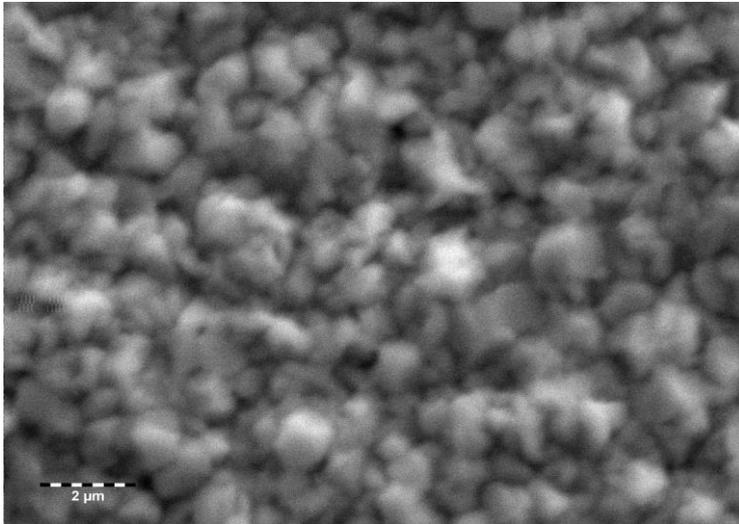


Imagen 2 Imagen SEM a 800 aumentos en la zona central del electrodo tras un depósito galvanostático de cobre durante 600 s, aplicando $j = -8 \text{ mA cm}^{-2}$. En $\text{CuSO}_4 0.5\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$, $T=298\text{K}$

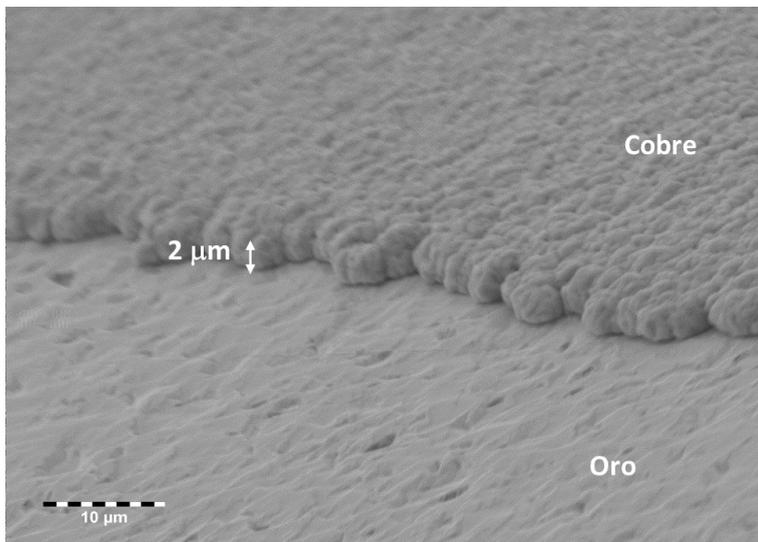
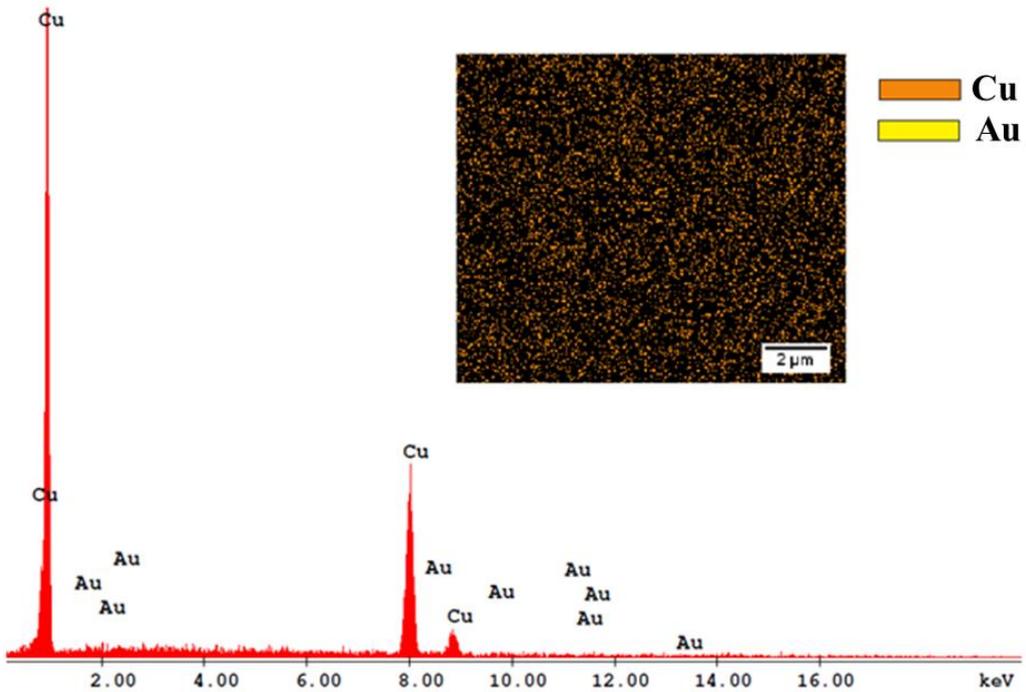


Imagen 3 Imagen SEM a 200 aumentos (70°) en la región del electrodo de oro/cobre tras un depósito galvanostático de cobre durante 600 s, aplicando $j = -8 \text{ mA cm}^{-2}$. En $\text{CuSO}_4 0.5\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$, $T=298\text{K}$

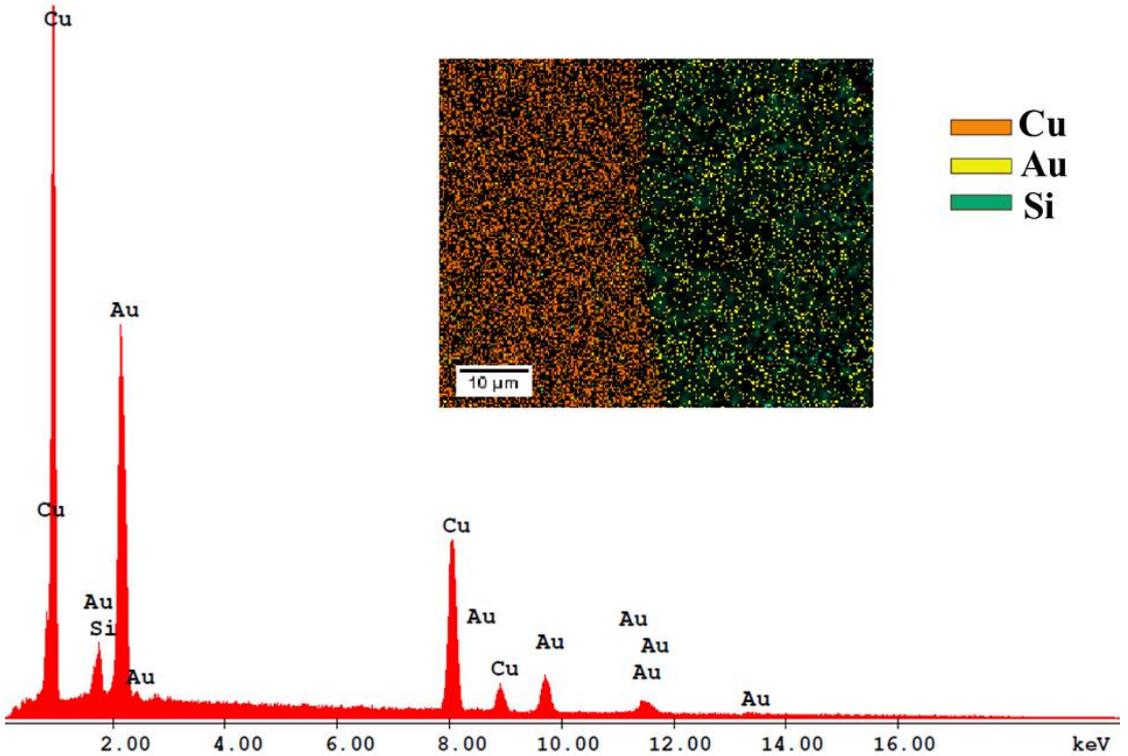


EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| O K | 0.00 | 0.00 | 0.0000 | 1.2012 | 0.2833 | 1.0029 |
| SiK | 1.18 | 2.71 | 0.0047 | 1.1477 | 0.3506 | 1.0001 |
| S K | 0.82 | 1.65 | 0.0051 | 1.1631 | 0.5390 | 1.0000 |
| CuK | 92.34 | 93.78 | 0.9293 | 1.0058 | 0.9963 | 1.0044 |
| AuL | 5.67 | 1.86 | 0.0427 | 0.7779 | 0.9697 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| O K | 0.00 | 2.68 | 0.00 | 0.00 |
| SiK | 2.90 | 1.54 | 20.16 | 1.88 |
| S K | 2.46 | 1.54 | 22.90 | 1.59 |
| CuK | 101.03 | 1.83 | 2.42 | 55.28 |
| AuL | 1.09 | 0.97 | 38.32 | 1.12 |

Imagen 4. . Resultados obtenidos por el análisis de EDAX y el mapping efectuados a 800 aumentos en el centro del electrodo, tras el depósito galvanostático de cobre durante 600 s, aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} . En $\text{CuSO}_4 0.5\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$, $T=298\text{K}$, (correspondiente a la Imagen 2)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| O K | 2.01 | 10.85 | 0.0052 | 1.2633 | 0.2048 | 1.0008 |
| SiK | 2.35 | 7.21 | 0.0129 | 1.2046 | 0.4564 | 1.0000 |
| S K | 0.00 | 0.00 | 0.0000 | 1.2536 | 0.4120 | 1.0000 |
| CuK | 43.69 | 59.23 | 0.4802 | 1.0894 | 0.9686 | 1.0417 |
| AuL | 51.95 | 22.72 | 0.4401 | 0.8578 | 0.9877 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Element | Net Inte. | Bkgd Inte. | Inte. Error | P/B |
|---------|-----------|------------|-------------|-------|
| O K | 3.40 | 2.32 | 6.83 | 1.47 |
| SiK | 18.16 | 10.83 | 2.85 | 1.68 |
| S K | 0.00 | 10.38 | 0.00 | 0.00 |
| CuK | 120.04 | 5.79 | 0.78 | 20.75 |
| AuL | 25.69 | 4.80 | 1.90 | 5.35 |

Imagen 5. Resultados obtenidos por el análisis de EDAX y el mapping efectuados a 200 aumentos en la región Cu/Au del electrodo de oro sobre cuarzo de corte AT, tras el depósito galvanostático de cobre durante 600 s, aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} . En $\text{CuSO}_4 0.5\text{M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$, $T= 298\text{K}$, (correspondiente a la Imagen 3).

Por otro lado, las imágenes tomadas en el SEM muestran la rugosidad de la superficie del cobre. Esta elevada rugosidad durante el crecimiento del depósito puede hacer que la disolución quede atrapada en las irregularidades de la superficie produciendo un aumento en el valor de ΔR_m [81,116]. En algunos casos, si la cantidad de disolución es suficientemente elevada, puede afectar a la masa aparente registrada por la EQCM-R, debido al efecto neto de la viscosidad/densidad de la disolución[84].

La función $|\Delta f_r/\Delta R_m|$ es una poderosa herramienta para evaluar este efecto. La Figura 16 muestra que en estas condiciones experimentales la función $|\Delta f_r/\Delta R_m|$ está entre 200 y 8000 $\text{Hz } \Omega^{-1}$, lo cual está muy alejado del valor de 10 $\text{Hz } \Omega^{-1}$ característico de la influencia neta de la viscosidad y de la densidad [84,117].

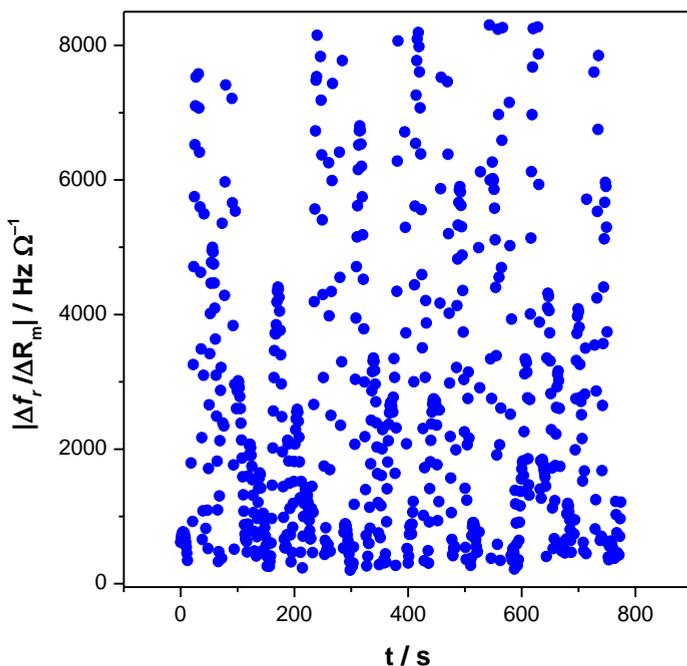


Figura 16. Variación de la $|df/dr_m|$ durante el depósito de cobre aplicando una densidad de corriente de -8 mA cm^{-2} en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M}/\text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$ durante 800 s. $T = 298 \text{ K}$

3.2.2 EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

Con objeto de elucidar el origen de las oscilaciones de la resistencia electromecánica debido a la composición de la región interfacial reactiva, se efectuaron depósitos galvanostáticos de cobre a diferentes densidades de corriente y manteniendo el resto de condiciones idénticas a las empleadas en la Figura 14.

La Figura 17 muestra las oscilaciones de ΔR_m durante tres depósitos llevados a cabo a densidades de corrientes de -4 , -12 y -16 mA cm^{-2} . Los depósitos de -12 y -16 mA cm^{-2} se realizaron durante 300 s para evitar alcanzar el umbral de masa que puede detectar la EQCM-R.

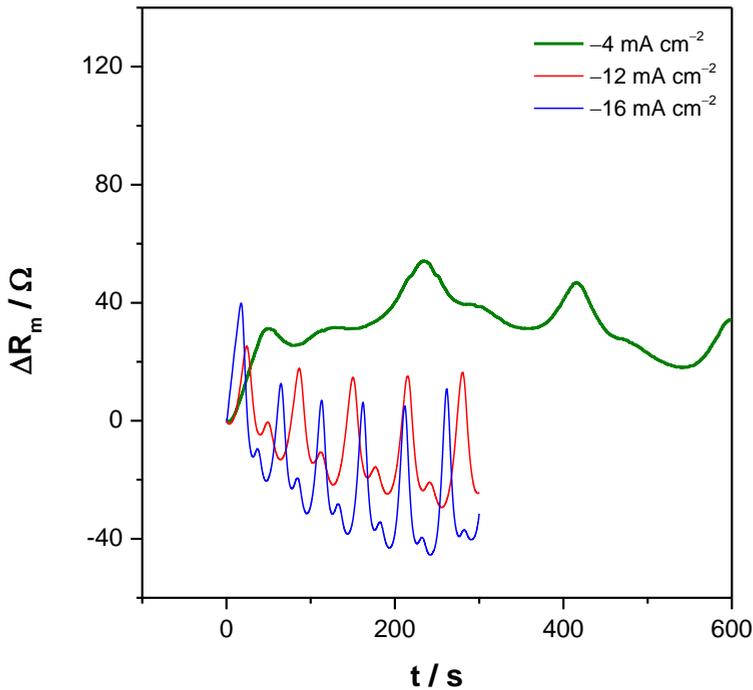


Figura 17. Variación de ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre aplicando una densidad de corriente de -4 , -12 y -16 mA cm^{-2} en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$, con una separación entre los electrodos de 0.5 cm en presencia de Ar. $T = 298 \text{ K}$

En la Figura 17 la amplitud de las oscilaciones aumenta proporcionalmente con el aumento de la densidad de corriente aplicada. Por otra parte, el periodo de las oscilaciones de ΔR_m crece de forma exponencial al aumentar la densidad de corriente.

La Figura 18 muestra el tiempo entre los picos de ΔR_m para densidades de corriente de -4 , -8 , -12 y -16 mA cm^{-2} (Figura 14 y Figura 17).

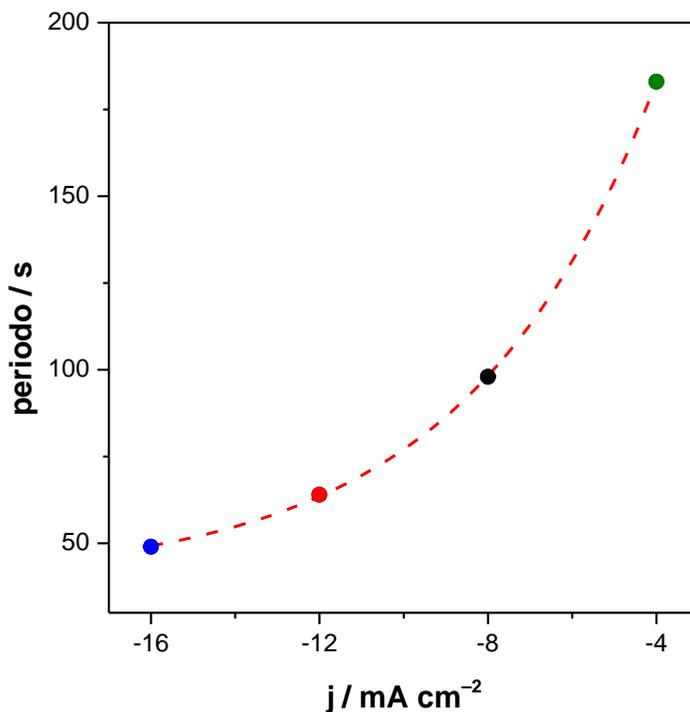


Figura 18. Relación del periodo de las oscilaciones de ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre aplicando una densidad de corriente de -4 , -8 , -12 y -16 mA cm^{-2} en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$, con una separación entre los electrodos de 0.5 cm en atmósfera inerte. $T = 298\text{K}$.

Estos resultados apuntan a que las oscilaciones de ΔR_m pueden tener un origen electroquímico, el cual pueda causar cambios en la región interfacial reactiva.

3.2.3 EFECTO DEL OXÍGENO EN EL MEDIO DE REACCIÓN

Durante el depósito galvanostático de cobre, se genera oxígeno en la superficie del contra-electrodo[118]. Puesto que la reacción de evolución de oxígeno no se puede prevenir, se realizaron depósitos de cobre sin burbujear argón para así, maximizar el efecto del oxígeno disuelto en la disolución sobre las oscilaciones de la resistencia electromecánica.

La Figura 19 muestra las variaciones en ΔR_m durante tres depósitos efectuados a -4 , -8 y -12 mA cm^{-2} sin burbujear argón en la disolución y en las mismas condiciones que las utilizadas en la Figura 14.

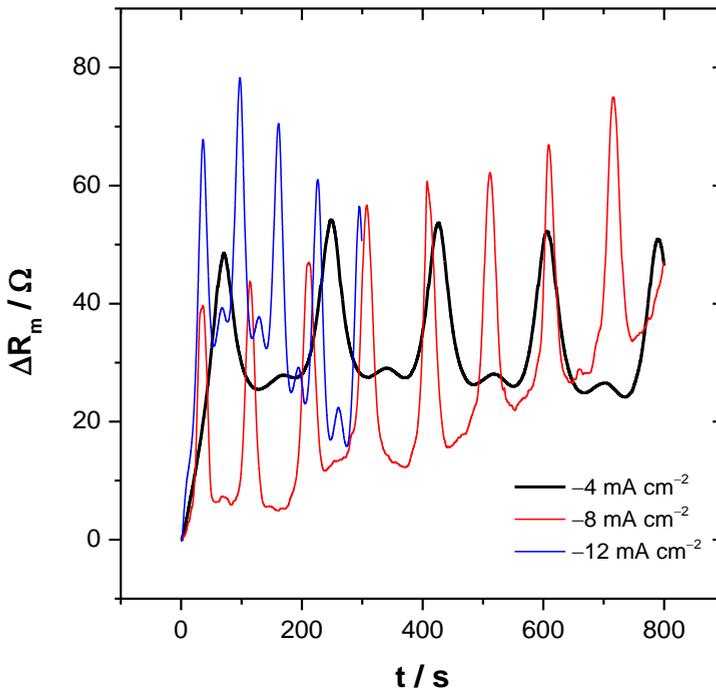


Figura 19. Variación de ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre aplicando una densidad de corriente de -4 , -8 , -12 mA cm^{-2} y en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$, con una separación entre los electrodos de 0.5 cm y en presencia de O_2 en la disolución. $T = 298 \text{ K}$.

El periodo de las oscilaciones en los depósitos efectuados burbujando una corriente de argón y en los depósitos efectuados con oxígeno disuelto en el medio de reacción es idéntico. Siendo 180, 97 y 65 s para intensidades de corriente de -4 , -8 y -12 mA cm^{-2} respectivamente.

En la Figura 19 se puede observar que la amplitud de las oscilaciones de la resistencia electromecánica es similar para densidades de corriente más elevadas (-8 y -12 mA cm^{-2}) en ambos tipos de medio de reacción. Sin embargo, la presencia de oxígeno en la disolución hace que los picos de ΔR_m sean simétricos cuando la densidad de corriente es de -4 mA cm^{-2} .

Al realizar los depósitos a densidades de corriente bajas (-4 mA cm^{-2}), un ciclo de ΔR_m tarda lo mismo en alcanzar el máximo que en alcanzar el mínimo (entre 50 y 70 s). Por el contrario, cuando se burbujea argón en la disolución, ΔR_m aumenta durante 50-70 s mientras que decrece durante 110-120 s (Figura 17).

De acuerdo con esto, el oxígeno presente en el medio de reacción no es el responsable del comportamiento oscilante de la resistencia electromecánica pero si que puede producir cambios en la región interfacial reactiva.

En vista de los resultados presentados hasta ahora, las fluctuaciones de ΔR_m observadas cuando la densidad de corriente es -4 mA cm^{-2} presentan una especial sensibilidad a los cambios en la región interfacial reactiva. Consecuentemente, esta densidad de corriente es la más adecuada para estudiar el proceso de depósito galvanostático de cobre en medio ácido.

3.2.4 EFECTO DE LA DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS

Tras descartar la evolución de hidrógeno de la interfase cobre|disolución y el oxígeno disuelto en la disolución, la superficie del contra-electrodo de platino puede ser el origen de reacciones electroquímicas secundarias. En disoluciones que contengan aniones sulfato, al aplicar densidades de corriente elevadas se puede dar la electrogeneración de peroxodisulfatos ($H_2S_2O_8$) en la superficie del Pt [119].

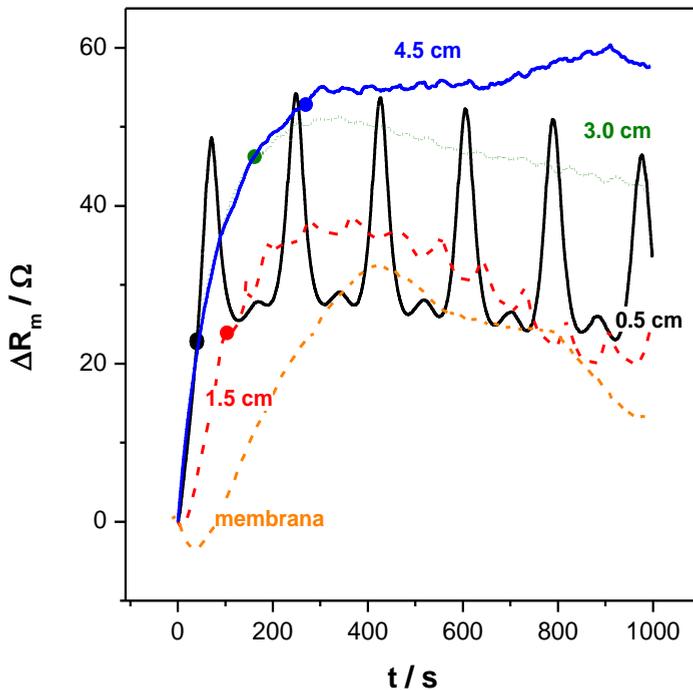


Figura 20. Variación de ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre aplicando una densidad de corriente de -4 mA cm^{-2} , en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$, con una separación entre los electrodos de 0.5, 1.5, 3 y 4.5 cm y encontrándose ambos electrodos separados por una membrana. $T = 298 \text{ K}$.

La Figura 20 muestra la evolución de ΔR_m cuando el electrodo de trabajo y el contra-electrodo están a distancias de 0.5, 1.5, 3 y 4.5 cm aplicando densidades de corriente de -4 mA cm^{-2} . A su vez, también muestra los

cambios que se producen en ΔR_m cuando los electrodos han sido separados por una membrana.

Por un lado se observa que la amplitud de las oscilaciones decrece en gran medida cuanto más separados se encuentran los electrodos, llegando a desaparecer cuando se sitúa una membrana entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo, aunque la distancia entre ellos sea de 0.5 cm. Por otro lado se puede ver que el inicio de las oscilaciones (señalizado mediante puntos en la Figura 20) es proporcional a la distancia entre los electrodos (Figura 21).

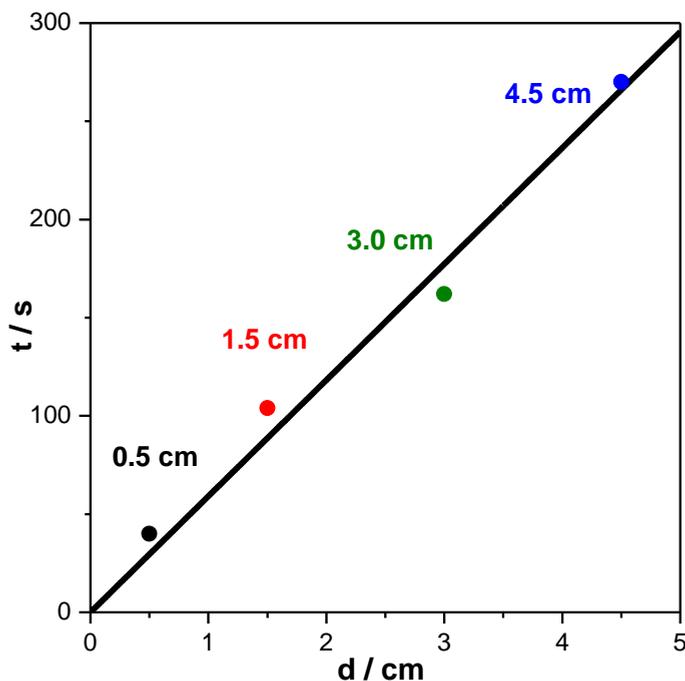


Figura 21. Correlación entre el inicio de las oscilaciones de ΔR_m y la distancia interelectródica para las experiencias correspondientes a la Figura 20.

Todo esto apunta a que el origen de las oscilaciones de la resistencia electromecánica está asociado a la generación de especies en el contra-electrodo de platino, las cuales pueden llegar a la superficie del cobre y modificar la composición de la región interfacial reactiva.

3.2.5 EFEECTO DE LA ADICIÓN DE PERÓXIDO

La generación de peroxodisulfato en la superficie del platino puede producir una acumulación de peróxido de hidrógeno en la disolución[120]. Con objeto de confirmar que el peróxido de hidrógeno es el responsable de las oscilaciones de ΔR_m , se evitó el transporte de especies generadas en el contra-electrodo hacia el electrodo de trabajo situando una membrana entre ellos. Como se puede ver en la Figura 20, esta disposición de los electrodos en la celda elimina las oscilaciones en la R_m cuando la densidad de corriente aplicada es -4 mA cm^{-2} . Sin embargo, la adición de peróxido de hidrógeno en exceso produce oscilaciones en ΔR_m como si no se hubiese depositado membrana (Figura 22)

Las oscilaciones de la resistencia electromecánica cuando se aplica una densidad de corriente de -4 mA cm^{-2} aparecen de forma periódica cada 90 s (Zona 1 Figura 22). Después del depósito galvanostático, se llega al equilibrio electromecánico, ya que tanto ΔR_m como el incremento de la masa permanecen constantes (Zona 2 Figura 22).

Una nueva adición de peróxido de hidrógeno en exceso, causa la total disolución del cobre depositado ya que Δm alcanza los 0 mg cm^{-2} después de 1456 s (Zona 3 Figura 22). Simultáneamente, ΔR_m oscila sin que se aplique corriente de forma análoga a las fluctuaciones que se ven en la Zona 1. El periodo de las oscilaciones durante la disolución química del *film* de cobre está en torno a los 160 s. Por tanto, los cambios composicionales en la región interfacial reactiva son más lentos durante la disolución química por efecto del peróxido de hidrógeno que durante el depósito galvanostático de cobre en presencia de H_2O_2 .

Este hecho está en concordancia con los resultados mostrados hasta el momento, los cuales apuntaban a que el origen de las oscilaciones en la región interfacial reactiva podía deberse a una acumulación de H_2O_2 en la disolución ácida.

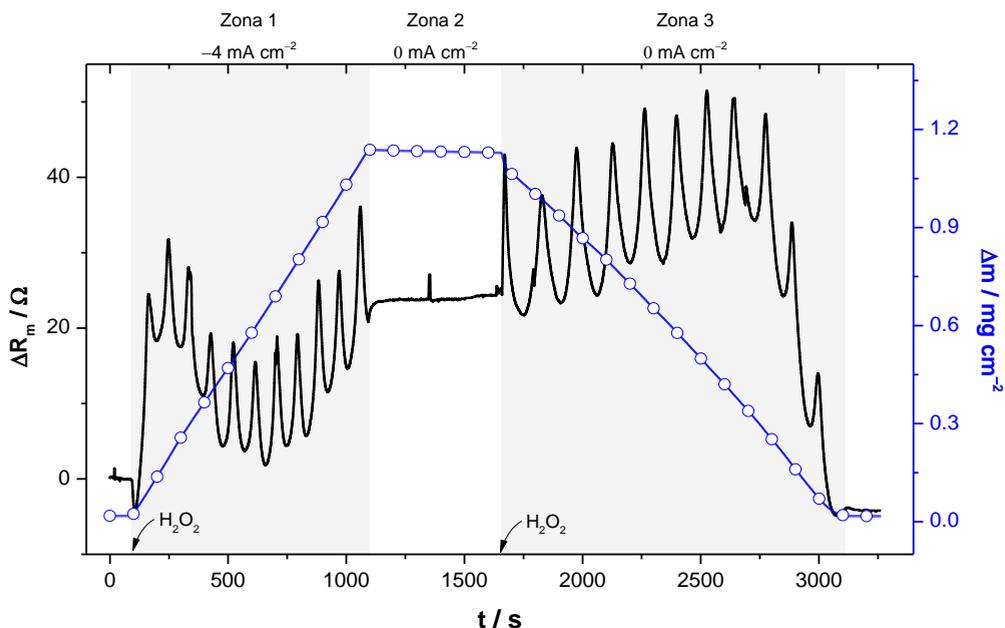


Figura 22. Variaciones en ΔR_m y Δm durante el depósito galvanostático de cobre a una densidad de corriente constante de -4 mA cm^{-2} en $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M}/\text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$, con la adición H_2O_2 en exceso. El electrodo de trabajo y el contra-electrodo se mantuvieron separados mediante una membrana a una distancia de 0.5 cm (Zona 1). Variaciones en ΔR_m y Δm cuando no se aplica densidad de corriente durante 570 s (Zona 2). Variaciones en ΔR_m y Δm cuando no se aplica densidad de corriente y se adiciona H_2O_2 en exceso (Zona3)

3.2.6 MECANISMO DEL DEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE COBRE EN MEDIO SULFATO/SULFÚRICO

La resistencia electromecánica se puede expresar matemáticamente teniendo en cuenta las propiedades mecánicas de las tres capas del resonador (*ecuación(7)*) [83–85].

Simplificando esta expresión, el valor de R_m puede ser expresado como la adición de las diferentes capas e interfases presentes durante el proceso de electrodeposición del cobre (Figura 5). De este modo podemos definir la *ecuación (7)* como:

$$R_m = R_m(q|Au) + R_m(Cu) + R_m(Cu|s) + R_m(s) \quad (39)$$

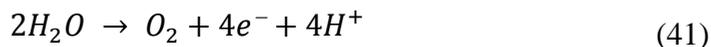
Donde $R_m(q|Au)$ es la R_m correspondiente al resonador de cuarzo modificado con la capa de oro. $R_m(Cu)$ corresponde al cobre metálico depositado. $R_m(Cu|s)$ se asocia con la región interfacial cobre|disolución, y $R_m(s)$ es debida al efecto de la disolución.

Durante el proceso galvanostático de cobre, se asume que las propiedades del electrodo de cuarzo|oro permanecen constantes ($\Delta R_m(q|Au) = 0$) y que los cambios en el seno de la disolución producidos por la formación de nuevas especies electroquímicas desde el platino son despreciables ($\Delta R_m(s) = 0$). Por tanto, el incremento de la resistencia electromecánica puede ser expresado en función de los cambios en el depósito de cobre y en la región interfacial reactiva (h_{rl}) formada ($Cu|h_{rl}$):

$$\Delta R_m = \Delta R_m(Cu) + \Delta R_m(Cu|h_{rl}) \quad (40)$$

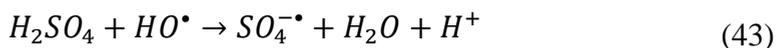
Durante las primeras etapas del depósito (Figura 23A), ΔR_m puede aumentar sin que aparezcan oscilaciones. Si bien este hecho puede quedar enmascarado por la aparición de fluctuaciones de la resistencia electromecánica cuando se aplican densidades de corriente elevadas. Los depósitos de cobre efectuados a densidades de corriente de -4 mA cm^{-2} nos permiten ver este crecimiento lineal (Figura 17, Figura 19 y Figura 20). La formación núcleos cobre en la superficie del oro causa el crecimiento tridimensional del depósito, atrapando disolución entre los núcleos generados. Este hecho puede ser el responsable de los incrementos de ΔR_m durante este periodo [81,116].

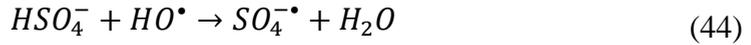
Simultáneamente, la reacción más importante sobre la superficie del platino es la evolución de oxígeno[118].



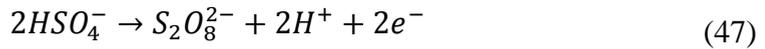
A su vez, los aniones sulfato pueden reaccionar en la superficie anódica para producir peroxodisulfato ($H_2S_2O_8$)[119].

La electrogeneración de peroxodisulfato ha sido ampliamente estudiada, a pesar de ello, el mecanismo todavía no es completamente conocido. Algunos autores postulan la formación de radicales hidroxilos procedentes de la descarga del agua seguidos por una reacción entre los radicales y el electrolito[121].



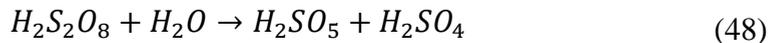


Por el contrario, otros autores sugieren que la formación de los iones $S_2O_8^{2-}$ es el resultado de la oxidación del HSO_4^- , SO_4^{2-} o ambos simultáneamente[119].

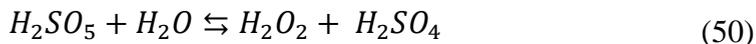
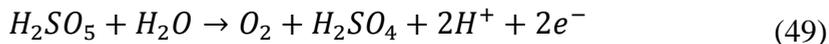


En cualquiera de los dos casos, la adsorción de SO_4^{2-} sobre la superficie del ánodo de platino determina la cinética de la generación de $S_2O_8^{2-}$ [122].

Finalmente, el $H_2S_2O_8$ reacciona con las moléculas de agua formando agentes oxidantes. Atendiendo a las condiciones experimentales, cuando la concentración de H^+ y de SO_4^{2-} es suficientemente elevada, el peroxodisulfato puede hidrolizar para dar el ácido de Caro (H_2SO_5) [123].



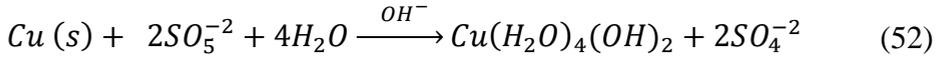
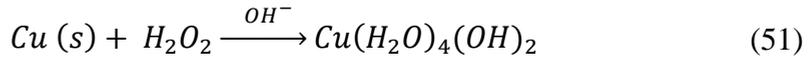
El ácido de Caro generado, puede oxidarse durante el proceso galvanostático sobre la superficie del platino o puede descomponerse formando peróxido de hidrógeno.



La interconversión entre el H_2SO_5 y el H_2O_2 de la *ecuación* (50) en una disolución que contiene sulfatos puede ser la causa del mecanismo de transporte de estas especies desde la superficie del contra-electrodo de platino hasta la superficie del electrodo de trabajo (Figura 23B). Si se considera que el equilibrio de la *ecuación* (50) actúa como una reacción autocatalítica, el transporte del H_2SO_5 y el H_2O_2 a través de la disolución será más rápido que la propia difusión de estas especies. La presencia de la reacción autocatalítica para el transporte de materia explicaría la correlación lineal que existe entre el inicio de las oscilaciones y la distancia entre los electrodos (Figura 21).

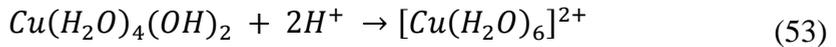
Cuando el peróxido de hidrógeno llega a la superficie del cobre depositado, puede reaccionar mediante una reacción tipo Fenton, dando lugar a la formación de radicales OH^\bullet y a la formación de OH^- [120].

La elevada reactividad de estas especies puede desencadenar las reacciones descritas en las *ecuaciones* (42)-(45) formando de nuevo especies oxidantes como el $H_2S_2O_8$. El resultado final es la acumulación de ácido de Caro, peróxido de hidrógeno y OH^- , los cuales pueden oxidar la superficie del cobre formando una capa pasiva. Debido a la presencia de OH^- , este *film* viscoelástico estará compuesto mayoritariamente por $Cu(H_2O)_4(OH)_2$. De modo que las reacciones globales de formación de la capa pasiva serán:

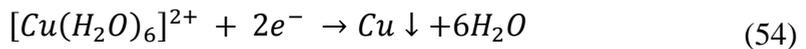


La elevada viscosidad y densidad del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ formado en la región interfacial reactiva produce el incremento del valor de ΔR_m (Figura 23B)[124].

Simultáneamente la presencia de protones cerca del cátodo produce la disolución química del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ causando el descenso en el valor de ΔR_m (Figura 23C):



Cuando la *reacción* (53) ocurre, el $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ es reducido electroquímicamente a cobre metálico por la densidad de corriente aplicada.



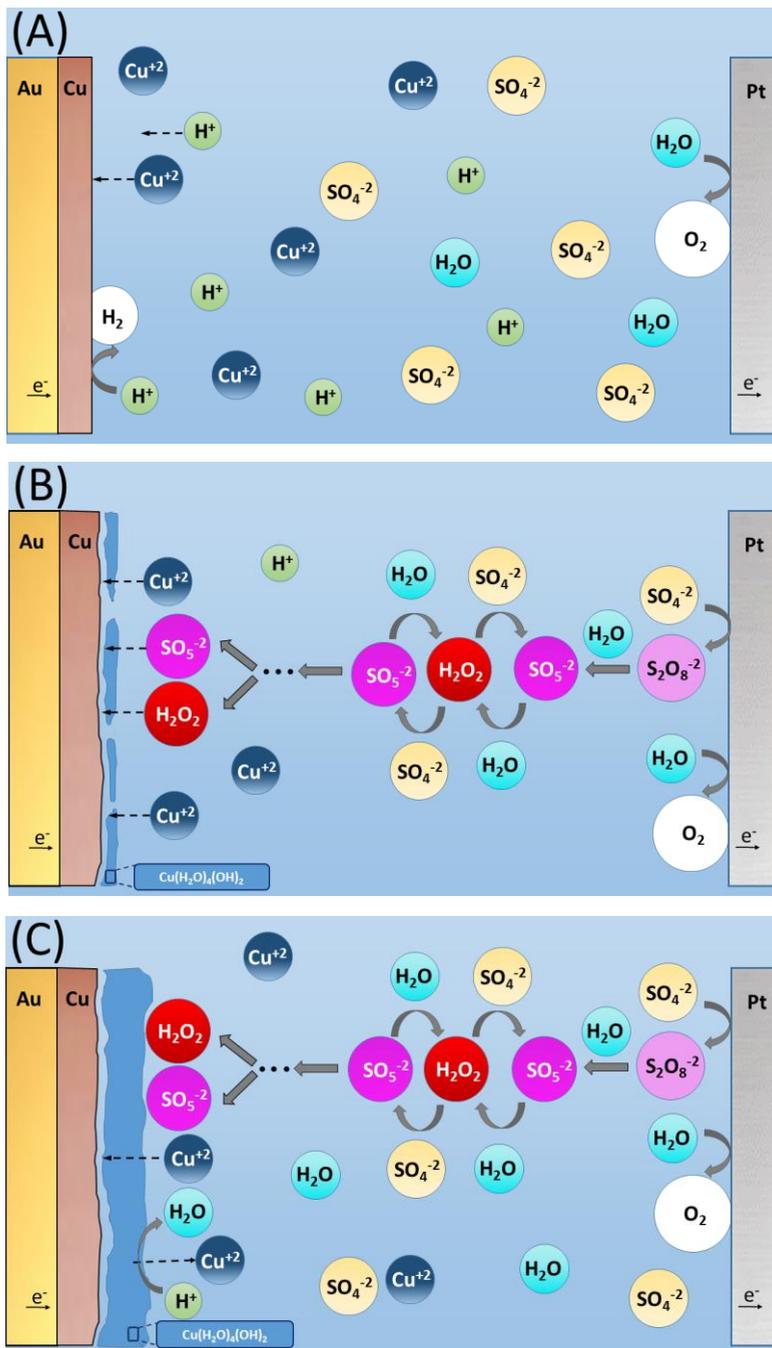


Figura 23. Representación esquemática de las reacciones simultáneas que ocurren al principio (A), en el incremento (B) y en el decremento (C) de ΔR_m durante el depósito galvanostático de cobre en medio $\text{CuSO}_4 0.5 \text{ M} / \text{H}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ M}$

Las oscilaciones en ΔR_m están causadas por el equilibrio entre la formación (Figura 23B) y la disolución (Figura 23C) de la capa pasiva de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$. Si el ácido de Caro y el H_2O_2 llegan a la superficie del cobre metálico, se formará $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ en la región interfacial heterogénea. Para ello, la disolución del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ descrita en la ecuación (53) deberá ser más lenta que la formación de la capa pasiva (reacciones (51) y (52)). Por consiguiente se producirá el incremento de ΔR_m por acumulación de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ en la región interfacial heterogénea. Cuando el film de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ cubre la superficie, existe una capa pasiva que actúa como barrera inhibiendo la disolución del cobre metálico debida al ataque químico del H_2SO_5 y el H_2O_2 .

La acumulación de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ y la disminución en la concentración de protones debida a los procesos de evolución de hidrógeno (ecuación (38)) y a la disolución de la capa pasiva (ecuación (53)) tiene como consecuencia incrementos locales de pH. [63,94,125]. A su vez, la disolución del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ facilita que el $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ sea reducido en la superficie catódica [5].

Por esta razón, la formación de la capa pasiva no afecta ni a los altos rendimientos de estas metodologías de electrodeposición, ni a linealidad de la masa frente a la carga durante el depósito galvanostático de cobre (Figura 13).

Debido al incremento local de pH, los protones deberán difundir desde el seno de la disolución hasta la región interfacial reactiva para disolver la capa viscoelástica de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$. Cuando la capa pasiva se ha disuelto, los agentes oxidantes pueden alcanzar la superficie del cobre otra vez, empezando el ciclo de nuevo.

El mecanismo propuesto está en concordancia con la asimetría de las oscilaciones de la resistencia electromecánica en ausencia de oxígeno a bajas densidades de corriente (Figura 17 y Figura 19). La formación de la capa pasiva involucra a todas las especies oxidantes que se generen como subproductos de la hidrólisis del $H_2S_2O_8$ (especialmente el H_2SO_5 y el H_2O_2), mientras que la disolución depende exclusivamente del proceso descrito por la ecuación (53). Por el contrario, la presencia de oxígeno disuelto en la disolución favorece la disolución de la capa pasiva, tal y como sugiere la simetría de las oscilaciones en la Figura 19. Las vacantes de oxígeno pueden ser transportadas a través de la capa pasiva[91,126]. Con oxígeno en disolución, la capa pasiva de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ protege menos frente al ataque de las especies oxidantes que la capa pasiva formada en atmosfera inerte[127].

Si bien la formación de la capa pasiva no influye en la masa total depositada (Figura 13), sí que puede producir cambios locales en la velocidad de depósito. La Figura 24 muestra la derivada de la masa en función del tiempo (dm/dt) y ΔR_m durante el depósito galvanostático realizado en la Figura 14.

Como se puede ver en la Figura 24, la velocidad de depósito oscila en torno a $2.2 \mu g s^{-1}$. Sin embargo, la dm/dt en valor promedio decrece a medida que el espesor de la lámina de cobre aumenta. Los incrementos locales en la velocidad de depósito se producen cuando la capa pasiva formada evita la acción de los agentes oxidantes sobre la superficie metálica (picos de ΔR_m). Por el contrario, las disminuciones locales en la velocidad de depósito tienen lugar cuando no hay capa pasiva (valles de ΔR_m). Este comportamiento está en concordancia con el hecho de que la capa pasiva

actúe como reservorio de Cu^{2+} a consecuencia de la reacción con los protones de la disolución (*reacción (53)*).

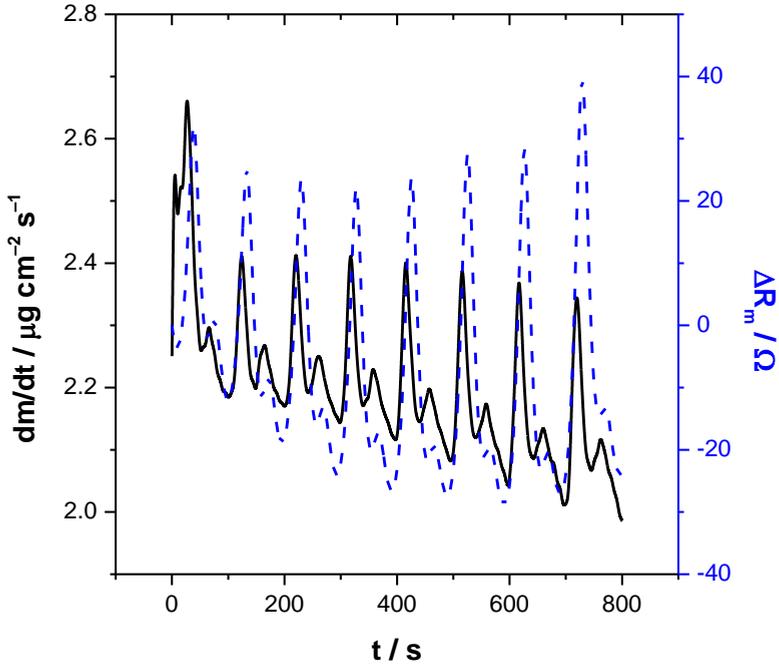


Figura 24. Evolución de (dm/dt) y el ΔR_m durante el depósito de cobre de la Figura 14.

Considerando la ley de Faraday, la pendiente de la regresión obtenida en la Figura 13 da una masa molecular promedio de $-31.74 \text{ g mol}^{-1}$. Este valor corresponde exactamente con el valor teórico para el proceso bieletrónico $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$.

Por consiguiente, el depósito galvanostático de cobre en estas condiciones experimentales es un buen sistema de referencia para corregir la constante de proporcionalidad entre los incrementos de la frecuencia de resonancia y los incrementos de masa. Sin embargo, la masa molecular promedio calculada da una visión muy simplificada de los procesos

electroquímicos que tiene lugar durante el depósito galvanostático de cobre en $CuSO_4 0.5 M/H_2SO_4 0.1 M$.

Una mejor comprensión de la naturaleza de los procesos que acontecen durante el electrodeposición viene dada por el análisis puntual del ratio masa/carga mediante la función de transferencia $F(dm/dQ)$. Esta función muestra a cada tiempo, la masa molecular promedio de las especies que intervienen en el proceso electroquímico.

El valor teórico que cabría esperar de esta función de transferencia es la correspondiente al electrodeposición del cobre ($-63.54/2 = -31.77 \text{ g mol}^{-1}$).

La Figura 25 muestra la evolución de la función $F(dm/dQ)$ durante el depósito de cobre correspondiente a la Figura 14 y a la Figura 19.

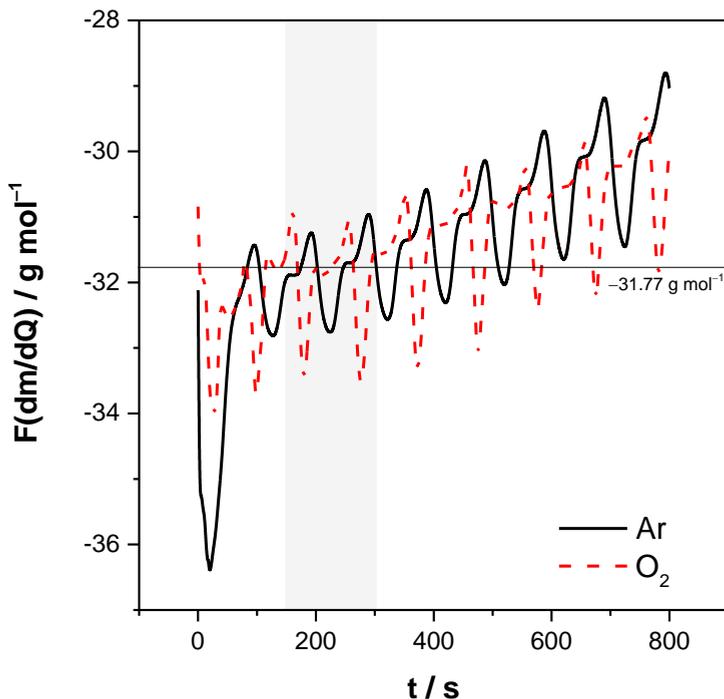


Figura 25. Evolución de $F(dm/dQ)$ durante el depósito de cobre de la Figura 14 con y sin oxígeno.

En las primeras etapas del depósito, los valores de la $F(dm/dQ)$ muestran valores más bajos que el valor esperado de $-31.77 \text{ g mol}^{-1}$. Esto indica la presencia de una pequeña cantidad de especies adsorbidas a la superficie del electrodo diferentes del cobre. Entre 150 y 300 s, la $F(dm/dQ)$ muestra que el sistema está en un estado quasi-estacionario donde el valor promedio de la función de transferencia es $-31.79 \text{ g mol}^{-1}$. Este valor corresponde al valor teórico predicho para la $F(dm/dQ)$. Después de 300 s, la $F(dm/dQ)$ muestra valores por encima de $-31.77 \text{ g mol}^{-1}$, posiblemente causado por un incremento en la participación de la reacción de evolución de hidrógeno, la cual consume carga pero no produce variaciones en la masa.

Como se puede ver en la Figura 25, los resultados obtenidos son análogos para el caso de que la disolución contenga oxígeno disuelto y para el caso de que se haya mantenido una atmósfera inerte durante el proceso.

De acuerdo con todos los datos obtenidos, se pueden hacer algunas consideraciones en torno a esta metodología de trabajo para obtener la constante de Sauerbrey de forma empírica (C_{Sb}):

- El electrodo de trabajo y el contra-electrodo deberían estar separados a una distancia en torno a 0.5 cm. Debido a que de ese modo, las especies oxidantes generadas en el electrodo auxiliar pueden alcanzar la superficie del electrodo de trabajo relativamente rápido, induciendo la formación de la capa pasiva, la cual actúa como reservorio de Cu^{2+} . Si los electrodos están a distancias mayores, se reduce la eficiencia del depósito galvanostático.

- La presencia de oxígeno disuelto favorece la disolución de la capa pasiva formada y garantiza un aporte continuo de iones Cu^{2+} a la superficie electródica para que tenga lugar la reducción del catión (ecuaciones (36) y (37)). Sin embargo, esta segunda consideración puede no tener una gran influencia en el cálculo de C_{Sb} a la vista de los resultados obtenidos en la función $F(dm/dQ)$ en la Figura 25.
- Al utilizar elevadas densidades de corriente se favorece la formación de intermedios de reacción durante el depósito galvanostático de cobre [114]. Sin embargo, estas densidades de corriente pueden generar y disolver rápidamente la capa pasiva formada (Figura 17 y Figura 18), favoreciendo la reacción de evolución de hidrógeno (ecuación (38)). Por el contrario, densidades de corriente bajas implican tiempos de formación y disolución de la capa pasiva elevados (Figura 17 y Figura 18), dificultando un aporte continuo de iones Cu^{2+} . Una adecuada densidad de corriente podría ser de -8 mA cm^{-2} , la cual implica una generación/disolución de la capa pasiva relativamente rápida con poca generación de hidrógeno y, por tanto, las eficiencias de depósito más elevadas.

- Por último, considerando los resultados de la función $F(dm/dQ)$ mostrados en la Figura 25, la constante de calibrado (C_{SB}) debería calcularse entre 150 y 300 s, debido a que es en ese intervalo en el que el sistema alcanza un estado quasi-estacionario.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se ha calculado la C_{SB} a partir de 10 depósitos galvanostáticos de cobre. El valor de la constante de Sauerbrey obtenido ha sido $8.30 \pm 0.04 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$. Este valor es más cercano al valor teórico calculado en el apartado 1.3 ($9.35 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$) que el obtenido empíricamente con el método clásico $8.11 \pm 0.1 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$ (apartado 3.1.1).

3.3 Disolución de cobre metal en medio ácido diluido

3.3.1 DISOLUCIÓN ANÓDICA DE COBRE METÁLICO EN ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO

La voltamperometría de barrido lineal ha sido empleada para inducir la electrodisolución de cobre metálico depositado sobre un resonador de EQCM-R en medio H_2SO_4 0,1 M. En estas condiciones experimentales, se pretende conocer y comprender el comportamiento de la resistencia electromecánica, obtenida simultáneamente junto con medidas electrogravimétricas y espectroelectroquímicas en la región vis-NIR.

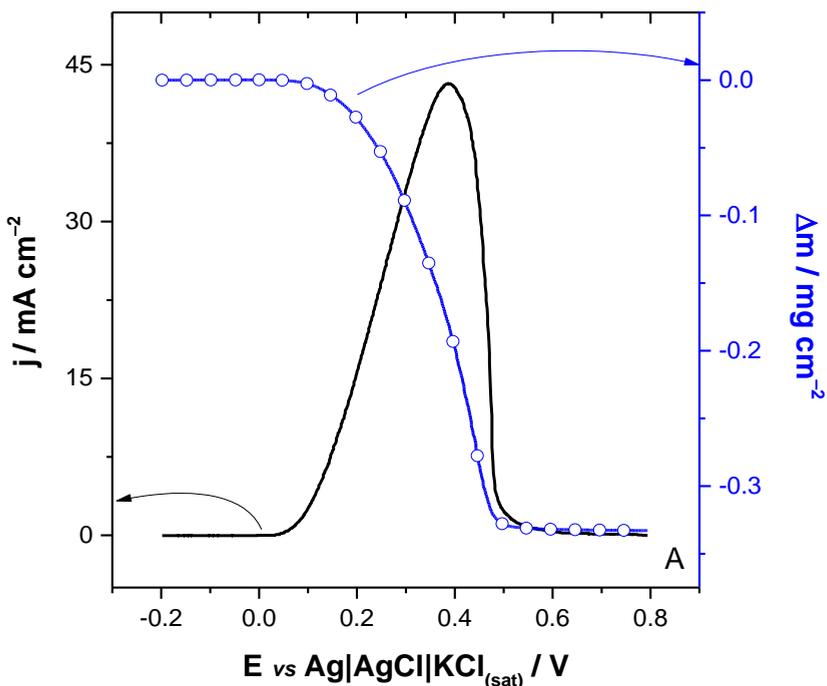


Figura 26. Variaciones de la densidad de corriente y de la masa durante la disolución forzada potenciodinámica de cobre metálico en H_2SO_4 0,1 M (pH = 0,94) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

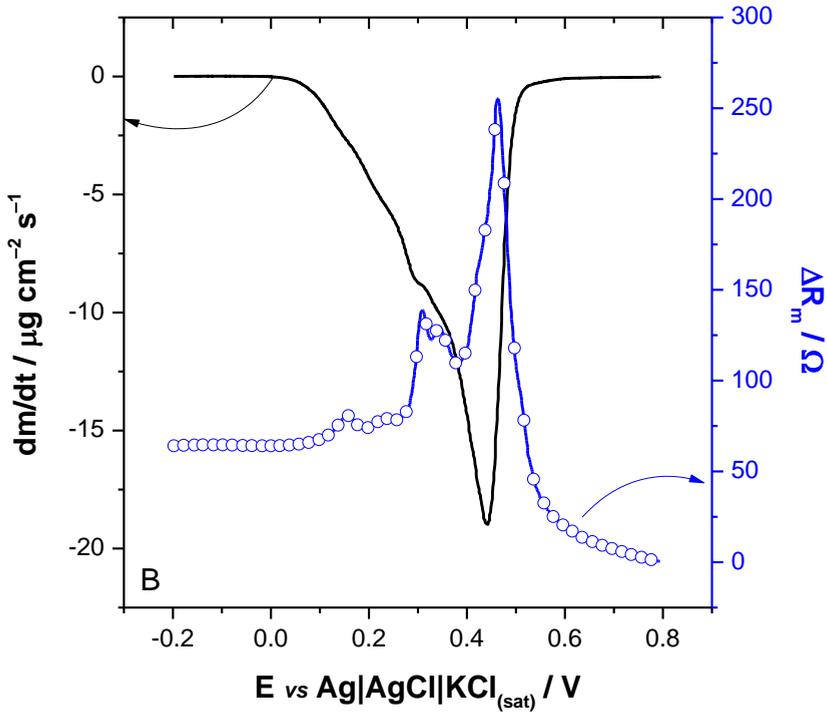


Figura 27. Variaciones de la dm/dt y de ΔR_m durante la disolución forzada potenciodinámica de cobre metálico en H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

La Figura 26 muestra el comportamiento voltamperométrico y electrogravimétrico durante el proceso electroquímico. Como se espera, la pérdida de masa se asocia a la evolución de la corriente. La disolución electroquímica de cobre involucra un decrecimiento en la masa depositada sobre el resonador de 0.33 mg cm^{-2} hasta dejar el electrodo desnudo. El espesor del film de cobre se estimó en aproximadamente 390 nm, este cálculo se realizó a partir del incremento de la masa y de la densidad del cobre metálico (8.91 g cm^{-3}) [44]. Un electrodo empleado en una microbalanza electroquímica de cuarzo puede ser sensible al medio en el

que está inmerso alrededor de 200 nm [69,128]. Teniendo en cuenta que el cobre es un depósito rígido, la onda acústica del resonador puede aportar información hasta aproximadamente 590 nm desde la superficie del oro. Esta distancia se reducirá a medida que el film de cobre disminuya su espesor.

Un electrodo de oro inmerso en una disolución acuosa de H_2SO_4 0.1 M tiene un valor de resistencia electromecánica de 290 Ω . Este valor se ha tomado como referencia para calcular los incrementos de la R_m en todas las figuras que se muestran en este apartado. La *Figura 27* muestra la derivada de la masa en función del tiempo y la R_m durante la electrodisolución del cobre. El film de cobre produce un incremento en ΔR_m alrededor de 65 Ω respecto al valor de referencia. Por tanto, cabe esperar una disminución de ΔR_m cuando se fuerza potenciodinámicamente la disolución del cobre.

Antes del proceso electroquímico, ΔR_m muestra el valor esperado para un depósito de cobre sobre un resonador de oro desde -0.2 V hasta 0.1 V. El decrecimiento de la dm/dt es un claro indicador de cuando empieza a producirse la electrodisolución del cobre, la cual se da a partir de un potencial de 0.05 V. Sin embargo, se observa que cuando empieza el proceso electroquímico se produce un incremento en ΔR_m . A su vez, el pico de intensidad del voltamperograma se da a 0.385 V (*Figura 26*), mientras que el pico de la función dm/dt aparece a 0.44 V. A pesar de esto, la resistencia electromecánica no alcanza su valor máximo hasta llegar a un potencial de 0.46 V. Finalmente, ΔR_m tiene valores cercanos a los correspondientes a un electrodo de oro en medio H_2SO_4 0.1 M (0 Ω) cuando el proceso electroquímico ha finalizado.

Para elucidar el comportamiento de las variaciones de la R_m durante la electrodisolución del cobre, la densidad de corriente, la masa y la espectroscopia vis-NIR han sido analizadas simultáneamente.

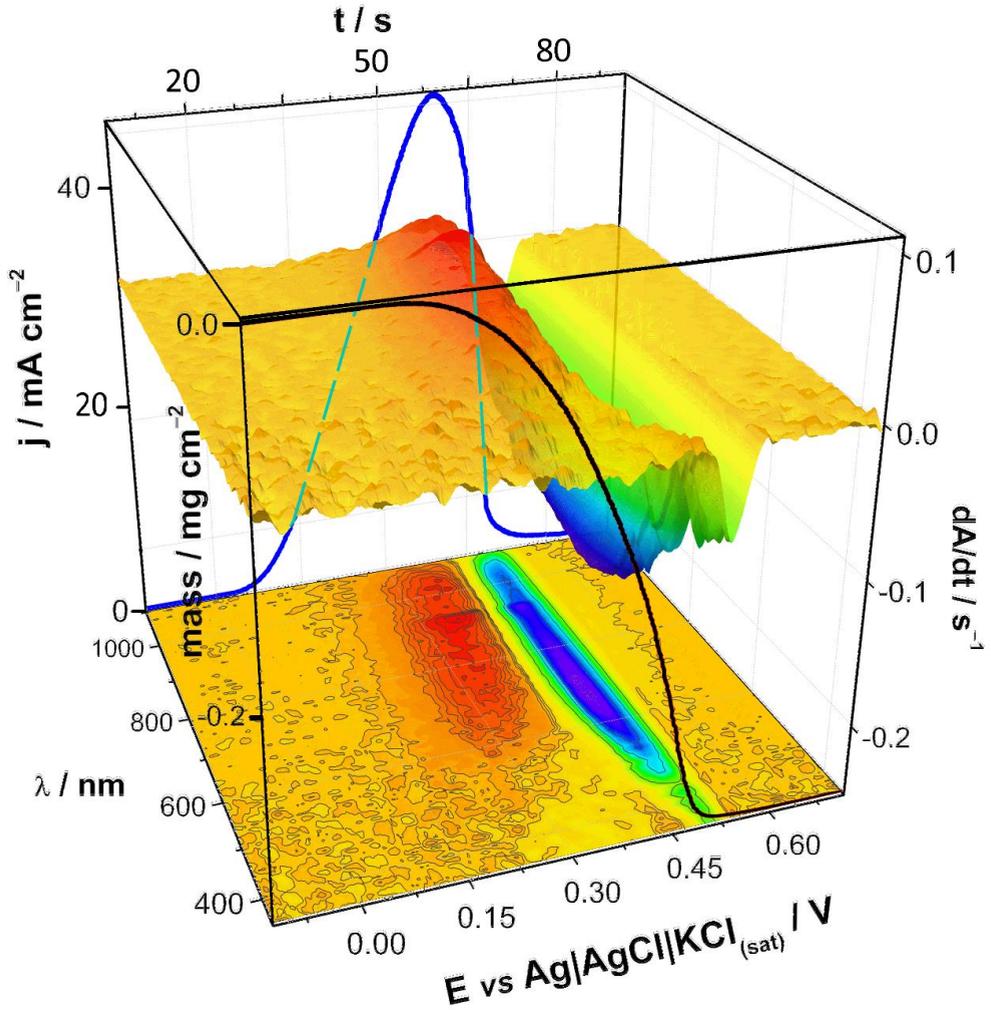


Figura 28. Superficie tridimensional de la dA^λ/dt -masa-densidad de corriente-potencial-tiempo-longitud de onda para la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

La Figura 28 muestra las señales de espectroscopia desde 350 hasta 1100 nm recogidas durante el proceso. Entre 600 y 1100 nm, la dA^λ/dt crece desde 0.2 hasta 0.4 V. Por el contrario, la dA^λ/dt entre 350 y 600 nm decrece en el mismo intervalo de potencial. La señal espectroscópica cambia cuando la concentración de Cu(II) en la región próxima a la superficie del electrodo es suficientemente elevada para formar las especies hidratadas, las cuales poseen un color azul [129]. Este hecho está en concordancia con las diferencias entre la masa y la ΔR_m . El intervalo de potenciales donde la masa decrece y la densidad de corriente aumenta es similar (Figura 26). Además, ΔR_m presenta importantes cambios en la zona cercana a 0.2 V, de forma análoga a lo que ocurre con las señales espectroscópicas en esa zona en la Figura 28. A partir de 0.4 V hasta potenciales más anódicos donde finaliza el proceso electroquímico, los cambios que se observan en la dA^λ/dt en todo el rango de longitudes de onda registradas, se deben a cambios en la reflexión de la luz al pasar de la superficie del cobre metálico a la superficie de oro del electrodo, a la vez que se produce la desaparición en dicha región de las especies intermedias previamente formadas. La Figura 29 muestra la dependencia de la masa en función de la carga durante la electrodisolución del cobre.

En la Figura 29 se pueden observar dos tendencias lineales claramente diferenciadas. Atendiendo a la ley de Faraday, la pendiente de la primera zona ($-2.74 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$) corresponde a un valor de masa molecular de -26 g mol^{-1} . Este valor es cercano al valor esperado para la electrodisolución del cobre considerando una transferencia bi-electrónica ($-31.77 \text{ g mol}^{-1}$). La pendiente de la segunda zona ($-5.64 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$) corresponde a una masa

molecular de -54 g mol^{-1} . Por tanto, especies con una relación masa/carga mayor que la del ion Cu^{2+} son desorbidas de la superficie del electrodo.

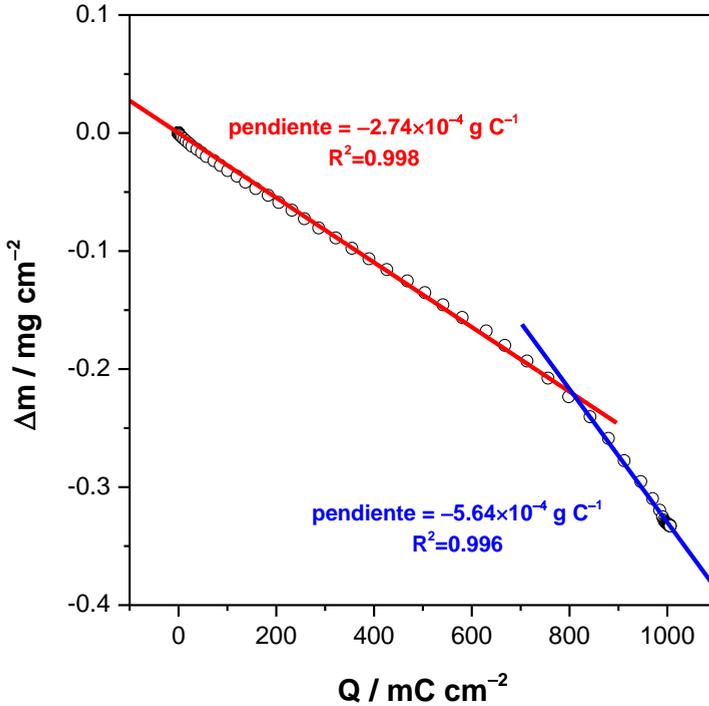


Figura 29. Relación entre la masa y la carga para la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M ($\text{pH} = 0.94$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Se puede conocer mejor la naturaleza del proceso electroquímico analizando la evolución de la función $F(dm/dQ)$ durante el barrido a potenciales anódicos del proceso potenciodinámico. A lo largo de un proceso electroquímico simple, esta función de transferencia, coincide con el valor de la masa molecular de la especie que interviene, tal y como muestra la ecuación (10). Sin embargo, en un proceso electroquímico complejo, la influencia de cada una de las especies participantes sobre el

valor de la función $F(dm/dQ)$ (ecuación (11)) puede cambiar a lo largo del barrido de potencial en función del valor v_i [130].

En la Figura 30, se ha representado el valor de teórico para la para la electrodisolución del cobre a Cu^{2+} (línea negra punteada). En esta figura se observa que la función $F(dm/dQ)$ muestra valores ligeramente menores de los esperados hasta valores de potencial de 0.33 V. Este intervalo de potencial se corresponde con la zona de la primera recta en la Figura 29. Este hecho puede deberse a la adsorción simultanea de aniones procedentes de la disolución. Dos tipos de aniones pueden ser adsorbidos, SO_4^{2-} y OH^- .

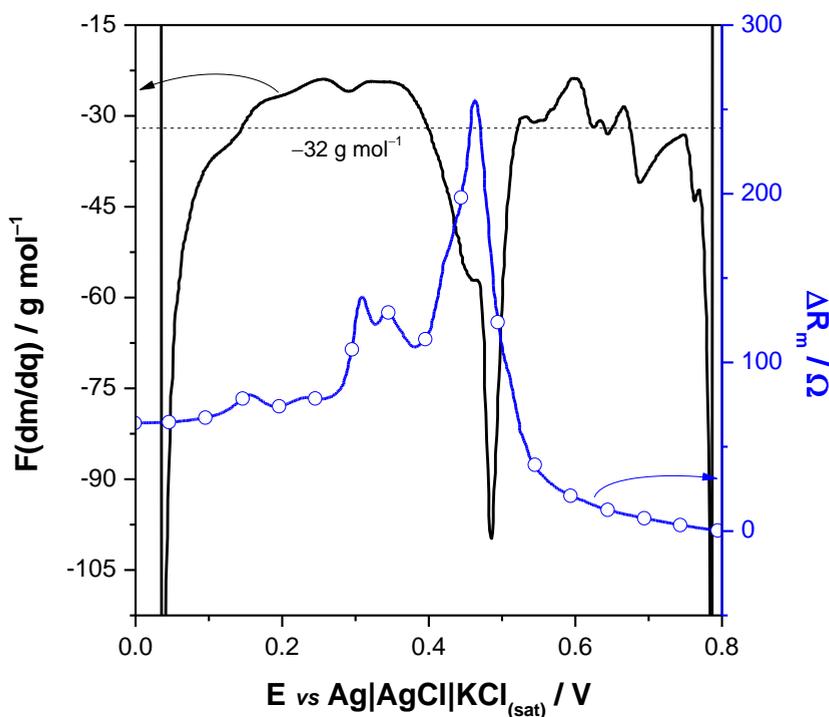


Figura 30. Evolución de la $F(dm/dQ)$ y ΔR_m durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Aplicando la *ecuación* (11) obtenemos que:

$$-23 \text{ g mol}^{-1} = -\left(v_{\text{Cu}^{2+}} \frac{64 \text{ g mol}^{-1}}{z_{\text{catión}}} + v_{\text{anión}} \frac{M_{\text{anión}}}{z_{\text{anión}}}\right)$$

Si el anión involucrado fuera el SO_4^{2-} , el valor de $v_{\text{SO}_4^{2-}}$ debería ser 0.11, mientras que v_{OH^-} sería 0.22 con la participación del grupo OH^- . A la vista de estos resultados, no es posible descartar la participación de ninguno de los dos aniones durante el proceso. Sin embargo, es posible que la adsorción del OH^- este favorecida durante la pasivación del metal.

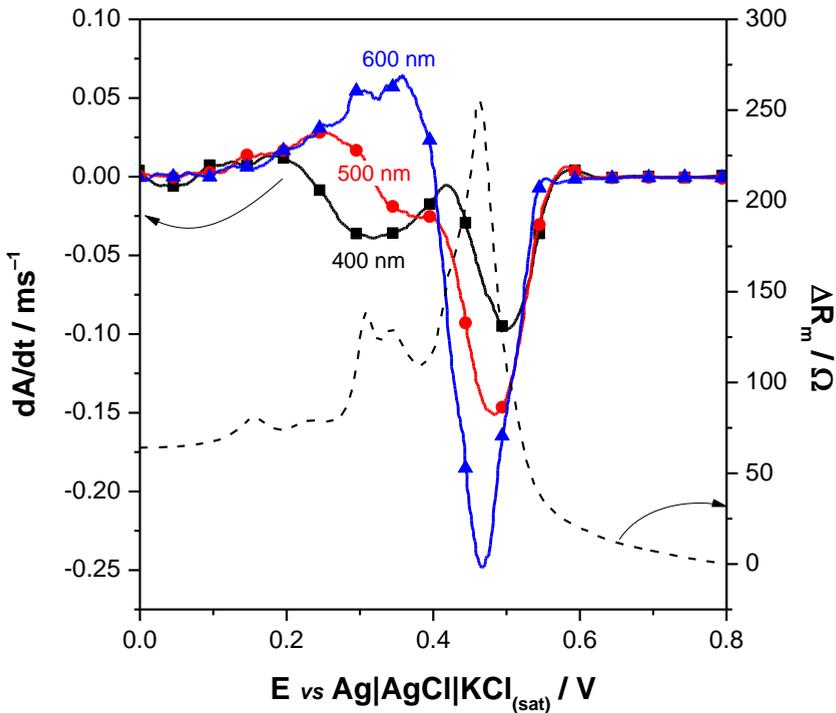


Figura 31. dA^λ/dt a 400, 500 y 600 nm durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M ($\text{pH} = 0.94$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Tal y como se ve en las variaciones de la función dA^λ/dt (*Figura 31*), existe acumulación de aniones y del catión Cu(II) cuando el potencial es cercano a 0.3 V. En la *Figura 31* las funciones $dA^{400\text{ nm}}/dt$, $dA^{500\text{ nm}}/dt$ y $dA^{600\text{ nm}}/dt$, han sido seleccionadas como longitudes de onda en el rango del espectro visible que pueden aportar información significativa en el estudio de los cambios de color sobre la superficie del electrodo.

A 400 nm, el decrecimiento en la $dA^{400\text{ nm}}/dt$ se debe al enmascaramiento del color de la superficie de cobre por a la aparición de un nuevo color debido a las especies adsorbidas a la superficie electródica, tal y como queda confirmado por el incremento de la $dA^{600\text{ nm}}/dt$. A 500 nm, la $dA^{500\text{ nm}}/dt$ aumenta debido a la formación de especies intermedias sobre la superficie del cobre metálico antes de llegar a 0.3 V. Después de este potencial, dichas especies desaparecen de la región cercana al electrodo ya que la $dA^{500\text{ nm}}/dt$ se vuelve negativa.

En este punto, es interesante analizar la eficiencia electrocrómica para las diferentes longitudes de onda por unidad de área $F(dA^\lambda/dQ)$, ya que valores constantes de esta función implican que toda la carga anódica se correlaciona con las variaciones de la absorbancia a la longitud de onda estudiada durante un rango de potencial. Siendo indicativo de que se forma una única especie intermedia sobre la superficie del electrodo durante el proceso electroquímico

La *Figura 32* muestra la evolución de la función $F(dA^\lambda/dQ)$ a 400, 500 y 600 nm.

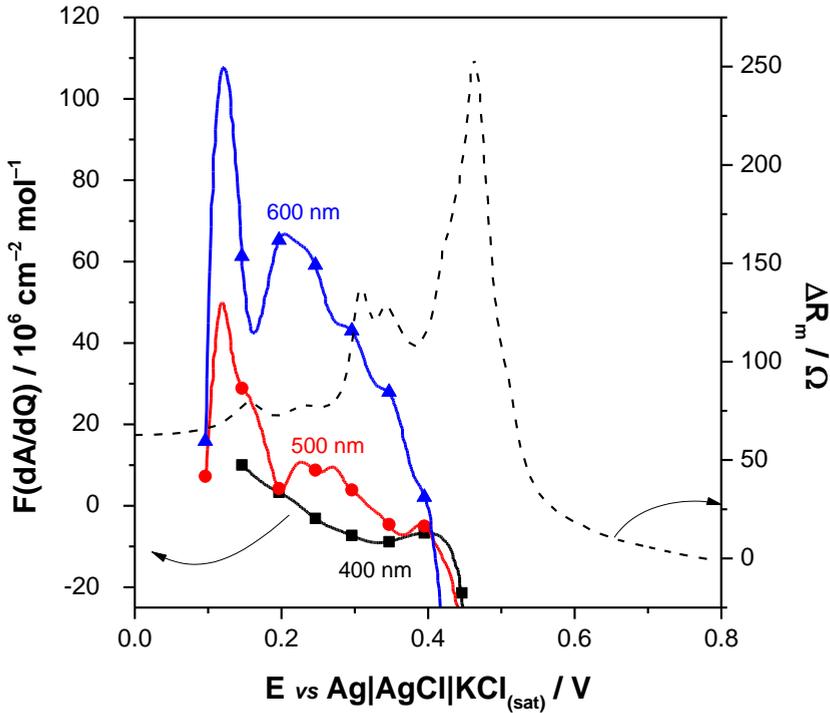


Figura 32. $F(dA^\lambda/dQ)$ a 400, 500 y 600 nm durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1}

En general, la eficiencia electrocrómica apunta a que existe una mezcla de especies coloreadas formadas sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, la función $F(dA^{500 \text{ nm}}/dQ)$ es constante entre 0.23 y 0.28 V y, $F(dA^{400 \text{ nm}}/dQ)$ es constante entre 0.28 y 0.41 V. Por tanto, dos especies diferentes se forman sobre la superficie del electrodo durante la electrodisolución del cobre antes de que ésta finalice en torno a 0.46 V.

A 0.46 V, $F(dA^{600 \text{ nm}}/dQ)$ muestra un pico negativo, el cual coincide con el máximo de la resistencia electromecánica. El incremento de la

densidad y de la viscosidad de la región interfacial puede ser la causa de este máximo en ΔR_m . Un film viscoelástico de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ puede ser el compuesto más estable formado debido a su baja solubilidad ($K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$) [44].

La acumulación de Cu^{2+} en la superficie del electrodo puede hacer que los grupos OH^- presentes en el medio difundan produciendo cambios locales en el pH de la región interfacial Cu|disolución [63,125,131]. Bajo estas condiciones, se pueden formar oquedades en la superficie del cobre metálico que inducirían la disolución tridimensional del cobre metálico con el consiguiente enriquecimiento de la especie $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ en la disolución atrapada en los huecos formados [116,132]. A ese efecto, la absorbancia a 600 nm nos permite estudiar la evolución de la especie $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ en una capa pasiva.

Posteriormente, a 0.48 V, la función $F(dm/dQ)$ muestra valores cercanos a -100 g mol^{-1} . Alrededor de este potencial, tiene lugar la electrodisolución de las últimas capas de cobre, tal y como se comprueba en la dA^λ/dt debido a la diferencia entre la reflexión de la luz sobre el cobre y sobre el oro en todo el rango del espectro electromagnético estudiado. Consecuentemente, un valor de AW_i de -100 g mol^{-1} puede deberse a la desorción no estequiométrica del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ y del Cu(II) de la superficie del resonador de oro.

A 0.484 V en la Figura 31, la dA^{500nm}/dt muestra un pico negativo, el cual puede deberse a la desaparición de los hexaaqua-complejos de cobre (II) ($[Cu(H_2O)_6]^{2+}$) cercanos a la superficie del electrodo. La formación de los complejos $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ está favorecida por la presencia de SO_4^{2-} en medio ácido ya que el $CuSO_4$ presenta una mayor solubilidad que el

$Cu(H_2O)_4(OH)_2$. Esta hipótesis está respaldada por la evolución de la dA^{500nm}/dt al inicio del proceso de electrodisolución del cobre. Antes de la formación de la capa viscoelástica de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$, se formará el complejo hidratado $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ debido a la insuficiente cantidad de iones OH^- en la región interfacial. Este hecho, podría explicar el incremento de dA^{500nm}/dt en torno a 0.25 V.

Consecuentemente, los valores negativos de dA^{500nm}/dt en torno a 0.35 V deberían ser debidos a la formación del film viscoelástico de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ sobre la superficie del cobre, la cual modificaría el color en la superficie electródica y en la región interfacial. Tanto la formación de la capa viscoelástica como la disolución del $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ tienen lugar simultáneamente ya que la función $F(dm/dQ)$ muestra valores cercanos a los -23 g mol^{-1} .

Finalmente, los valores de ΔR_m decrecen cuando los sitios ocupados por el cobre y la capa pasiva se disuelven, alcanzando a potenciales anódicos, valores de ΔR_m correspondientes a un resonador de oro inmerso en una disolución de H_2SO_4 0.1 M. La existencia de trazas de cobre sobre el electrodo al final del proceso queda patente en el análisis de la función $F(dm/dQ)$ a potenciales superiores a 0.55 V, donde ésta función de transferencia vuelve a tomar valores cercanos a los -32 g mol^{-1} . La diferencia entre los valores de ΔR_m antes y después de la electrodisolución del cobre se deben a las variaciones de masa del cobre depositado sobre el resonador atendiendo al segundo término de la ecuación (7). Por otro lado, el tercer término de esta ecuación explica la evolución de ΔR_m en función del comportamiento de la región interfacial del electrodo.

ΔR_m proporciona información sobre la energía perdida por ondas acústicas en la dirección normal de un electrodo de oro sobre cuarzo. Una parte de esta energía perdida se debe al propio depósito de cobre efectuado sobre el resonador de oro. A su vez, parte de ésta energía disipada depende de las propiedades viscoelásticas de la región interfacial, es decir, de la estructura y la composición de la interfase.

En la Figura 33 se esquematiza la evolución de región interfacial Cobre|Disolución durante la disolución forzada potenciodinámicamente de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M.

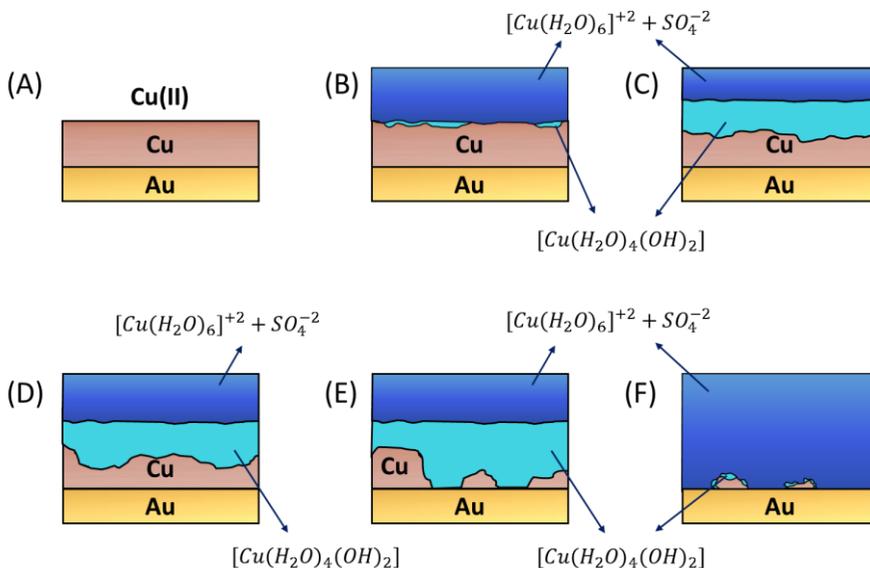
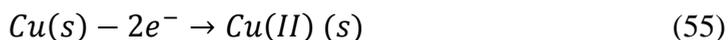


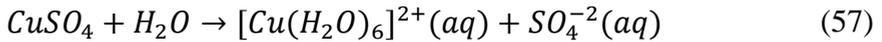
Figura 33. Esquema del proceso de disolución potenciodinámica del cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94).

En un primer paso (Figura 33a), hasta llegar a potenciales de 0.05 V, tiene lugar la reacción (55)

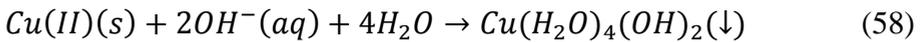


Acumulándose el catión Cu(II) sobre la superficie del electrodo. Dicha acumulación no afecta a la resistencia electromecánica.

Teniendo en cuenta las características de las condiciones experimentales, la carga positiva acumulada en la región interfacial es compensada con la aproximación de iones SO_4^{-2} desde el seno de la disolución (figura 5b). Esto permite la formación de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ en las zonas próximas a la superficie del metal entre 0.23 y 0.28 V, de acuerdo con la eficiencia electrocrómica para $\lambda = 500$ nm ($F(dA^{500\text{ nm}}/dQ)$) analizada con anterioridad en la Figura 33b. En este rango de potencial el valor de la resistencia electromecánica aumenta moderadamente.



Al mismo tiempo, el catión Cu(II) puede formar la capa pasiva cuando la concentración de aniones OH^- sea suficientemente elevada.

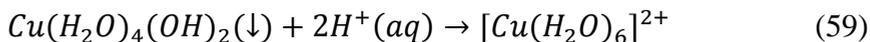


Esta capa pasiva se sitúa entre los hexaaqua-complejos de cobre (II) cercanos a la superficie electródica y la propia superficie (Figura 33c).

Ésta pasivación superficial, ocurre principalmente entre 0.28 V y 0.41 V, donde la $F(dA^{400\text{ nm}}/dQ)$ es constante, ya que el color de la capa pasiva hace que el color del metal no se pueda apreciar. Siendo las ecuaciones (57)

y (58) un mecanismo competitivo durante el transcurso de las primeras etapas.

Posteriormente, la acumulación de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ dificulta el proceso correspondiente a la ecuación (57) (Figura 33d). En la Figura 33e tiene lugar la máxima acumulación de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ cuando la superficie del cobre metálico es suficientemente irregular para que la capa pasiva se pueda situar entre las islas de cobre formadas. Esto ocurre a un potencial cercano a 0.46 V, donde el valor de la resistencia electromecánica es máximo. Finalmente entre 0.55 V y 0.8 V (Figura 33f), la capa pasiva se disuelve por la presencia de protones procedentes del seno de la disolución ácida.



El hecho de que se forme un film viscoelástico en la superficie del electrodo cuando su morfología es suficientemente irregular afecta a la resistencia electromecánica. Sin embargo, este fenómeno podría afectar a su vez a los cambios de masa registrados mediante la EQCM-R durante la electrodisolución del cobre en medio ácido sulfúrico. Para evaluar este efecto, se puede analizar el valor absoluto de la función $|df_r/dR_m|$. Para valores elevados de esta función, el efecto viscoelástico es cada vez más pequeño. Siendo, $10 \text{ Hz } \Omega^{-1}$ el ratio característico de esta función cuando existe un efecto neto de la viscosidad y de la densidad sobre la frecuencia registrada. Por tanto, cabría esperar un ratio de la $|df_r/dR_m|$ cercano a $10 \text{ Hz } \Omega^{-1}$ si el efecto viscoelástico del film afectase a las medidas gravimétricas. En estas condiciones experimentales, la Figura 34 muestra

que se obtienen valores entre 50 y 980 $\text{Hz } \Omega^{-1}$ en la zona correspondiente a la electrodisolución forzada del cobre (desde 0 V hasta 0.5 V).

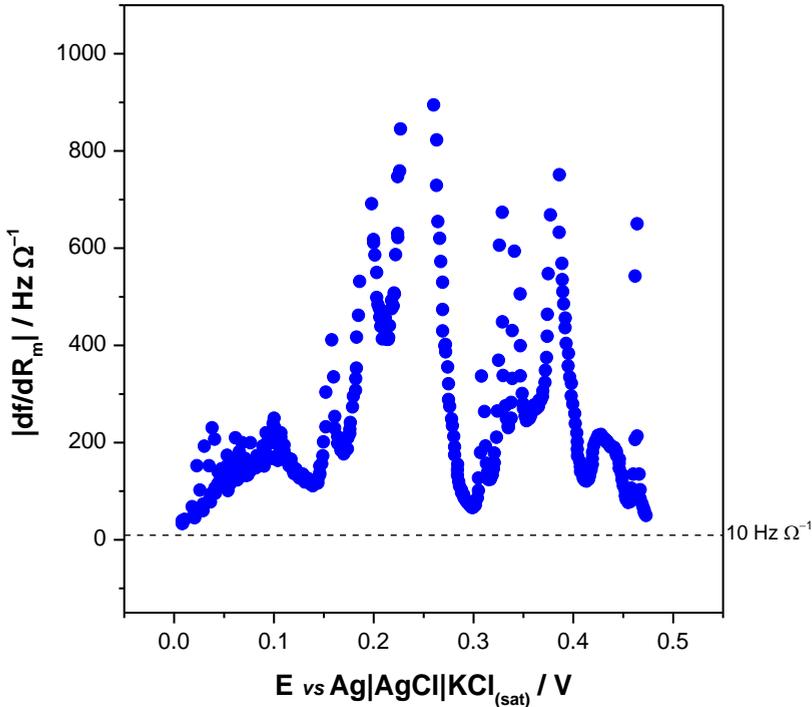


Figura 34. Variación de la función $|df/dR_m|$ durante de disolución anódica del cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94).

Por tanto, los cambios en la frecuencia de resonancia obtenidos mediante la EQCM-R durante este proceso electroquímico son causados exclusivamente por variaciones reales de masa. Además, estos resultados apuntan a que la morfología superficial es lo suficientemente irregular para detectar variaciones en la resistencia electromecánica pero no lo bastante como para que la influencia de la viscoelasticidad de la región interfacial afecte a las medidas realizadas ya que los valores de $|df_r/dR_m|$ están bastante alejados de los $10 \text{ Hz } \Omega^{-1}$.

3.3.2 CORROSIÓN DE COBRE METÁLICO EN MEDIO ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO.

El análisis espectroelectrogravimétrico en la región vis-NIR realizado para la disolución anódica de cobre metálico mediante voltamperometría de barrido lineal, nos permite correlacionar las variaciones en la resistencia electromecánica con la formación de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ en la interfase cobre|disolución. Esta información puede ser extrapolada a la pasivación de un film de cobre inmerso en H_2SO_4 0.1 M.

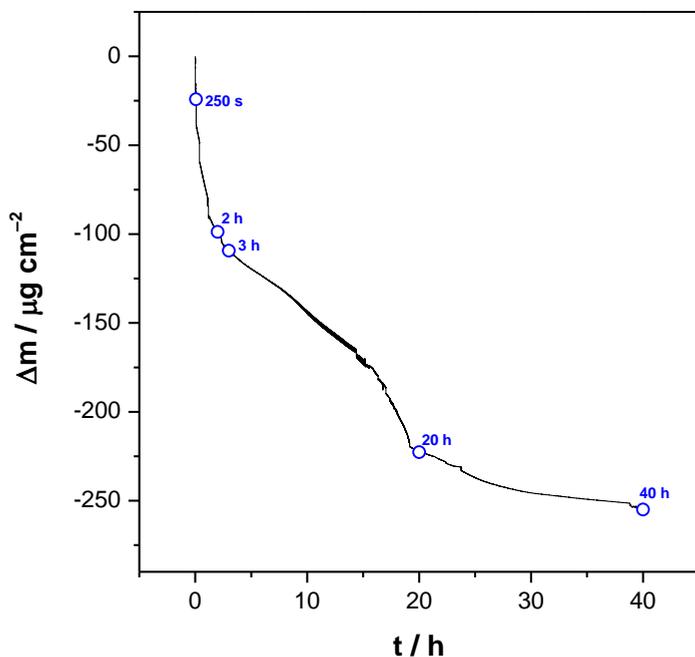


Figura 35. Variación de la masa durante la corrosión de cobre metálico en H_2SO_4 0.1 M ($pH = 0.94$). Los círculos mostrados en esta figura se corresponden con las medidas de EIS.

Con objeto de profundizar en este proceso electroquímico, se depositaron 2.3 mg cm^{-2} de cobre sobre un electrodo de oro empleado en una EQCM-R. El espesor del film metálico era de aproximadamente $2.6 \mu m$. Como cabe

esperar, la masa depositada sobre el resonador desciende debido a la disolución del cobre durante 40 h, tal y como se observa en la Figura 35.

Después de 40 h, se ha disuelto aproximadamente un 10% de la masa del cobre metálico (0.25 mg cm^{-2}). Estos resultados muestran que el proceso de disolución del cobre en medio ácido es en general un proceso lento, a pesar de la elevada velocidad durante las primeras horas de la experiencia.

A diferentes tiempos (círculos en la Figura 35), han sido tomadas medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica a potencial de circuito abierto para obtener información complementaria del proceso electroquímico.

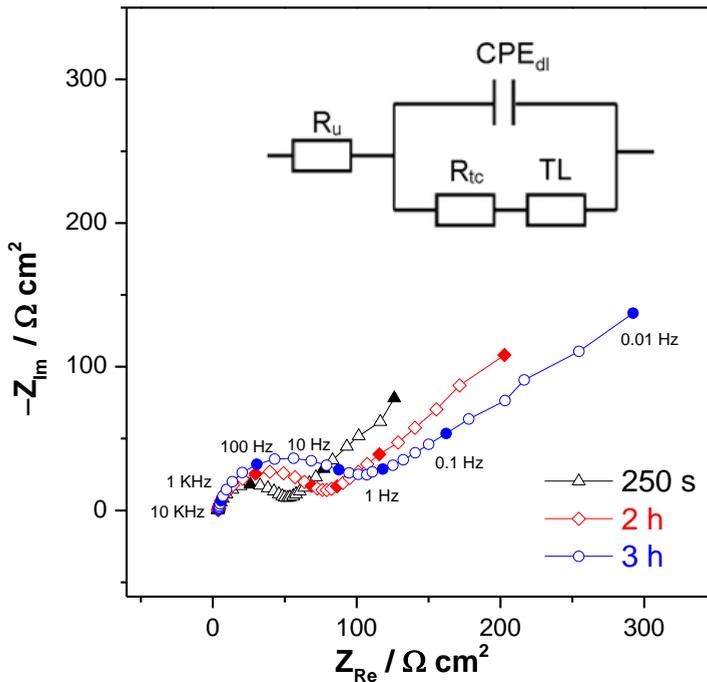


Figura 36. Diagramas de Nyquist a 250 s, 2 h y 3 h durante la corrosión del cobre en una disolución H_2SO_4 0.1 M ($\text{pH} = 0.94$). La disolución se mantuvo en atmósfera inerte. La amplitud de la perturbación era de 10 mV rms, el rango de frecuencias era desde 65 kHz hasta 10 mHz tomando 5 puntos por década. $T = 298 \text{ K}$. En la figura se muestra el circuito eléctrico equivalente empleado, donde R_u es la resistencia no compensada, CPE_{dl} es el condensador de doble capa, R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga y TL corresponde a una línea de transmisión.

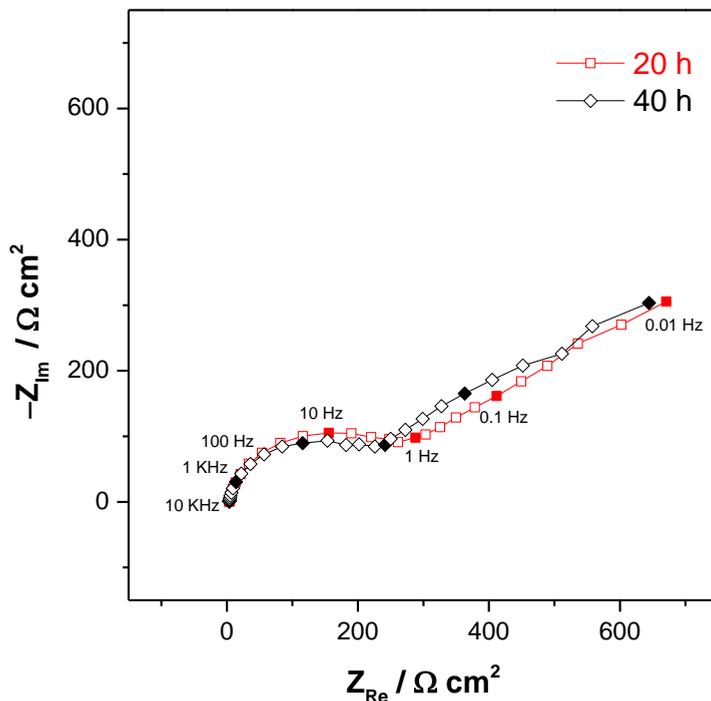


Figura 37. Diagramas de Nyquist obtenidos a 20 y 40 h durante la corrosión de un electrodo de oro modificado con un depósito de cobre en una disolución H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94). La disolución se mantuvo en atmósfera inerte durante las medidas. La amplitud de la perturbación sinusoidal era de 10 mV rms, el rango de frecuencias era desde 65 kHz hasta 10 mHz tomando 5 puntos por década. La temperatura de la celda era de 298 K.

La Figura 36 y la Figura 37 muestran los diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente a diferentes tiempos del experimento. En el rango de altas frecuencias se observa un semicírculo capacitivo, el cual, presenta un achatamiento análogo en todos los casos, independientemente del tiempo al que se haya realizado la medida. Por el contrario, los datos de EIS muestran claras diferencias en el rango de bajas frecuencias. El ángulo formado entre la parte real y la imaginaria decrece desde los 45° a los primeros 250 s, hasta llegar a los 35° al final de la experiencia. Este hecho muestra un

comportamiento difusivo en el rango de bajas frecuencias de los espectros de impedancia a tiempos cortos y su dependencia con los cambios estructurales en la región interfacial.

Como se espera durante el proceso de corrosión de metales [94,133], la disolución del cobre se producirá al mismo tiempo que la formación de una capa pasiva.

Se ha estudiado el comportamiento del sistema mediante un circuito equivalente modificado tipo Randles (incluido en la Figura 36). En dicho circuito, R_u es la resistencia no compensada, R_{tc} se asocia a la resistencia de transferencia de carga, Z_{TL} es la impedancia de la línea de transmisión y CPE_{dl} es el elemento capacitivo correspondiente a la doble capa. La impedancia del elemento capacitivo de doble capa viene caracterizada por $Z_{CPE_{dl}} = 1/A_e(j\omega)^{\alpha_{dl}}$, siendo α_{dl} el exponente del elemento de fase constante y A_e el factor pre-exponencial.

Sin embargo, otros modelos pueden explicar los datos obtenidos de EIS[134,135]; pero se ha escogido éste debido a que un elemento de línea de transmisión puede ser empleado para modelizar la difusión de los iones desde la superficie metálica pasivada y sin pasivar, permitiendo obtener información de la influencia de los cambios interfaciales y de la cinética[136].

La impedancia de la línea de transmisión debido al transporte a través de una capa de espesor finito puede ser expresada como:

$$Z_{TL} = \sigma \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_D}}{\sqrt{j\omega\tau_D}} \quad (60)$$

En el rango de altas frecuencias la *ecuación* (60) se puede aproximar a:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{TL} = \frac{\sigma}{\sqrt{\tau_D}} \frac{1-j}{\sqrt{2\omega}} \quad (61)$$

Donde $\sigma/\sqrt{\tau_D}$ es el coeficiente de Warburg. Esta ecuación es matemáticamente análoga a la de un CPE con un exponente de 0.5.

El exponente de CPE_{dl} se asocia con la interfase electrodo|disolución. Si la región de la doble capa tuviese un comportamiento como condensador puro, el exponente del elemento de fase constante sería uno. En los sistemas reales, fenomenologías como los cambios en la rugosidad y morfología del metal o, una distribución de potencial en la superficie electródica, pueden desviar el comportamiento capacitivo del CPE_{dl} de la idealidad. La evaluación de los datos registrados de EIS muestra que los mejores ajustes ($R^2 = 0.99$) se obtienen para un exponente fijo de 0.85 para todas las experiencias. Esto confirma que este elemento se corresponde con el condensador de la doble capa.

Tabla 6. Valores de los parámetros obtenidos del ajuste al circuito de la Figura 36 de las medidas empíricas de EIS durante la corrosión del cobre, para los cuales se mantuvo siempre el valor de $\alpha_{dl} = 0.85$ fijo. R_u es la resistencia no compensada, CPE_{dl} corresponde al elemento de fase constante de la doble capa, R_{ct} se asocia a resistencia de transferencia de carga y $\sigma/\sqrt{\tau_D}$ es el coeficiente de Warburg. E_i y E_f son los potenciales de circuito abierto al principio y al final del espectro de impedancias, respectivamente.

| t h | R_u $\Omega \text{ cm}^2$ | CPE_{dl} $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-0.85}$ | R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$ | $\sigma/\sqrt{\tau_D}$ $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$ | E_i mV | E_f mV |
|----------|--------------------------------|---|-----------------------------------|--|-------------|-------------|
| 0.07 | 3.3 | 14.3 | 48 | 28 | 32.2 | 31.3 |
| 2 | 3.3 | 13.5 | 73 | 39 | 26.4 | 25.7 |
| 3 | 3.3 | 13.9 | 106 | 52 | 23.2 | 22.4 |
| 20 | 3.3 | 14.2 | 215 | 129 | 20.9 | 20.0 |
| 40 | 3.3 | 21.3 | 208 | 126 | 21.8 | 21.2 |

Como se puede ver en la Tabla 6, tanto la R_u como el CPE_{dl} son prácticamente constantes durante las 40 h. Por el contrario, los valores de los otros parámetros del ajuste varían con el tiempo de exposición del metal al medio ácido. En las primeras etapas de la corrosión, el ángulo formado entre la parte real y la parte imaginaria del diagrama de impedancia es cercano a 45° , el cual es característico de un comportamiento difusivo puro, ya que la superficie del cobre está libre de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$. En este caso, el valor de $\sigma/\sqrt{\tau_D}$ debería ser $28.8 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$, el cual se ajusta al valor experimental hallado de $28 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$ a 250 s (Tabla 6). Después de un cierto tiempo, el transporte controlado por difusión se ve afectado por la pasivación superficial. Este hecho queda patente en el aumento de la resistencia de transferencia de carga y del coeficiente de Warburg en aproximadamente $200 \Omega \text{ cm}^2$ y $130 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$, respectivamente.

Cabe destacar que esta formación espontánea de una capa pasiva no está causada por la perturbación modulada de potencial aplicada, ya que las variaciones de potencial de circuito abierto son menores de 1 mV al principio y al final de las medidas de EIS (E_i y E_f en la Tabla 6). Sin embargo, el valor del potencial de circuito abierto sí que cambia a lo largo del proceso debido a los cambios de la región interfacial del electrodo. El electrodo, a tiempos cortos, se comporta como un electrodo de primer tipo, mientras que a tiempos más largos se comporta como un electrodo de segundo tipo, reversible al anión.

Al pH de la disolución, se espera que el anión sulfato facilite la formación del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ en la región interfacial (ecuación (57)). Sin embargo, la relativa baja solubilidad del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$, debería hacer que esta especie sea el compuesto más estable formado en la

superficie del electrodo a pesar de su continua disolución debido a los protones presentes en el medio (*ecuación (59)*). El espectro de impedancia obtenido a las 20 h (Figura 37) refleja la ralentización del proceso de disolución del metal por la formación de una capa pasiva, hecho que se observa también en la evolución de la R_{ct} en la Tabla 6.

La espectroscopia de impedancia electroquímica ofrece una visión simplificada de la corrosión del cobre, mostrando los procesos de disolución del metal y de formación de la capa pasiva. No obstante, la evolución de la región interfacial cobre|disolución durante la experiencia es más complicada, tal y como revela la variación de ΔR_m de la impedancia acústica.

Con el fin de evaluar los cambios en la región interfacial en las primeras etapas del proceso de disolución del cobre a potencial de circuito abierto, la Figura 38 muestra las variaciones de masa y de la resistencia electromecánica durante los primeros 200 s.

Durante este tiempo, la Figura 38 muestra que se disuelven $8 \mu\text{g cm}^{-2}$ de cobre, lo cual corresponde a un 3.5 % de la masa disuelta durante las 40 h que dura el experimento. El decrecimiento de la masa de cobre no es lineal durante todo el intervalo de tiempo, sino que la velocidad de corrosión va variando de modo similar a como lo hace el ΔR_m . El valor de ΔR_m disminuye 40Ω durante los primeros 50 s, mientras que el valor de la masa permanece prácticamente constante. El elevado valor de la resistencia electromecánica durante el proceso de corrosión del cobre respecto a la disolución anódica del cobre, se debe al elevado espesor del film metálico depositado ($2.6 \mu\text{m}$).

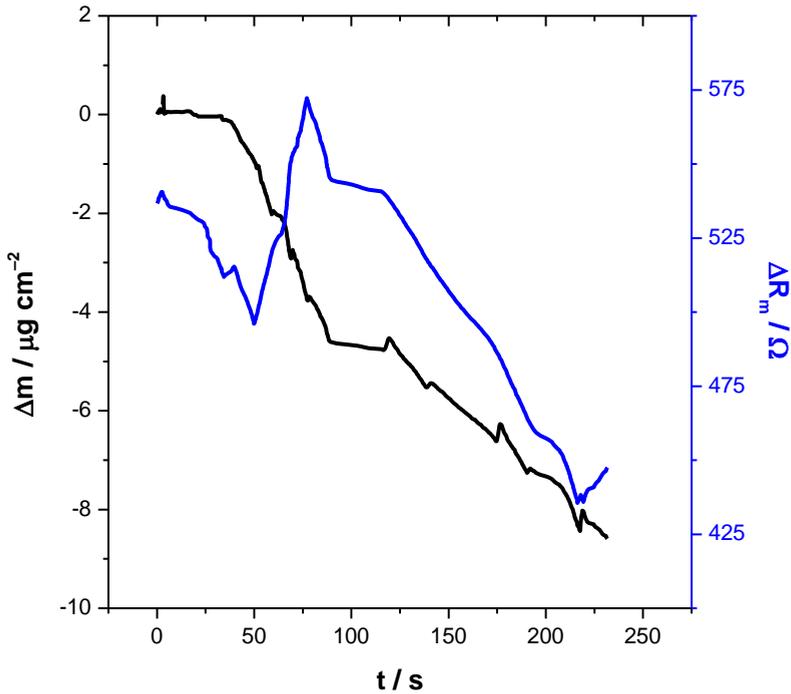


Figura 38. Variación de la resistencia electromecánica y de la masa durante los primeros 250 s de la corrosión del cobre en medio H_2SO_4 0.1 M ($pH = 0.94$)

A partir de los 50 s se produce un incremento en el valor de la ΔR_m . A su vez, la disolución química del cobre aumenta ligeramente hasta los 90 s con una velocidad de corrosión promedio de $0.12 \mu g s^{-1}$. A partir de ese punto tanto la resistencia electromecánica como la velocidad de corrosión decrecen. Sin embargo, no lo hacen de forma lineal, sino que en las variaciones de masa se pueden observar ligeros aumentos a tiempo 125 s y 175 s. Esto puede ser indicativo de la adsorción de especies y la posterior desorción de las mismas ya que a continuación la masa vuelve a decrecer.

Durante los primeros 200 s de la experiencia de corrosión de cobre a potencial de circuito abierto, los aniones que se encuentren en el medio, principalmente sulfatos, estabilizarán los cationes Cu(II) que se encuentren en las proximidades del electrodo, induciendo la formación del complejo

$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Estos complejos difundirán hacia el seno de la disolución, estando en concordancia el espectro de EIS tomado a 250 s.

Esto producirá cambios en la morfología de la superficie electródica análogos a los que se producen durante la disolución forzada del cobre.

Por otro lado, el espectro de EIS registrado a 20 h, muestra la presencia de la capa pasiva sobre la superficie. Se puede obtener información de los cambios en la región interfacial cobre|disolución durante el proceso de pasivación al analizar la evolución de ΔR_m en un periodo de tiempo en el que la superficie electrodoica no haya sido perturbada externamente. Esta condición se cumple en el intervalo de tiempo entre las medidas de impedancia a 3 y 20 h. La Figura 39 muestra las variaciones de la resistencia electromecánica entre 3 y 20 h de la corrosión del cobre.

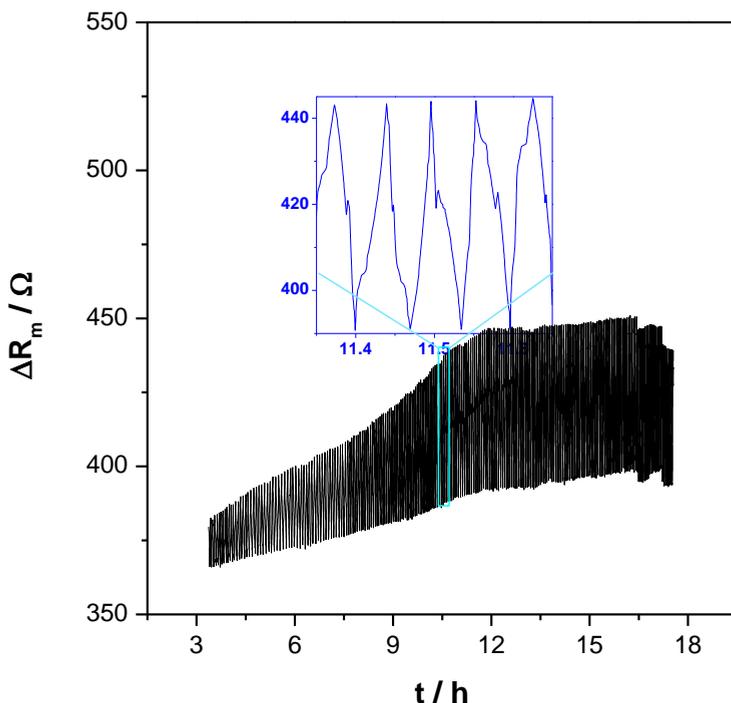


Figura 39. Variación de la resistencia electromecánica entre 3 y 20 h durante la corrosión del cobre en medio H_2SO_4 0.1 M (pH = 0.94)

En general, la acumulación de Cu(II) junto con la presencia de iones OH^- para formar $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ sobre la superficie del cobre, induce la formación de una capa pasiva. El incremento en la viscosidad y la densidad de la región interfacial produce aumentos en el valor promedio de ΔR_m ya que las ondas acústicas encuentran mayores dificultades para atravesar la capa pasiva (Figura 39). Durante este intervalo de tiempo, el electrodo de pseudo-primer tipo cuyo potencial de equilibrio es función de la concentración del catión del metal en la disolución se convierte en un electrodo de pseudo-segundo tipo cuyo potencial es función de la concentración del anión en la disolución.

Además la evolución de ΔR_m durante las 17 h mostradas en la Figura 39 presentan un carácter oscilatorio. Durante aproximadamente 100-200 s, ΔR_m aumenta y, a continuación tarda un periodo de tiempo similar en disminuir hasta alcanzar aproximadamente el valor inicial (interior de la Figura 39). La amplitud de las oscilaciones aumenta con la formación de la capa pasiva. En las reacciones químicas autocatalíticas, reacciones paralelas inducen la formación-desaparición de las mismas especies. Este hecho podría ser la causa de las oscilaciones en la resistencia electromecánica. El ion Cu^{+2} puede formarse de la disolución química del $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ formado en la superficie metálica provocando cambios locales de pH en la región interfacial[63,94,125].

En consecuencia, el crecimiento/decrecimiento de los valores de ΔR_m pueden ser debidos a la formación/disolución de una capa pasiva en estas condiciones experimentales (ecuaciones (58) y (59)).

A partir de estos resultados se puede proponer el siguiente mecanismo en la para la corrosión del cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M a potencial de circuito abierto.

A tiempos cortos, la velocidad de disolución del cobre metálico es suficientemente elevada para acumular iones Cu^{+2} sobre la superficie del electrodo. Ésta acumulación de iones produce cambios locales en el pH. A partir de este punto, disminuye la velocidad de corrosión al empezar a formarse una capa pasiva de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ sobre la superficie electródica. En ese momento, la capa pasiva dificulta la disolución del metal. Cuando el espesor de capa pasiva es suficientemente elevado, la corrosión del cobre es mínima. Consecuentemente, la formación de la capa pasiva está cada vez menos favorecida frente a la propia disolución del film por la acidez de la disolución. Cuando el espesor de la capa de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$ es suficientemente bajo, la corrosión del cobre empieza a producirse otra vez, repitiéndose cíclicamente.

3.3.3 DISOLUCIÓN ANÓDICA DE COBRE METÁLICO EN ÁCIDO CÍTRICO DILUIDO

El estudio espectroelectrogravimétrico en régimen de corriente continua de la disolución anódica de cobre metálico en ácido cítrico 0.1 M se ha efectuado de modo análogo al efectuado en H_2SO_4 0,1 M.

El resonador de oro empleado durante la disolución en ácido cítrico fue modificado con un depósito galvanostático de cobre. La masa depositada en el resonador era de 0.33 mg cm^{-2} . El espesor del depósito de cobre calculado a partir de la masa era aproximadamente de 390 nm. Se trabajó en una ventana de potencial más amplia que durante la disolución anódica en ácido sulfúrico 0.1 M, trabajando entre -0.2 y 1.5 V .

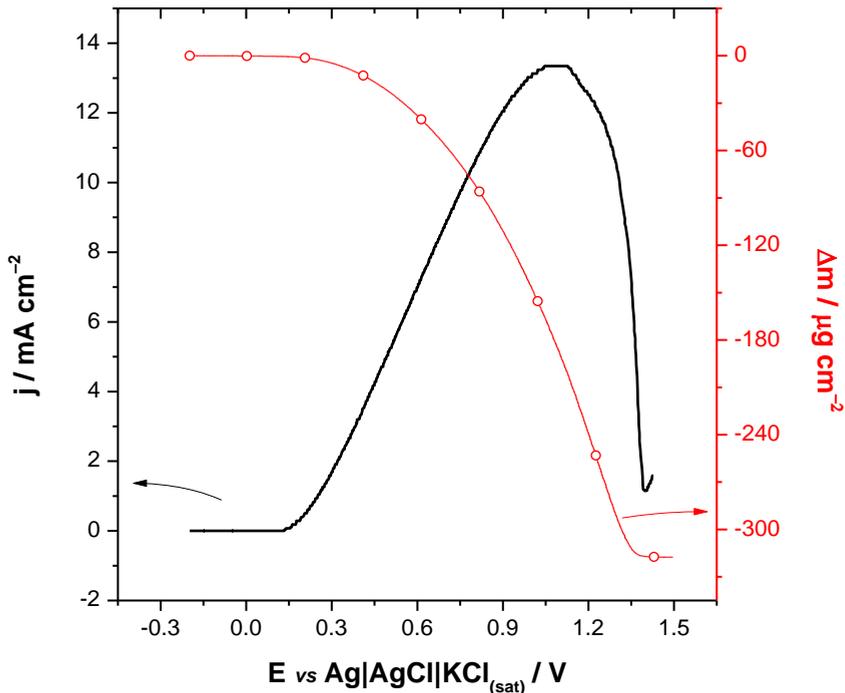


Figura 40. Variaciones de la densidad de corriente y de la masa durante la disolución anódica de cobre metálico en ácido cítrico 0.1 M ($\text{pH} = 1.76$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

La Figura 40 muestra el comportamiento electrogravimétrico del cobre en ácido cítrico 0.1 M. El decrecimiento de la masa está relacionado con la evolución de la intensidad. El máximo voltamperométrico aparece a 1.1 V, disolviéndose un 96 % del cobre depositado (0.33 mg cm^{-2}) al llegar a un potencial de 1.5 V.

Un resonador de oro tiene un valor base de R_m de 285Ω cuando se encuentra inmerso en una disolución de ácido cítrico 0.1 M en equilibrio electromecánico ($\Delta R_m = 0$). Este valor ha sido tomado como referencia para calcular los incrementos de R_m en todas las figuras correspondientes a la disolución electroquímica de cobre en ácido cítrico 0.1 M.

La Figura 41 muestra la derivada de la masa en función del tiempo y ΔR_m durante el proceso de disolución.

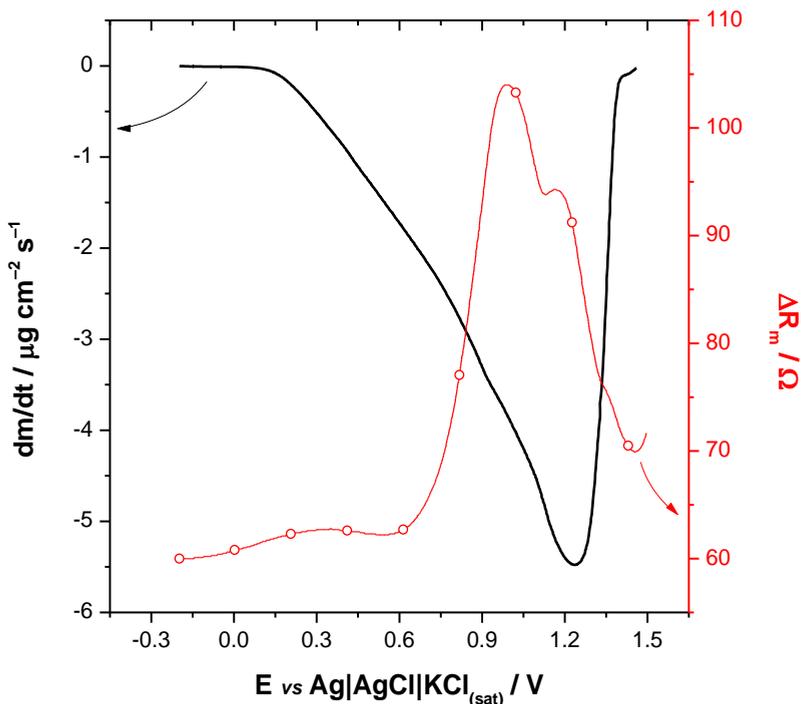


Figura 41. Variaciones de la dm/dt y de la ΔR_m durante la disolución forzada de cobre metálico en ácido cítrico 0.1 M ($\text{pH} = 1.76$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1}

El espesor del metal depositado produce un incremento en R_m de aproximadamente 60Ω . Entre -0.2 y 0.1 V la densidad de corriente es prácticamente cero. En este intervalo de potenciales, el proceso electroquímico todavía no ha empezado, por lo que el valor de R_m permanece constante. A partir de ese punto, la velocidad de disolución aumenta tal y como muestra la derivada de la masa (Figura 41), apareciendo el pico de la función dm/dt a 1.24 V. Entre 1.24 y 1.5 V la velocidad de disolución decrece sin llegar a ser cero.

Al igual que durante la disolución en ácido sulfúrico, la resistencia electromecánica aumenta durante el proceso de electrodisolución debido a cambios interfaciales. A 0.98 V el valor de ΔR_m es de 105Ω , siendo el valor máximo del proceso de electrodisolución. A partir de ese punto, ΔR_m decrece hasta alcanzar los 92Ω a un potencial de 1.10 V. Este mínimo relativo en la función ΔR_m coincide con el pico del voltamperograma. En ese momento, se produce un ligero aumento de ΔR_m hasta alcanzar los 95Ω a un potencial de 1.17 V para posteriormente decrecer hasta los 70Ω al final del proceso.

Contrariamente al caso de la disolución potenciodinámica en ácido sulfúrico, el valor final de la resistencia electromecánica no corresponde al valor del electrodo de oro en el medio de reacción.

El comportamiento de la R_m se puede analizar junto con la información aportada por la espectroscopia y la electrogravimetría para intentar comprender la naturaleza de los cambios en la composición y viscosidad que tienen lugar en la región interfacial Cu|disolución.

El estudio combinado de la variación de la densidad de corriente, la resistencia electromecánica y la espectroscopia vis-NIR se muestran en la Figura 42.

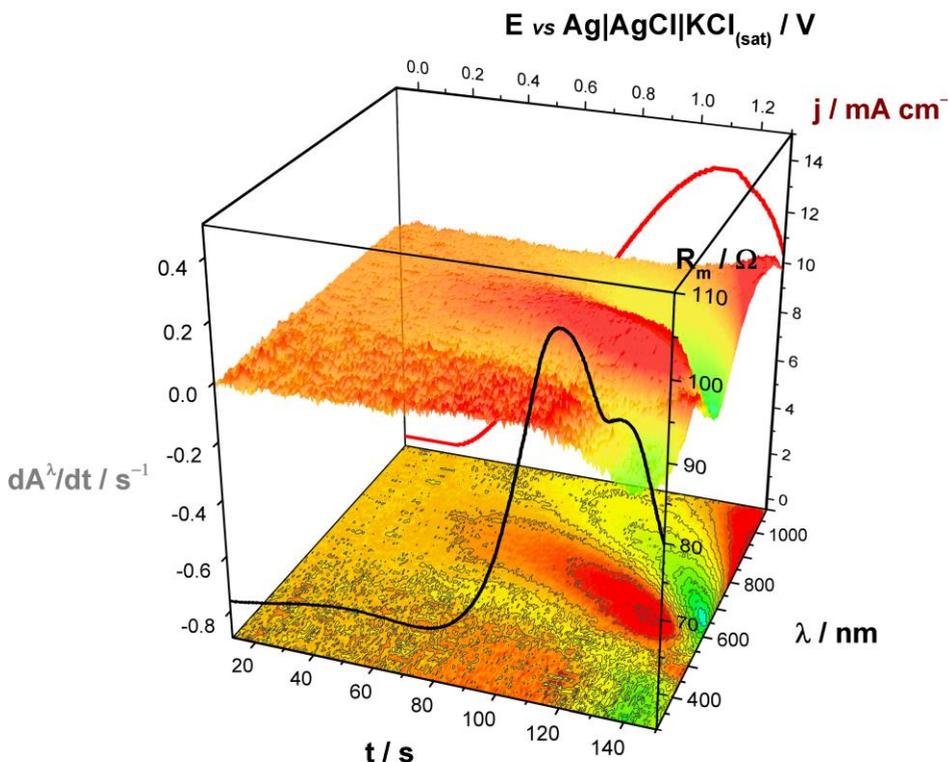


Figura 42. Superficie tridimensional de la dA^λ/dt -masa-resistencia electromecánica-potencial-tiempo-longitud de onda para la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio ácido cítrico 0.1 M (pH = 1.76) con una velocidad de barrido de $10 mV s^{-1}$.

Esta figura muestra la derivada de la absorbancia desde 350 hasta 1100 nm durante el proceso de disolución del cobre. Entre 600 y 800 nm la dA^λ/dt crece entre 0.4 y 0.7 V. Por el contrario, entre 850 y 1000 nm la dA^λ/dt decrece desde 0.6 V hasta 1.2 V.

A lo largo del proceso de electrodisolución del cobre el crecimiento de la dA^λ/dt entre 600 y 800 nm se va desplazando hacia longitudes de onda

menores, llegando a obtenerse el máximo entre 550 y 650 a 1.1 V. Este máximo en dA^λ/dt coincide con el pico del voltamperograma y con el valle de ΔR_m . A su vez, el mínimo que aparece entre 850 y 1000 nm también se desplaza hacia longitudes menores, apareciendo entre 750 y 1000 nm a 1.1 V. Las variaciones en la señal espectroscópicas entre 650 y 800 nm se producen a diferentes tiempos, lo que puede indicar que las especies que se encuentran en la superficie electrodo aparecen y desaparecen de forma progresiva.

El análisis del ratio masa/carga (*ecuación (8)*) de todo el proceso indica que la masa molecular promedio que se obtiene es de -30 g mol^{-1} . Este valor es un 4% menor que el valor teórico de la disolución de cobre al considerar un mecanismo bielectrónico.

El hecho de que el balance de masa neto en función de la carga indique que el peso molecular promedio es -30 g mol^{-1} , junto con el hecho de que la se disuelva el 96 % de la masa (Figura 40), parece indicar que a 1.5 V todavía quedan algunos aniones estabilizando cobre metálico sobre la superficie del oro.

La variación de la masa en función de la carga se muestra en la Figura 43. La evolución del incremento de la masa en función de la carga muestra dos tendencias lineales claramente diferenciadas. En la primera zona, la carga acumulada es 512 mC cm^{-2} , la cual se alcanza al llegar a un potencial de 0.98 V. La pendiente de la recta es $-2.68 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$. Aplicando la ley de Faraday se obtiene un valor de masa molecular promedio de -24 g mol^{-1} . Este valor es cercano a los -26 g mol^{-1} obtenidos en el caso de la disolución anódica en ácido sulfúrico (Figura 29). Por el contrario, en la segunda región, la pendiente de la recta obtenida es $-3.88 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$, lo que da un

valor de masa molecular promedio de -37.5 g mol^{-1} . El valor obtenido en la segunda región es un poco superior que el valor teórico de la disolución de cobre al considerar un mecanismo bielectrónico.

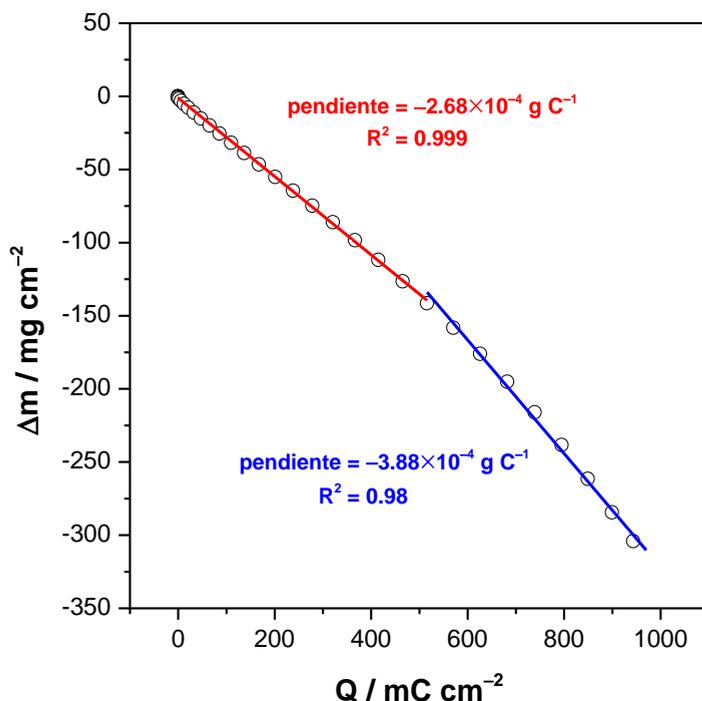


Figura 43. Relación entre la masa y la carga para la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio ácido cítrico 0.1 M ($\text{pH} = 1.76$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

La existencia de dos zonas diferenciadas en la curva masa en función de la carga (Figura 43) indica que entre -0.2 y 0.98 V se adsorben especies en la superficie del electrodo, mientras que la masa molecular promedio entre 0.98 y 1.5 V indica la desorción de estas especies de la superficie electródica.

Para comprender mejor la naturaleza del proceso electroquímico es necesario realizar un análisis puntual de la masa molecular promedio obtenida a cada potencial de trabajo mediante la función $F(dm/dQ)$. A ese efecto, la Figura 44 muestra la evolución de la función $F(dm/dQ)$ y de ΔR_m durante el proceso de disolución potenciodinámica del cobre en medio ácido cítrico 0.1 M.

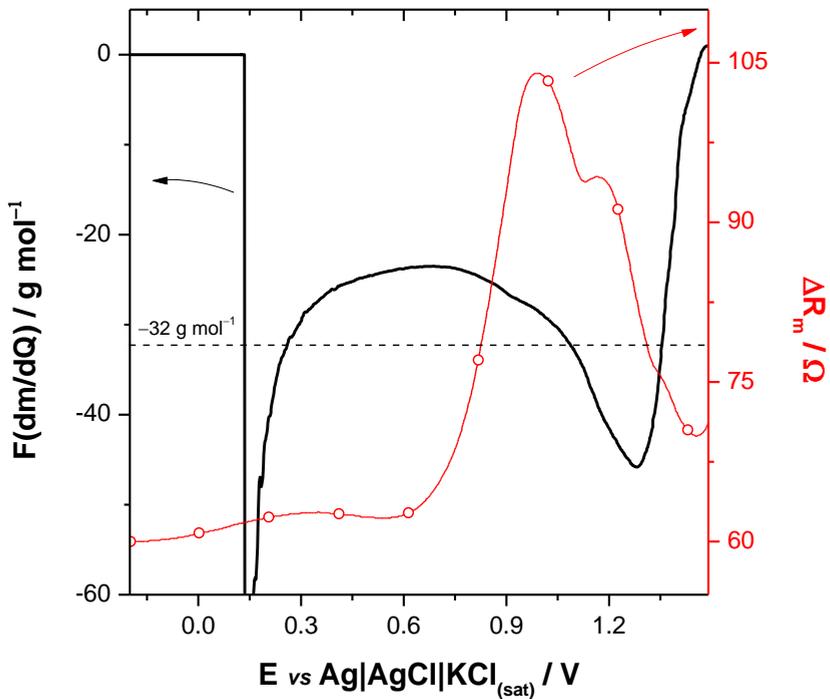


Figura 44. Evolución de la $F(dm/dQ)$ y la ΔR_m durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en ácido cítrico 0.1 M ($\text{pH} = 1.76$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Entre 0.2 y 0.6 V la $F(dm/dQ)$ aumenta hasta alcanzar los -23.7 g mol^{-1} , mientras que ΔR_m aumenta ligeramente durante este rango de

potencial. Esto se puede deber a la adsorción no estequiométrica de aniones ascorbato sobre la superficie electródica. La adsorción de estos iones no modifican en exceso la composición y estructura de la interfase ya que, el ΔR_m es cercano a 1Ω . A partir de 0.6 V la resistencia electromecánica aumenta hasta alcanzar un valor máximo en 0.98 V. Durante este intervalo empiezan a producirse los desplazamientos hipsocrómicos en la espectroscopia (Figura19) y la $F(dm/dQ)$ decrece hasta -28.3 g mol^{-1} . Entre 0.98 y 1.3 V la $F(dm/dQ)$ disminuye hasta tomar valores de -46 g mol^{-1} . Los cambios en la $F(dm/dQ)$ y en ΔR_m indican la presencia de reacciones secundarias de adsorción y desorción de especies con la consiguiente modificación en la composición y estructura de la interfase. Los cambios de color entre 0.98 y 1.3 V muestran como diferentes procesos tienen lugar simultáneamente. En este rango de potencial la mayoría de las especies que han sido adsorbidas a lo largo del proceso electroquímico son desorbidas.

La función $F(dm/dQ)$ no nos permite distinguir entre las diferentes especies que se adsorben o desorben durante un proceso de electrodisolución complejo, pero en estas condiciones, sí que es útil para analizar cuando la velocidad de adsorción de especies sobre la superficie electródica es mayor o menor que la velocidad de desorción.

Cuando los aniones se adsorban a la superficie más rápido que se desorban, el valor de la $F(dm/dQ)$ será menor de -31.7 g mol^{-1} , mientras que cuando se desorban más rápido la $F(dm/dQ)$ será mayor que -31.7 g mol^{-1} .

Esta diferencia en las velocidades de adsorción de los diferentes procesos que tienen lugar queda patente en las variaciones de la dA^λ/dt . La Figura

45 muestra la variación de la dA^λ/dt a 500, 650 y 700 nm. Las longitudes de 650 y 700 se han tomado como representativas ya que son a las cuales aparecen las mayores variaciones de dA^λ/dt . Además se muestra la variación a que a 500 nm ya que empleando esta longitud de onda se ha podido observar la evolución del complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ sobre la superficie de cobre [124].

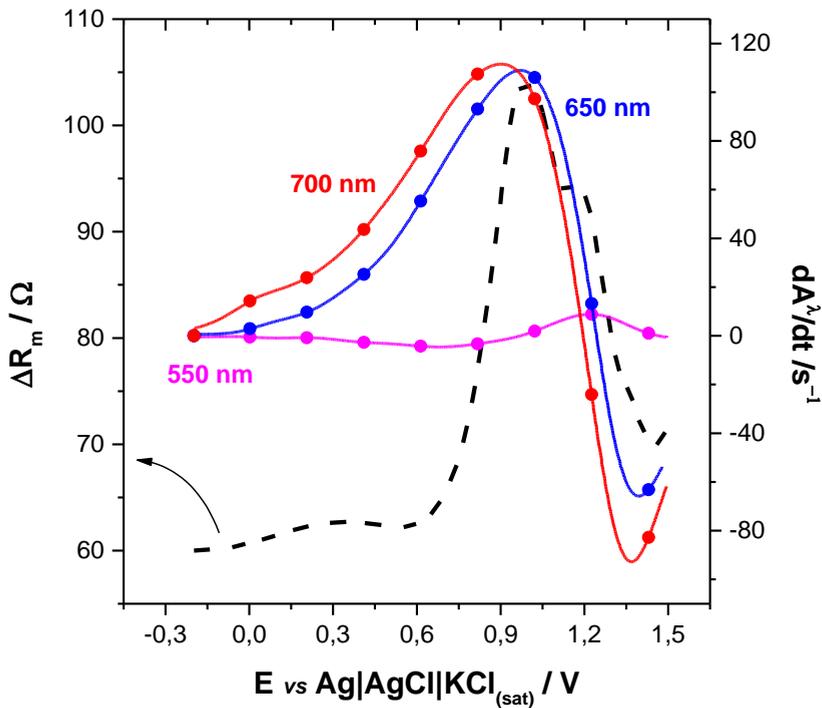


Figura 45. dA^λ/dt a 550, 650 y 700 nm durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio ácido cítrico 0.1 M (pH = 1.76) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1}

Los máximos en $dA^{650 \text{ nm}}/dt$ y en $dA^{700 \text{ nm}}/dt$ se dan a 0.98 V y a 0.89 V respectivamente. El máximo de $dA^{650 \text{ nm}}/dt$ coincide con el máximo de ΔR_m . Posteriormente ambas derivadas decrecen hasta alcanzar

valores mínimos en 1.40 V en el caso de $dA^{650\text{ nm}}/dt$ y en 1.37 V en el caso de $dA^{700\text{ nm}}/dt$. Los máximos en la dA^λ/dt a 650 y 700 nm pueden deberse a la formación de complejos de citrato de cobre, los cuales afectarían a la región interfacial aumentando su densidad y viscoelasticidad como muestra la variación de ΔR_m .

Por otra parte, la $dA^{550\text{ nm}}/dt$ es prácticamente 0 hasta llegar a 0.89 V y a continuación aumenta alcanzando un máximo en 1.17 V coincidiendo con el hombro de la ΔR_m . Al igual que en el caso de la disolución anódica en medio ácido sulfúrico, los incrementos en la $dA^{550\text{ nm}}/dt$ pueden estar asociados a la formación de hexaaqua-complejos de cobre (II) ($[Cu(H_2O)_6]^{2+}$).

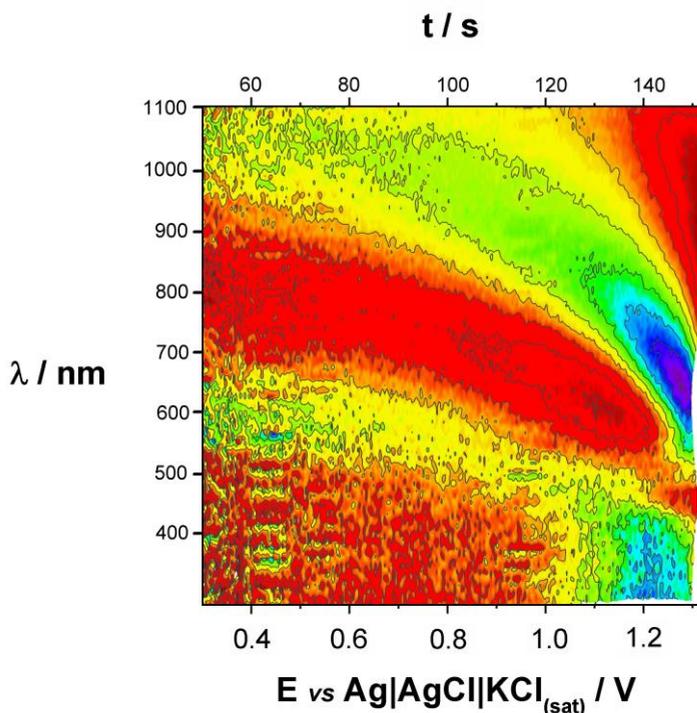


Figura 46. Superficie tridimensional de la $F(dA^\lambda/dQ)$ -longitud de onda-potencial-tiempo durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio ácido cítrico 0.1 M ($pH = 1.76$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

El análisis de la función de transferencia $F(dA^\lambda/dQ)$ puede proporcionar información de la simultaneidad de los procesos electrocromáticos que tienen lugar en la superficie del electrodo. La Figura 46 muestra la variación de la $F(dA^\lambda/dQ)$ en todo el rango de longitudes de onda registradas durante la electrodisolución del cobre.

La Figura 46 muestra como la función $F(dA^\lambda/dQ)$ crece entre 650 y 900 nm durante las primeras etapas del proceso (hasta 0.6 V), posteriormente este crecimiento se mantiene prácticamente constante, pero se va desplazando a longitudes de onda menores llegando a 550 nm a potenciales de 1.2 V. El desplazamiento hipsocrómico ocurre también con el pico negativo que presenta la función $F(dA^\lambda/dQ)$ entre 900 y 1050 nm a partir de 0.7 V. Este pico negativo se desplaza a longitudes entre 700 y 850 nm a potenciales de 1.2 V y, a partir de este potencial aparece entre 550 y 700 nm.

Los resultados obtenidos del estudio espectroelectrogravimétrico nos permiten definir diferentes sucesos que producen cambios en la región interfacial Cu|disolución a lo largo de la disolución potenciodinámica del cobre en medio ácido cítrico 0.1 M .

La Figura 47 muestra esquemáticamente el proceso de electrodisolución del cobre en medio ácido cítrico 0.1 M en función de las variaciones en la ΔR_m y de la densidad de corriente.

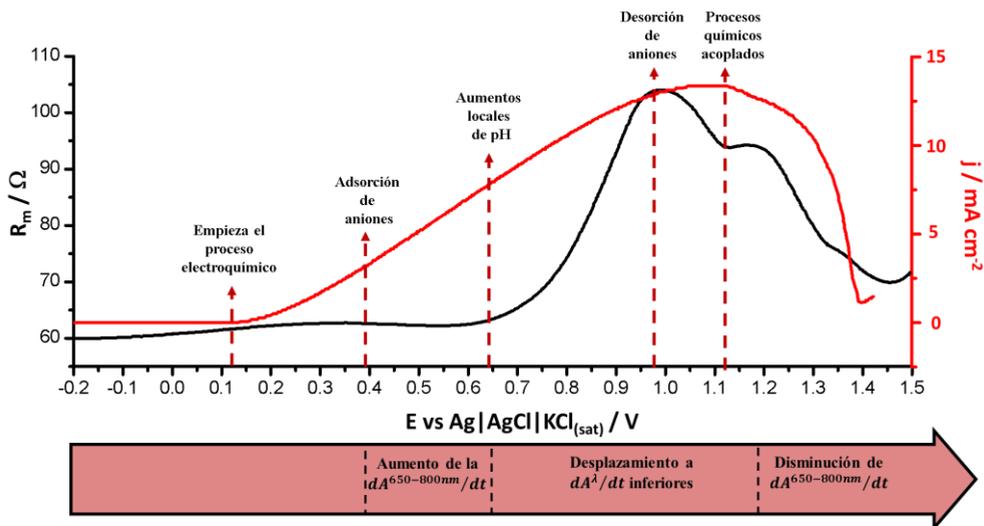


Figura 47. Esquema del proceso de electrodisolución anódica del cobre en medio ácido cítrico 0.1 M en función de la evolución de la corriente y de ΔR_m .

El aumento de intensidad durante el proceso electroquímico se da a partir de 0.1 V (Figura 40), a partir de ese momento es cuando realmente el proceso de electrodisolución tiene lugar. Entre -0.2 y 0.1 V la resistencia electromecánica permanece constante, lo cual indica que existe un equilibrio electromecánico en la región interfacial (Figura 41). A partir de 0.1 V la masa empieza a decrecer lentamente hasta 0.4 V (Figura 40). A su vez, en 0.4 V aparecen cambios en la dA^{λ}/dt entre 600 y 800 nm (Figura 42), mientras que la $F(dm/dQ)$ alcanza valores de -23.7 g mol^{-1} . El cobre disuelto puede formar complejos con aniones como el citrato. Parte de este citrato puede adsorberse a la superficie electródica. Esta adsorción no estequiométrica de especies, explicaría el valor de la $F(dm/dQ)$ durante este rango de potenciales. El ácido cítrico es un agente quelante con un grupo hidroxilo y tres grupos carboxilos, el cual puede formar una gran variedad de complejos mono- y polidentados con los cationes procedentes

del depósito metálico[137]. El equilibrio químico de estos complejos depende de las concentraciones de cobre y de ácido cítrico. La variación de dichas concentraciones puede producir cambios en el pH en la región interfacial[138]. Un aumento en el pH haría que los máximos en la dA^λ/dt se desplazaran hacia longitudes de onda menores, tal y como ocurre a partir de 0.65 V[137]. Además, a partir de 0.65 V ΔR_m aumenta hasta 0.98 V, por lo que los cambios en la región interfacial hacen que esta sea más densa y viscosa. Una vez alcanzado el máximo de ΔR_m , la función $F(dm/dQ)$ se hace más negativa debido a que la velocidad de adsorción de especies se hace menor mientras que la velocidad de disolución aumenta tal y como se ve en la dm/dt en la Figura 41. La desorción de especies, unida a los cambios locales de pH y a la propia electrodisolución del cobre hace que las reacciones químicas que se dan en la región interfacial cobre|disolución presenten una elevada complejidad, pero que a su vez, protejan al cobre metálico de la corrosión forzada mejor que aniones inorgánicos como el SO_4^{-2} .

3.3.4 DISOLUCIÓN ANÓDICA DE COBRE METÁLICO EN ÁCIDO ASCÓRBICO DILUIDO

El estudio espectroelectrogravimétrico en régimen de corriente continua de la disolución anódica de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M se ha efectuado de la misma forma que para la disolución en ácido cítrico 0.1 M.

El electrodo de oro empleado fue modificado con un depósito galvanostático de cobre cuya masa era de 0.33 mg cm^{-2} . El espesor del depósito de cobre calculado a partir de la masa era aproximadamente de 390 nm. Se trabajó en un rango de potencial entre -0.2 y 1.5 V debido a que potenciales más anódicos podrían dañar el electrodo de oro.

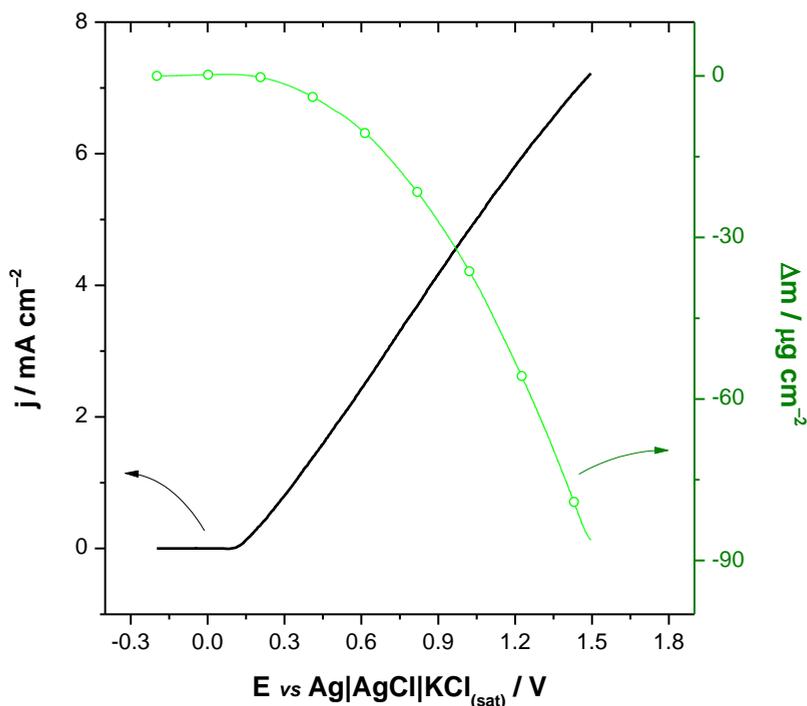


Figura 48. Variaciones de la densidad de corriente y de la masa durante la disolución anódica de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M ($\text{pH} = 2.34$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

La Figura 48 muestra la evolución de la masa y de la densidad de corriente durante el proceso de disolución anódica de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M. Se puede ver que el voltamperograma no presenta ningún pico. A su vez, la masa disuelta al llegar a 1.5 V ($86 \mu\text{g cm}^{-2}$) corresponde al 26 % de la masa de cobre que se había depositado previamente sobre el resonador de cuarzo|oro. Esto indica que en las condiciones de trabajo que han sido utilizadas, podemos estudiar únicamente las etapas iniciales del proceso electroquímico.

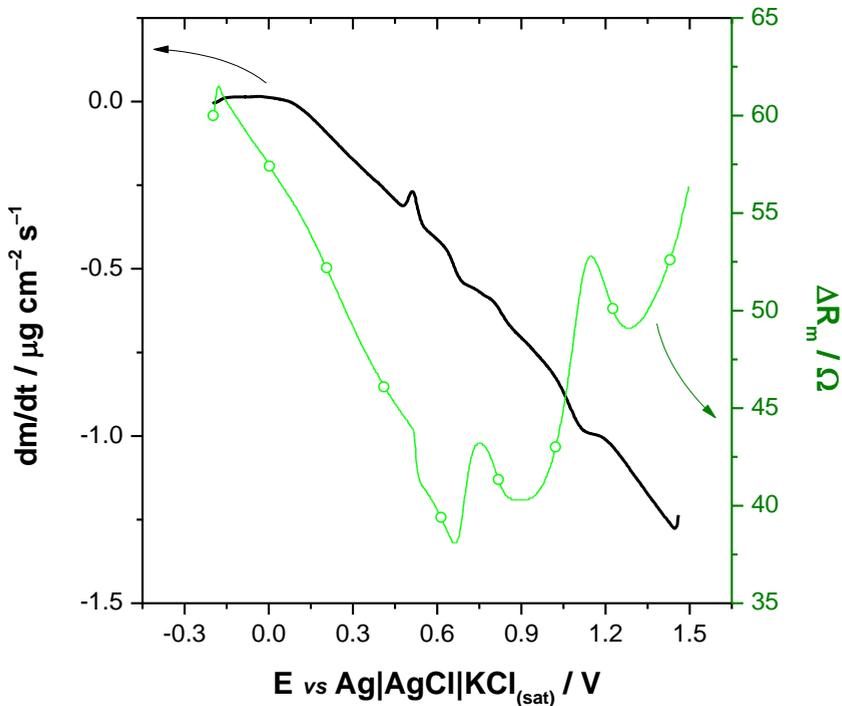


Figura 49. Variaciones de la dm/dt y de la ΔR_m durante la disolución forzada potenciodinámica de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M ($\text{pH} = 2.34$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1}

El valor de la R_m medido por la EQCM-R en estado de equilibrio electromecánico en la disolución de ácido ascórbico 0.1 M era de 292Ω . Al igual que en el caso del ácido sulfúrico y del ácido cítrico, este valor ha sido

tomado como referencia para calcular ΔR_m durante el proceso electroquímico.

Como ocurre en los dos medios ácidos analizados con anterioridad, el espesor del metal depositado produce un incremento en R_m de aproximadamente 60Ω . Pero al contrario de lo que ocurre en el ácido sulfúrico y en el ácido cítrico, ΔR_m disminuye al principio del proceso de disolución tal y como se ve en la Figura 49.

Si bien la evolución de la densidad de corriente y la disminución de la masa no ocurre hasta alcanzar los 0.1 V , la Figura 49 muestra que desde los -0.2 V el valor de ΔR_m empieza a descender hasta alcanzar los 38Ω a 0.65 V . La resistencia electromecánica proporciona información de la energía mecánica perdida por la fricción del electrodo con la disolución en la dirección normal a la superficie. Puesto que durante el depósito galvanostático se ha visto que la superficie del cobre tras el electrodeposito es bastante rugosa (Imagen 3), la disminución de ΔR_m puede estar asociada con un aumento en la uniformidad de la superficie, con lo que una menor cantidad de disolución podría quedar ocluida entre los defectos superficiales. Esta mayor homogeneidad superficial no está asociada a la propia disolución del cobre metálico, pues la disminución de ΔR_m empieza antes de que empiece el decrecimiento de la masa (Figura 48). La disminución en la rugosidad podría deberse a la adsorción del ácido ascórbico sobre la superficie del electrodo. Esta adsorción implica el aumento de la masa en el electrodo entre -0.2 y 0.1 V , el cual es un orden de magnitud inferior a la masa disuelta al llegar a 1.5 V .

La Figura 50 muestra la variación de la masa entre -0.2 y 0.1 V . Se puede ver que antes de que empiece el proceso de electrodisolución, la masa

del electrodo aumenta en torno a 280 ng cm^{-2} . Este valor es muy superior a la constante de sensibilidad (s_{Sb}) obtenida para este tipo de electrodo (3.1.1).

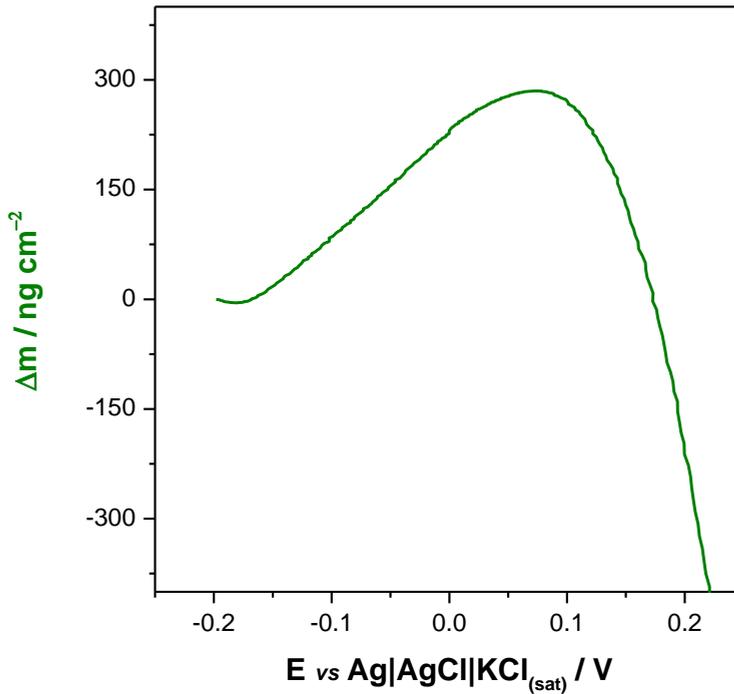
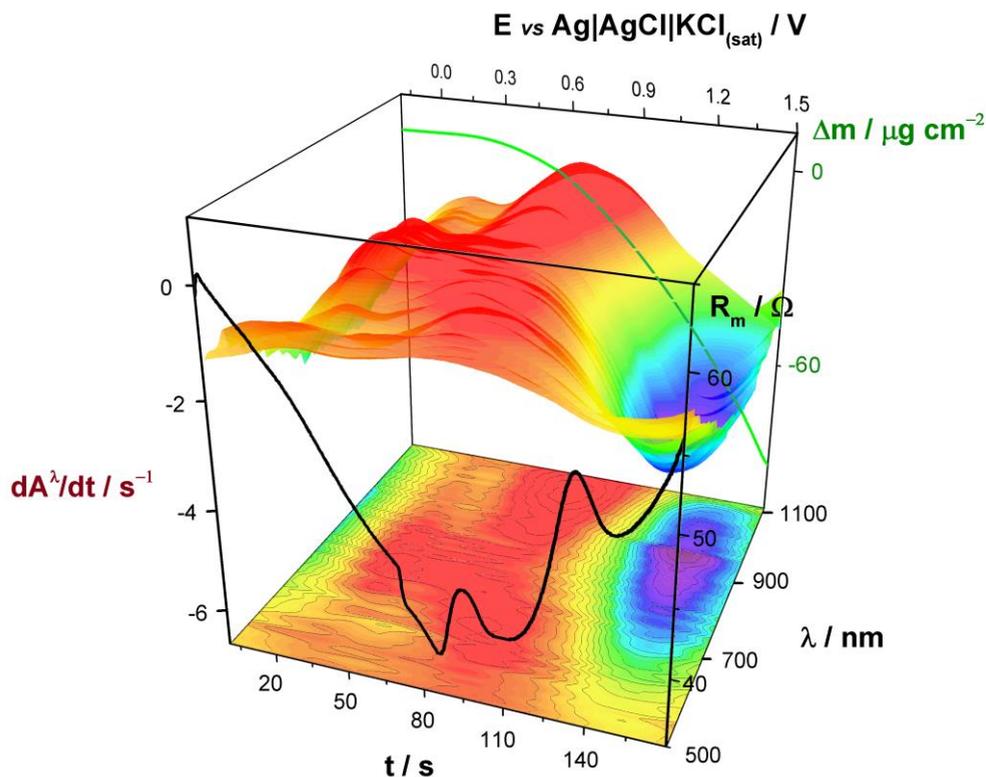


Figura 50. Variación de la masa durante la disolución anódica de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M ($\text{pH} = 2.34$) entre -0.2 y 0.25 V con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

En esta figura se puede observar como la masa aumenta hasta llegar a 0.1 V , justo cuando empieza a aumentar la densidad de corriente. Por tanto, la disminución en el valor de ΔR_m puede estar relacionada con un aumento en la rigidez y homogeneidad de la superficie electródica por la adsorción de ácido ascórbico. Por otra parte, esta adsorción inicial no explica que el valor de ΔR_m siga decreciendo hasta llegar a 0.65 V , aun cuando la variación de

masa indica que está teniendo lugar el proceso de electrodisolución (Figura 48).

El análisis de la información obtenida simultáneamente mediante espectroelectrogravimetría puede ayudar en la comprensión de la naturaleza de los procesos que tienen lugar en la región interfacial y en la propia superficie electródica.



La Figura 51 muestra la derivada de la absorbancia entre 500 y 1100 nm durante el proceso de disolución del cobre en ácido ascórbico 0.1 M. La

dA^λ/dt crece entre -0.2 y 0.7 V en todo el espectro electromagnético registrado. El crecimiento de la derivada de la absorbancia presenta un máximo en 750 nm a 0.3 V. Además, aparecen máximos a 600 y a 1000 nm en torno a 0.65 V. La región de los máximos de 600 y de 1000 nm coincide con el valor mínimo que alcanza ΔR_m . A partir de 0.7 V la dA^λ/dt decrece entre 700 y 1000 nm.

Al llegar a 1.5 V solo se ha disuelto un 26 % de la masa, por tanto, seguirá habiendo cobre sobre la superficie del electrodo. Este hecho implica que las variaciones en la espectroscopia se deben a la desaparición de intermedios de reacción de la superficie del metal. Entre 0.7 y 0.75 V el valor de ΔR_m aumenta hasta llegar a los 43Ω , posteriormente decrece hasta los 40Ω a 0.9 V, volviendo a crecer hasta los 52Ω a 1.15 V, a continuación disminuye hasta los 49Ω a 1.3 V y vuelve a crecer hasta 56Ω al llegar a 1.5 V.

El comportamiento de ΔR_m entre 0.7 y 1.5 V es parecido al proceso oscilatorio observado en la resistencia electromecánica durante la formación/disolución de una capa pasiva visto en la disolución en ácido sulfúrico [124]. La separación entre los picos y los valles que muestra ΔR_m es 0.15 V tanto para el pico que aparece a 0.75 V, como para el que aparece a 0.9 V. A su vez, en ambos casos la disminución desde el pico hasta el valle es de 3Ω . Entre 0.7 y 1.5 V, la desaparición de las especies intermedias situadas en la región interfacial que se ve en el decrecimiento de dA^λ/dt entre 700 y 1000 nm, puede explicar el aumento en valor promedio de ΔR_m . Por otra parte, al analizar la dm/dt se observa que la velocidad de disolución entre 0.7 y 1.5 V no es constante, sino que la pendiente de dm/dt es máxima en las zonas que corresponden a los valles de ΔR_m (0.9 y

1.3 V), mientras que la pendiente es mínima en las zonas correspondientes a los picos de ΔR_m (Figura 49).

Por tanto, durante las primeras etapas de la disolución potenciodinámica de cobre se observan dos zonas diferenciadas en las que ocurren procesos acoplados. Desde -0.2 a 0.65 V, disminuye la rugosidad superficial debido a la aparición de intermedios de reacción tal y como se ve en las variaciones de color y en la disminución de ΔR_m (Figura 51). A partir de 0.65 V, el aumento en valor promedio de ΔR_m y el mínimo que aparece en la dA^λ/dt entre 700 y 1000 nm, indica que algunas de las especies intermedias desaparecen, aumentando la densidad y la viscosidad de la región interfacial. A pesar de ello, las variaciones de masa, indican que a partir de 0.1 V la masa disminuye a lo largo del proceso electroquímico.

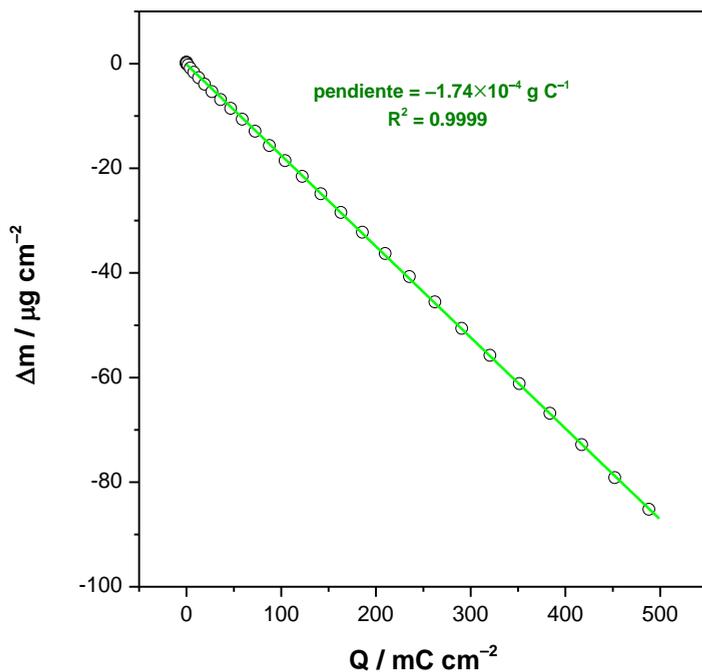


Figura 52. Variación de la masa en función de la carga durante la disolución anódica de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M ($\text{pH} = 2.34$).

La Figura 52 muestra la variación de la masa en función de la carga. Se observa una clara tendencia lineal de la masa en función de la carga durante todo el proceso electroquímico. La pendiente obtenida es $-1.74 \times 10^{-4} \text{ g C}^{-1}$, la cual corresponde a una masa molecular promedio de 16.8 g mol^{-1} .

Por tanto, especies con una relación masa/carga mayor que la del ion Cu^{2+} son adsorbidas a la superficie del electrodo durante todo el proceso. Este hecho parece estar en contradicción con la desorción de especies descrita en base a los cambios en la dA^λ/dt y en ΔR_m a partir de 0.65 V en la Figura 51.

En el análisis simultáneo de la función $F(dm/dQ)$ y de ΔR_m se muestra en la Figura 53.

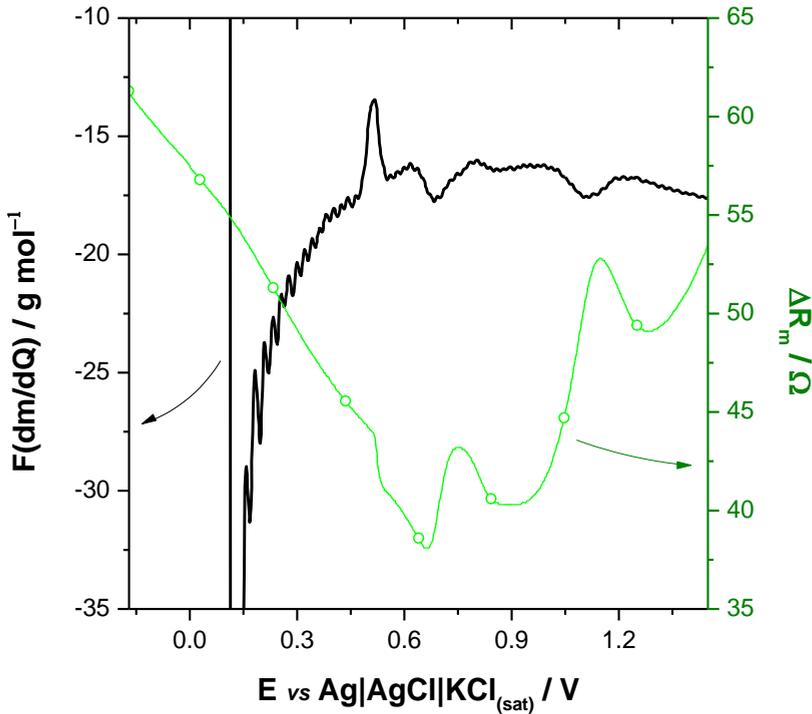


Figura 53. Evolución de la $F(dm/dQ)$ y la ΔR_m durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M ($\text{pH} = 2.34$).

A partir del inicio del proceso electroquímico (0.1 V), la función $F(dm/dQ)$ alcanza un valor promedio cercano a los 16.8 g mol^{-1} tal y como ocurre en la Figura 52. Sin embargo, hasta llegar a 0.5 V, la $F(dm/dQ)$ crece hasta -13.3 g mol^{-1} . Además, este crecimiento se produce con fluctuaciones periódicas de 2 g mol^{-1} de la función de transferencia hasta los 0.4 V.

Cuando ocurre el cambio de tendencia en ΔR_m a 0.65 V, el valor de la $F(dm/dQ)$ permanece relativamente constante, mostrando pequeños descensos hasta -17.6 g mol^{-1} a 0.7 y a 1.1 V. Al igual que ocurría con la dm/dt , estos cambios aparecen justo antes de que ΔR_m alcance los picos relativos de 0.75 y 1.15 V. Todo esto indica que las variaciones en la viscosidad y en la densidad de la región interfacial están relacionadas con las especies adsorbidas a la superficie electródica, así como con reacciones químicas acopladas que pueden tener lugar en la región interfacial cobre|disolución.

El estudio de la eficiencia electrocrómica puede proporcionar información de la simultaneidad de los procesos que tienen lugar en la región interfacial.

La Figura 54 muestra la función cruzada $F(dA^\lambda/dQ)$ entre 500 y 1100 nm durante la electrodisolución del cobre metálico en medio ácido ascórbico 0.1 M (pH= 2.34).

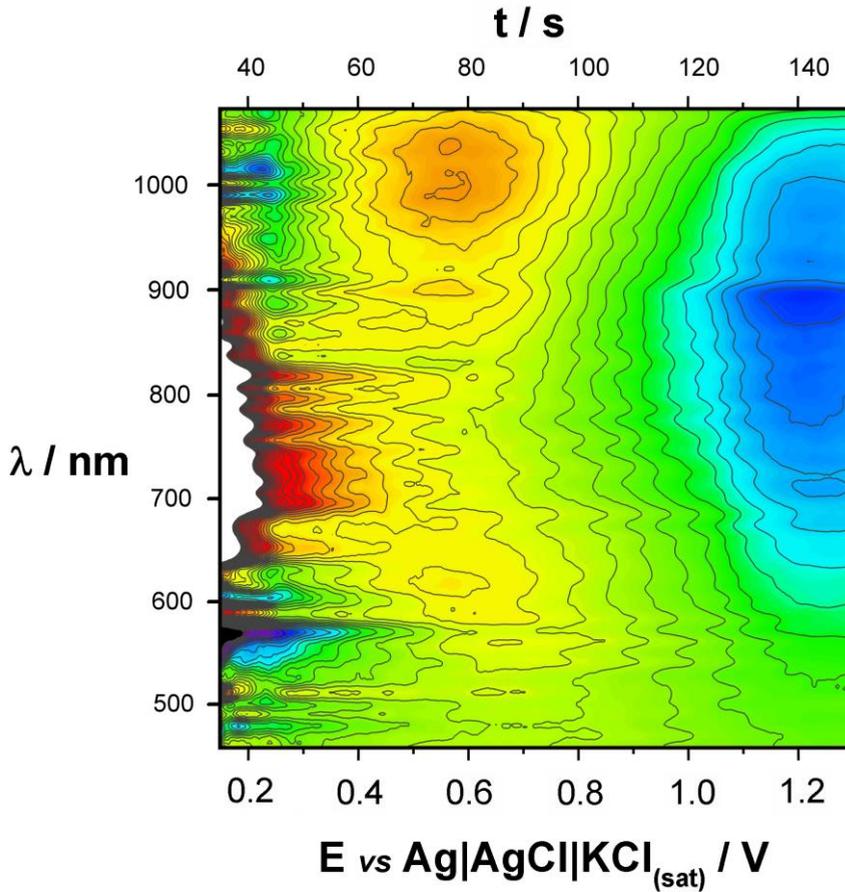


Figura 54. Superficie tridimensional de la $F(dA^\lambda/dQ)$ -potencial-tiempo-longitud de onda para la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en medio ácido ascórbico 0.1 M ($pH = 2.34$) con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

La función $F(dA^\lambda/dQ)$ muestra máximos en 600 y en 1000 nm, los cuales ocurren a 0.6 V. Además, a 950 nm aparece un máximo a 0.6 V y un mínimo a 1.2 V.

La Figura 55 muestra las variaciones de dA^λ/dt y de $F(dA^\lambda/dQ)$ a 500, 600 y a 750 nm junto con ΔR_m .

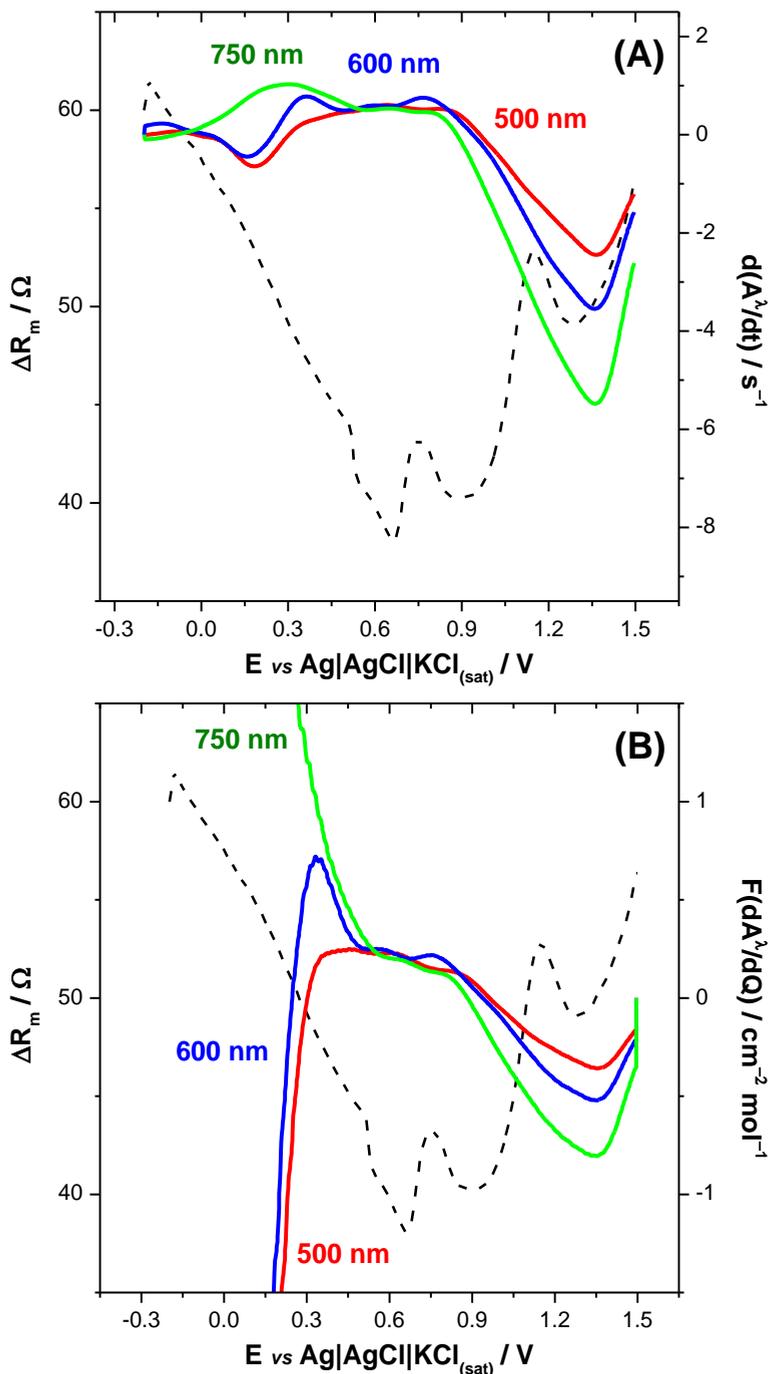


Figura 55. dA^λ/dt (A) y $F(dA^\lambda/dQ)$ (B) a 500, 600 y 750 nm junto con la variación de la R_m durante disolución en ácido ascórbico 0.1 M

En la Figura 55A se puede observar como la dA^{750}/dt aumenta desde -0.2 V alcanzando el máximo en 0.3 V. Por el contrario, dA^{600}/dt y dA^{500}/dt aumentan a partir de que empiece el proceso electroquímico a 0.1 V. El aumento de dA^{750}/dt puede deberse al cambio de color de la superficie del metal debido a la adsorción de especies. El ácido ascórbico puede adsorberse a la superficie del cobre metálico de dos formas; bien puede quimisorberse directamente mediante interacciones cobre–oxígeno, o bien fisorberse si la superficie metálica está pasivada mediante puentes de hidrógeno [139]. Ambos modelos se muestran en la Figura 56

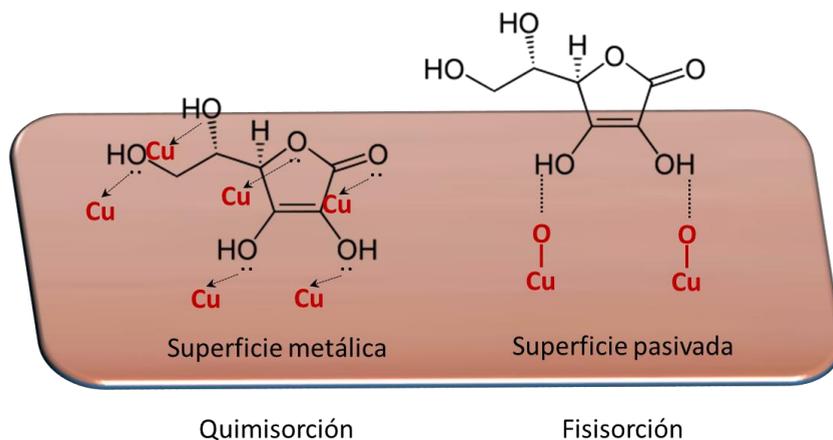


Figura 56 Modelos de fisorción y de quimisorción del ácido ascórbico sobre la superficie de un electrodo de cobre.

Si el ácido ascórbico (protonado) se quimisorbe sobre la superficie metálica pueden producirse variaciones en las concentraciones de las especies protonadas y desprotonadas del ácido en la región interfacial. Esto producirá un aumento en el pH local antes de que empiece el proceso electroquímico.

Durante la disolución de cobre en medio ácido sulfúrico diluido se ha empleado la variación de la dA^λ/dt y de la $F(dA^\lambda/dQ)$ a 500 y a 600 nm para describir la evolución de la formación de la capa pasiva y del ion Cu^{2+} respectivamente (Figura 31). La dA^{500}/dt crece cuando empieza el proceso de electrodisolución, alcanzado el máximo en 0.65 V. Esto se debe a que empiezan a aparecer el complejo $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

La función dA^{500}/dt posee valores relativamente constantes hasta 0.9 V, coincidiendo con el primer valle que presenta ΔR_m . A partir de 0.9 V la dA^{500}/dt se hace negativa, esto indica que los hexaaqua-complejos de cobre (II) desaparecen de la región interfacial a medida que la densidad y viscosidad de esta aumentan. Por otra parte, la función $F(dA^{500}/dQ)$ es constante entre 0.35 y 0.62 V, es decir, que la formación de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ se da mientras se están adsorbiendo especies sobre la superficie electródica (entre 0.1 y 0.65 V). A partir de ese punto, la función $F(dA^{500}/dQ)$ empieza a decrecer, volviéndose negativa a partir de 0.9V. La dA^{600}/dt presenta un comportamiento similar al de dA^{500}/dt , aumentando entre 0.3 y 0.33 V, para permanecer prácticamente constante hasta 0.9 V. Al igual que dA^{500}/dt , dA^{600}/dt toma valores negativos desde 0.9 V hasta 1.5 V.

Durante la disolución anódica del cobre metálico en medio ácido ascórbico, la complejidad en la composición y en el comportamiento de la región interfacial cobre|disolución viene dada por la elevada variedad de especies químicas que se pueden formar en el medio de reacción. Los aumentos locales del pH pueden inducir la formación de cierta proporción de $Cu(H_2O)_4(OH)_2$, el cual se disolvería por la presencia de protones (ecuación (59)) dando lugar a $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Esto explicaría el similar comportamiento de las funciones dA^{500}/dt y dA^{600}/dt . La reacción de

formación del hidróxido será una reacción competitiva con la adsorción del ácido ascórbico a la superficie del metal.

A su vez, los hexaaqua-complejos de cobre (II) pueden formar numerosos complejos con el citrato[140]. Entre ellos, el formado entre el cobre (II) y el anión monoprotonado.

Este complejo es detectable a 410 nm [141]. En el sistema estudiado, las variaciones de dA^λ/dt entre 300 y 500 nm, son un orden de magnitud inferiores que a λ más altas. Debido a eso no se han representado en la Figura 51 y en la Figura 54.

La Figura 57 muestra como varía dA^{410}/dt junto con la variación de la resistencia electromecánica durante el proceso de disolución potenciodinámica del cobre en ácido ascórbico 0.1 M.

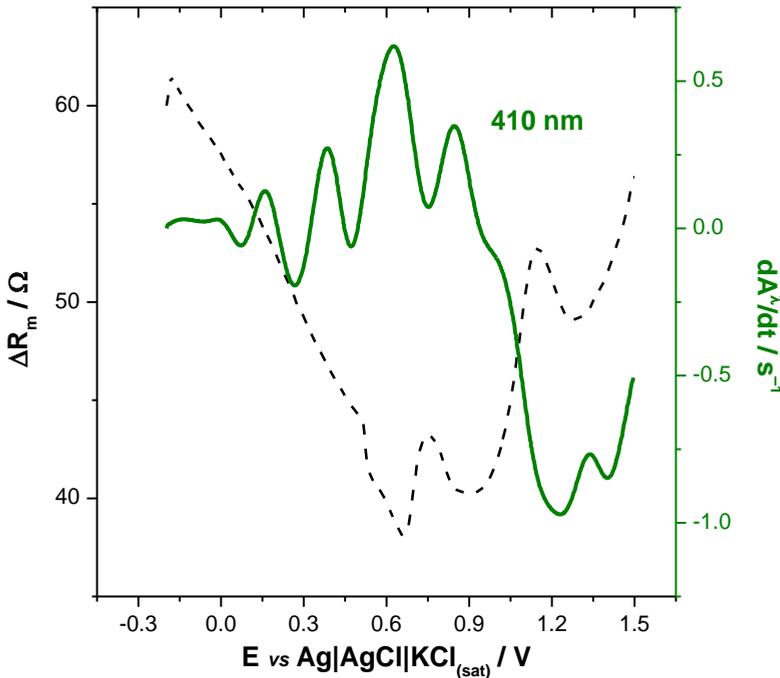


Figura 57. Evolución de la dA^{410}/dt y la ΔR_m durante la voltamperometría de barrido lineal de cobre metálico en ácido ascórbico 0.1 M (pH = 2.34).

Como cabe esperar, entre -0.2 y 0.1 V dA^{410}/dt es cero, debido a que el proceso electroquímico no tiene lugar a esos potenciales y, por tanto la disolución del cobre no ha empezado. A partir de 0.1 V, la dA^{410}/dt crece de forma oscilante hasta 0.6 V. El hecho de que oscile denota la aparición y desaparición del complejo de la región interfacial. A su vez, que aumente en valor promedio hasta 0.6 V indica una acumulación progresiva del complejo en las proximidades del electrodo. Entre 0.6 y 0.85 V, aparece una nueva oscilación, pero de menor amplitud que las anteriores, con lo que el complejo ya empieza a desaparecer de la superficie del electrodo. A partir de 0.85 V, disminuye la presencia del complejo en la región interfacial ya que la dA^{410}/dt se vuelve negativa, tal y como le ocurre a la dA^{500}/dt , a dA^{600}/dt y a dA^{750}/dt . Por tanto, durante la electrodisolución del cobre en medio ácido ascórbico 0.1 M se produce la protección de la superficie metálica frente a la corrosión debido a que se dan diferentes procesos simultáneamente.

Entre -0.2 y 0.1 V, cuando todavía no tiene lugar el proceso electroquímico, se produce la quimisorción de especies a la superficie del metal que disminuye su rugosidad así como la fricción entre el electrodo y la disolución, disminuyendo el valor de ΔR_m . Cuando empieza el proceso electroquímico a 0.1 V, empieza a disolverse el cobre metálico, generando iones Cu^{2+} , los cuales quedan estabilizados mediante la formación de diferentes complejos con el agua y el ácido ascórbico presentes en el medio (Figura 57). A su vez, se producen cambios locales en el pH mientras que se continúa estabilizando la superficie del cobre mediante la adsorción de distintos aniones (Figura 51).

A partir de 0.6 V, los cambios locales de pH producen la formación local de una capa pasiva de hidróxido (Figura 55) la cual estabilizaría la fisisorción de ácido ascórbico a la superficie electródica. Esta estabilización de la superficie del electrodo estará en competencia con la propia quimisorción del ácido ascórbico. Todo ello produce que disminuya la concentración de los complejos de cobre formados en la región interfacial, debido a que existen diferentes reacciones químicas acopladas. Los aniones adsorbidos sobre la superficie pueden oxidarse formando ácido L-dehidroascórbico [142]. Además, todos estos subproductos pueden hidrolizarse irreversiblemente formando ácido 2,3-dicetogulónico. La masa molecular de los productos y subproductos de las reacciones acopladas son similares, por tanto la función $F(dm/dQ)$ no nos permite distinguir entre ellos. Por el contrario, la espectroscopia en régimen de corriente continua permite discernir algunas de las especies que intervienen mediante las funciones dA^λ/dt y $F(dA^\lambda/dQ)$.

3.4 Electrogravimetría-ac de cobre metálico en medio ácido diluido

La disolución de cobre metálico en H_2SO_4 0.1 M, pH = 0.94, ha sido estudiada mediante la obtención simultánea de las respuestas de color, masa e intensidad a partir de la aplicación de una perturbación modulada de potencial en régimen de corriente alterna.

Para obtener un espectro de impedancia eléctrica, se requiere que la celda electroquímica esté en un estado quasi-estacionario. En estas condiciones, es posible aplicar una pequeña perturbación de potencial a diferentes frecuencias de excitación, f . Así pues, las señales analógicas obtenidas son analizadas mediante un analizador de respuesta de frecuencia (FRA por sus siglas en inglés). El FRA calcula un valor de impedancia eléctrica para cada frecuencia de excitación, $\Delta E/\Delta I(\omega)$, siendo ω la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$).

A su vez, otras señales analógicas (masa o color), pueden ser moduladas y analizadas en régimen de corriente alterna para obtener sus respectivos espectros de impedancia.

Cuando se trabaja con electrodos de oro de EQCM en sistemas electrocrómicos, la perturbación sinusoidal de potencial puede producir la respuesta de las tres señales susceptibles de ser moduladas; la intensidad, la masa y el color. Con lo cual, se pueden obtener simultáneamente la impedancia eléctrica (EIS), la impedancia de masa (MIS) y la impedancia de color (CIS).

Sin embargo, para obtener la EIS, la MIS y la CIS a la vez, se requiere que la perturbación y la respuesta oscilen en torno a un valor estacionario y

constante. En el caso de la disolución de metales, el valor estacionario de la masa no es constante debido a la propia disolución del metal, la cual hace que la masa descienda durante el proceso electroquímico. La Figura 58 muestra las señales analógicas recogidas de la masa, color, intensidad y potencial para bajas frecuencias de excitación ($f = 25 \text{ mHz}$) durante la disolución de cobre en medio H_2SO_4 0.1 M.

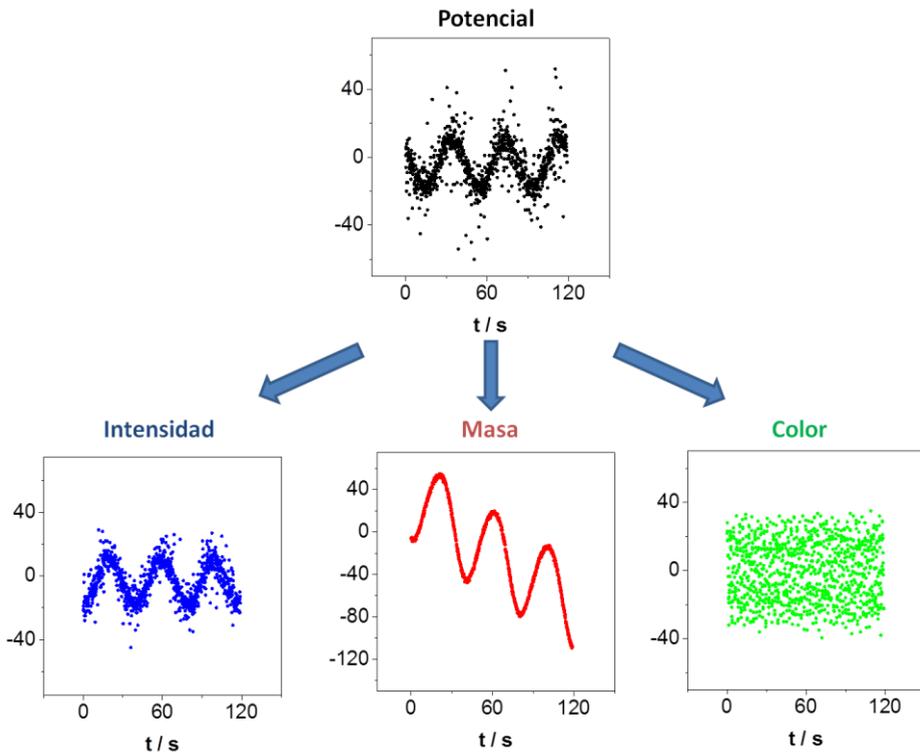


Figura 58. *Perturbación sinusoidal de potencial (10 mV rms sobre OCP) y las respuestas analógicas obtenidas de intensidad, masa y color durante la disolución de cobre metal en H_2SO_4 0.1 M. $f = 25 \text{ mHz}$.*

Durante la disolución de cobre en medio en ácido sulfúrico diluido, se puede observar que el comportamiento de las tres señales analógicas recogidas es totalmente diferente. Tanto la perturbación de potencial, como

la respuesta de intensidad son oscilantes entorno a un valor fijo durante todo el proceso. Por tanto, el FRA puede analizar el desfase y la amplitud de ambas y dar un valor de impedancia para la frecuencia de excitación dada (25 mHz).

Por el contrario, la señal registrada de color no presenta fluctuaciones en función del tiempo, esto se debe a que a la longitud de onda seleccionada, la perturbación de potencial no produce cambios periódicos en las especies coloreadas o bien, la señal es demasiado tenue para ser registrada. Durante la disolución a potencial de circuito abierto del cobre metálico no se puede obtener impedancia electro-óptica en las condiciones de trabajo empleadas y con los equipos utilizados.

Por último, la señal correspondiente a las variaciones de masa sí que presenta oscilaciones periódicas. Pero como cabe esperar durante un proceso de disolución de un metal, estas oscilaciones no se producen alrededor de un valor constante respecto del tiempo, sino que la masa va decreciendo a lo largo del proceso electroquímico. Esta deriva de la señal registrada para la masa hace que no sea posible obtener datos de MIS directamente del análisis de la señal registrada y el potencial mediante el FRA.

Si esta deriva es corregida, la respuesta de la masa se podría relacionar con la perturbación de potencial para cada frecuencia de excitación, obteniéndose de ese modo espectros de impedancia de masa. La simultaneidad de la adquisición de las señales de masa y de intensidad hace que se pueda calcular la masa molecular promedio de las especies que intervienen mediante la función cruzada $F(\Delta m/\Delta q)(\omega)$ (ecuación (24)).

La corrección de la deriva de la masa se puede efectuar de diferentes modos; en primer lugar, se puede corregir esta variación continua de la masa mediante la superposición de una línea base opuesta en la entrada analógica

del FRA. El principal problema de esta metodología es que se requiere un conocimiento *a priori* de la pendiente de la línea base, lo cual no es posible en todos los casos. Por el contrario, también existe la posibilidad de registrar las señales de entrada analógicas de masa y de potencial ($V_f(t)$ y $E(t)$ de la Figura 9) para realizar una corrección de la masa *a posteriori* mediante el uso de un modelo matemático adecuado. Esta segunda posibilidad permite la corrección de la deriva de la masa, incluso sin el conocimiento previo de la pendiente de esta. Sin embargo, requiere un dispositivo de adquisición de datos lo suficientemente rápido para registrar ambas señales de entrada simultáneamente sin producir un desfase adicional entre ellas debido a la electrónica del equipo.

La corrección de la variación continua de masa durante la disolución de cobre se ha realizado utilizando esta segunda metodología. El modelo matemático que se ha empleado, ya ha sido usado para corregir la deriva de la señal de la masa en polímeros conductores como el Amarillo de Prusia[143].

Este modelo considera que la perturbación de potencial durante un experimento de espectroscopia de impedancia varía sinusoidalmente en función del tiempo, t , a una frecuencia angular ω

$$E(t) = E_0 + \Delta E_0 \sin(\omega t + \phi_E) \quad (62)$$

Donde E_0 representa el potencial de polarización en el estado estacionario. ΔE_0 es la amplitud de la perturbación y ϕ_E es el ángulo de fase relativo de la perturbación en régimen de corriente alterna.

Análogamente, se puede considerar que la medida de potencial asociada a los cambios de masa ($V_f(t)$) y a las variaciones de intensidad $I(t)$ también pueden ser escritas como funciones sinusoidales:

$$V_f(t) = V_{f0} + \Delta V_{f0} \sin(\omega t + \phi_{V_f}) + c_t \quad (63)$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I_0 \sin(\omega t + \phi_i) \quad (64)$$

Donde V_{f0} y I_0 son la respuesta de potencial asociado a la masa y de corriente medida en el estado estacionario, respectivamente. ΔV_{f0} y ΔI_0 se corresponden con la amplitud de la perturbación de masa y de corriente, respectivamente. ϕ_{V_f} y ϕ_i representan los ángulos de fase relativos de ambas respuestas. Además, en la *ecuación* (63) se incluye el término c_t , el cual es un elemento constante que representa la variación continua de la masa. Sin embargo, c_t no está directamente asociado a la perturbación en corriente alterna. Como primera aproximación, se considera que c_t posee una dependencia lineal con el tiempo transcurrido de la medida de $V_f(t)$. La *ecuación* (63) puede ser escrita en términos de masa multiplicando $V_f(t)$ por la constante de Sauerbrey (*ecuación* (35)).

Las funciones (62), (63) y (64) pueden ser linealizadas [144]:

$$E(t) = E_0 + \Delta E_0 \sin(\omega t) \cos(\phi_E) + \Delta E_0 \cos(\omega t) \sin(\phi_E) \quad (65)$$

$$V_f(t) = V_{f0} + \Delta V_{f0} \sin(\omega t) \cos(\phi_{V_f}) + \Delta V_{f0} \cos(\omega t) \sin(\phi_{V_f}) + c_t \quad (66)$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I_0 \sin(\omega t) \cos(\phi_i) + \Delta I_0 \cos(\omega t) \sin(\phi_i) \quad (67)$$

Las ecuaciones (65), (66) y (67) se corresponden a la expresión lineal general:

$$y = y_0 + Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 \quad (68)$$

Consecuentemente, el potencial, la masa y la corriente se corresponden con la variable dependiente (y) mientras que $x_1 = \sin(\omega t)$, $x_2 = \cos(\omega t)$ y $x_3 = t$ son las tres variables independientes. De este modo, los coeficientes y_0 , A , B y C pueden ser evaluados mediante el ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos obtenidos experimentalmente de la variable dependiente (y) frente al tiempo.

Aplicando esto a la ecuación (66), podemos calcular la función de transferencia $\Delta V_f / \Delta E$ obteniendo los coeficientes A y B al realizar el ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales de $V_f(t)$ frente al tiempo. Siendo A y B

$$A = \Delta V_{f0} \cos(\phi_{V_f}) \quad (69)$$

$$B = \Delta V_{f0} \sin(\phi_{V_f}) \quad (70)$$

Con la obtención de estos parámetros por regresión, se obtiene directamente ΔV_{f0} y ϕ_{V_f} . Siendo el ángulo de fase

$$\phi_{V_f} = \arctan\left(\frac{B}{A}\right) \quad (71)$$

Del mismo modo que se ha efectuado para la masa, este procedimiento se puede aplicar a las ecuaciones (65) y (67) para obtener ΔE_0 , ΔI_0 , ϕ_E y ϕ_i .

El módulo de la función de transferencia asociada a la masa $\left| \frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega) \right|$ se corresponde con el ratio $\frac{\Delta V_{f0}}{\Delta E_0}(\omega)$. Finalmente, la parte real y la parte imaginaria de esta función de transferencia se pueden calcular como:

$$Re \frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega) = \left[\left| \frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega) \right| \cos(\Delta\phi) \right] \quad (72)$$

$$Im \frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega) = \left[\left| \frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega) \right| \sin(\Delta\phi) \right] \quad (73)$$

Siendo $\Delta\phi$ la diferencia entre la respuesta (ϕ_{V_f}) y la perturbación (ϕ_E), de modo que:

$$\Delta\phi = \phi_{V_f} - \phi_E \quad (74)$$

El procedimiento de obtención de la función de transferencia $\frac{\Delta V_f}{\Delta E}(\omega)$ es el mismo que se utiliza para obtener la impedancia electroquímica (EIS) de los datos experimentales a cada frecuencia estudiada.

Mediante este procedimiento matemático, los elementos que contribuyen a ΔV_f pero que no están asociados a la perturbación en corriente alterna ($V_{f0} + c_t$ en la ecuación (66)), son calculados, corrigiéndose ΔV_f .

Además, al igual que ocurre con la EIS y con la CIS, se puede emplear un suavizado por transformadas de Fourier para eliminar parte del ruido obtenido durante la adquisición de datos.

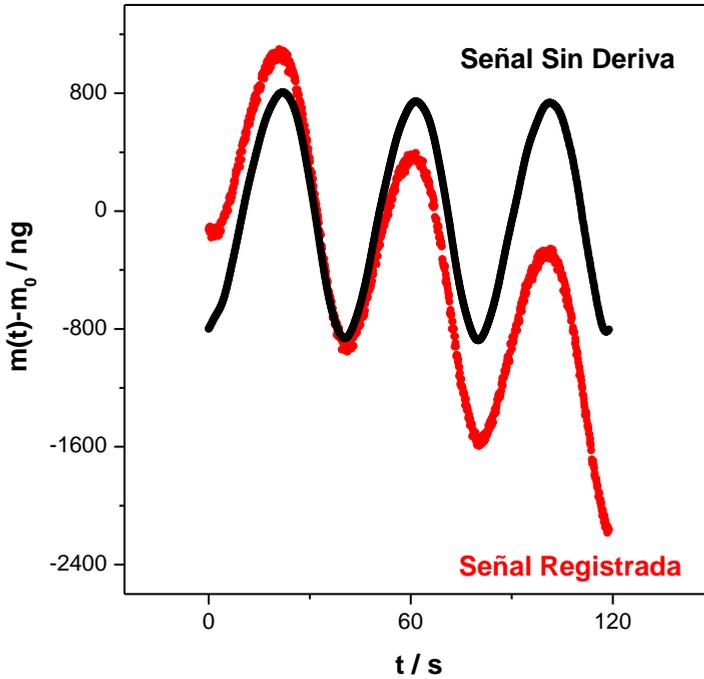


Figura 59. Señal analógica registrada (Rojo) y la señal sin deriva (Negro) durante la disolución de cobre metal en H_2SO_4 0.1 M. $f = 25$ mHz.

La Figura 59 muestra la señal de masa calculada a partir de su potencial asociado ($V_f(t)$) registrado experimentalmente, así como la señal de masa calculada tras la corrección de la deriva para una frecuencia de excitación de 25 mHz.

Ambas señales presentan el mismo desfase. Sin embargo, la señal obtenida experimentalmente no oscila en torno a un valor constante y, por tanto no se puede obtener la función de transferencia electrogravimétrica $\Delta m / \Delta E(\omega)$. Por el contrario, la señal sin deriva sí que oscila alrededor de un valor fijo y constante siendo susceptible de ser analizada en función de la

perturbación modulada de potencial. De este modo, se puede calcular la impedancia de masa para la frecuencia de excitación estudiada.

En régimen de corriente continua, durante un proceso potencioestático de disolución o de depósito de un metal, el comportamiento del metal será función del potencial aplicado. Por tanto, las variaciones de masa que existan (positivas en el caso del depósito y negativas en el caso de la disolución) dependerán del potencial aplicado. Del mismo modo, en régimen de corriente alterna, las variaciones de masa lineales que se observan a lo largo del proceso de disolución del metal (c_t), estarán asociadas al potencial aplicado (E_0) aunque sean independientes de la modulación de este (ecuación (66)). Si el potencial aplicado produce grandes cambios de masa durante el proceso, las oscilaciones debidas a la perturbación oscilatoria en corriente alterna quedarán enmascaradas. A ese efecto, el estudio de la electrogravimetría-ac de la disolución o depósito de un metal se debe efectuar a potenciales cercanos al potencial de circuito abierto ya que, como se ha visto en la corrosión de cobre metálico en medio H_2SO_4 0.1 M (apartado 3.3.2) la velocidad de corrosión a estos potenciales es baja.

Al estudiar la electrogravimetría-ac aplicando potenciales cercanos al OCP y con perturbaciones de baja amplitud (10 mV *rms*) podemos ver el efecto del potencial sobre la deriva.

La Figura 60 muestra la respuesta oscilante de la masa registrada para un electrodo de oro modificado con un depósito de cobre inmerso en una disolución H_2SO_4 0.1 M a potenciales de -460 mV, -470 mV y a -500 mV. Todos estos potenciales están tomados frente a $Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4(sat)$. El depósito de cobre había sido pasivado previamente mediante la inmersión

durante 24 h en H_2SO_4 0.1 M. A su vez, antes de empezar el ensayo se dejó 1500 segundos de estabilización a OCP (-434 mV).

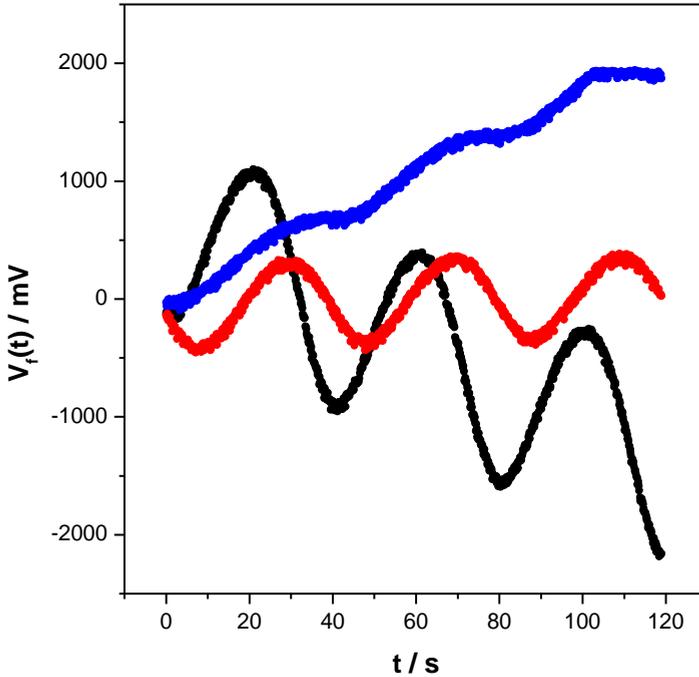


Figura 60. Señal de masa registrada a -460 mV (Negro), a -470 mV (Rojo) y a -500 mV (Azul) durante la electrogravimetría-ac de cobre pasivado en H_2SO_4 0.1 M. $f = 25$ mHz.

Esta figura muestra que la deriva de la masa es función del potencial aplicado (E_0). Si el potencial es demasiado anódico, se producirá la disolución del cobre, apareciendo una variación de masa lineal y negativa. Por el contrario, a potenciales más catódicos, el ion Cu^{2+} presente en la región interfacial debido a la disolución producida durante la estabilización del electrodo, tenderá a depositarse sobre el resonador de oro. Esto da una respuesta de masa con una deriva positiva ya que la masa aumenta durante la experiencia. De ese modo, se puede encontrar un potencial para el cual la deriva de la masa sea prácticamente cero. En estas condiciones experimentales, dicho potencial es de -470 mV vs $Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4(sat)$.

El hecho de obtener un potencial para el cual la deriva de la masa sea cero, implica que podemos validar experimentalmente el modelo matemático propuesto con anterioridad. A ese efecto, al aplicar un potencial de -470 mV se puede obtener la función de impedancia de masa mediante el equipo FRA. Estas medidas de MIS, deben ser corregidas debido al efecto de los elementos no faradaicos de acuerdo con la ecuación (35). A su vez, los datos registrados para las distintas frecuencias se pueden analizar mediante el modelo matemático y calcular el espectro de impedancias de masa. Ambos espectros son comparables, tal y como muestra la Figura 61.

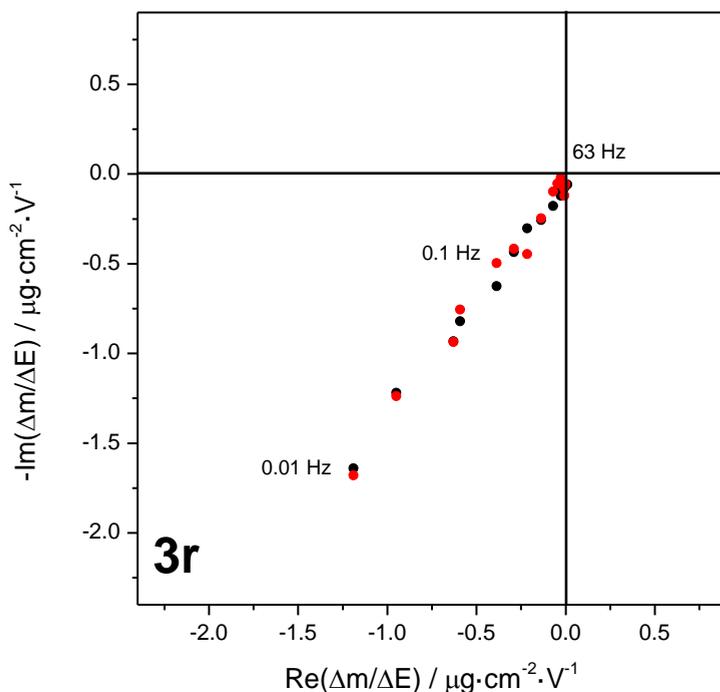


Figura 61. Impedancia de masa obtenida experimentalmente (Negro) y tratada con el modelo matemático (Rojo) durante la electrogravimetría-ac de cobre metal en H_2SO_4 0.1 M a -470 mV.

Este modelo matemático nos permite obtener los espectros de impedancia de masa y calcular cuantitativamente la deriva de la masa de forma simultánea durante la electrogravimetría-ac del cobre metálico. La deriva de la masa proporciona información de la velocidad del depósito o disolución del proceso electroquímico al potencial de trabajo.

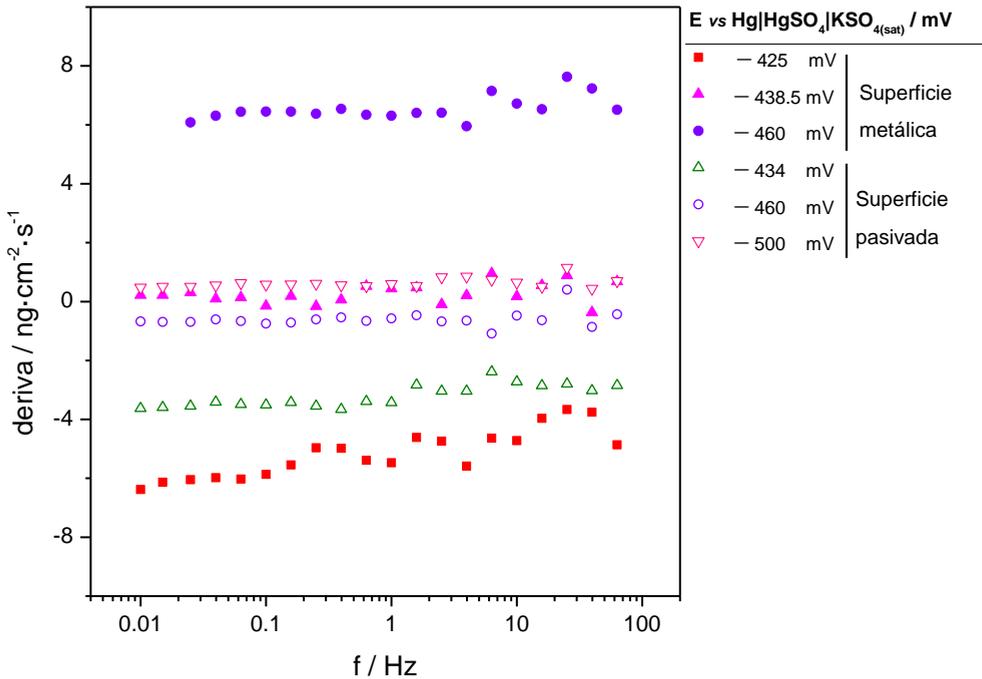


Figura 62. Deriva de la masa a diferentes potenciales durante la electrogravimetría-ac de cobre metal y de la superficie pasivada de cobre en H_2SO_4 0.1 M.

La Figura 62 muestra la deriva de la masa obtenida durante la electrogravimetría-ac de cobre metálico para dos tipos de depósitos metálicos a diferentes potenciales; cobre sin pasivar y cobre pasivado durante 24 h en H_2SO_4 0.1 M. El potencial de circuito abierto de la superficie pasivada es -434 mV, mientras que el OCP correspondiente a la superficie metálica era -407 mV. La deriva de la masa durante el proceso

electroquímico tiene menor dependencia de la diferencia entre el potencial aplicado y el OCP del sistema en las superficies pasivadas que en las superficies sin pasivar.

Al analizar la impedancia eléctrica de ambos sistemas (*Figura 63*), se observa que el comportamiento es el mismo que el descrito en la *Tabla 6* durante el estudio de la corrosión del cobre (apartado 3.3.2).

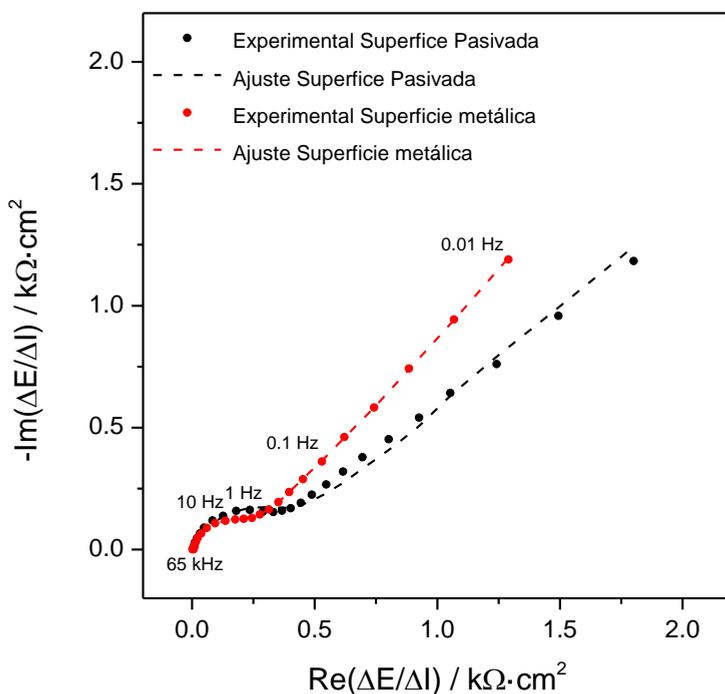


Figura 63. Espectro de EIS obtenido durante la electrogravimetría-ac de cobre metal y de la superficie pasivada de cobre en H_2SO_4 0.1 M.

En ambos casos se ajusta a la impedancia de la línea de transmisión (circuito equivalente mostrado en la *Figura 36*). En el espectro de EIS obtenido en la superficie sin pasivar, se observa un comportamiento difusivo a bajas frecuencias. El ángulo formado entre la parte real e imaginaria de la

impedancia es de 45° , correspondientes a una difusión tipo Warburg. Por el contrario, la superficie pasivada muestra un ángulo menor que 45° entre la parte real y la imaginaria, tal y como ocurre en la Figura 37, característico de la difusión finita a través de un material poroso.

En la Figura 64 se muestran las impedancias de masa obtenidas simultáneamente a las EIS mostradas en la Figura 63.

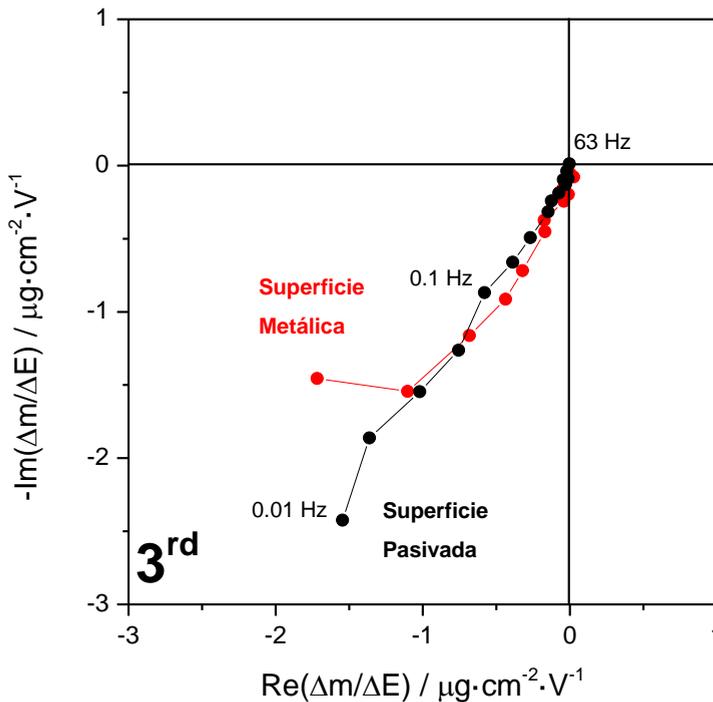


Figura 64. Espectro de MIS obtenido durante la electrogravimetría-ac de cobre metal y de la superficie pasivada de cobre en H_2SO_4 0.1 M.

La electrogravimetría-ac del cobre metálico muestra un comportamiento difusivo en el tercer cuadrante en ambos casos. La MIS obtenida a bajas frecuencias en la Figura 64 es característica de cationes [105].

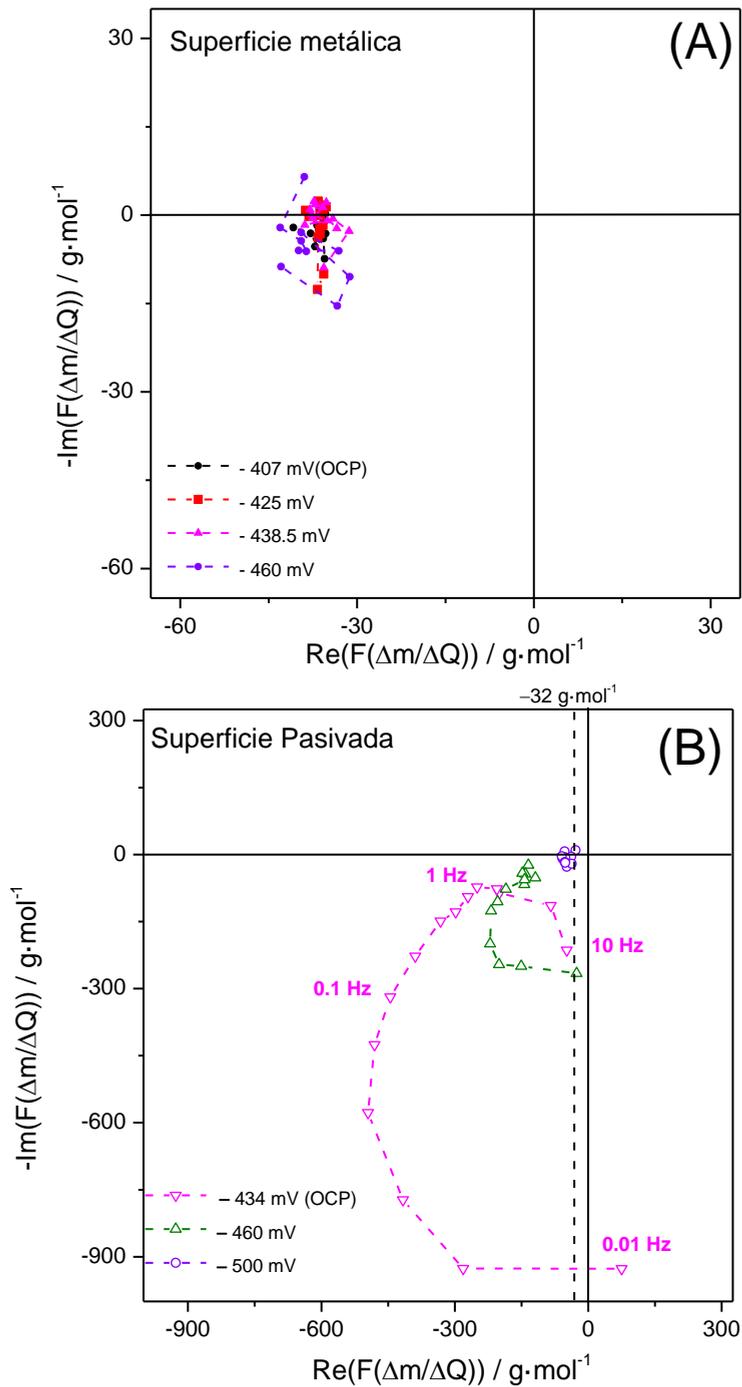


Figura 65. $F \Delta m/\Delta q (\omega)$ obtenido durante la electrogravimetría ac de cobre metal (A) y de la superficie pasivada de cobre (B) en H_2SO_4 0.1 M.

Las impedancias eléctricas mostradas en la Figura 63 se pueden analizar en modo de capacitancias junto con las impedancias de masa (Figura 64). Esto permite obtener la masa molecular promedio de las especies que participan en el proceso electroquímico a cada frecuencia de excitación mediante el cálculo de la función cruzada $F \Delta m / \Delta q (\omega)$ empleando la ecuación (26).

La parte real de la función $F \Delta m / \Delta q (\omega)$ cuando el cobre metal no está pasivado (Figura 65A) muestra que las especies que se intercambian tienen una masa molecular en valor promedio de -33 g mol^{-1} . El valor de la parte imaginaria es cercano a cero. Por tanto únicamente existe un proceso que afecte a la variación de la masa en función de la carga. Dependiendo del potencial aplicado, dicho proceso será la disolución o el depósito de cobre metálico en un mecanismo que, en global, implica una transferencia bi-electrónica (ecuaciones (1) y (2)). Este hecho está en concordancia con el elemento difusivo que aparece a 45° en el espectros de EIS (Figura 63) y con la presencia de cationes en el tercer cuadrante de la MIS (Figura 64).

Por el contrario, cuando la superficie está pasivada, la función $F \Delta m / \Delta q (\omega)$ se comporta de diferente forma atendiendo al potencial aplicado. Si el potencial aplicado es lo suficientemente negativo como para que la deriva de la masa sea positiva (Figura 62), la función $F \Delta m / \Delta q (\omega)$ toma un valor promedio cercano a -33 g mol^{-1} (potencial -500 mV en la Figura 65B). El Cu^{2+} que esté presente en la región cercana al electrodo se depositará y, por tanto, el proceso electroquímico será análogo al que ocurre a potenciales muy negativos cuando la superficie no está pasivada. Sin embargo, a potenciales más positivos, en los cuales la disolución del cobre en medio ácido implique que la deriva de la masa sea negativa (Figura 62),

la función $F \Delta m / \Delta q (\omega)$ muestra un semicírculo (Figura 65B). El semicírculo de la función $F \Delta m / \Delta q (\omega)$ indica que los procesos químicos que tienen lugar no son simultáneos. A su vez, valores más negativos de la deriva de la masa, implican una mayor influencia de los procesos químicos en la masa molecular promedio obtenida.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Tras el análisis expuesto en los apartados anteriores se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. La resistencia electromecánica, R_m , es de gran utilidad para el estudio del comportamiento electroquímico del sistema Cu/Cu^{2+} . A ese efecto, el análisis de su medida en función del tiempo permite obtener información sobre la evolución de la región interfacial durante los procesos electroquímicos de depósito y disolución del cobre en medio ácido. Lo que contribuye a profundizar en la modelización de la corrosión electroquímica de los metales tecnológicos.
2. La medida simultánea de la resistencia electromecánica, la intensidad de corriente, la masa, el potencial y la espectroscopia vis-NIR, permite observar la pasivación/activación de la superficie electródica durante la disolución anódica de cobre en medio H_2SO_4 diluido.
3. Durante el depósito galvanostático de cobre en medio ácido diluido en una celda convencional de dos electrodos, se forma una capa pasiva sobre la superficie del electrodo de trabajo debido a las especies oxidantes generadas en el contra-electrodo. Esta capa viscoelástica actúa como reservorio de iones Cu^{2+} , lo que proporciona un aporte constante de materia a la superficie electródica. Este hecho hace que el depósito galvanostático de

cobre en medio ácido sea un buen sistema para realizar el calibrado empírico de una microbalanza electroquímica de cuarzo.

4. A partir de las experiencias mediante la electrogravimetría de corriente alterna de metales que sufren corrosión en medio ácido, la linealización de la función de transferencia, permite separar la respuesta de masa asociada a la perturbación modulada de la coligada a otros procesos químico-físicos del sistema tal y como es la propia disolución química. Por tanto, se puede corregir la deriva química, obteniéndose así un espectro de MIS sin necesidad de conocer *a priori* la velocidad de disolución química del metal. A su vez, la simultaneidad de la obtención de los espectros de MIS y de EIS permite obtener la función cruzada $F(\Delta m/\Delta Q)(\omega)$, la cual proporciona la masa molecular promedio de las especies que participan en el proceso electroquímico a cada frecuencia de estudio.
5. Las cinéticas de las disoluciones anódicas del cobre metal en ácido ascórbico 0.1 M, ácido cítrico 0.1 M y en ácido sulfúrico 0.1 M muestran comparativamente velocidades de corrosión que van en este orden. Sin embargo, estos resultados no son directamente extrapolables a los medios cítricos naturales debido a la mayor complejidad en su composición, la cual genera la aparición de corrosión biológica.

5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Brusica, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman, B.M. Rush, et al., Copper corrosion with and without inhibitors, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2253–2259.
- [2] W. Qafsaoui, M.W. Kendig, H. Perrot, H. Takenouti, Coupling of electrochemical techniques to study copper corrosion inhibition in 0.5 mol L⁻¹ NaCl by 1-pyrrolidine dithiocarbamate, *Electrochimica Acta.* 87 (2013) 348–360.
- [3] M. Stratmann, H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-II. Experimental results, *Corros. Sci.* 30 (1990) 697–714.
- [4] C. Gabrielli, L. Beitone, C. Mace, E. Ostermann, H. Perrot, On the behaviour of copper in oxalic acid solutions, *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 6012–6022.
- [5] C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek, A model for copper deposition in the damascene process, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 1462–1472.
- [6] F. Bouamrane, A. Tadjeddine, R. Tenne, J.E. Butler, R. Kalish, C. Lévy-Clément, Underpotential deposition of Cu on boron-doped diamond thin films, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 134–140.
- [7] S.K. Haram, K.S.V. Santhanam, M. Neumann-Spallart, C. Lévy-Clément, Electroless deposition on copper substrates and characterization of thin films of copper (I) selenide, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 1185–1191.
- [8] H. Matsushima, A. Taranovskyy, C. Haak, Y. Gründer, O.M. Magnussen, Reconstruction of Cu(100) electrode surfaces during hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10362–10363.
- [9] J.H.M. Harmsen, A.L. Roes, M.K. Patel, The impact of copper scarcity on the efficiency of 2050 global renewable energy scenarios, *Energy.* 50 (2013) 62–73.
- [10] M. Li, S.J. Zinkle, 4.20 - Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 667–690.

- [11] D.J. Alexander, I.J. Beyerlein, Anisotropy in mechanical properties of high-purity copper processed by equal channel angular extrusion, *Mater. Sci. Eng. A*. 410–411 (2005) 480–484.
- [12] B. Sun, D. Yang, Experimental study on the heat transfer characteristics of nanorefrigerants in an internal thread copper tube, *Int. J. Heat Mass Transf.* 64 (2013) 559–566.
- [13] W. Zhou, Q. Wang, Q. Qiu, Y. Tang, J. Tu, K.S. Hui, et al., Heat and mass transfer characterization of porous copper fiber sintered felt as catalyst support for methanol steam reforming, *Fuel*. 145 (2015) 136–142.
- [14] V. Alekseenko, A. Alekseenko, The abundances of chemical elements in urban soils, *J. Geochem. Explor.* 147, Part B (2014) 245–249.
- [15] E. Zhang, F. Li, H. Wang, J. Liu, C. Wang, M. Li, et al., A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 4280–4287.
- [16] T. Notoya, Localized corrosion in copper tubes and the effect of anti-tarnishing pretreatment, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 389–391.
- [17] C.-L. Chen, J.S. Maki, D. Rittschof, S.L.-M. Teo, Early marine bacterial biofilm on a copper-based antifouling paint, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 83 (2013) 71–76.
- [18] S.L. Simpson, D.A. Spadaro, D. O'Brien, Incorporating bioavailability into management limits for copper in sediments contaminated by antifouling paint used in aquaculture, *Chemosphere*. 93 (2013) 2499–2506.
- [19] S. Gamerith, A. Klug, H. Scheiber, U. Scherf, E. Moderegger, E.J.W. List, Direct ink-jet printing of Ag-Cu nanoparticle and Ag-precursor based electrodes for OFET applications, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3111–3118.
- [20] J. Li, H. Lu, J. Guo, Z. Xu, Y. Zhou, Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1995–2000.
- [21] N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, I. Yonezu, Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes, *J. Power Sources*. 107 (2002) 48–55.

- [22] J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta, High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A198–A201.
- [23] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. Tarascon, High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications, *Nat. Mater.* 5 (2006) 567–573.
- [24] T. Zhai, C. Ding, L. Lu, C. Zhang, D. Yang, Autocatalytic deposition of copper coating on poly (ether ether ketone)/multiwalled carbon nanotubes composites via a palladium-free and simplified electroless process, *Mater. Lett.* 147 (2015) 46–49.
- [25] V. Rajkovic, D. Bozic, J. Stasic, H. Wang, M.T. Jovanovic, Processing, characterization and properties of copper-based composites strengthened by low amount of alumina particles, *Powder Technol.* 268 (2014) 392–400.
- [26] J. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, P. Nash, Reinforcing copper matrix composites through molecular-level mixing of functionalized nanodiamond by co-deposition route, *Mater. Sci. Eng. A.* 490 (2008) 293–299.
- [27] J.O. Bockris, M. Enyo, Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1187–1202.
- [28] E. Matisson, J.O. Bockris, Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1586–1601.
- [29] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2778–2791.
- [30] M. Scendo, The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 373–390.
- [31] C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek, An investigation of copper interconnect deposition bath ageing by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 457–468.

- [32] Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values, *Corrosion*. 53 (1997) 389–398.
- [33] D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Copper Electrochemical Reaction in Acid Medium Containing Chlorides, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) J32–J39.
- [34] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 867–882.
- [35] E.M. El-Giar, R.A. Said, G.E. Bridges, D.J. Thomson, Localized electrochemical deposition of copper microstructures, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 586–591.
- [36] C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, R. Wiart, Mechanism of copper deposition in a sulphate bath containing chlorides, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 367–375.
- [37] G. Moretti, F. Guidi, Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1995–2011.
- [38] A. De Agostini, E. Schmidt, W.J. Lorenz, A rotating ring—disk study of dissolved Cu(I) at the Cu/Cu(II) electrode in sulphate media, *Electrochimica Acta.* 34 (1989) 1243–1248.
- [39] G.G.O. Cordeiro, O.E. Barcia, O.R. Mattos, Copper electrodisolution mechanism in a 1M sulphate medium, *Electrochimica Acta.* 38 (1993) 319–324.
- [40] S. Magaino, Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain, *Electrochimica Acta.* 42 (1997) 377–382.
- [41] A. Corazza, I. Harvey, P.J. Sadler, ^1H , ^{13}C -NMR and X-ray absorption studies of copper(I) glutathione complexes, *Eur. J. Biochem.* 236 (1996) 697–705.
- [42] F.W. Hartstock, L.K. Thompson, Binuclear copper(I) complexes of some tetradentate pyridyl phthalazines, *Inorganica Chim. Acta.* 72 (1983) 227–232.
- [43] J.J. Fritz, Chloride complexes of copper(I) chloride in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2241–2246.

- [44] Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals (MGH, 2003)(T)(1125s), (n.d.).
- [45] M.R.G. de Chialvo, R.C. Salvarezza, D. Vasquez Moll, A.J. Arvia, Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride, *Electrochimica Acta*. 30 (1985) 1501–1511.
- [46] H.-H. Strehblow, B. Titze, The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS, *Electrochimica Acta*. 25 (1980) 839–850.
- [47] A. Nishikata, M. Itagaki, T. Tsuru, S. Haruyama, Passivation and its stability on copper in alkaline solutions containing carbonate and chloride ions, *Corros. Sci.* 31 (1990) 287–292.
- [48] Y. Jia, A. Bi, A. Selimovic, R.S. Martin, I.Z. Kiss, Periodic and complex waveform current oscillations of copper electrodisolution in phosphoric acid in an epoxy-based microchip flow cell, (2015).
- [49] D. Tromans, R. Sun, Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3235–3244.
- [50] G. Gao, B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen, The anodic dissolution processes of copper in sodium fluoride solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 2565–2574.
- [51] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, A. Roig, F. Vicente, Anodic Dissolution of Nickel across Two Consecutive Electron Transfers Calculation of the Ni(I) Intermediate Concentration, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C371–C377.
- [52] M. Sánchez, J. Gregori, M.C. Alonso, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta*. 52 (2006) 47–53.
- [53] J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Determination of time dependence of passive layer on nickel from instantaneous mass/charge function $F(dm/dQ)$ in competitive passivation/dissolution conditions, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 683–687.

- [54] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, M. Keddám, F. Vicente, Graphical Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Two Consecutive Irreversible Electron Transfers. 1. Theoretical Study of the Anodic Dissolution of Metals, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4584–4592.
- [55] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, M. Keddám, F. Vicente, Graphical Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Two Consecutive Irreversible Electron Transfers. 2. Zinc Anodic Dissolution in Acid Media, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4593–4598.
- [56] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, Growth of passive layers on nickel during their voltammetric anodic dissolution in a weakly acid medium, *Electrochimica Acta.* 52 (2006) 658–664.
- [57] J. Agrisuelas, J. Juan García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, An electromechanical perspective on the metal/solution interfacial region during the metallic zinc electrodeposition, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6046–6052.
- [58] N. Sato, G. Okamoto, Kinetics of the Anodic Dissolution of Nickel in Sulfuric Acid Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 897–903.
- [59] C. Cachet, R. Wiart, The kinetics of zinc dissolution in chloride electrolytes: Impedance measurements and electrode morphology, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 111 (1980) 235–246.
- [60] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Analysis of an impedance function of zinc anodic dissolution, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 235–247.
- [61] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Correlation between the fractal dimension of the electrode surface and the EIS of the zinc anodic dissolution for different kinds of galvanized steel, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 148–152.
- [62] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Kinetics of zinc anodic dissolution from the EIS characteristic points, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 722–727.
- [63] J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Vicente, An approximate theoretical impedance analysis of the anodic dissolution of nickel across nickel(II)

- stabilised by means of competitive anions, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 4062–4072.
- [64] J. Gregori, D. Gimenez-Romero, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente, Calculation of the rate constants of nickel electrodisolution in acid medium from EIS, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 920–928.
- [65] M.R. Barbosa, J.A. Bastos, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Chloride role in the surface of nickel electrode, *Electrochimica Acta*. 44 (1998) 957–965.
- [66] F. Vicente, J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, Cyclic voltammetric generation and electrochemical quartz crystal microbalance characterization of passive layer of nickel in a weakly acid medium, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 684–690.
- [67] J. Gregori, J.J. García-Jarëo, D. Giménez-Romero, F. Vicente, Effect of anions and oxygen on the kinetics of the anodic dissolution of nickel, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B206–B212.
- [68] J.D. Larson III, P.D. Bradley, S. Wartenberg, R.C. Ruby, Modified Butterworth-Van Dyke circuit for FBAR resonators and automated measurement system, in: 2000: pp. 863–868.
- [69] S.J. Martin, V.E. Granstaff, G.C. Frye, Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272–2281.
- [70] R.A. Etchenique, E.J. Calvo, Electrochemical quartz crystal impedance study of redox hydrogel mediators for amperometric enzyme electrodes, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4833–4841.
- [71] M.A. Mohamoud, A.R. Hillman, The effect of anion identity on the viscoelastic properties of polyaniline films during electrochemical film deposition and redox cycling, *Electrochimica Acta*. 53 (2007) 1206–1216.
- [72] A. Arnau, T. Sogorb, Y. Jimenez, Circuit for continuous motional series resonant frequency and motional resistance monitoring of quartz crystal resonators by parallel capacitance compensation, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 2724–2737.
- [73] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. F Phys.* 155 (1959) 206–222.

- [74] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, Cf: analysis of three procedures for its determination, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1613–1622.
- [75] L. Rodríguez-Pardo, J.F. Rodríguez, C. Gabrielli, H. Perrot, R. Brendel, Sensitivity, noise, and Resolution in QCM sensors in liquid media, *IEEE Sens. J.* 5 (2005) 1251–1256.
- [76] J.J. García-Jareño, C. Gabrielli, H. Perrot, Validation of the mass response of a quartz crystal microbalance coated with Prussian Blue film for ac electrogravimetry, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 195–200.
- [77] C. Gabrielli, M. Keddám, R. Torresi, Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2657–2660.
- [78] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, Cf: analysis of three procedures for its determination, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1613–1622.
- [79] C. Gabrielli, M. Keddám, N. Nadi, H. Perrot, Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 101–113.
- [80] N.Y. Gu, L. Niu, S.J. Dong, Simultaneous determination of both the calibration constant in an electrochemical quartz crystal microbalance and the active surface area of a polycrystalline gold electrode, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 48–50.
- [81] A. Arnau, Y. Jimenez, R. Fernández, R. Torres, M. Otero, E.J. Calvo, Viscoelastic Characterization of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Analysis at Quartz Crystal Study of the Surface Roughness Effect on the Effective Values of the Viscoelastic Properties of the Coating, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C455–C466.

- [82] R. Catalan, J. Agrisuelas, A. Cuenca, J.J. Garcia-Jareno, A.F. Roig, F. Vicente, Interfacial Role of Cesium in Prussian Blue Films, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H727–H733.
- [83] H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, Computation of Equivalent-Circuit Parameters of Quartz Crystals in Contact with Liquids and Study of Liquid Properties, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2142–2146.
- [84] S. Martin, V. Granstaff, G. Frye, Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272–2281.
- [85] D. Gimenez-Romero, J. Agrisuelas, J.J. Garcia-Jareño, J. Gregori, C. Gabrielli, H. Perrot, et al., Electromechanical phase transition in hexacyanometallate nanostructure (Prussian blue), *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7121–7126.
- [86] V.E. Granstaff, S.J. Martin, Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1319–1329.
- [87] D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Copper Electrochemical Reaction in Acid Medium Containing Chlorides, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) J32–J39.
- [88] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, J. Gregori, H. Perrot, et al., Usefulness of $F(dm/dQ)$ Function for Elucidating the Ions Role in PB Films, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F134–F140.
- [89] J. Agrisuelas, D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 549–553.
- [90] S.I.C. de Torresi, The effect of manganese addition on nickel hydroxide electrodes with emphasis on its electrochromic properties, *Electrochimica Acta.* 40 (1995) 1101–1107.
- [91] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 7634–7641.

- [92] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet, H. Perrot, Investigations of the anodic behaviour of iron in sulfuric medium by the electrochemical quartz crystal microbalance under ac regime, *Mater. Sci. Forum.* 185-188 (1995) 631–640.
- [93] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: Bulk zinc, *Electrochimica Acta.* 47 (2001) 509–518.
- [94] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, et al., EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: Zinc coatings, *Electrochimica Acta.* 47 (2002) 3409–3422.
- [95] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, REACTION MODEL FOR IRON DISSOLUTION STUDIED BY ELECTRODE IMPEDANCE - 1. EXPERIMENTAL RESULTS AND REACTION MODEL., *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 257–265.
- [96] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, REACTION MODEL FOR IRON DISSOLUTION STUDIED BY ELECTRODE IMPEDANCE - 2. DETERMINATION OF THE REACTION MODEL., *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 266–274.
- [97] S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, T. Osakai, Mechanistic study of the reduction of copper oxides in alkaline solutions by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 3493–3499.
- [98] M. Xu, H.D. Dewald, Impedance studies of copper foil and graphite-coated copper foil electrodes in lithium-ion battery electrolyte, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 5473–5478.
- [99] H. Yang, J. Kwak, Mass Transport Investigated with the Electrochemical and Electrogravimetric Impedance Techniques. 1. Water Transport in PPy/CuPTS Films, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 774–781.
- [100] H. Yang, J. Kwak, Mass Transport Investigated with the Electrochemical and Electrogravimetric Impedance Techniques. 2. Anion and Water Transport in PMPy and PPy Films, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4656–4661.

- [101] P.R. Bueno, C. Gabrielli, H. Perrot, Coloring ionic trapping states in WO₃ and Nb₂O₅ electrochromic materials, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5533–5539.
- [102] G. Garcia-Belmonte, P.R. Bueno, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, Relaxation processes in the coloration of amorphous WO₃ thin films studied by combined impedance and electro-optical measurements, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 853–859.
- [103] D.R. Rosseinsky, H. Lim, X. Zhang, H. Jiang, J.W. Chai, Charge-transfer band shifts in iron(III) hexacyanoferrate(II) by electro-intercalated cations via ground state-energy/lattice-energy link, *Chem. Commun.* (2002) 2988–2989.
- [104] D.R. Rosseinsky, H. Lim, H. Jiang, J.W. Chai, Optical Charge-Transfer in Iron(III)hexacyanoferrate(II): Electro-intercalated Cations Induce Lattice-Energy-Dependent Ground-State Energies, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6015–6023.
- [105] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. part i: The tool, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 8430–8437.
- [106] C. Gabrielli, M. Keddám, N. Nadi, H. Perrot, Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 101–113.
- [107] C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 3182–3191.
- [108] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. II. Application to Polypyrrole, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 3192–3201.
- [109] R.M. Uckoo, G.K. Jayaprakasha, S.D. Nelson, B.S. Patil, Rapid simultaneous determination of amines and organic acids in citrus using high-performance liquid chromatography, *Talanta*. 83 (2011) 948–954.

- [110] A.S. Pérez, J.H. Mendez, J.A.G. Bárez, Polarographic and spectrophotometric determination of citrate in commercial orange and lemon drinks, *Food Chem.* 32 (1989) 69–79.
- [111] B.Y. Beker, T. Bakır, İ. Sönmezoğlu, F. İmer, R. Apak, Antioxidant protective effect of flavonoids on linoleic acid peroxidation induced by copper(II)/ascorbic acid system, *Chem. Phys. Lipids.* 164 (2011) 732–739.
- [112] Z. Dursun, G. Nişli, Voltammetric behavior of copper(I)oxide modified carbon paste electrode in the presence of cysteine and ascorbic acid, *Talanta.* 63 (2004) 873–878.
- [113] A. Serpen, V. Gökmen, Reversible degradation kinetics of ascorbic acid under reducing and oxidizing conditions, *Food Chem.* 104 (2007) 721–725.
- [114] V. Tsionsky, E. Gileadi, Early stages in the electroplating of copper and silver on gold, *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 302 (2001) 120–127.
- [115] J.J.G.-J. David Gimenez-Romero, Formation of a Copper Oxide Layer as a Key Step in the Metallic Copper Deposition Mechanism, *J. Phys. Chem. C - J PHYS CHEM C.* 112 (2008).
- [116] D. Plausinaitis, V. Ratautaite, L. Mikoliunaite, L. Sinkevicius, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Quartz Crystal Microbalance-Based Evaluation of the Electrochemical Formation of an Aggregated Polypyrrole Particle-Based Layer, *Langmuir.* 31 (2015) 3186–3193.
- [117] R. Lucklum, C. Behling, P. Hauptmann, Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2488–2496.
- [118] J.O. Bockris, A.K.M.S. Huq, The Mechanism of the Electrolytic Evolution of Oxygen on Platinum, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 237 (1956) 277–296.
- [119] W. Smit, J.G. Hoogland, The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum—I. establishment of the participating anion, *Electrochimica Acta.* 16 (1971) 1–18.

- [120] B. Mlasi, D. Glasser, D. Hildebrandt, Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide in Acidic Copper Sulfate Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5589–5597.
- [121] D. Khamis, E. Mahe, F. Dardoize, D. Devilliers, Peroxodisulfate generation on boron-doped diamond microelectrodes array and detection by scanning electrochemical microscopy, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1829–1838.
- [122] K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochimica Acta.* 48 (2002) 431–436.
- [123] J. Balej, Thermodynamics of reactions during the electrosynthesis of peroxodisulphates, *Electrochimica Acta.* 29 (1984) 1239–1242.
- [124] A. Cuenca, J. Agrisuelas, R. Catalán, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Motional Resistance Evaluation of the Quartz Crystal Microbalance to Study the Formation of a Passive Layer in the Interfacial Region of a Copper|Diluted Sulfuric Solution, *Langmuir.* 31 (2015) 9655–9664.
- [125] N. Sato, Interfacial ion-selective diffusion layer and passivation of metal anodes, *Electrochimica Acta.* 41 (1996) 1525–1532.
- [126] D.D. Macdonald, The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA.* 56 (2011) 1761–1772.
- [127] J.J. Kim, Y.M. Young, Study on the Passive Film of Type 316 Stainless Steel, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 11847–11859.
- [128] M. Urbakh, L. Daikhin, Influence of the Surface Morphology on the Quartz Crystal Microbalance Response in a Fluid, *Langmuir.* 10 (1994) 2836–2841.
- [129] S. Smoliński, J. Sobkowski, Adsorption of sulfate ions on monocrystalline copper electrodes: the structural effects, *J. Electroanal. Chem.* 1 (1999) 1–8.
- [130] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Effects of anions size on the redox behavior of poly(o-toluidine) in acid solutions. An in situ vis-NIR cyclic spectroelectrogravimetry study, *Electrochimica Acta.* 125 (2014) 83–93.

- [131] L. Marín, C.E. Nanayakkara, J.-F. Veyan, B. Warot-Fonrose, S. Joulie, A. Estève, et al., Enhancing the Reactivity of Al/CuO Nanolaminates by Cu Incorporation at the Interfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 11713–11718.
- [132] A. Bund, M. Schneider, Characterization of the Viscoelasticity and the Surface Roughness of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Measurements at Quartz Crystals, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E331–E339.
- [133] D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, EQCM and EIS studies of $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$ electrochemical reaction in moderated acid medium, *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 25–33.
- [134] E. Warburg, Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom, *Ann. Phys.* 303 (1899) 493–499.
- [135] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 11–19.
- [136] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, Diffusion of neutral and charged species under small-signal a.c. conditions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 101 (1979) 307–316.
- [137] F.I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 9391–9396.
- [138] S. Kim, D.J. Duquette, Effect of Chemical Composition on Adhesion of Directly Electrodeposited Copper Film on TiN, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C417–C421.
- [139] M.A. Amin, Role of dissolved oxygen reduction in improvement inhibition performance of ascorbic acid during copper corrosion in 0.50 mol/L sulphuric acid, *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 341–345.
- [140] C. Ünaleroğlu, Y. Mert, B. Zümreoğlu-Karan, Synthesis and Characterization of Copper Ascorbate, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31 (2001) 1531–1543.
- [141] K. Hayakawa, Y. Hayashi, Detection of a Complex Intermediate in the Oxidation of Ascorbic Acid by the Copper (ii) Ion, *J. Nutr. Sci. Vitaminol. (Tokyo)*. 23 (1977) 395–401.

- [142] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 129–134.
- [143] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, C. Moreno, F. Vicente, Correction of mass drift in ac-electrogravimetry of Prussian Yellow films. Mass impedance under apparently non-steady state condition, *Electrochimica Acta.* 138 (2014) 200–209.
- [144] J.J. García-Jareño, D. Benito, A. Sanmatías, F. Vicente, Simulation of Impedance Spectra: A Computational and Electrochemical Exercise for University Students, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 738.