

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA I
LABORATORIO DE MATERIALES Y SUPERFICIE
(UNIDAD ASOCIADA AL C.S.I.C.)



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

TESIS DOCTORAL

**Electrodeposición y Caracterización
de Láminas de Cu_2O . Aplicación como
Electrodos de Baterías de Ión-Litio**

Shanti Bijani Chiquero

MÁLAGA, 2007

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA I
LABORATORIO DE MATERIALES Y SUPERFICIE
(UNIDAD ASOCIADA AL C.S.I.C.)



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

TESIS DOCTORAL

*ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE LÁMINAS DE Cu_2O . APLICACIÓN COMO
ELECTRODOS DE BATERÍAS DE IÓN-LITIO*

SHANTI BIJANI CHIQUERO

EN MÁLAGA, A 21 JUNIO DE 2007



***“Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu_2O .
Aplicación como Electrodos de Baterías de Ión-Litio”***

Memoria presentada por la Ingeniera Química D^a. Shanti Bijani Chiquero para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Málaga,

Fdo.: D^a. Shanti Bijani Chiquero

Dirigida por:

Dra. D^a. Mercedes Gabás Pérez
Profesora Titular del Departamento de Física Aplicada I
de la Universidad de Málaga

Dra. D^a. Lourdes Martínez Díez
Profesora Titular del Departamento de Física Aplicada I
de la Universidad de Málaga



D^a. MERCEDES GABÁS PÉREZ y D^a. LOURDES MARTÍNEZ DÍEZ,
Profesoras Titulares del Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Málaga

CERTIFICAN QUE:

La memoria presentada por la Ingeniera Química, D^a. Shanti Bijani Chiquero, bajo el título “*Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu₂O. Aplicación como Electroodos de Baterías de Ión-Litio*”, para optar al grado de Doctor por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una Tesis Doctoral, autorizamos mediante este escrito la presentación y defensa de la misma en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Málaga a 21 de Junio de 2007.

Fdo.: Dra. D^a. Mercedes Gabás Pérez
Profesora Titular del Departamento de
Física Aplicada I de la Universidad de Málaga

Fdo.: Dra. D^a. Lourdes Martínez Díez
Profesora Titular del Departamento de
Física Aplicada I de la Universidad de Málaga



D. JOSÉ RAMÓN RAMOS BARRADO, Catedrático de Física Aplicada y Director del Departamento de Física Aplicada I de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga

CERTIFICA QUE:

El presente trabajo de investigación titulado “*Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu₂O. Aplicación como Electroodos de Baterías de Ión-Litio*” ha sido realizado en los laboratorios del departamento de Física Aplicada I de esta facultad por la Ingeniera Química **D^a. Shanti Bijani Chiquero**, bajo la dirección de la Dra. D^a. Mercedes Gabás Pérez y la Dra. D^a. Lourdes Martínez Díez y constituye la memoria de la Tesis Doctoral de la interesada, cuya presentación autorizo.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en Málaga a 21 de Junio de 2007.

Fdo.: Dr. D. José Ramón Ramos Barrado
Catedrático y Director del Departamento de Física Aplicada I de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga

AGRADECIMIENTOS

Ante la finalización de la presente tesis doctoral quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta memoria.

En primer lugar quiero agradecer a mis dos directoras de tesis, D^ª. Mercedes Gabás Pérez y D^ª. Lourdes Martínez Díez, por haberme aceptado en su grupo de investigación y por haber confiado en mí para la realización de este proyecto. Agradecer a D^ª. Mercedes Gabás Pérez su apoyo y ayuda incondicionales, su paciencia y su confianza depositada en mí a la hora de tomar decisiones y su siempre compañía en todo momento durante los más de cuatro años de tesis doctoral. Agradecer a D^ª. Lourdes Martínez Díez su imprescindible dedicación y orientación en la elaboración de esta memoria, sus fundamentales consejos en la parte experimental e igualmente su gran apoyo y ayuda en el desarrollo de esta investigación y del trabajo expuesto. Gracias a las dos por hacer que esta memoria tenga sentido.

Quiero agradecer también al Director y Catedrático del departamento de Física Aplicada I, D. José Ramón Ramos Barrado su siempre atención e interés mostrados en la evolución de mi trabajo, su gran ayuda en los datos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y por estar continuamente pendiente de mi bienestar profesional, aspecto importante siempre en la ejecución de un buen trabajo de investigación. Gracias igualmente por haber confiado en mí en todo momento y por haber compartido conmigo ese congreso internacional por las calles quebequenses cercanas a St. Jean (pronunciado en francés).

Deseo expresar también mi agradecimiento a D. Julián Morales Palomino, Catedrático del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba, y de forma muy especial a D. Luis Sánchez Granados, Profesor titular de dicha Universidad por su indiscutible profesionalidad, ayuda y apoyo en la respuesta electroquímica de los electrodos cuyos resultados han sido fundamentales en el desarrollo, evolución y resolución de esta tesis.

Agradecer a D. Joaquín García Ruíz del Instituto de Ciencias de los Materiales de Aragón – CSIC y Profesor titular de la Universidad de Zaragoza, y de forma muy especial a Gloria Subías Peruga por su gran ayuda en los datos de Espectroscopia de Absorción de Rayos X.

No me puedo olvidar de D. Enrique Dalchiele, Profesor titular de la Universidad de Uruguay, por sus sabios consejos científicos, por compartir conmigo su gran experiencia y saber investigadoras durante las dos estancias en las que coincidió conmigo cuando estuvo en Málaga. Gracias por compartir conmigo tus conocimientos acerca de los mecanismos de nucleación y crecimiento de las láminas.

Llegados a este punto, deseo también expresar mi agradecimiento a todas las personas que integran el grupo de investigación y a todos los profesores del departamento de Física Aplicada I que, de forma directa e indirecta, han contribuido a mi formación científica e

investigadora. En este sentido, quiero extender mi agradecimiento a las personas que han compartido conmigo, día tras día, mi estancia y trabajo en el laboratorio. Agradecer a Miguel Sánchez González y a Rocío López Ibáñez por compartir su experiencia y saber científicos y por su gran ayuda mostrada siempre en todo momento. Gracias a ambos por ser buenos compañeros de trabajo. A Rocío de Lara Podadera por esas pequeñas charlas diarias. A las compañeras de despacho, Rocío Romero Pareja y MariCruz López Escalante.

Quiero agradecer a Sergio Andrés Cañete Hidalgo (Sergio) y María del Valle Martínez de Ayuso (Valle) su amistad y apoyo, sobre todo en la etapa final de mi tesis. A Valle, agradecerle además su profesionalidad en el análisis de las muestras por Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X.

A María del Carmen Martín Sedeño, doctora ya del departamento de Química Inorgánica, por ser siempre una buena amiga y por haber estado a mi lado durante el primer año de inicio de mi etapa investigadora. Del mismo modo quiero extender mi agradecimiento a los profesores y compañeros del departamento de Química Inorgánica por su ayuda prestada. En este sentido, quiero mencionar a María Ángeles Gómez de la Torre por compartir sus amplios conocimientos en Difracción de Rayos X.

A todo el personal de los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga (SCAI) y especialmente a Gregorio Martín (Goyo), técnico del laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido por sus consejos en los análisis de las muestras. Agradecer igualmente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba por las medidas realizadas mediante Microscopia de Fuerzas Atómicas.

Al Ministerio de Educación y Ciencia que mediante la concesión del proyecto MAT2002-04477-C02-01 (y por tanto de mi beca) ha permitido, en la medida que fue posible, la financiación económica de este trabajo.

Por último y no menos importante, quiero agradecer a mi familia su más sincero y cariñoso apoyo durante todo este tiempo, sobre todo en los momentos más difíciles de la escritura y finalización de esta memoria. Sin mis padres, Nieves y Bhagwan, mi hermano Gopal y mi hermana Kumari, esta tesis no sería la misma. Gracias por formar parte de mi vida.

Shanti Bijani Chiquero

*Dedico esta memoria a mis
Padres, a mi Hermano, a mi Hermana y
a la Persona que más quiero en este
mundo*

*Caminante, son tus huellas
el camino, y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.*

*Al andar se hace el camino,
y al volver la vista atrás,
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.*

*Caminante, no hay camino,
sino estelas en el mar.*

Antonio Machado (1875-1939)

ÍNDICE

PRÓLOGO	I
PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS GENERALES	III
CAPÍTULO 1: “INTRODUCCIÓN”	
1.1. BATERÍAS RECARGABLES DE IÓN-LITIO	1
1.1.1. <i>La energía electroquímica</i>	1
1.1.2. <i>Baterías recargables de ión-litio</i>	2
1.1.3. <i>Funcionamiento general de una batería recargable de ión-litio</i>	5
1.1.4. <i>Parámetros característicos de una batería</i>	10
1.1.5. <i>Evolución de los materiales empleados como electrodos negativos en las baterías recargables de ión-litio</i>	14
1.2. LÁMINAS DELGADAS	17
1.2.1. <i>Introducción</i>	17
1.2.2. <i>Aplicaciones</i>	18
1.2.3. <i>Técnicas de preparación de láminas delgadas</i>	19
1.2.4. <i>Técnicas empleadas en la síntesis en forma de lámina delgada de electrodos de baterías de ión-litio</i>	20
1.3. LA ELECTRODEPOSICIÓN COMO TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS	22
1.3.1. <i>Características y parámetros de la Electrodeposición</i>	22
1.3.2. <i>Electrodeposición de óxidos metálicos</i>	25
1.4. ELECTRODEPOSICIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE Cu_2O	27
1.4.1. <i>Estructura y generalidades del Cu_2O</i>	27
1.4.2. <i>Revisión histórica de la electrodeposición de láminas delgadas de Cu_2O</i>	30
1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

CAPÍTULO 2: “REACTIVOS, DISPOSITIVOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES”

2.1. REACTIVOS EMPLEADOS	39
2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL EMPLEADO EN LA PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	40
2.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL EMPLEADO EN EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE CICLABILIDAD DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO	44
2.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS EN LA SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS	47
2.4.1. Voltametría de barrido lineal	47
2.4.2. Electrodeposición galvanostática y potenciostática	48
2.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO	49
2.5.1. Técnicas galvanostáticas	49
2.5.2. Técnicas potenciostáticas	50
2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA	52
2.6.1. Difracción de rayos X (XRD)	52
2.6.1.1. Principios básicos de la técnica	52
2.6.1.2. Aplicaciones de XRD en láminas delgadas	55
2.6.1.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.....	56
2.6.2. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)	59
2.6.2.1. Principios básicos de la técnica	59
2.6.2.2. Procedimiento de análisis e interpretación de los espectros	61
2.6.2.3. Aplicaciones de XPS en láminas delgadas	63
2.6.2.4. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.....	63
2.6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	64
2.6.3.1. Principios básicos de la técnica	64
2.6.3.2. Aplicaciones de SEM en láminas delgadas	65
2.6.3.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas	65
2.6.4. Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)	66
2.6.4.1. Principios básicos de la técnica	67
2.6.4.2. Aplicaciones de AFM en láminas delgadas	68
2.6.4.3. Instrumentación empleada en el análisis.	

Condiciones experimentales aplicadas	68
2.6.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	68
2.6.5.1. Principios básicos de la técnica	70
2.6.5.2. Representaciones gráficas	73
2.6.5.3. Interpretación por circuitos equivalentes	75
2.6.5.4. Elementos de circuitos	76
2.6.5.5. Circuitos de impedancia	78
2.6.5.6. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas	79
2.6.6. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)	80
2.6.6.1. Principios básicos de la técnica	80
2.6.6.2. Adquisición de datos	87
2.6.6.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas	90
2.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
CAPÍTULO 3: “ELECTROSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE Cu₂O”	
3.1. INTRODUCCIÓN	93
3.2. TRATAMIENTO PREVIO DEL SUSTRATO DE TITANIO	94
3.3. INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO	101
3.3.1. Condiciones de síntesis	101
3.3.2. Voltametría de barrido lineal	102
3.3.3. Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)	106
3.3.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina	106
3.3.3.2. Estudio de la orientación preferencial y del tamaño de cristal	114
3.3.4. Análisis mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)	120
3.3.4.1. Estudio de la morfología y textura superficial	120
3.3.4.2. Medida del espesor de la lámina	126
3.3.5. Resumen	128
3.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN	129
3.4.1. Condiciones de síntesis	129
3.4.2. Voltametría de barrido lineal	129
3.4.3. Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)	133
3.4.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina	133
3.4.3.2. Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal	136
3.4.4. Análisis mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)	143
3.4.4.1. Estudio de la composición química superficial	143

3.4.5. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	157
3.4.5.1. Estudio de la morfología y textura superficial	157
3.4.5.2. Medida del espesor de la lámina	169
3.4.6. Análisis mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	172
3.4.6.1. Estudio del tamaño de grano con el espesor de la lámina	172
3.4.7. Resumen	174
3.5. INFLUENCIA DEL pH DEL BAÑO ELECTROLÍTICO	175
3.5.1. Condiciones de síntesis	175
3.5.2. Voltametría de barrido lineal	175
3.5.3. Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)	178
3.5.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina	178
3.5.3.2. Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal	180
3.5.4. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	185
3.5.4.1. Estudio de la morfología y textura superficial	185
3.5.4.2. Medida del espesor de la lámina	188
3.5.5. Resumen	189
3.6. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL PRECURSOR	190
3.6.1. Condiciones de síntesis	190
3.6.2. Voltametría de barrido lineal	190
3.6.3. Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)	194
3.6.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina	194
3.6.3.2. Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal	196
3.6.4. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	200
3.6.4.1. Estudio de la morfología y textura superficial	200
3.6.5. Resumen	205
3.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	206
ANEXO 1: “CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE LÁMINAS DELGADAS DE Cu₂O”	
A.1. INTRODUCCIÓN	208
A.2. CONDICIONES DE MEDICIÓN	209
A.3. RESULTADOS	210
A.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233

CAPÍTULO 4: “EMPLEO DE LÁMINAS DEPOSITADAS DE Cu₂O COMO ELECTRODOS NEGATIVOS DE BATERÍAS DE IÓN-LITIO”	
4.1. INTRODUCCIÓN	234
4.2. ELECCIÓN DE LOS ELECTRODOS	234
4.3. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS MORFOLÓGICOS DE LA LÁMINA DE Cu ₂ O EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO	238
4.4. ESTUDIO DEL RENDIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X	255
4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	276
CAPÍTULO 5: “CONCLUSIONES GENERALES”	278
APÉNDICE 1: “RELACIÓN DE FIGURAS”	281
APÉNDICE 2: “RELACIÓN DE TABLAS”	292

PRÓLOGO

Los recientes acontecimientos económicos adversos relativos a la dependencia del mercado financiero occidental con el precio del petróleo, nos hacen recordar la necesidad latente e imperiosa de encontrar y/o potenciar fuentes energéticas alternativas, que permitan a los países poseer una política energética independiente y, por otro lado aseguren un futuro energético ante las reservas limitadas de combustibles fósiles.

Diversas alternativas han sido ampliamente propuestas y estudiadas en las últimas décadas: energía nuclear, eólica, solar, etc., aunque todas ellas con ciertas limitaciones importantes como pueden ser los altos costes de producción, la peligrosidad para la población y el medio ambiente o la necesidad de encontrar enclaves geográficos muy precisos para su instalación y aprovechamiento.

Una alternativa energética muy eficiente es la utilización de fuentes de energía química, mediante pilas o baterías, dispositivos electroquímicos capaces de convertir en energía eléctrica la energía liberada por una reacción química. Características como la de actuar como fuente portátil de energía eléctrica para el caso de las baterías o almacenar energía eléctrica suministrada por una fuente externa junto a la variedad de reacciones químicas con las que se puede generar corriente eléctrica, y la diversidad de tamaño y potencia que suministran las baterías, permiten que estos dispositivos sean utilizados en numerosas funciones básicas de la sociedad contemporánea.

En el desarrollo de estos dispositivos energéticos basados en elementos electroquímicos (baterías), tanto fabricantes como usuarios demandan continuamente sistemas capaces de suministrar más energía con menor peso y volumen, que a su vez sean económicos e incluso, dada la creciente preocupación por problemas medioambientales, sean más seguros y con menores problemas para su reciclado.

En este sentido y a pesar del buen resultado que proporcionan los sistemas reversibles más conocidos, como Pb-ácido, Ni-Cd, no debe extrañar que surgieran, a principios de la década de los años ochenta, nuevos sistemas electroquímicos basados en reacciones con especies de inserción/intercalación de litio, siendo las baterías de ión-litio las que constituyen, hoy en día, la principal fuente de la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de diferentes equipos electrónicos portátiles como teléfonos, ordenadores, cámaras de video, etc., gracias a los altos valores de densidad de energía específica y volumétrica que son capaces de suministrar. Las ventajas de las baterías de ión-litio frente a otras más convencionales – Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-metal hidruro – son consecuencia de sus sobresalientes características: i) trabajan a valores de voltaje dos y tres veces superiores a los de las baterías de plomo y níquel, respectivamente; ii) desarrollan valores de potencia específica cercanos a los 300

$W \cdot kg^{-1}$, que son el doble de los suministrados por las baterías de plomo y níquel; iii) pueden ser cicladas eficientemente durante un elevado número de ciclos y; iv) se evita el empleo de estos metales tan pesados (plomo y cadmio) y de muy alta toxicidad (cadmio), además de presentar altos costes de obtención como es el caso del níquel y del cadmio.

El progreso en la minituarización de los dispositivos electrónicos ha reducido, además, los requerimientos de corriente y potencia a niveles extraordinariamente bajos, haciendo posible el uso de microbaterías como fuentes de potencia para estos dispositivos. En este sentido, durante los últimos años la preparación de materiales en forma de capas (denominadas también películas o recubrimientos) ha experimentado un considerable auge, dada la amplia variedad de aplicaciones tecnológicas de estos sistemas.

En el presente trabajo se pretende aplicar un método de preparación de láminas delgadas, de bajo o moderado coste, para la fabricación de electrodos de baterías de ión-litio, centrando la investigación, en la búsqueda de materiales nuevos, económicos y no tóxicos como es el caso del Cu_2O , susceptible de ser preparado mediante un procedimiento de síntesis bueno y económico para ser posteriormente desarrollado como electrodo de baterías de ión-litio capaz de proporcionar altas energías específicas.

PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS GENERALES

Esta memoria se encuadra dentro de una línea de investigación, iniciada hace varios años en el laboratorio de Materiales y Superficie (LM&S) del departamento de Física Aplicada I de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, cuyo objetivo global es la preparación de capas delgadas y recubrimientos mediante métodos de bajo coste que puedan ser aplicados en la industria (*spray pirolisis, electrospray, dip coating, spin coating y electrodeposición*). El mayor esfuerzo investigador del grupo va dirigido a la obtención de materiales para aplicaciones energéticas (energía solar, electrodos de baterías de ión-litio, control térmico en edificios, superficies selectivas, óxidos transparentes conductores) prestando especial interés a la determinación de las propiedades físicas (ópticas, eléctricas, mecánicas) y químicas (composición química, estados de oxidación) de las capas e intercaras y a la relación entre la microestructura y las propiedades macroscópicas de los materiales.

El objetivo de la presente tesis doctoral es el desarrollo de láminas de Cu_2O mediante métodos de bajo coste para la obtención de electrodos de baterías de ión-litio de 4-5 V y capacidades específicas superiores a $100 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. Se pretende optimizar electrodos para el diseño de baterías prototipo de ión-litio tipo botón, demostrando que éstas, que son de gran aplicabilidad comercial, pueden ser fabricadas utilizando métodos sencillos y económicos de preparación de películas delgadas.

Para llevar a cabo tal aplicabilidad se ha seleccionado la técnica de electrodeposición que nos permite la síntesis de materiales en forma de láminas delgadas a baja temperatura, bajo coste y alta pureza con un buen control del espesor y de la textura, además de una buena adherencia con el sustrato.

Se pretende obtener, a través de esta técnica, recubrimientos de Cu_2O con tamaño de partícula micrométrico y submicrométrico, homogéneos en composición y tamaño, con morfologías bien definidas, así como la síntesis de sistemas nanoestructurados, donde la distribución del tamaño de las partículas sea la más estrecha posible.

El propósito de esta memoria es la optimización de los métodos y condiciones de preparación para conseguir láminas de propiedades físicas y químicas adecuadas a los fines descritos anteriormente. Para ello, se ha estudiado la influencia sobre dichas propiedades de algunas de las variables de electrodeposición, tales como el potencial aplicado, la temperatura y el pH del baño electrolítico así como la concentración del precursor empleado.

Se han analizado cada uno de los recubrimientos obtenidos mediante la aplicación de diferentes técnicas de caracterización físico-químicas como difracción de

rayos X (XRD), espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia de fuerzas atómicas (AFM) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), con la finalidad de poder obtener un estudio completo de la caracterización de las propiedades químicas, estructurales y eléctricas de las láminas en función de la influencia de las variables de trabajo.

Por último, se ha estudiado la respuesta electroquímica de algunos de estos materiales como electrodos de baterías de ión-litio, correlacionando las características estructurales y morfológicas de los mismos con los procesos de ciclabilidad y los valores de capacidad específica obtenidos. El análisis mediante espectroscopia de absorción de rayos X nos permite determinar la composición de fases de los electrodos en diversos puntos del ciclado y de esta forma estudiar el mecanismo de reacción con el litio.



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

"INTRODUCCIÓN"

1.1. BATERÍAS RECARGABLES DE IÓN-LITIO.

- 1.1.1. *La energía electroquímica.*
- 1.1.2. *Baterías recargables de ión-litio.*
- 1.1.3. *Funcionamiento general de una batería recargable de ión-litio.*
- 1.1.4. *Parámetros característicos de una batería.*
- 1.1.5. *Evolución de los materiales empleados como electrodos negativos en las baterías recargables de ión-litio.*

1.2. LÁMINAS DELGADAS.

- 1.2.1. *Introducción.*
- 1.2.2. *Aplicaciones.*
- 1.2.3. *Técnicas de preparación de láminas delgadas.*
- 1.2.4. *Técnicas empleadas en la síntesis en forma de lámina delgada de electrodos de baterías de ión-litio.*

1.3. LA ELECTRODEPOSICIÓN COMO TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS.

- 1.3.1. *Características y parámetros de la electrodeposición.*
- 1.3.2. *Electrodeposición de óxidos metálicos.*

1.4. ELECTRODEPOSICIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE Cu_2O .

- 1.4.1. *Estructura y generalidades del Cu_2O .*
- 1.4.2. *Revisión histórica de la electrodeposición de láminas delgadas de Cu_2O .*

1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1.1. BATERÍAS RECARGABLES DE IÓN-LITIO.

1.1.1. La Energía Electroquímica.

Algunas claves para la evolución de la sociedad en el siglo XXI están relacionadas con las áreas de conocimiento relativas a Energía, Medioambiente y Tecnología.

Desde principios de la civilización se han buscado continuamente fuentes de energía que proporcionen un aumento del bienestar: combustibles fósiles, energía nuclear, energía solar, etc¹.

A comienzos de la industrialización surge la necesidad de utilizar fuentes de energía más eficientes, convenientes, no contaminantes y seguras. Como es bien conocido, el consumo energético que realiza la sociedad se basa mayoritariamente en la utilización de combustibles fósiles, lo que conlleva una gran contaminación y al calentamiento global del planeta, aparte de ser una fuente limitada de recursos.

En este escenario, la utilización de la energía electroquímica como fuente energética alternativa resulta muy atractiva y presenta diversas ventajas, entre ellas su facilidad de transporte y regeneración.

Hoy en día existen numerosos sistemas capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química. Estos sistemas son denominados células electroquímicas. Un conjunto de estas células es conocido como batería². Una batería es un dispositivo que almacena energía química para ser liberada más tarde como electricidad. Algunas baterías están formadas por una sola celda eléctrica, otras están formadas por dos o más celdas conectadas en serie, para aumentar el voltaje final.

Pero todas las baterías no son iguales. Algunas las usamos para luego desecharlas (o mejor las reciclamos) porque no se pueden recargar; éstas son las baterías "primarias", convencionales o alcalinas y se usan en múltiples aplicaciones, algunas tan vitales como la alimentación de marcapasos.

Cuando el proceso químico puede ser invertido por la corriente eléctrica sin que se produzca una degradación inmediata del sistema, nos encontramos con las baterías recargables o secundarias, las cuales, satisfacen necesidades muy distintas, tales como sistemas de alimentación ininterrumpida para sistemas informáticos de elevada importancia estratégica. Las baterías recargables constituyen indudablemente hoy en día una fuente de energía práctica y eficaz con características muy interesantes como son³:

- Disponibilidad de energía de emergencia ante la falta de suministro de la fuente principal.
- Posibilidad de utilización en aparatos electrónicos portátiles.
- Suministro de energía a los vehículos para sus componentes eléctricos o bien simplemente para su movimiento, y
- Regulación de la demanda de energía en centrales eléctricas, entre otras.

Además, su investigación y desarrollo se incrementa día a día, al igual que ocurre con otras fuentes energéticas alternativas, dada la preocupación existente por la previsible escasez de recursos disponibles de combustibles fósiles y su limitada primacía como fuente principal de energía de consumo mundial.

1.1.2. Baterías Recargables de Ión-Litio.

La primera batería recargable fue la batería ácida de plomo diseñada por Gastón Planté a finales del siglo XIX⁴. Después de más de cien años, este sistema electroquímico sigue vigente, con evidentes mejoras, y es todavía el más fabricado en todo el mundo. La razón de la prolongada vigencia de este invento tecnológico en nuestra sociedad radica principalmente en dos aspectos:

- Alta interconversión.
- Bajo grado de descomposición del electrolito.

Estos dos aspectos hacen que las baterías ácidas de plomo sean muy reversibles, alargando su vida media de uso. Además hay que añadir que el material de partida, el plomo, es fácil de obtener, muy económico y 100 % reutilizable.

Las baterías ácidas de plomo se basan en reacciones electroquímicas en las que la energía producida es directamente proporcional a la cantidad de reactivos. Por otro lado, la densidad de energía que suministran los electrodos depende de la reacción electroquímica que interviene, es decir, del número de electrones por unidad de masa. En el caso de la batería ácida de plomo resulta difícil mantener constante la energía que suministran estas baterías y al mismo tiempo disminuir la cantidad de materia activa, por lo que la miniaturización de tales baterías resulta ser un objetivo complicado⁵.

Las baterías de plomo junto con las de Ni-Cd, comercializadas también desde hace tiempo y de indiscutible aplicación en la industria y la tecnología han dominado durante muchos años el mercado⁶⁻⁸. Las baterías de plomo son todavía de uso común en vehículos automóviles donde se destinan a cubrir necesidades básicas tales como

las de arranque, iluminación e ignición mientras que las baterías de Ni-Cd, menos demandadas actualmente, se siguen empleando aún en artículos de electrónica de consumo, como videocámaras y ordenadores o teléfonos móviles⁹.

Los sistemas anteriormente mencionados fueron los más utilizados durante décadas, no obstante, no es de extrañar que tanto fabricantes como usuarios demanden continuamente baterías más ligeras, capaces de desarrollar más energía o potencia, que proporcionen un voltaje más alto, y que sean más baratas. Por otro lado, además de la necesidad de estas mejoras, es preciso saber que los elementos que las componen son altamente contaminantes, especialmente el cadmio cuyos procesos de reciclado no están bien establecidos.

También hay que señalar que a este enorme mercado mundial habría que añadir a más largo plazo el no menos importante mercado de baterías recargables para tracción de automóviles eléctricos. En este campo la necesidad de mejora es igualmente patente. De hecho, las baterías son el punto débil de los prototipos existentes en el mercado del automóvil. Sus limitadas prestaciones y alto precio relativo hacen dura la competencia con vehículos convencionales de combustión. Sin embargo, la creciente demanda social de tecnologías limpias, más respetuosas con el medio ambiente, hace especialmente deseable el desarrollo de vehículos eléctricos, al menos para uso en entornos urbanos.

En esta intensa búsqueda surgieron a principios de la década de los 90, nuevos sistemas basados en reacciones de especies de litio¹⁰⁻¹¹. La aparición de un concepto totalmente nuevo, denominado batería de ión-litio, se puede considerar como una revolución en esta área de investigación.

En pocos años, las baterías de ión-litio se convirtieron en la principal fuente energética de los aparatos electrónicos portátiles, gracias a que pueden almacenar más energía por unidad de volumen o peso que las baterías tipo níquel-hidruro metálico, níquel-cadmio (ambas baterías de Ni son una evolución de las baterías alcalinas) y baterías ácidas de plomo (figura 1.1).

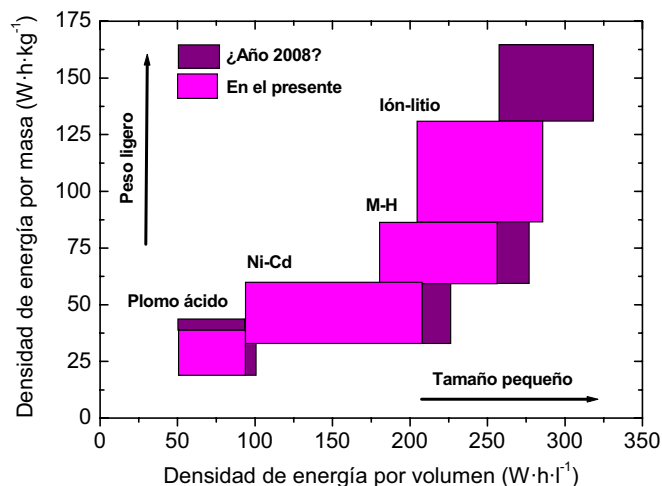


Figura 1.1. Densidad energética de varios tipos de baterías recargables

El concepto de batería de ión-litio es el resultado de muchos años de estudio y esfuerzo de muchos grupos de investigación. De hecho, la historia de las baterías recargables de litio arranca 40 años atrás¹², y el concepto de batería ión-litio surge como necesidad de sustituir el litio metálico¹³⁻¹⁴, consecuencia de las malas propiedades de ciclabilidad y seguridad que presenta.

La reducción del ión litio a litio metálico origina crecimientos dendríticos sobre el electrodo metálico¹⁵, lo que causa problemas de cortocircuito de la batería y, a veces, su posible explosión. Además, parte del litio que crece dendríticamente, puede quedar aislado al reaccionar con el electrolito¹⁶ por lo que se haría necesario un exceso de litio metálico respecto de la cantidad estequiométrica. Esto contribuiría al descenso de la densidad energética de la batería.

Para superar estos dos problemas se han propuesto dos alternativas:

- Baterías de litio con electrolito sólido, que evita el crecimiento dendrítico pero presenta el problema de la baja conductividad iónica, y
- Baterías de ión-litio, en las que se sustituye el litio metálico por un electrodo capaz de intercalar o insertar litio.

Hoy en día, el desarrollo tecnológico de las baterías de ión-litio es muy elevado y son muchas las aplicaciones que requieren su uso¹⁵.

- Información tecnológica: video cámara, cámaras digitales, teléfonos móviles, ordenadores personales, etc.
- Herramientas y máquinas portátiles: taladros, sierras eléctricas, lijadoras, etc.
- Vehículos: desde pequeños automóviles (carros de golf) hasta coches híbridos y autobuses eléctricos.

Las baterías de ión-litio suelen presentar una estabilidad de alrededor de 500 ciclos y se fabrican en diferentes modelos y tamaños, como por ejemplo, para pilas de botón, baterías de teléfonos móviles, etc.

Fue en Japón donde comenzaron a desarrollarse a partir de 1991¹. Este país sigue siendo el primer fabricante de este tipo de baterías, con una producción cercana a los 800 millones de unidades por año, que supone el 75 % de la producción mundial¹⁷.

1.1.3. Funcionamiento General de una Batería Recargable de Ión-Litio.

Como se ha mencionado anteriormente, una batería es un conjunto de celdas electroquímicas, dispuestas generalmente en serie para aumentar el voltaje final, que es capaz de almacenar la energía liberada por una reacción química y luego suministrarla como energía eléctrica. Cada celda electroquímica está formada por un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y un circuito externo que pone en contacto a los electrodos.

En el diseño primitivo de una batería de ión-litio, y como ocurre de modo general en las baterías recargables a temperatura ambiente, los electrodos son materiales de inserción. La razón de su amplio y eficaz uso se debe a que las reacciones de inserción electroquímica son simples y reversibles.

El conocimiento de estos materiales de inserción se remonta a 1841, y la idea de utilizarlos como electrodos de baterías se debe a Steele¹⁸⁻²⁰ en trabajos publicados en 1973.

Una reacción de inserción consiste en una reacción de estado sólido en la que la especie denominada huésped (M) reacciona ocupando sitios vacantes (□) en la estructura de otra especie a la que se denomina anfitrión (A).

La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular (Li^+ , Na^+ , H_2O ,...), siendo la capacidad donadora de electrones una propiedad común a todas ellas. Las especies anfitrión suelen ser un sólido, por lo general cristalino (óxidos, calcogenuros, oxohaluros, grafito y haluros), con una estructura "abierta", o sea, con sitios asequibles para el huésped, interconectados para permitir su difusión²¹⁻²⁴. La red anfitrión debe reunir una serie de requisitos:

- Estabilidad termodinámica y cinética del sólido a la temperatura de reacción.
- Posiciones vacantes que puedan ser ocupadas por la especie huésped.
- Alta movilidad de la especie huésped dentro de la red anfitrión a la temperatura de reacción.
- Propiedades conductoras que permitan la movilidad de los electrones del circuito externo.

La reacción [1.1] esquematiza el proceso electroquímico redox que ocurre en una batería de ión-litio.



La reacción [1.1] es topotáctica, y si los cambios estructurales producidos por la especie huésped (M) en la estructura anfitrión (A) no son muy drásticos, la reacción ocurre de modo reversible.

En las baterías ión-litio, la especie huésped son los iones Li^+ (que dan nombre a la batería).

El litio es el metal más ligero hoy por hoy conocido ($P_m = 6.939 \text{ g/mol}$), el cual posee un elevado potencial estándar de reducción (-3.040 V). La combinación de estas dos características proporciona al elemento unas propiedades energéticas muy favorables, con una capacidad específica teórica de 3860 Ah/Kg (vs. $\text{Zn } 820 \text{ Ah/Kg}$, $\text{Pb } 260 \text{ Ah/Kg}$)²⁵⁻²⁷. No obstante, el valor tan negativo del potencial de reducción del Li hace que este elemento sea termodinámicamente inestable en disolventes protónicos, como es el caso del agua, reduciendo el diseño de las baterías de ión-litio al empleo de electrolitos no acuosos. Por tanto, y a diferencia de las baterías de litio, el empleo de compuestos de inserción litiados en lugar de litio metálico como electrodo en las baterías de ión-litio, aumenta la estabilidad en aire de estas baterías, por lo que su ensamblado y su diseño no requieren condiciones de trabajo tan exigentes como en las baterías primarias de litio^{3,28-33}.

El funcionamiento de las baterías de ión-litio se basa en el proceso de inserción-desinserción de iones Li^+ utilizando dos compuestos de intercalación como electrodos. El potencial de salida de la batería es el correspondiente a la diferencia de potencial entre ambos compuestos de intercalación, que puede estimarse de la diferencia de potencial de cada uno de ellos por separado respecto del par Li^+/Li . Con la intención de que el potencial de la batería de ión-litio sea lo más alto posible debe seleccionarse como electrodo positivo un material que tenga un potencial alto de intercalación respecto del litio, y como electrodo negativo uno que lo tenga lo más bajo posible.

Por tanto, uno de los electrodos de la batería debe contener previamente el litio en su estructura de tal manera que durante las sucesivas etapas de carga-descarga sean estos iones Li^+ los que salgan de un electrodo para poder insertarse en el otro³⁴⁻³⁵. Durante el funcionamiento de una batería de ión-litio, tienen lugar dos procesos químicos: el proceso de carga y el proceso de descarga.

➤ Durante el proceso de carga:

Durante este proceso se suministra energía en forma de corriente eléctrica a la batería, de tal manera que los iones Li^+ fluyen del electrodo positivo al electrolito y de éste al electrodo negativo donde se produce la reducción de la especie anfitrión y la inserción del ión huésped (Li^+). En el electrodo positivo se oxida el material de inserción.

El electrolito permite el paso de iones pero no de electrones. Durante el proceso de carga, éstos últimos fluyen también del electrodo positivo al negativo pero a través del circuito externo. Hacemos, por tanto, el electrodo negativo más negativo y el electrodo positivo más positivo, aumentando la diferencia de potencial entre ellos y por tanto, el voltaje de la celda.

➤ Durante el proceso de descarga:

Ocurre el proceso justamente contrario al proceso de carga; la batería suministra corriente eléctrica. Los electrones fluyen por el circuito externo hacia el electrodo positivo saliendo del electrodo negativo. Este proceso fuerza a los iones litio a salir (des- inserción) del electrodo negativo produciéndose la oxidación del mismo a la vez que se insertan en el electrodo positivo, lo que origina la reducción de este último material. A medida que avanza el proceso de descarga, se modifica el potencial (E) suministrado por cada electrodo, lo que origina una disminución del voltaje de salida de la batería.

La movilidad de los iones Li^+ entre los electrodos es posible al estar ambos en contacto con un electrolito formado por una sal de litio disuelta en un disolvente no

acuoso. Entre las sales de litio más comunes destacan el LiClO_4 y LiPF_6 , mientras que los disolventes más utilizados son el carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetoxietano (DME), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de dimetilo (DMC).

La figura 1.2 muestra, a través de los esquemas correspondientes, las diferencias que existen entre una batería de litio y una batería de ión-litio.

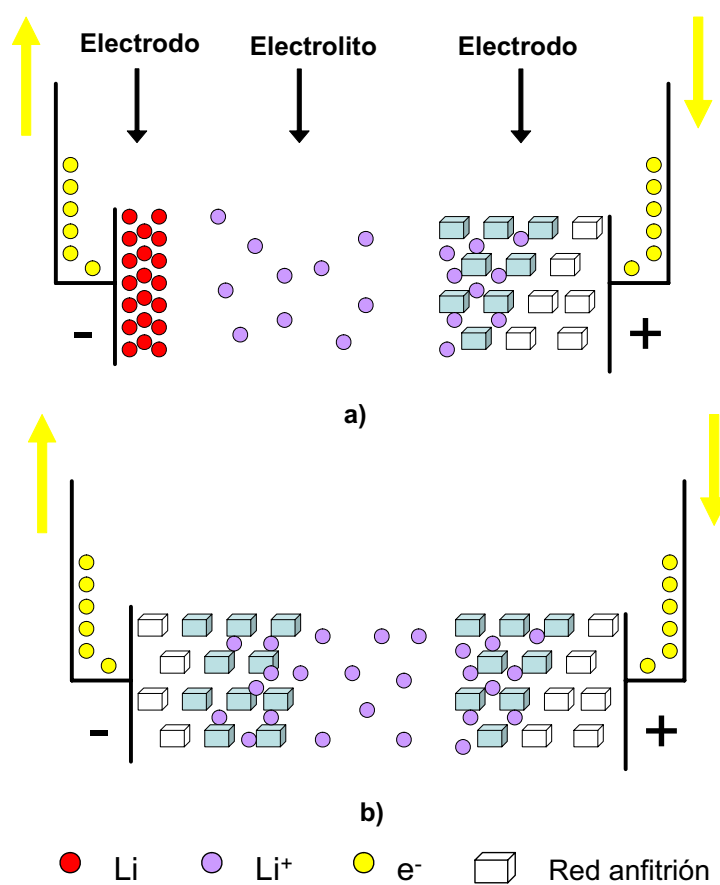


Figura 1.2. Esquema de a) Una batería de litio y b) Una batería de ión-litio

La figura 1.3 muestra la estructura de una batería de ión-litio.



Figura 1.3. Estructura de una batería de ión-litio

Una lámina de aluminio actúa de colector de corriente del cátodo, una lámina de cobre es el colector del ánodo, ya que este metal no reacciona con el ión litio a bajos voltajes. Entre las láminas se dispone el separador, constituido por delgadas películas porosas de propileno empapado del electrolito orgánico.

Como regla general, en el diseño de una batería de ión-litio, los compuestos que se utilizan como electrodos han de ser capaces de insertar litio siguiendo un proceso reversible, y este proceso ha de mantener una alta capacidad específica (energía liberada por unidad de masa de material activo, Ah/kg) durante los ciclos de carga-descarga. Además, sus estructuras tienen que ser estables a lo largo de estos ciclos sucesivos, de lo contrario, las tensiones continuadas acabarían destruyéndolos.

En la figura 1.4 se muestra el intervalo de potencial electroquímico de distintos compuestos de inserción estudiados hasta ahora para su aplicación a este tipo de baterías, tomando como referencia el potencial del litio metálico.

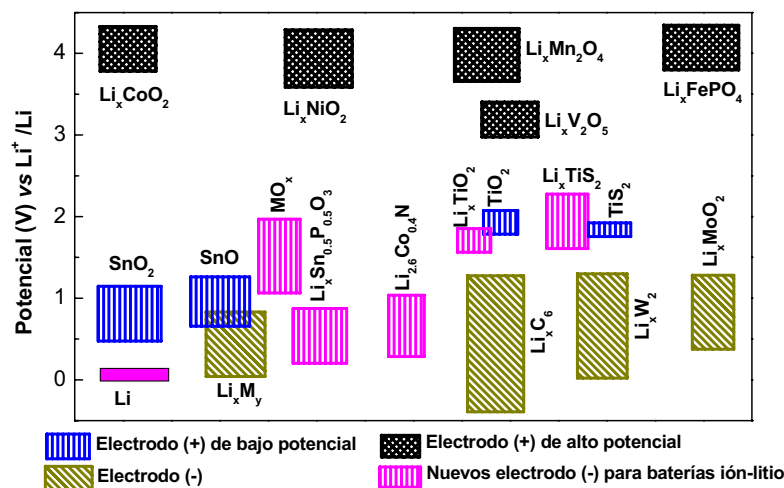


Figura 1.4. Intervalo de potencial de distintos compuestos de inserción, tomando como referencia el potencial del litio metal

1.1.4. Parámetros Característicos de una Batería.

La cantidad de energía liberada por una batería, antes de que su potencial descienda a valores ineficaces es una característica fundamental de la batería y puede expresarse en función de diversas magnitudes³⁶⁻³⁷. Todas ellas se basan en la generación de una determinada cantidad de carga en relación a la cantidad o a las dimensiones del material activo. La utilización de cada una de ellas dependerá del campo de aplicación de la batería. Algunas de las magnitudes más utilizadas son:

Capacidad, Q : informa del número de electrones que circula por el circuito externo, o lo que es lo mismo, la cantidad de electricidad que puede almacenarse. Dicha magnitud puede expresarse como:

$$Q = nzF \quad [1.2]$$

donde z es el número de moles de la especie activa que participa en una reacción electroquímica concreta, n es el número de electrones transferidos por cada mol y F la constante de Faraday cuyo valor es 96487 C/mol (26800 mA·h/mol) y equivale al número de coulombios empleados para transformar un equivalente de cualquier sustancia. Aunque Q viene dada en coulombios, suele expresarse en

amperios-hora. Cuando se duplica la masa de material activo, se duplica también la capacidad, por lo que la información que se obtiene de este parámetro no es una característica del proceso que tiene lugar sino de la batería en particular. La capacidad es pues un parámetro útil desde el punto de vista industrial y comercial, pero las perspectivas de un material nuevo se comprenden mejor si uno se refiere a una magnitud intensiva.

Capacidad específica, Q_e :

$$Q_e = Q/m \quad [1.3]$$

donde m representa el peso del material activo. El hecho de que muchas de las aplicaciones de las baterías estén enfocadas a la dotación de movilidad y autonomía a ciertos aparatos de consumo eléctrico (marcapasos, relojes de pulsera, etc), hace que sea deseable una elevada relación energía/peso. En otros ámbitos de aplicación, tales como el almacenamiento de reservas energéticas, es más importante el ahorro de espacio que de peso. En estos casos se utiliza la **capacidad volumétrica** ($A \cdot h/dm^3$), que equivale a la carga suministrada por la batería dividida por el volumen de material activo.

Utilizando la capacidad específica tenemos cuantificada la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa, si bien desconoceríamos cuál sería la energía almacenada en la celda electroquímica que estemos estudiando.

Energía específica, ϵ_e : es el producto de la capacidad específica y el potencial de salida:

$$\epsilon_e = Q_e \cdot E \quad [1.4]$$

La energía máxima que puede obtenerse por mol en condiciones normales mediante una determinada reacción de intercalación vendría dada por la variación de la energía libre de dicho proceso

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad [1.5]$$

donde E^0 representa el potencial termodinámico de equilibrio, es decir, la diferencia de potencial (V) que puede medirse entre los bornes de la batería cuando no pasa corriente a través de ella. Si el sistema no se encuentra en condiciones normales de equilibrio, la ecuación de Nernst proporciona el valor del potencial de la celda E .

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right) \quad [1.6]$$

Las dimensiones de la energía específica son J/g pero suele venir expresada en W·h/kg. En la definición de energía específica, se ha supuesto el potencial de salida constante durante toda la reacción; sin embargo, es más general el caso en que dicho potencial varíe durante el transcurso de la reacción. En este caso la energía específica viene dada por la expresión:

$$\varepsilon_e = \frac{n \cdot z \cdot F}{m} \int_0^{x^{\max}} E(x) \cdot dx \quad [1.7]$$

siendo x la fracción molar de producto obtenido.

$$x = \frac{i \cdot t \cdot PM}{n \cdot F \cdot m} \quad [1.8]$$

donde i es la corriente eléctrica que fluye por la batería durante un tiempo t y PM el peso molecular de la sustancia.

Para que la expresión anterior tenga validez y la carga transferida pueda ser asignada exclusivamente a la reacción electroquímica principal se tiene que cumplir que no existan reacciones paralelas que consuman parte de los electrones que llegan al electrodo.

Potencia específica, (W/gr): expresada en vatios (W) por gramos (gr), la potencia específica da idea de la rapidez con que la energía específica almacenada puede ser extraída del sistema para ser utilizada. Depende de la velocidad de difusión de los iones en los electrodos y en el electrolito, por lo que generalmente se determina de forma empírica.

En la práctica, los valores obtenidos de las expresiones anteriores son menores debido a que en ellos no se ha contemplado el recipiente de la celda que acoge a los materiales activos y otros componentes. Éstos suponen un aumento adicional del peso y volumen cuya medida dependerá del buen diseño de la batería y de los materiales empleados en su construcción.

El correcto funcionamiento de una batería implica que la reacción de transferencia de electrones sólo tenga lugar cuando la celda esté en uso y no cuando se encuentre en circuito abierto.

Los procesos de auto-descarga se deben a la reactividad entre uno o ambos electrodos y el electrolito. Estas reacciones pueden consumir paulatinamente el electrodo en el periodo que transcurre desde el montaje de la celda hasta su utilización. El resultado es una batería con un voltaje y una capacidad más bajos de lo esperado. Cuando el producto de estas reacciones es insoluble en el electrolito, puede

adherirse a la superficie del electrodo bloqueando finalmente la reacción de auto-descarga de la batería. Este hecho se denomina *efecto de pasivación*. Este fenómeno posee la ventaja de que preserva el interior del electrodo de la descomposición total durante el almacenamiento, pero, en cambio, origina polarizaciones importantes cuando la batería se descarga.

La reutilización de la batería requiere la inversión del proceso electroquímico llevado a cabo mediante la restitución de los reactivos de partida por la aplicación de una corriente de signo contrario a la del proceso de descarga. Si la celda es recargable, la curva del potencial de la celda frente a la cantidad de carga transferida presenta un perfil similar a la obtenida durante la descarga, aunque con potenciales superiores.

Las investigaciones científicas sobre la aplicabilidad de un material como electrodo en baterías secundarias se basan en la observación de su comportamiento bajo sucesivos ciclos de carga y descarga.

Algunos de los términos utilizados en el ámbito científico para definir las características de ciclado del sistema son:

Factor de carga: es el cociente entre la capacidad de la curva de descarga y la capacidad de la curva de carga. Este parámetro toma valores superiores a la unidad cuando coexisten reacciones colaterales al proceso principal del electrodo.

Eficacia del ciclo: es el cociente entre la energía de la curva de descarga y la energía de la curva de carga.

Vida media: representa el número de ciclos carga-descarga a los que puede ser sometida la celda electroquímica antes de que la capacidad, energía u otros parámetros decaigan significativamente. Debido a la cantidad de factores que influyen en este parámetro (reversibilidad de la reacción de inserción, reacciones secundarias, degradación del electrolito, resistencia de las interfases, etc) es un parámetro que se determina experimentalmente.

Velocidad: se define como el tiempo, expresado en horas, que la celda requiere para que todo el material electrodico alcance la capacidad teórica. Hace referencia a las condiciones de intensidad en que la batería se descarga.

La tabla 1.1 muestra valores comparativos de algunas de las propiedades energéticas y de ciclabilidad de distintas baterías existentes en el mercado:

	Ni-Cd	Ni-MH	ión-litio(coke)	ión-litio (grafito)
Densidad de energía W·h/Kg	40	60	90	90
Densidad volumétrica W·h/l	100	140	210	210
Tensión nominal (V)	1.2	1.2	3.6	3.6
Ciclo de vida	1000	800	1000	1000
Auto-descarga (% / mes)	15	20	6	6
Ciclo de descarga máxima (C) *	10	3	2	2
Corriente de carga (C) *	1	1	1	1
Tensión de carga	1.5	1.5	4.1	4.2
Tiempo de carga	3	3	2.5	2.5
Temperatura de uso	15 - 40	15 - 40	10 - 40	10 - 40

Tabla 1.1. Propiedades energéticas y de ciclabilidad de algunas baterías

1.1.5. Evolución de los Materiales Empleados como Electrodo Negativos en las Baterías de Ión-Litio.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las baterías de ión-litio constituyen hoy en día la principal fuente de energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de diferentes equipos electrónicos portátiles como teléfonos, ordenadores, cámaras de vídeo, etc, debido a su excelente rendimiento electroquímico, a su gran densidad de energía específica y volumétrica y a su gran flexibilidad en comparación con el resto de las baterías convencionales (Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-MH...).

Entre las ventajas que presentan las baterías ión-litio frente a las baterías convencionales se encuentran³⁸

- Trabajan a valores de voltaje dos y tres veces superiores a los de las baterías de plomo y níquel, respectivamente;
- Desarrollan valores de potencia específica cercanos a los $300 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, que son el doble de los suministrados por las baterías de plomo y níquel.

Numerosos han sido los compuestos que se han propuesto para ser utilizados en baterías de ión litio, utilizándose como electrodos positivos materiales de elevada energía potencial de intercalación, y como electrodos negativos materiales de baja energía potencial frente al electrodo de litio, respectivamente (ver figura 1.4).

Para ambos electrodos, sus materiales deben poseer estructuras que se mantengan estables a lo largo de los sucesivos ciclos de carga y descarga ya que de lo contrario, las tensiones continuadas acabarían por destruirlos.

No obstante, y en concordancia con el interés de la presente tesis doctoral, se analiza tan sólo, y de modo abreviado, la evolución de los materiales empleados como electrodos negativos en las baterías ión-litio, descartando de dicho resumen, los materiales más comúnmente investigados como electrodos positivos.

Las primeras baterías de ión-litio fueron comercializadas a partir de 1990, por la firma Sony Energetic Inc., usando en su diseño grafito como electrodo negativo³⁹. Estas baterías utilizan el óxido LiCoO_2 como electrodo positivo y como electrolito una disolución de LiPF_6 en una mezcla de carbonato de etileno y dimetil carbontato.

La elección de carbón fue consecuencia de los numerosos y exhaustivos estudios realizados en diversos sistemas basados en el elemento carbono, como el grafito, coke y carbones de baja cristalinidad, actuando como electrodos negativos en baterías recargables de litio⁴⁰. Estos materiales presentan la capacidad de almacenar iones litio de forma reversible entre las láminas de átomos de carbono y desarrollar un potencial lo suficientemente bajo, en relación al par Li/Li^+ . Ambas características les permiten actuar como electrodo negativo en baterías de ión-litio. La capacidad teórica máxima que proporciona el grafito se calcula a partir de la inserción de un litio por cada seis átomos de carbono (LiC_6 , 372 A·h / kg).

Si bien estos carbones cumplen los requerimientos necesarios para su uso en las actuales baterías comerciales, también es cierto que presentan ciertas limitaciones:

- 1) Pérdida de material debido a la intercalación de litio con el consiguiente hinchamiento y aumento significativo del parámetro de red.
- 2) Deterioro del electrodo como consecuencia de fenómenos de co-intercalación del disolvente, por ejemplo carbonato de propileno.
- 3) En aquellos materiales menos sensibles a sufrir procesos de co-intercalación, pérdida de capacidad después de la primera intercalación del litio.

Por otra parte, poder cubrir con baterías de ión-litio el futuro mercado de los automóviles eléctricos, exige baterías con prestaciones energéticas mayores que las que tienen las primeras comercializadas.

Estas limitaciones han motivado un interés científico creciente en el desarrollo de materiales inorgánicos alternativos que puedan actuar como electrodos negativos, que sean capaces de suministrar mayores capacidades y que permitan la fabricación

de baterías de altas prestaciones energéticas. Así, simultáneamente a la investigación sobre nuevos carbones, se han propuesto nuevos materiales que podemos agrupar en:

- a) Óxidos, calcogenuros y nitruros de metales de transición.
- b) Metales que formen aleaciones reversibles de litio, tales como, Al, Si, Sn, Pb, In Bi, Sb y Ag.

Estos nuevos materiales propuestos se caracterizan por la originalidad de poder reaccionar con el litio de manera electroquímicamente reversible sin que ocurran reacciones de inserción. Dos tipos de reacciones cumplen estas condiciones:

- Reacciones en las que el compuesto sufre una descomposición reversible al reaccionar con el litio.
- Reacciones en las que el litio forma aleaciones reversibles.

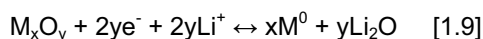
La importancia de estas nuevas propuestas ha supuesto una "revolución" en el estudio de las baterías de ión-litio pues, además de descubrirse nuevos mecanismos de reacción, se han desarrollado materiales con densidades energéticas muy elevadas en comparación con la teórica calculada para el grafito, que permiten el diseño de baterías de altas prestaciones energéticas.

Destacamos entre estos tipos de materiales alternativos a los carbones, los óxidos de metales de transición 3d que están teniendo hoy en día un gran desarrollo como electrodos en las baterías de ión-litio y son los materiales objeto de estudio de la presente tesis doctoral.

Descomposición electroquímica reversible de compuestos de metales de transición mediante reacción con litio.

Una alternativa muy reciente para el desarrollo de nuevos electrodos negativos fue propuesta por Tarascon y col⁴¹. Este grupo de investigación encontró que los óxidos de metales de transición (M_xO_y , $M = Co, Ni, Cu, Fe$), que en años anteriores se investigaron como electrodos positivos, pueden reaccionar también de forma reversible con litio a bajos potenciales, lo que los identifica por primera vez como electrodos negativos para baterías ión-litio.

El mecanismo propuesto es bastante simple, y se esquematiza con la reacción⁴²:



El material no actúa como compuesto de inserción sino que se descompone por reducción con litio. Además, el Li_2O formado en el proceso de reducción actúa como material electroquímicamente activo en la reacción inversa. Este comportamiento del Li_2O era desconocido anteriormente pues la descomposición de este compuesto no es favorable termodinámicamente. Se relaciona el carácter nanométrico de las partículas metálicas formadas en el proceso de reducción con la promoción cinética de la reacción en estado sólido del material activo. En este estado de agregación, las partículas poseen una reactividad electroquímica mejorada hacia el proceso de formación/descomposición del Li_2O ⁴³.

Los óxidos de metales de transición pueden suministrar valores de capacidad específica, durante el ciclaje de la batería, de hasta $700 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, claramente superiores a los que ofrecen los carbones. Recientemente, se han estudiado varios óxidos de metales de transición como electrodos negativos: FeO , Fe_2O_3 , LiFeO_2 , Li_5FeO_4 , CoO , Co_3O_4 , NiO , CuO y Cu_2O ⁴⁴⁻⁵³. Sin embargo, algunos de ellos presentan un potencial alto frente al par redox Li^+/Li ($\sim 1.5 \text{ V}$), desaconsejado para electrodos negativos. Por ello, los estudios se extienden también a otros compuestos metales de transición – entre ellos fluoruros, nitruros, boratos y sulfuros - que reaccionan a valores más bajos de potencial⁵⁴⁻⁵⁶.

El sistema original $\text{LiCoO}_2\text{-C}$ patentado por Sony sigue siendo el más comercializado hoy en día. Este sistema desarrolla una energía específica de $100 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ y una aceptable ciclabilidad de más de 500 ciclos, lo que lo convierte en una batería atractiva⁵⁷. Sin embargo, ésta no es la batería ideal en cuanto a ciclabilidad y requerimientos energéticos y por tanto, es necesario seguir realizando esfuerzos que permitan mejorar las características de este tipo de baterías. En este sentido, el objetivo de esta tesis es profundizar en el estudio del Cu_2O en forma de láminas delgadas como electrodo negativo en estas baterías, con el fin de mejorar su funcionamiento.

1.2. LÁMINAS DELGADAS.

1.2.1. Introducción.

Hoy en día, el progreso de la minituarización de los dispositivos electrónicos ha reducido los requerimientos de corriente y potencia a niveles extraordinariamente bajos, haciendo posible el uso de microbaterías como fuentes de potencia para estos dispositivos. En este sentido, durante los últimos años la preparación de materiales en forma de láminas delgadas (denominadas también películas o recubrimientos) ha experimentado un considerable auge, dada la amplia variedad de aplicaciones tecnológicas que presentan estos sistemas.

En esta memoria se han sintetizado los electrodos para las baterías de ión-litio en forma de láminas delgadas por la repercusión que está teniendo hoy en día el desarrollo de estos dispositivos energéticos cara a suministrar más energía con el menor peso y volumen posibles. Además, la integración de estas baterías a nivel de chip obliga a preparar los componentes de la batería con tecnología de fabricación compatible con las usadas en microelectrónica.

1.2.2. Aplicaciones.

El estudio de materiales en forma de lámina delgada es sin duda un tema de gran actualidad, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico.

En los últimos años, la tecnología de recubrimientos y capas delgadas ha alcanzado un fuerte desarrollo debido a la gran variedad de aplicaciones, que van desde los recubrimientos protectores y decorativos utilizados en la industria mecánica y del automóvil, hasta las capas selectivas empleadas en paneles arquitectónicos, filtros ópticos, películas semiconductoras, optoelectrónicas y magnéticas, etc.

Todo este desarrollo ha sido posible gracias a los avances recientes tanto en la tecnología de vacío, como en las técnicas de deposición, de análisis de superficies y de caracterización eléctrica, mecánica y óptica.

La tabla 1.2 resume una serie de aplicaciones de las láminas delgadas en distintos campos.

APLICACIONES	
ÓPTICAS	Recubrimientos antireflectivos y decorativas Filtros interferenciales Guías de onda
ELÉCTRICAS	Dispositivos semiconductores Actuadores piezoeléctricos
MAGNÉTICAS	Almacenamiento de información
QUÍMICAS	Barreras de difusión Protección contra la oxidación o corrosión Sensores para gases/líquidos
MECÁNICAS	Dispositivos micromecánicos.

Tabla 1.2. Algunas aplicaciones de las láminas delgadas

1.2.3. Técnicas de Preparación de Láminas Delgadas.

Las láminas delgadas se forman por la deposición sobre la superficie de un soporte material llamado sustrato, de materiales con espesores uniformes.

Los materiales depositados en forma de láminas delgadas pueden ser monocristalinos, policristalinos o amorfos, estequiométricos o no⁵⁸⁻⁵⁹.

Los materiales másicos o en "bulk" generalmente se sintetizan a partir del polvo del material de partida con un tamaño de partícula del orden de la micra. Las láminas delgadas se depositan a partir de átomos o pequeños grupos de átomos que generalmente ocupan una posición fija nada más alcanzar el sustrato. Este proceso da lugar a crecimientos fuera del equilibrio que tiene como consecuencia la aparición de materiales con propiedades nuevas. El crecimiento de láminas delgadas ha originado la aparición de fases desconocidas en los materiales másicos, así como de efectos interesantes en muchas aplicaciones, asociados a la bidimensionalidad del sistema y caracterizados, entre otros aspectos, por el espesor y la orientación cristalina de la lámina.

Las técnicas empleadas para la deposición de láminas delgadas se dividen en dos grandes grupos:

- Técnicas de deposición química.
- Técnicas de deposición física.

En las primeras, las láminas se producen por la reacción química de diversos compuestos para producir un material en forma de película delgada. Dentro de este grupo se encuentran las técnicas de deposición química por reacción en fase vapor, las técnicas electroquímicas, las técnicas de oxidación, el proceso sol-gel y las técnicas de deposición mediante spray pirólisis⁶⁰.

Entre las técnicas físicas de deposición están la pulverización catódica o "sputtering", la evaporación térmica o bombardeo con cañón de electrones, evaporación con fuentes de difusión (Knudsen), evaporación por láser pulsado (ablación con láser) y las técnicas de crecimiento epitaxial utilizando haces moleculares⁶¹.

Seleccionar una u otra técnica a la hora de preparar láminas delgadas depende de una serie de factores como son:

- Material que ha de ser depositado (composición, estructura, etc).
- Espesor y velocidad de deposición deseados.

- Limitaciones impuestas por la temperatura de deposición.
- Adhesión del depósito al sustrato.
- Homogeneidad de las capas a lo largo del espesor.
- Pureza de los materiales de partida.
- Complejidad y coste del equipo.
- Disponibilidad y problemas de seguridad en el manejo de las materias primas.
- Eliminación de los subproductos para evitar la contaminación.

1.2.4. Técnicas Empleadas en la Síntesis en forma de Lámina Delgada de Electrodo de Baterías de Ión-Litio.

Hasta ahora, los electrodos sintetizados en forma de láminas delgadas se preparaban generalmente mediante sputtering, evaporación por haz de electrones, deposición por láser de pulsos y deposición química en fase vapor⁶². Sin embargo, estos métodos además de su elevado coste poseen otras desventajas tales como la dificultad del control de la estequiometría, la necesidad de largos períodos de deposición para la obtención de los recubrimientos y su utilidad muy limitada para recubrimientos de área elevada.

Existen varios métodos alternativos de preparación de láminas delgadas en los que estos inconvenientes se minimizan. Algunos de estos métodos implican el crecimiento de las láminas a partir de disoluciones químicas, denominadas técnicas químicas. Debido a su simplicidad y economía, estos métodos, como los métodos sol-gel, han sido extensamente utilizados para la preparación de películas delgadas para diferentes dispositivos⁶³, pero con escasa incidencia en la tecnología de las baterías recargables.

Entre los métodos alternativos de preparación de dichas láminas como electrodos de baterías de ión-litio podemos destacar la preparación de recubrimientos por pulverización pirolítica⁵² el cual presenta una serie de importantes ventajas respecto a los otros métodos, sobre todo en su posible uso industrial y que se concretan en que no requieren una fuerte inversión ya que no utiliza vacío. Sin embargo, tiene la dificultad de no poder obtener depósitos limpios superficialmente, influyendo esto en la pureza del material sintetizado.

Otro método de deposición por pulverización modificado es la deposición por pulverización electrostática. En este caso se usa una atomización electrodinámica para producir el aerosol. La obtención de partículas muy finas a partir del líquido, el precursor disuelto en un alcohol, se consigue mediante la aplicación de altos campos eléctricos. Aunque un número reducido de grupos de investigación ha comenzado a utilizar este método para baterías de ión-litio⁶⁴⁻⁶⁷, la pureza del material final formado sigue siendo un problema a la hora de valorar la calidad de las películas obtenidas.

En esta memoria se ha empleado la técnica de electrodeposición para la síntesis de los materiales, en forma de láminas delgadas, aplicados como electrodos de baterías de ión-litio, ya que se presenta como un buen método de síntesis de materiales de bajo coste económico y relativa simplicidad.

A diferencia de los métodos antes citados, la electrodeposición presenta una importante ventaja ya que se lleva a cabo en disoluciones, generalmente acuosas, las cuales permiten trabajar a presión ambiente y temperaturas bajas (normalmente por debajo de 90°C)⁶⁸. El depósito tiene lugar por oxidación o reducción de los iones presentes en el baño electrolítico al transferir electrones con el sustrato del electrodo.

Una gran variedad de materiales han sido preparados empleando esta técnica⁶⁹⁻⁷⁰. Este método se ha usado para el diseño de electrodos de baterías de ión-litio⁷¹, sobre todo en la síntesis de materiales basados en aleaciones de estaño⁷²⁻⁷³.

Entre las numerosas ventajas que presenta la deposición electroquímica frente a otras técnicas de síntesis son:

- Control de la estequiometría, del espesor y de la morfología y microestructura de las películas a través de los parámetros electroquímicos.
- Obtención de películas relativamente uniformes sobre sustratos de formas complejas.
- Posibilidad, en muchos casos, de altas velocidades de deposición.
- No se requiere condiciones de síntesis de alto vacío ni altas temperaturas.
- Permite la obtención de materiales de alta pureza.
- Técnica barata a nivel económico.

El método de electrodeposición permite la obtención de capas de espesor y textura controlados, además de capas con una buena adherencia al sustrato, siendo

este último aspecto básico y fundamental en la preparación de electrodos para baterías.

1.3. LA ELECTRODEPOSICIÓN COMO TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS.

1.3.1. Características y Parámetros de la Electrodeposición.

La electrodeposición se produce haciendo pasar una corriente eléctrica entre un electrodo de trabajo y otro auxiliar separados por un electrolito, provocando sobre el primer electrodo una reacción de oxidación o de reducción que lleva consigo la formación sobre el mismo de un depósito insoluble en el electrolito. Transcurre conforme tiene lugar la transferencia de electrones entre el electrodo-sustrato y la fase disolución adyacente.

Es una técnica ampliamente empleada para la obtención de películas finas o gruesas, recubrimientos, fases metaestables y nanopartículas de metales, óxidos e hidróxidos.

En la electrodeposición se establece un control sobre los electrones que circulan entre los electrodos, bien regulando el potencial, bien regulando la intensidad de corriente que se hace circular. Las características propias de la electrodeposición se refieren a continuación⁷⁴:

- La síntesis electroquímica tiene lugar en las zonas próximas al electrodo de trabajo, dentro de la doble capa eléctrica, la cual posee un alto gradiente de potencial de $10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Las reacciones que transcurren bajo estas condiciones dan lugar a productos difíciles de obtener en una síntesis química tradicional.
- Los productos son depositados sobre el electrodo en forma de láminas delgadas o recubrimiento.
- Se trata de una técnica que permite la síntesis a bajas temperaturas, limitada sólo por el punto de ebullición del electrolito.

- Permite un control de la cinética del proceso a través de la corriente que circula en la celda y un control de la termodinámica por imposición del potencial aplicado.
- Permite la obtención de productos con características morfológicas y estructurales no obtenidos a través de otras técnicas.
- La composición del material puede ser controlada variando la composición del baño electrolítico.
- Se trata de una técnica de fácil desarrollo, barata y disponible, permitiendo la obtención de productos de alta pureza.

El éxito de una reacción de electrodeposición depende de la elección adecuada de los parámetros de reacción. Entre estos parámetros están:

- El tipo de electrodo (inerte o reactivo).
- El electrolito.
- La temperatura, pH, concentración y composición de la solución electrolítica.
- El tipo de la celda (de un compartimento o varios). Una celda con varios compartimentos no sólo permite separar el producto de la reacción catódica del obtenido de la reacción anódica sino que se puede controlar la composición química del producto variando la composición del electrolito.

Por tanto, muchas son las variables que intervienen en un experimento electroquímico. La figura 1.5 muestra las variables de importancia en las celdas electroquímicas.

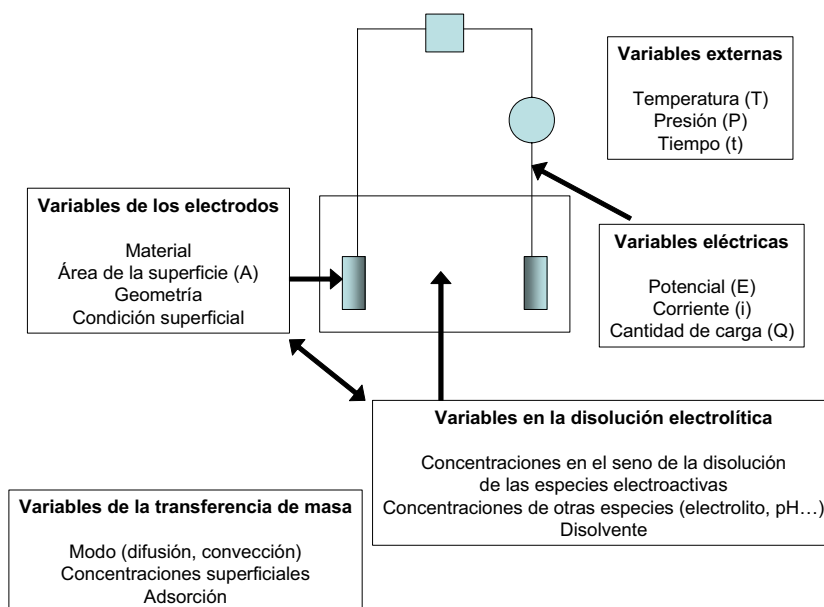


Figura 1.5. Variables de celda que intervienen en un experimento electroquímico

La investigación del comportamiento electroquímico de un sistema consiste en mantener ciertas variables de la celda electroquímica constantes y observar cómo otras variables (generalmente, potencial, corriente o concentración) varían con cambios en las variables controladas.

Elegidos los parámetros de la reacción, existen básicamente dos formas de proceder a la hora de realizar la electrodeposición: la síntesis galvanostática y la potencioestática, dependiendo de cuál de las dos variables relacionadas, intensidad y potencial, se fije (la otra tomará el valor que determine el propio sistema).

En una síntesis galvanostática, se impone la circulación de una intensidad de corriente determinada, lo que significa controlar la velocidad de reacción y, por lo tanto, preferentemente, la morfología del depósito.

La síntesis potencioestática se lleva a cabo en una celda de tres electrodos polarizando el electrodo de trabajo a un potencial determinado respecto al electrodo de referencia. La ventaja de la síntesis potencioestática es que se puede conseguir un producto de una única fase, seleccionando el potencial al cuál se da la reacción de dicha fase.

En una síntesis potencioestática, normalmente el valor de potencial al que transcurre una reacción electroquímica no se conoce con antelación y más aún cuando se pretende estudiar un sistema nuevo. Para ello, es necesario previo a la síntesis aplicar un barrido de potencial en la celda a una velocidad constante entre dos límites de potencial y observar si se registran valores de densidades de corriente, señal de que transcurre una reacción electroquímica. Normalmente, el potencial inicial del barrido corresponde al potencial de circuito abierto y el potencial final, en el caso de trabajar con un electrolito acuoso, al potencial de oxidación y/o reducción del agua. La síntesis potencioestática se llevará a cabo si se ha detectado reacción electroquímica en el barrido de potencial.

Puesto que el objetivo principal en la primera parte de la presente tesis doctoral es la determinación de los valores de los diferentes parámetros electroquímicos que conducen a la obtención de fase pura de Cu_2O , se ha empleado la técnica de electrodeposición potencioestática para la síntesis de láminas delgadas de Cu_2O sobre sustrato inerte de titanio por cambio del estado de oxidación del ión metálico complejado en disolución acuosa. En la segunda parte, se ha empleado el modo galvanostático, para el estudio del comportamiento electroquímico de estos materiales como electrodos de baterías de ión-litio.

1.3.2. Electrodeposición de Óxidos Metálicos.

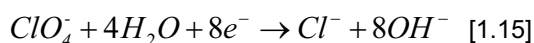
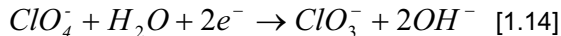
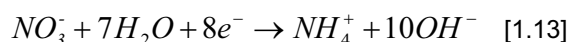
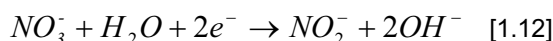
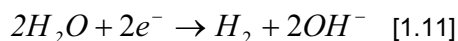
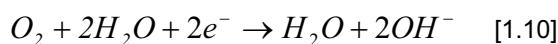
Una forma de preparar películas de óxidos/hidróxidos de un metal mediante crecimiento electroquímico es por oxidación de un sustrato de dicho metal sumergido en un baño. Por esta técnica se han obtenido muchos oxihidróxidos de considerable interés práctico por su capacidad de almacenar carga (Ni, Mn), su actividad electrocromática (Ni, Rh, Ir), sus propiedades electrocatalíticas (Ru) y su actividad fotoelectroquímica (Cu, Ni, Fe).

También pueden prepararse películas de óxidos metálicos sobre sustratos inertes mediante procesos de crecimiento que impliquen precursores totalmente disueltos mediante las dos técnicas de electrosíntesis siguientes:

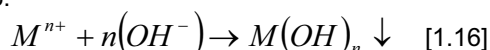
- Cuando el metal posee varios estados de oxidación, la deposición se puede llevar a cabo cambiando electroquímicamente el estado de oxidación desde el de la especie precursora soluble al de la depositada (insoluble) de una de las siguientes formas:
 - Como sucedería en la síntesis de Cu_2O , por reducción de iones Cu (II) presentes en el baño a Cu (I), insoluble.
 - Como sucedería en la síntesis de algunos óxidos de hierro, por oxidación de iones Fe (II) solubles a Fe(III) insolubles. El estado de

oxidación mayor, Fe (III), experimenta hidrólisis y da lugar al hidróxido (FeOOH), que se deposita sobre el sustrato.

- La síntesis electroquímica se puede llevar a cabo sin cambio del estado de oxidación del ión metálico. Por ejemplo, en el método de electrogeneración de base, los procesos catódicos (de reducción) se emplean para generar una base en la superficie del electrodo, que hidroliza los iones metálicos o los complejos metálicos iónicos disueltos. Las reacciones catódicas más frecuentes incluyen la reducción del agua (reacciones [1.10] y [1.11]), nitrato (reacciones [1.12] y [1.13]), perclorato (reacciones [1.14] y [1.15]), y moléculas orgánicas como la quinona.



El aumento local del pH provoca que el ión metálico se deposite como hidróxido en el cátodo:



La reacción para la electrogeneración de base se elige tras considerar el potencial de reducción, la cinética electroquímica y si se desea la formación de gas (H₂, por ejemplo). El método de electrogeneración de base se ha usado como un medio para depositar películas de hidróxido de níquel para baterías⁷⁵.

La síntesis de corriente alterna o electrolisis pulsada es otra de las técnicas de obtención de materiales que combina la oxidación anódica con la reducción catódica mediante intervalos de tiempos alternativos de ambas técnicas⁷⁴. El mecanismo de una electrolisis pulsada es bien sencillo. Durante el proceso, el electrodo de trabajo es alternamente polarizado anódicamente durante un periodo de tiempo t_1 , para luego ser polarizado catódicamente durante otro periodo de tiempo t_2 . Las corrientes anódicas (i_a) y catódica (i_c), o bien los potenciales (V_a y V_c) pueden ser variados. El valor de $i_a \cdot t_1$

determina el espesor del depósito anódico mientras que $i_c \cdot t_2$ determina el espesor catódico. A través de esta técnica se pueden obtener láminas delgadas de óxidos de Pb y Tl así como superlaminados de la forma $Tl_a-Pb_bO_c/Tl_dPb_eO_f$.

La tabla 1.3 resume las técnicas de electrodeposición de óxidos metálicos mencionadas anteriormente en función de la aplicación del producto.

TÉCNICA	APLICACIÓN
Electrogeneración de base por reducción catódica	Síntesis de electrodos de baterías secundarias, fabricación de láminas delgadas/recubrimiento de hidróxidos
Oxidación anódica	Síntesis de compuestos con alto estado de oxidación
Reducción catódica	Síntesis de compuestos con bajo estado de oxidación
Síntesis de corriente alterna	Síntesis de mezclas/soluciones sólidas

Tabla 1.3. Técnicas de electrodeposición empleadas en síntesis de óxidos metálicos

En esta memoria se ha empleado el método de reducción catódica para la electrodeposición de las muestras de Cu_2O susceptibles de ser probados como electrodos de baterías de ión-litio.

1.4. ELECTRODEPOSICIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE Cu_2O .

1.4.1. Estructura y Generalidades del Cu_2O .

El mineral cuprita (Cu_2O) es un óxido de metal de transición de color gris rojizo, con una densidad de $6 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$, que cristaliza en el sistema cúbico con una red cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) tipo NaCl y con un parámetro de red de $a = b = c = 4.267 \text{ \AA}^{76}$.

Se trata de un mineral muy frecuente, formado por pequeñísimos cristales de sección generalmente octaédrica, de color blanco-gris algo azulado y con fuertes reflexiones internas de color rojo. En la actualidad, su abundancia ha decrecido de forma significativa de tal forma que ya no es tan fácil encontrar Cu_2O en un alto

porcentaje sobre la Tierra como seguramente lo era en tiempos anteriores (1963). El mayor cristal de Cu_2O que se ha hallado alcanza los 2 mm de tamaño.

La figura 1.6 muestra (a) la imagen del mineral cuprita (Cu_2O) y (b) la estructura cristalina del Cu_2O .

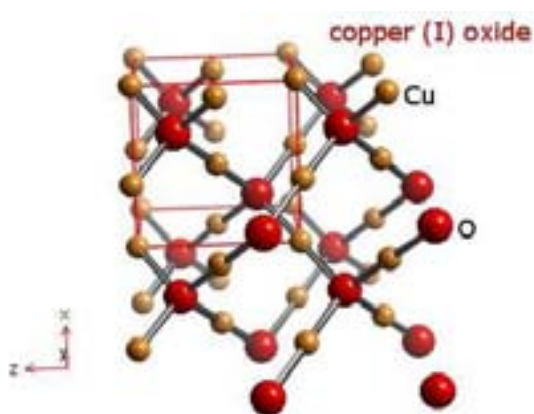


Figura 1.6. a) Mineral cuprita, b) Estructura cristalina del Cu_2O

El Cu_2O es un semiconductor tipo-p no estequiométrico de carácter iónico y covalente que posee una energía de band-gap de 2.0 eV, un nivel aceptor de 0.4 eV sobre la banda de valencia y un nivel dador de electrones de 1.1 eV por debajo de la banda de conducción⁷⁷.

Debido a su bajo coste, alta absorbancia solar, baja emitancia térmica y a su simple proceso de fabricación, el Cu_2O es considerado como uno de los mejores y más prometedores materiales semiconductores para multitud de aplicaciones, tales como:

- Dispositivos de células solares de bajo coste⁷⁷⁻⁸¹.
- Dispositivos fotovoltaicos⁸²⁻⁸⁵.
- Material fotocatalítico del agua⁸⁶⁻⁸⁷.
- Sensor piezoeléctrico y termoeléctrico⁸⁸.
- En la preparación de superconductores de alta temperatura⁸⁹.

- Electroodos de baterías de ión-litio^{42,53,71,90}.

Otras de las características del Cu₂O frente a otros materiales son:

- El material de partida es relativamente barato, no tóxico y de bastante abundancia sobre la Tierra.
- Su coste de producción es relativamente bajo.
- Permite la producción de dispositivos de gran área y capacidad.
- Posee un alto coeficiente de absorción en la región del visible y es un semiconductor tipo-p no estequiométrico con una eficiencia teórica estimada de conversión solar de aproximadamente el 12% para el total de la celda en dos (o tres) unidades de celdas solares⁹¹.

El Cu₂O ha sido preparado en forma de láminas delgadas a través de un gran número de técnicas tales como:

- Electrodeposición⁹²⁻¹²².
- Spray pirólisis¹²³.
- Deposición química en fase vapor¹²⁴.
- Oxidación térmica¹²⁵⁻¹²⁸.
- Pulverización catódica o "Sputtering"¹²⁹⁻¹³².
- Oxidación química¹³³⁻¹³⁶.

A través de la mayoría de estas técnicas se han obtenidos compuestos que contienen mezcla de fases de Cu₂O y CuO. De hecho, el principal problema es encontrar los parámetros específicos de la reacción de síntesis de Cu₂O puro.

1.4.2. Revisión Histórica de la Electrodeposición de Láminas Delgadas de Cu_2O .

El Cu_2O ha sido electrodepositado en forma de láminas delgadas sobre una gran variedad de sustratos (Cu, Ni, Au, Acero inoxidable) empleando tanto el modo galvanostático como potencioestático en los procedimientos de síntesis. Los numerosos trabajos de investigación publicados hasta el día de hoy muestran un estudio exhaustivo de la influencia de los distintos parámetros de electrodeposición (T y pH del baño electrolítico, concentración de precursor, densidad de corriente o potencial aplicado) sobre las características químicas, morfológicas y estructurales de las láminas⁹²⁻¹²².

El baño más utilizado ha sido una disolución de lactato cúprico. Usando este baño, el primero que obtuvo Cu_2O en forma de láminas delgadas fue Stareck¹³⁷ y posteriormente Economue y col.¹³⁸ para aplicaciones en células solares.

Rakshani y col.⁹²⁻⁹⁴ obtuvieron láminas de Cu_2O policristalinas electrodepositadas potencioestática y galvanostáticamente, sobre distintos sustratos conductores (acero inoxidable, níquel y cobre) empleando dicha disolución electrolítica de lactato cúprico a distintos valores de pH y temperatura. De esta forma, estudiaron con detalle la influencia del pH, la temperatura y la velocidad de deposición sobre el tamaño y la orientación preferencial de los granos formados. Descubrieron que todas las láminas de Cu_2O depositadas a pH 9 muestran una textura superficial consistente en granos de unos pocos micrómetros de tamaño, con formas geométricas muy bien definidas (pirámides de 4 lados) y una orientación preferencial en la dirección (100), paralela a la superficie del sustrato, la cual es independiente del modo de deposición, de la temperatura y el tipo de sustrato empleado. La síntesis de estas láminas a pH superiores a 9 muestra un cambio en la orientación preferencial de los granos de la dirección (100) a la dirección (111), con la aparición en este último caso, de granos en forma de pirámides de 3 lados.

El crecimiento de granos en forma de pirámides de 3 y 4 lados ha sido también observado en la electrodeposición sobre sustratos monocristalinos (100) y (111), confirmando la relación existente entre la forma de los granos formados y la orientación preferencial de los mismos¹³⁹.

La velocidad de deposición influye también, de manera significativa, en el tamaño de grano, de tal forma que a altas velocidades de deposición (asociada al uso de altas densidades de corriente catódicas) se forman tamaños de granos pequeños, mientras que a velocidades de deposición más bajas, los granos son más grandes. Este hecho confirma la influencia de la velocidad global de deposición sobre la estructura superficial del material sintetizado¹⁴⁰.

Chatterjee y col.⁹⁵⁻⁹⁷ observaron, al trabajar en modo galvanostático, una relación lineal entre la velocidad de crecimiento de la lámina de Cu_2O y el tiempo de deposición independiente de la temperatura de síntesis. Sin embargo, estos autores observaron que, al trabajar en modo potencioestático, la velocidad de crecimiento varía de forma exponencial con el tiempo de deposición. En este caso, la temperatura sí depende de la velocidad de crecimiento de la lámina. Por otro lado, en uno de sus trabajos, Chatterjee y col.⁹⁷ analizan mediante difracción de rayos X algunos parámetros microestructurales, tales como el tamaño del cristal, las microtensiones y la densidad de deslocalizaciones con el objetivo de estudiar la influencia que sobre estos parámetros ejerce el pH, la temperatura y el espesor de la lámina. El conocimiento de los detalles microestructurales nos permite obtener información acerca de las condiciones óptimas de crecimiento.

Mahalingam y col.⁹⁸⁻¹⁰² estudiaron con detalle la influencia de los distintos parámetros de deposición sobre las características morfológicas y estructurales de las láminas, corroborando los resultados obtenidos por Rakhshani y col.⁹²⁻⁹⁴. Según estos investigadores, conforme aumenta la temperatura, aumenta el tamaño de grano y disminuyen algunos de los parámetros microestructurales, tales como, los defectos de red, las microtensiones y las densidades de localizaciones. Estos últimos parámetros también disminuyen conforme aumenta el potencial y el pH.

P.E. de Jongh y col.¹⁰³⁻¹⁰⁴ sintetizaron galvanostáticamente Cu_2O muy cristalino sobre ITO. En sus estudios observaron que la morfología de las láminas depende de forma significativa del pH y de la temperatura de deposición. Según estos autores, mientras que la cinética del proceso de crecimiento está relacionada con la temperatura de deposición, el pH de la disolución tiene una fuerte influencia sobre el proceso de nucleación de las láminas obtenidas. En uno de sus trabajos, estudiaron las propiedades fotoelectroquímicas del Cu_2O electrodepositado en diferentes soluciones acuosas. Los resultados que obtuvieron indican que el Cu_2O podría actuar como fotoelectrodo tipo p en una celda electroquímica fotovoltaica.

Los análisis Rietveld de las muestras sintetizadas por T.D. Golden y col.¹⁰⁸ confirmaron posteriormente mediante AFM que las muestras sintetizadas a pH 9 estaban orientadas preferencialmente en la dirección (100) y eran pirámides de 4 lados mientras que las sintetizadas a pH 12 estaban orientadas en la dirección (111) y la forma de los cristales era triangular.

Switzer y col.¹⁰⁹⁻¹¹³ determinaron que la composición química, la orientación preferencial y la textural superficial dependen fuertemente del potencial aplicado, la temperatura y el pH del baño electrolítico. Con sus estudios de nucleación y crecimiento intentan explicar la relación que existe entre el pH y la orientación preferencial de estas láminas. En este sentido, estos autores declaran que en los primeros instantes de la electrodeposición el material adquiere la orientación del sustrato (control termodinámico) pero en cuanto adquiere un espesor crítico dicha

orientación está controlada por la cinética de la reacción de tal manera que existe un cambio de orientación preferencial con el espesor de la capa.

Siripala y col.¹²⁰⁻¹²¹ emplearon acetato cúprico en la electrodeposición de Cu_2O estudiando los efectos que el tratamiento térmico posterior de las muestras provoca en las características estructurales de las láminas. Estudia también la influencia del potencial, del pH y la temperatura en el proceso de electrodeposición de estos materiales. Sus estudios de barrido de potencial a distintas concentraciones de precursor determinan que conforme aumenta la concentración del mismo, la ventana de potencial de formación de Cu_2O se desplaza hacia valores más electronegativos. Esta misma ventana se desplaza hacia valores menos electronegativos conforme aumenta la temperatura de síntesis. En uno de sus trabajos, estudia los efectos de los aniones presentes en el baño electrolítico sobre la cristalinidad de las partículas de Cu_2O .

Jaeyoung Lee y col.¹¹⁵⁻¹¹⁷ emplearon nitrato cúprico estableciendo un mecanismo de reacción que intenta explicar la electrodeposición de Cu_2O en medios ácidos. Su hipótesis sostiene que hay un aumento local del pH previo a la formación del Cu_2O debido a los iones OH^- producidos tras la reducción de los iones nitratos NO_3^- a nitritos NO_2^- .

Leopold y col.¹¹⁸⁻¹¹⁹ observaron oscilaciones espontáneas en el potencial catódico en los sistemas alcalinos Cu(II) / tartrato y lactato cuando se aplica una corriente eléctrica constante a la celda electroquímica. En sus estudios determinaron que las oscilaciones inducen a la formación de una mezcla de Cu_2O y Cu metálica en la composición química de las láminas. El material así sintetizado contiene granos de tamaños nanométricos. El periodo de oscilación depende del pH y de la temperatura de deposición. Estos autores proponen un mecanismo de electrodeposición basado en las variaciones de pH observadas en las zonas cercanas a la superficie del electrodo durante el proceso de oscilación. En su hipótesis argumentan que el proceso comienza con la deposición simultánea de Cu metálico y el aumento local del pH en la zona cercana a la superficie del electrodo como consecuencia de la protonación del anión orgánico liberado del complejo de lactato/tartrato cúprico. Tras el incremento del pH, la deposición del Cu_2O se encuentra favorecida obteniéndose así una mezcla de ambas fases sobre el material depositado.

En este trabajo hemos elegido un baño electrolítico de lactado cúprico dado que se ha revelado adecuado para preparar láminas de Cu_2O ^{93-95,101,105,109-113}. Se ha tratado de fijar los valores de los parámetros de la electrodeposición que conducen a láminas de Cu_2O con buenas características como electrodos de baterías de ión-litio.

1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] M. Wakihara, *Mat. Sci. Eng.* **R33** (2001) 109.
- [2] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa and J.A.S. Tenorio, *J. Power Sources*, **130** (2004) 291.
- [3] L. Sánchez, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **97** (2001) 12.
- [4] G. Planté, *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*, **50** (1860) 640.
- [5] M. Broussely and G. Archlade, *J. Power Sources*, **136** (2004) 386.
- [6] H. Bode, In: "Lead Acid Batteries", Ed. Wiley, New York (1955).
- [7] K.V. Kordesch, In: "Batteries", **Vol. 2**, Ed. Marcel Dekker, New York (1977).
- [8] W. Clarka and W. Isherwood, *Energy Policy*, **32** (2004) 1573.
- [9] J. Aragane, K. Matsui, H. Andoh, S. Suzuki, H. Fukuda, H. Ikeya, K. Kitaba and R. Ishikawa, *J. Power Sources*, **68** (1997) 13.
- [10] N.P. Yao, L.A. Heredy and R.C. Saunders, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1039.
- [11] S.C. Lai, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1196.
- [12] M. Broussely, P. Biensan and B. Simon, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 3.
- [13] M. Lazzari and B. Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 733.
- [14] M.S. Whittingham, R. Huggins and M.B. Armand, In: "Fast Ion Transport in Solid", Ed. W. Van Gool, North Holland. Amsterdam (1973).
- [15] J.R. Owen, *Chem. Soc. Rev.*, **26** (1997) 262.
- [16] I. Yoshimatsu, T. Hirai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 349.
- [17] A.G. Ritchie, *J. Power Sources*, **136** (2004) 285.
- [18] B.C.H. Steele, In: "Fast Ion Transport in Solid", Ed. W. Van Gool, North Holland, Amsterdam, **103** (1997).
- [19] M.S. Whittingham, R. Huggins, In: "Fast Ion Transport in Solid", Ed. W. Van Gool, North Holland, Amsterdam, **645**, (1973).
- [20] M.B. Armand, In: "Fast Ion Transport in Solid", Ed. W. Van Gool, North Holland, Amsterdam, **665**, (1973).
- [21] R. Schölnhorn, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 983.
- [22] M.M. Thackeray, In: "Handbook of Battery Materials", Ed. Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [23] M. Wakihara, G. Liu and H. Ikuta, In: "Lithium ion Batteries", Ed. Wiley-VCH/Kodansha, Weinheim, **p. 26**, (1998).
- [24] M.S. Whittingham, In: "Lithium ion Batteries", Ed. Wiley-VCH/Kodansha, Weinheim, **p.46** (1998).
- [25] L. Fischer, G. Winkler and G. Jander, *Z. Elektrochem.*, **62** (1958) 1.
- [26] R.M. Dell, *Solid State Ion.*, **134** (2000) 139.
- [27] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard and S. Pendalwar, *J. Power Sources*, **77** (1999) 34.
- [28] J.R. Owen, *Chem. Soc. Rev.*, **26** (1997) 259.
- [29] C.H. Han, Y.S. Hong, C.M. Park and K. Kim, *J. Power Sources*, **92** (2001) 95.
- [30] S. Tobishima and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 882.

- [31] S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Power Sources* **90** (2000) 188.
- [32] M.A. Gee and F.C. Laman, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 53.
- [33] J.O'M Bockris, Brian E. Conway, Ernest Yeager and Ralph E. White, In: "Comprehensive treatise of Electrochemistry", Vol. 3, Ed. Plenum Press, New York (1981).
- [34] Armand M. In: "Materials for advanced batteries", Ed. Plenum Press, D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C. Steele (editors), New York (1980).
- [35] M. Lazzari and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 773.
- [36] D.S. Tuck, In: "Chemistry and Electrochemistry of battery system in: Modern Battery Tecnology", (1991).
- [37] F. García-Alvarado, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **35** (1996) 327.
- [38] Y. Nischi, K. Katayama and O. Yamamoto, 8th *Internacional Meeting on Lithium Batteries*, The Electrochemical Society (1996).
- [39] T. Nagaura and K. Tozawa, *Prog. Batteries Sol. Cell.*, **9** (1990) 209.
- [40] R. Owen, *Chem. Soc. Rev.*, **26** (1997) 259.
- [41] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.M. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496.
- [42] S. Grugeon, S. Laruelle, S.R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A285.
- [43] H. Li, X. Huang and L. Chen, *Solid State Ion.*, **123** (1999) 189.
- [44] D.Larcher, G. Sudant, J.B. Leriche, Y. Chabre and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A234.
- [45] D. Larcher, M. Masquelier, C.D. Bownin, Y. Chaber, V. Masson, J.B. Leriche and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A133.
- [46] M.N. Obrovac, R.A. Dunlap, R.J. Sanderson and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A576.
- [47] G.X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H.K. Liu and S.X. Dou, *J. Power Sources*, **109** (2002) 142.
- [48] Z. Yuan, F. Huang, C. Fena, J. Sun and Zhou, *Mater. Chem. Phys.*, **79** (2003) 1.
- [49] F. Badway, I. Plietz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dollé, A.S. Gozdz and J.M. Tarascon, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4** (2002) A115.
- [50] A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J.B. Leriche and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A1266.
- [51] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado and M. Sánchez, *Thin Solid Films*, **474** (2005) 133.
- [52] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado and M. Sánchez, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4589.
- [53] J. Morales, L. Sánchez, S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás and J.R. Ramos-Barrado, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8** (2005) A159.
- [54] H. Li, G. Richter and J. Maier, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 736.
- [55] Y. Liu, K. Horikawa, M. Fujiyoshi, T. Matsumura, N. Imanishi and Y. Taketa, *Solid State Ion.*, **172** (2004) 69.

- [56] A. Débart, B. Revel, L. Dupont, L. Montagne, J.B. Leriche, M. Toubol and J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3683.
- [57] K. Brandt and O. Yamamoto, *8th Internacional Meeting on Lithium Batteries*, The Electrochemical Society (1996).
- [58] K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziejewicz, E. Usakowska, W. Paszhowicz, J. Domagala, E. Dynowska, A. Szczerbakow, A. Wójcik and M.R. Phillips, *Vacuum*, **74** (2004) 269.
- [59] S.K. Srivastava, N. Guettari and J.C. Bernède, *Solid State Commun.*, **132** (2004) 601.
- [60] S. Chopra, S. Sharma, T.C. Goel and R.G. Mendiratta, *Mater. Chem. Phys.*, **91** (2005) 161.
- [61] F.X. Cheng, C.H. Jiang and J.S. Wu, *Mater. Des.*, **26** (2005) 369.
- [62] J. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda and C.D. Evans, *Solid State Ion.*, **135** (2000) 33.
- [63] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.*, **48** (2003) 57.
- [64] C.H. Chen, E.M. Kelder, Paul J.J.M. van der Put and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 765.
- [65] M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Itoh, M. Umeda and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A192.
- [66] C.H. Chen, E.M. Kelder, M.J.G. Jak and J. Schoonman, *Solid State Ion.*, **86-88** (1996) 1301.
- [67] M. Mohamedi, Seo-Jae Lee, D. Takahashi, M. Nishizawa, T. Itoh and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 1161.
- [68] O. Savadogo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **52** (1998) 361.
- [69] V. Georgieva and M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73** (2002) 67.
- [70] E.W. Bohannan, M.G. Shumsky and J.A. Switzer, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2289.
- [71] B. Laik, P. Poizot and F.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149(3)** (2002) A251.
- [72] M. Winter and J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 31.
- [73] S.D. Beattie and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A894.
- [74] G. Helen Annal Therese and P. Vishnu Kamath, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 1195.
- [75] K.C. Ho, *J. Electrochem. Soc.*, **134(2)** (1987) 52C.
- [76] R.W.G. Wyckoff, In: "Cristal Structures", **Vol. 1**, Ed. Wiley, New York, (1965).
- [77] A.E. Rakhshani, *Solid State Electrón.*, **29** (1986) 7.
- [78] L.C. Olsen, F.W. Addis and W. Miller, *Solar Cells*, **7** (1982) 247.
- [79] A.O. Musa, T. Akomolafe and M.J. Carter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **51** (1998) 305.
- [80] K. Sandtra, P. Chatterjee and S.P. Sen Gupta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **57** (1999) 345.
- [81] V. Georgieva and M. Rostov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73** (2002) 67.
- [82] J. Herion, E.A. Niekish and G. Scharl, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **4** (1980) 101.
- [83] H.Maeda, Y.Tanak, M. Fukatomi and T. Asama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **27** (1988) 209.
- [84] A.E. Rakhshani, *Solid-State Electrón.*, **29** (1986) 7.

- [85] P. Luzeau, Z. Xu, M. Lagues, N. Hess, J.P. Coutor, M. Nanto, F. Queyroux, M. Touzcau and D. Pagnon, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990) 3938.
- [86] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo and K. Domen, *Chem Commun.*, **2185** (1998).
- [87] Petra E. de Jongh, Daniel Vanmaekelbergh and John J. Nelly, *Chem. Commun.*, **1069-1070** (1999).
- [88] V. Chang, H. Rojas and J. Jorge, *Sens. Actuators A*, **375-378** (1993) 37.
- [89] M. Cyrot and D. Pavuna, In: "Introduction to Superconductivity and High- T_c Materials", Ed. World Scientific Publishing Co., River Edge, New York (1992) p.170.
- [90] Y.H. Lee, I.C. Leu, C.L. Liao, S.T. Chang, M.T. Wu, J.H. Yen and K.Z. Fung, *Electrochim. Solid State Lett.*, **9(4)** (2006) A204.
- [91] E.Y. Wang, D. Trivich, H. Sawalha and G. Thomas, In: "Proceeding of the Compiles Int. Conference", Dhahran, Saudi Arabia, *Heliotech and Dev.*, **1** (1975) 643.
- [92] A.E. Rakhshani, A.A. Al-Jassar and J. Varghese, *Thin Solid Films*, **148** (1987) 191.
- [93] A.E. Rakhshani and J. Varghese, *Solar Energy Materials*, **15** (1987) 237.
- [94] A.E. Rakhshani, J. Varghese, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 3847.
- [95] A.P. Chatterjee, A.K. Mukhopadhyay, A.K. Chakraborty, R.N. Sasmal and S.K. Lahiri, *Mater. Lett.*, **Vol. 11**, (1991) number 10, 11, 12.
- [96] A.K. Mukhopadhyay, A.K. Chakraborty, A.P. Chatterjee and S.K. Lahiri, *Thin Solid Films*, **209** (1992) 92.
- [97] K. Santra, P. Chatterjee and S.P. Sen Gupta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **57** (1999) 345.
- [98] T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, S. Esther Dali, M. Jayachandran and M.J. Chockalingam, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** (1998) 603.
- [99] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, S. Rajendran, M. Jayachandran and Mary Juliana Chockalingam, *J. Cryst. Growth*, **216** (2000) 304.
- [100] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, G. Ravi, J.P. Chu and P.J. Sebastian, *Surf. Coat. Technol.*, **168** (2003) 111.
- [101] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu and P.J. Sebastian, *Mater. Lett.*, **58** (2004) 1802.
- [102] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, Hosun Moon, Han Joon Kwon and Yong Deak Kim, *J. Mater. Sci: Mater Electron*, **17** (2006) 519.
- [103] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh and J.J. Kelly, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3512.
- [104] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh and J.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **147(2)** (2000) 486.
- [105] Anne-Lis Daltin, Ahmed Addad and Jean-Paul Chopart, *J. Cryst. Growth*, **282** (2005) 414.
- [106] Y. H. Lee, I.c. Leu, S.T. Chang, C.L. Liao and K. Z. Fung, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 553.
- [107] Kotaro Mizuno, Masanobu Izaki, Kuniaki Murase, Tsutomu Shinagawa, Masaya Chigane, Minoru Inaba, Akimasa Tasaka and Yasuhiro Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **152(4)** (2005) C179.

- [108] T. D. Golden, Mark G. Shumsky, Yanchun Zhou, Rachel A. VanderWerf, Robert A. Van Leeuwen and Jay A. Switzer, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 2499.
- [109] Yanchun Zhou and Jay A. Switzer, *Scr. Mater.*, **Vol. 38**, N°. 11 (1998) 1731.
- [110] Eric W. Bohannan, Mark G. Shumsky and Jay A. Switzer, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2289.
- [111] Alexey A. Vertegel, Mark G. Shumsky and Jay A. Switzer, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 596.
- [112] Julie K. Barton, Alexey A. Vertegel, Eric W. Bohannan and Jay A. Switzer, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 952.
- [113] Jay A. Switzer, Hiten M. Kothari and Eric W. Bohannan, *J. Phys. Chem.*, **Vol. 106**, N. 165, (2002).
- [114] Ivan Grozdanov, *Mater.Lett.*, **19** (1994) 281.
- [115] Jaeyong Lee and Yongsug Tak, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2(11)** (1999) 559.
- [116] Jaeyong Lee and Yongsug Tak, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3(2)** (2000) 69.
- [117] Jaeyong Lee and Yongsug Tak, *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 765.
- [118] S. Leopold, M. Herranen and J.-O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.*, **148 (8)** (2001) C513.
- [119] S. Leopold, I.U. Schuchert, J. Lu, M.E. Toimil Molares, M. Herranen and J.-O. Carlsson, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 4393.
- [120] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S. Jayanetti and I.M. Dharmadasa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44** (1996) 251.
- [121] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai and W. Siripala, *Thin Solid Films*, **500** (2006) 241.
- [122] Yiwen Tang, Zhigang Chen, Zhijie Jia, Lisha Zhang and Jialin Li, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 434.
- [123] M. Ottosson and J.O. Carlsson, *Surf. Coat. Technol.*, **78** (1996) 263.
- [124] T. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 4099.
- [125] L.C. Olsen, F.W. Addis and W. Miller, *Sol. Cells*, **7** (1982-1983) 247.
- [126] R.J. Iwanowski and D. Trivich, *Sol. Cells*, **13** (1984-1985) 253.
- [127] Y.S. Gong, C. Lee and C.K. Yang, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 5422.
- [128] K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson and G.C. Wood, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 621.
- [129] M. Fijinaka and A.A. Berezin, *J.Appl. Phys.*, **54** (1983) 3582.
- [130] R. Kita, K. Kawaguchi, T.Hase, T. Koga, R. Itti and T. Morishita, *J. Mater. Res.*, **9** (1994) 1280.
- [131] S.Ghosh, D.K. Avasthi, P.Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D, Sarandi, R. Bhattacharya and W. Assmann, *Vacuum.*, **57** (2000) 377.
- [132] S.Ishizuka, S. Kato, T, Maruyama and K.Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **40** (2001) 2765.
- [133] T. Maruyama, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56** (1998) 85.
- [134] M.T.S.Nair, L.Guerrer, O.L. Arenas and P.K. Fair, *Appl. Surf. Sci.*, **150** (1999) 143.
- [135] M. Schurr, M. Seidl, A. Brugger and H. Voit, *Thin Solid Films*, **342** (1999) 266.
- [136] S.C. Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68** (2001) 307.
- [137] J.E. Stareck, U.S. Patents 2,313,454, 1943; 2,313,455, 1943.

- [138] N.A. Economou, R.S. Coth, R.J. Komp and D. Trivich, *Proc. Eur. Communities Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Luxembourg, (1977), p. 1180.
- [139] K.R. Lawless, in: "Physics of Thin Films", **Vol. 4**, edited by G. Gass and R.E. Thun (Academic, New York, 1967) p. 191.
- [140] H. Seiter, H. Fischer and L. Albert, *Electrochim. Acta*, **2** (1960) 207.



CAPÍTULO 2

**REACTIVOS, DISPOSITIVOS Y TÉCNICAS
EXPERIMENTALES**

CAPÍTULO 2

“REACTIVOS, DISPOSITIVOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES”

2.1. REACTIVOS EMPLEADOS.

2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL EMPLEADO EN LA PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

2.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL EMPLEADO EN EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE CICLABILIDAD DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO.

2.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS EN LA SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS.

2.4.1. *Voltametría de barrido lineal.*

2.4.2. *Electrodeposición galvanostática y potencioestática..*

2.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO.

2.5.1. *Técnicas galvanostáticas.*

2.5.2. *Técnicas potencioestáticas.*

2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA.

2.6.1. **Difracción de rayos X (XRD).**

2.6.1.1. *Principios básicos de la técnica.*

2.6.1.2. *Aplicaciones de XRD en láminas delgadas.*

2.6.1.3. *Instrumentación empleada en el análisis.*

Condiciones experimentales aplicadas.

2.6.2. **Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).**

2.6.2.1. *Principios básicos de la técnica.*

2.6.2.2. *Procedimiento de análisis e interpretación de los espectros.*

2.6.2.3. *Aplicaciones de XPS en láminas delgadas.*

2.6.2.4. Instrumentación empleada en el análisis.
Condiciones experimentales aplicadas.

2.6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

2.6.3.1. Principios básicos de la técnica.

2.6.3.2. Aplicaciones de SEM en láminas delgadas.

2.6.3.3. Instrumentación empleada en el análisis.
Condiciones experimentales aplicadas.

2.6.4. Microscopia de fuerzas atómicas (AFM.)

2.6.4.1. Principios básicos de la técnica.

2.6.4.2. Aplicaciones de AFM en láminas delgadas.

2.6.4.3. Instrumentación empleada en el análisis.
Condiciones experimentales aplicadas.

2.6.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

2.6.5.1. Principios básicos de la técnica.

2.6.5.2. Representaciones gráficas.

2.6.5.3. Interpretación por circuitos equivalentes.

2.6.5.4. Elementos de circuitos.

2.6.5.5. Circuitos de impedancia.

2.6.5.6. Instrumentación empleada en el análisis.
Condiciones experimentales aplicadas.

2.6.6. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).

2.6.6.1. Principios básicos de la técnica.

2.6.6.2. Adquisición de datos.

2.6.6.3. Instrumentación empleada en el análisis.
Condiciones experimentales aplicadas.

2.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

2.1. REACTIVOS EMPLEADOS.

A continuación se enumeran los distintos reactivos comerciales que se han utilizado en el desarrollo de la parte experimental de los diferentes capítulos de la presente tesis doctoral.

- **Sulfato de Cobre (II) pentahidratado** (Reag. Ph. Eur) $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, P.M: 249.68, Panreac (7758-99-8), 99%.
- **Ácido láctico** $[\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}]$, PM: 90.08, Panreac (131034), 85%.
- **Sodio hidróxido** $[\text{NaOH}]$, P.M: 40, Panreac (137687.1211), 98% (para análisis).
- **Titanium Foil** $[\text{Tn}]$, P.M: 47.90, Strem Chemicals (7440-32-6), 0.127 mm, 99.7 %.
- **Cloruro potásico *pellet*** $[\text{KCl}]$, P.M: 74.56, Merck (116101.1211), 99.5-100.5 %.
- **Acetona** $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$, P.M: 58.08, Panreac (161007.1214), 99.5 %, d: 0.787.
- **Alcohol isopropílico** $[\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3]$, P.M: 60.10, Panreac (211090), químicamente puro, d: 0.784-0.786.
- **Ácido fluorhídrico** $[\text{HF}]$, P.M: 20.01, Panreac (131028.1211), 48%.
- **Ácido clorhídrico** $[\text{HCl}]$, P.M: 36.46, Panreac (141020), 37 %, d: 1.19.
- **Carbonato de dimetilo** $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]$, P.M: 90.08, Aldrich (616-38-6), 99 %, anhidro.
- **Carbonato de etileno** $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3]$, P.M: 88.06, Aldrich (96-49-1), 98 %, d: 1.321.
- **Hexafluorofosfato de litio** $[\text{LiPF}_6]$, P.M: 151.91, Aldrich (21324-40-3), 98 %.
- **Litio metal laminado** $[\text{Li}]$, P.M: 6.939, Aldrich (7439-93-2), 1 mm de espesor, 99.99 %.
- **Platino metal laminado** $[\text{Pt}]$, P.M: 195.09, Aldrich (7440-06-4), 1 mm de espesor, 99.99 %.

Todas las disoluciones preparadas así como el manejo y la limpieza de los electrodos de titanio han sido realizadas empleando agua bidestilada de resistividad eléctrica superior a $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL EMPLEADO EN LA PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

El dispositivo experimental empleado en la síntesis de todos los electrodos se muestra en la figura 2.1 y consta, básicamente, de:

- Una celda electroquímica.
- Un aparato de medición (potenciostato-galvanostato).
- Un generador de señales de entrada y salida.
- Un sistema de reflujo.
- Un sistema de agitación magnético.
- Un sistema de calefacción.
- Un sistema de control del pH (pH-metro)
- Un sistema de inyección de N_2 .



Figura 2.1. Dispositivo experimental

La celda electroquímica es una celda convencional de 3 electrodos (figura 2.2), de unidad indivisible, formada por un recipiente de vidrio encamisado de 200 ml de volumen, con cubierta superior de teflón provista de seis bocas. La disposición de cada una de las bocas en la celda electroquímica es la siguiente: tres de las bocas están alineadas y son para los 3 electrodos empleados: referencia, trabajo y contra electrodo; la cuarta boca es para el sistema de reflujo, otra boca es empleada para la medición del pH y la sexta boca es utilizada para la entrada de N_2 dentro de la celda electroquímica.



Figura 2.2. Celda electroquímica

El electrodo de referencia es un electrodo de calomelano saturado (SCE) [0.242 V vs NHE] incorporado en un capilar luggin que contiene en su interior la disolución de mantenimiento del propio electrodo, en este caso una disolución saturada de KCl. Este capilar tiene como función, además de la de servir de contacto eléctrico, proteger al electrodo de referencia de la posible contaminación de la disolución del baño empleado. Este electrodo debe estar lo más cerca posible del

electrodo de trabajo para reducir la caída óhmica y mejorar el control del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Los datos de potencial aplicado que se den para identificar los electrodos preparados se referirán siempre a este electrodo de referencia.

El contraelectrodo es una lámina de platino cuadrada, de 3 cm² de superficie activa, soldada a un hilo del mismo metal.

El electrodo de trabajo es una lámina de titanio rectangular, con una superficie de 2x1cm² y un espesor de 0.127 mm que actúa como sustrato y en cuya superficie se va a depositar la muestra sintetizada. La lámina de titanio es conectada a un hilo de cobre a través de una pinza de hierro. El área total del electrodo sobre el que se formará el depósito se delimita con cinta de teflón, siendo ésta de 1 cm², aproximadamente. La deposición se realiza a ambos lados de la superficie activa del sustrato. Este electrodo se dispuso de forma paralela al contra electrodo.

La celda electroquímica se encuentra posada sobre un agitador magnético J.P. Selecta de 230 V, 50 Hz, 640 W, regulable entre 60 y 1600 r.p.m., cuya función es la preparación homogénea de la disolución dentro de la celda electrolítica, previa a la electrodeposición de las muestras.

El encamisado de la celda nos permite mantener la disolución electrolítica de la celda a distintas temperaturas de tal forma que podemos estudiar la influencia de este parámetro en las características de los recubrimientos obtenidos. El sistema de calefacción empleado en la elaboración de los electrodos está constituido por un termostato Selecta, modelo Ultraterm 3473200, provisto de un termómetro de contacto, un relé eléctrico para el control de la temperatura y una bomba rotatoria encargada, por un lado, de mandar el fluido de calefacción a través de la camisa del reactor y, por otro lado, de producir en el baño del termostato el flujo necesario para una calefacción uniforme.

Una de las bocas de la celda electroquímica es empleada para el sistema de reflujo. Este sistema consiste en un refrigerante a través del cual circula agua a una temperatura entre 15 y 20 °C. Su misión es la de condensar el agua y los posibles compuestos volátiles de la disolución que se evaporen durante el tiempo que dura la electrodeposición.

El control del pH de la disolución ha sido realizado a través de un pH-metro de la marca J.P. Selecta.

Se ha utilizado borboteo de N₂ para desplazar el O₂ disuelto en la disolución electrolítica. Este flujo de N₂ se ha realizado en dos fases distintas. La primera fase consiste en la entrada de N₂ en el seno de la disolución para desplazar el oxígeno del agua y la segunda fase consiste en el mantenimiento de la atmósfera inerte, evitando la dilución de oxígeno en el baño con un flujo de N₂ en superficie.

La disolución electrolítica empleada en la síntesis de todas las muestras expuestas en la presente tesis doctoral consiste en una disolución acuosa mixta de 0.4 M de sulfato de cobre II pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 3 M de ácido láctico (85%) ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$), a la que se le añade cantidades de NaOH hasta alcanzar el pH deseado. Esta mezcla forma un complejo de lactato cúprico ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$), que es inestable a la luz visible, por lo que ha sido necesario cubrir la celda electroquímica con papel de aluminio para evitar en lo posible la alteración del complejo formado. Esta disolución así formada se ha mantenido con borboteo de N_2 hasta el momento del inicio de la electrodeposición.

Por último, el potencióstato-galvanostato empleado pertenece al modelo 2053 de la firma AMEL (figura 2.3). Acoplado a un generador de señales de entrada y salida (modelo 583), es el instrumento que nos va a permitir mantener el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia en un valor constante. El software incorporado a este potencióstato es el *Voltassit*.



Figura 2.3. Potencióstato-Galvanostato

2.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL EMPLEADO EN EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE CICLABILIDAD DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO.

La celda electroquímica empleada para estudiar las propiedades electroquímicas y de rendimiento de los electrodos en la baterías de ión-litio es una celda de dos electrodos tipo Swagelok (figura 2.4).

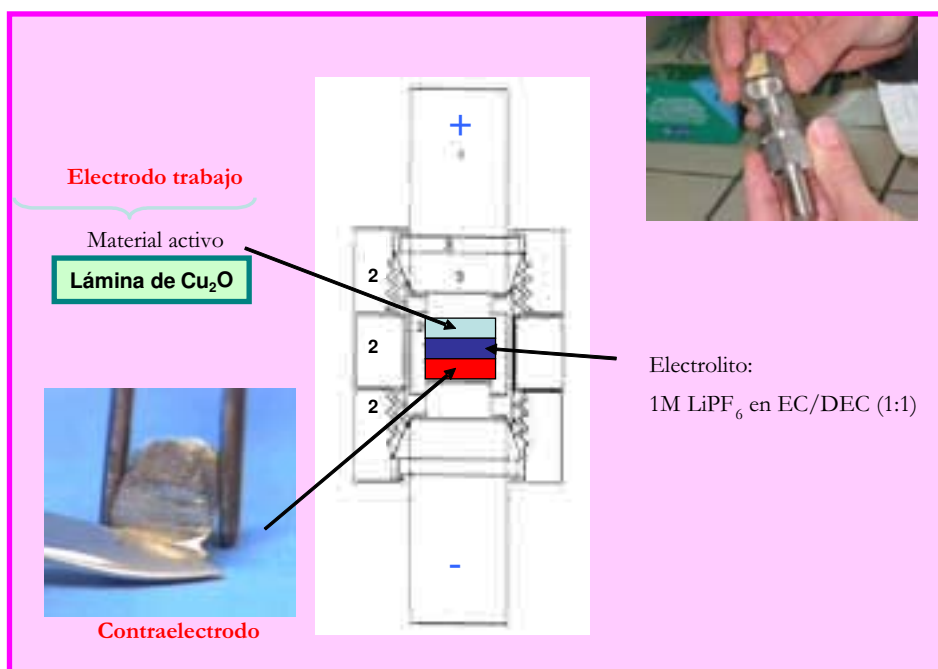


Figura 2.4. Celda de tipo Swagelok

Esta celda consiste en un cuerpo metálico (1), en cuyo interior se coloca una funda de teflón de diámetro interior igual a 7 mm y en el que se ensamblan los componentes de la celda (2). El cierre hermético se consigue mediante las esférulas de teflón (3) que al roscar con el cuerpo central aprisionan los electrodos, manteniendo el interior totalmente aislado del medio exterior.

En esta celda se ha empleado como electrodo negativo litio metal cortado en láminas de 7 mm de diámetro y 1 mm de espesor. El electrodo positivo son las distintas láminas de material electrodepositado previamente, susceptibles de ser probados como electrodos en estas baterías. Estas láminas se cortaron en cuadrados de 7 mm de diagonal, aproximadamente.

En función de la información recogida en la literatura y atendiendo a su conductividad, estabilidad y comportamiento frente al material catódico, se empleó como electrolito una disolución 1 M de hexafluorofosfato de litio anhidro (LiPF_6) en una mezcla de 1:1 en peso de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietileno (DEC) de alta pureza. Este electrolito, llamado comercialmente “*Electrolito de batería Merck LP 40*”, se sustentó sobre discos de papel de fibra de vidrio *Whatman GF/A*, que a su vez sirvieron de separadores de los electrodos. La disolución electrolítica preparada se preservó de la luz para evitar su descomposición.

Al emplear como electrodo negativo litio metal, fuertemente activo, se requiere una atmósfera ausente de humedad y de oxígeno para evitar reacciones de oxidación-reducción y/o hidrólisis. Por ello, las celdas electroquímicas se manipulan y cierran en el interior de una cámara de guantes *MBraun 150* usando argón ($< 2 \text{ ppm O}_2$) como gas inerte. De igual modo, la “caja seca” se utilizó para almacenar los componentes de la batería, esto es, los electrodos y el electrolito. En la figura 2.5 se muestra la cámara de guantes empleada.



Figura 2.5. Cámara de guantes comercial

La cantidad de óxido unido al sustrato se determinó por la pesada del sustrato antes y después de la electrodeposición sobre una microbalanza Sartorius sensible dentro del rango $\pm 1 \mu\text{g}$.

El aparato de medición empleado en el test de los electrodos es un potenciostato-galvanostato multicanal *MacPile* de la firma *Biologic*, con una tarjeta de adquisición de datos de potencial e intensidad controlados por un ordenador *Apple Macintosh*. Los canales galvanostáticos permiten aplicar pulsos de corriente en un rango de $\pm 10 \text{ mA}$, ajustables con una resolución de $2.5 \mu\text{A}$ y una variabilidad con la temperatura menor de $0.2 \mu\text{A}/^\circ\text{C}$. El potencial se puede medir en un rango de $\pm 10 \text{ V}$ con una resolución de 1 mV . La duración de los procesos de medida puede ser entre 10 s y 10000 h , con resolución de 10 s . En la figura 2.6 se muestra el potenciostato/galvanostato *Mac Pile*.



Figura 2.6. Potenciostato-galvanostato Mac Pile

Por último, las celdas fueron galvanostáticamente cargadas y descargadas a una velocidad de ciclado de $C/12$, siendo C la cantidad de iones Li^+ que se intercambian en 1 hora.

2.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS EN LA SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS.

Diferentes técnicas electroquímicas han sido empleadas en esta tesis durante el proceso de síntesis de los electrodos así como en la caracterización de los procesos de inserción y extracción de litio en los mismos. Los métodos descritos en este apartado y en el siguiente son detallados en numerosos libros de textos electroquímicos¹⁻⁸. Aquí se mencionarán en cuanto su aplicación sea directamente empleada en el desarrollo de esta tesis.

2.4.1. Voltametría de barrido lineal.

La voltametría de barrido lineal es una técnica muy poderosa para estudios iniciales de un sistema nuevo. Se trata de una de las técnicas más ampliamente utilizadas cuando lo que se pretende es identificar y estudiar procesos y reacciones electroquímicas. Consiste en someter al electrodo de trabajo a un barrido de potencial entre dos límites dados, a una determinada velocidad de barrido, registrándose la intensidad de corriente j frente al potencial aplicado E .

Por tanto, las variables experimentales de la voltametría de barrido lineal son:

- Los potenciales límites y la dirección del barrido inicial.
- La velocidad de barrido de potencial, v .

Los límites de potencial definen las reacciones electrónicas que se permite que se produzcan, mientras que la velocidad de barrido de potencial define de forma efectiva la escala de tiempo en la que se examina el proceso químico.

La forma de la señal potencial (E) vs tiempo (t) usada para la voltametría de barrido lineal se muestra en la figura 2.7.

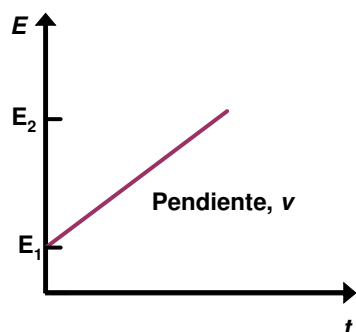


Figura 2.7. Perfil potencial-tiempo usado en una voltametría de barrido lineal

En un experimento concreto, normalmente, se comienza el barrido de potencial a partir de un valor donde no hay reacción electroquímica ($j = 0$) llamado potencial de circuito abierto, y se barre el potencial hacia valores positivos para estudiar oxidaciones y hacia potenciales negativos si se quiere estudiar reducciones en el electrodo de trabajo. Si durante este barrido se alcanzan valores de potencial a los cuales se produce un proceso de transferencia de carga entre el conductor eléctrico y el iónico, el valor absoluto de la corriente aumenta hasta un valor máximo lo que se traduce en la aparición de un máximo de la curva del tipo de la que aparece en la figura 2.8.

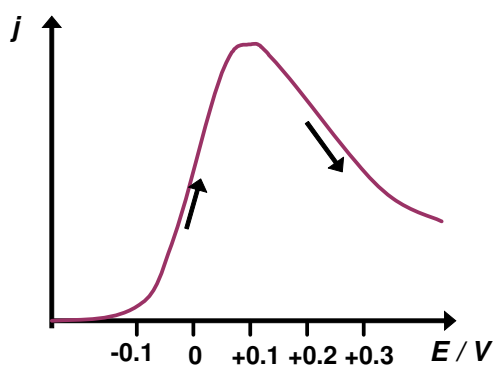


Figura 2.8. Ejemplo de curva voltametría de barrido lineal

2.4.2. Electrodeposición galvanostática y potencioestática.

La voltametría lineal permite localizar los rangos de potencial en los que se producen electrodeposiciones que puedan ser de interés. El paso siguiente es proceder a la preparación de los electrodepositos, lo que puede hacerse mediante, básicamente, dos técnicas:

- Electrodeposición galvanostática: se impone una corriente eléctrica dada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, a la vez que se registra la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Dicha técnica permite mantener una velocidad constante de crecimiento de la lámina.
- Electrodeposición potencioestática: se aplica un potencial determinado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, mientras se mide la variación de la intensidad de corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Esta segunda técnica es más eficaz cuando

en el rango de potencial de interés puedan tener lugar varias reacciones de electrodeposición e interesa que solo transcurra una.

De las dos técnicas, es la potenciostática la que se ha empleado en la síntesis de todos los electrodos presentados en esta tesis doctoral.

2.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO.

2.5.1. Técnicas galvanostáticas.

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, las técnicas galvanostáticas se basan en la aplicación de una densidad de corriente constante a través de la celda durante un tiempo predeterminado. En un experimento concreto de caracterización electroquímica de los electrodos de una batería, las variaciones en el potencial de la celda se registran y la cantidad de iones insertados en el electrodo se determinan mediante la ley de Faraday expresada en la ecuación [2.1], tal y como ha sido ya descrito en el capítulo 1.

$$x = \frac{i \cdot t \cdot PM}{n \cdot F \cdot m} \quad [2.1]$$

El uso de este método puede realizarse mediante la aplicación de pulsos cortos de corriente, dejando posteriormente relajar el potencial de la celda hasta que se alcancen valores próximos al equilibrio, o bien dejando pasar la corriente hasta que la celda se descargue a un valor límite de potencial prefijado. La respuesta de voltaje que se registra en una celda electroquímica cuando es sometida al paso de una corriente constante, sirve para obtener información sobre el sistema electroquímico estudiado.

Esta información es variable según el tipo de técnica empleada. La usada en esta memoria para el análisis y caracterización de los electrodos es la cronopotenciometría.

Cronopotenciometría: en este método galvanostático, la celda se somete a una intensidad de corriente constante dando lugar a ciclos de carga y descarga hasta un límite de potencial arbitrario. La elección del límite se realiza de forma que se alcance la máxima capacidad de reducción u oxidación de la celda sin que se produzcan cambios irreversibles en las estructuras geométrica y electrónica del material anfitrión. Este tipo

de experiencias permite una evaluación rápida de la forma de la curva de potencial frente a la composición. Asimismo, la descarga de la celda a diferentes valores de intensidades proporciona información cualitativa de la cinética del sistema.

La interpretación de la forma de las curvas galvanostáticas obtenidas durante el proceso de carga/descarga, permite la evaluación de los sucesivos cambios en las fases intercaladas generadas en el electrodo y que pueden afectar a la reversibilidad de la celda electroquímica. Ello se realiza mediante la asignación de las diferentes mesetas de potencial observadas en la curva a procesos redox y transformaciones de fase para un rango de composición dado.

Desgraciadamente, las curvas galvanostáticas muestran en su representación mesetas que no siempre son bien resueltas como consecuencia de los cambios de pendiente demasiados pequeños que frecuentemente tiene lugar bajo las condiciones cinéticas más severas utilizadas en este tipo de experiencias.

2.5.2. Técnicas potencioestáticas.

También son empleadas en el análisis y caracterización de los electrodos en las baterías de ión-litio. Comentadas en el apartado anterior, se basan en la fijación de un potencial entre los electrodos de la celda, de modo que cuando el potencial establecido difiere de aquél de equilibrio se generan gradientes de concentración que inducen el paso de una corriente por la celda. La intensidad del flujo de electrones y potencial aplicado pueden registrarse frente al tiempo. La ventaja de estas técnicas es que la información obtenida procede directamente de la medida experimental y no del cálculo matemático.

Entre las técnicas potencioestáticas empleadas nos encontramos con la voltametría de barrido lineal, descrita en el apartado 2.4, la voltametría cíclica y la valoración potencioestática intermitente.

Si la voltametría de barrido lineal está basada en la aplicación a la celda de un barrido de potencial lineal con el tiempo:

$$E = E^0 + kt \quad [2.2]$$

La pendiente de la recta, k , es una constante de velocidad del barrido (dE/dt). La corriente registrada es análoga al incremento de la capacidad según la expresión siguiente:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dE} \right) \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right) = \left(\frac{dQ}{dE} \right) \cdot k = \left(\frac{k \cdot m \cdot F}{PM} \right) \cdot \left(\frac{dx}{dE} \right) \quad [2.3]$$

Por lo que, basándonos en la ecuación anterior se puede expresar la corriente a través de la celda como:

$$i(E) = -Q_0 \cdot \left[\frac{dE}{dt} \right] \cdot [d(E - E^0)] \quad [2.4]$$

El potencial termodinámico de la celda no se corresponde con el medido debido a que la variación del potencial aplicado es continua a lo largo de la experiencia y, en ningún momento, espera a que la celda se relaje. La representación de la intensidad registrada frente al potencial aplicado a la celda muestra, como en el caso de la síntesis de los electrodos, un conjunto de bandas asignables a procesos redox y transformaciones de fase.

En el uso de la voltametría cíclica en sistemas de inserción reversibles, el voltaje es aplicado sucesivamente en ambos sentidos, completando tantos ciclos como se desee. Esta técnica permite obtener rápidamente resultados sobre el comportamiento reversible de los procesos redox involucrados en un sistema de inserción, por lo que habitualmente es utilizada previamente a cualquier otro tipo de medidas potencioestáticas.

La valoración potencioestática intermitente consiste en la variación progresiva del potencial de la celda hasta un límite superior o inferior, según se trate de cargar o descargar la celda, respectivamente. A diferencia de la voltametría lineal de barrido, la modificación tiene lugar escalonadamente con pasos de potencial cuya magnitud y duración en el tiempo pueden ser fijadas por el experimentador. Durante el tiempo que dura el pulso, la intensidad medida disminuye en su valor absoluto a medida que se homogeneizan los gradientes de concentración creados por el cambio de potencial. La integración del área bajo la curva de intensidad frente al tiempo nos permite conocer la carga que es proporcional a la cantidad de iones insertados si se asume que no existen reacciones paralelas.

El último valor de intensidad registrado para cada paso de potencial puede ser representado frente a la carga transferida de un electrodo a otro o al potencial de la celda. Cuando los pasos de potencial no son muy acusados y la duración de los mismos considerablemente larga, las curvas resultantes son una representación del sistema electroquímico bastante cercana al equilibrio. Los picos que aparecen pueden ser asignados a transiciones de fase, del mismo modo que ocurría con las mesetas aparecidas en las curvas galvanostáticas.

2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA.

En este apartado se describen brevemente los principios básicos, las aplicaciones en láminas delgadas y la instrumentación y condiciones experimentales empleadas de las técnicas de caracterización química, estructural y eléctrica utilizadas en la elaboración de la presente tesis doctoral. Estas técnicas, descritas en este apartado, son detalladas en numerosos libros de textos⁹⁻¹⁹. Aquí se mencionarán los aspectos de mayor interés en relación al uso hecho de las mismas en esta tesis.

2.6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica muy poderosa usada para identificar fases cristalinas presentes en los materiales y para medir propiedades estructurales tales como tensiones, tamaños de grano, estado epitaxial, composición de fase, orientación preferencial y defectos estructurales. También permite determinar el espesor de las capas delgadas y multicapas y los ordenamientos y espaciados atómicos de los materiales amorfos y de las interfases (incluidos los polímeros).

Se trata de una técnica de no contacto y no destructiva, lo cual la hace ideal para el estudio *in situ* de los materiales. Es una técnica muy sensible en el análisis de elementos con valor alto del número atómico Z , ya que la intensidad difractada por éstos es mucho mayor que la de los elementos que presentan bajo valor de Z .

2.6.1.1. Principios básicos de la técnica.

En los sólidos cristalinos, los átomos que los componen se distribuyen de forma regular y simétrica a lo largo del espacio en forma de red. Los átomos serían los puntos de red. La estructura básica de la red es la celda unidad, que se repite a lo largo de las tres direcciones del espacio para dar lugar al material.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los sólidos debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sea menor o del orden del espaciado entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina, así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom Å , de ahí que tengamos que utilizar rayos X para estudiar los materiales. La longitud de onda λ de los rayos X es típicamente $0.7\text{-}2 \text{ Å}$ y la energía correspondiente ($E = 12.4 \text{ keV} / \lambda$) de $6\text{-}17 \text{ keV}$.

Cuando se irradia un material cristalino con rayos X, éstos experimentan una reflexión en cada plano cristalino, como se muestra en la figura 2.9.

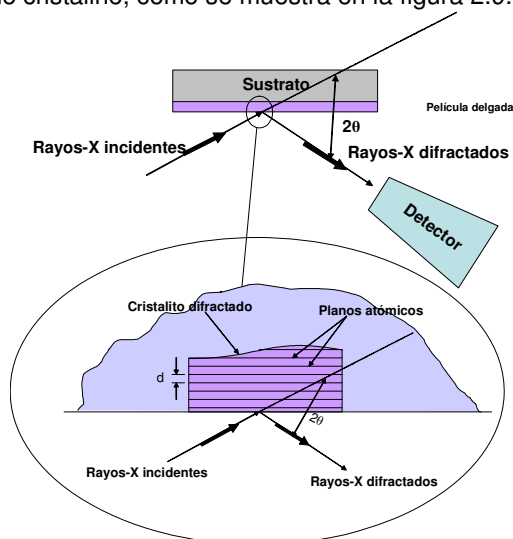


Figura 2.9. Esquema básico de un experimento típico de difracción de rayos-X

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 2.10. Si el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los haces de rayos X incidente y difractado, en un experimento típico, la intensidad difractada por cada conjunto de planos idénticos es medida como una función de 2θ y la orientación de la muestra, lo cual proporciona el patrón de difracción correspondiente.

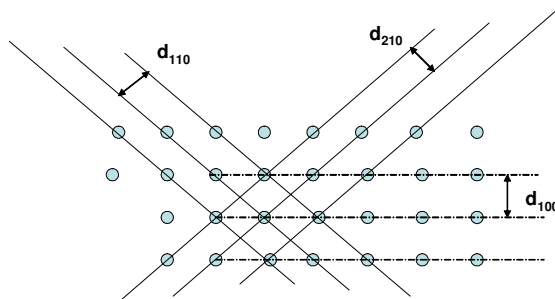


Figura 2.10. Familias de planos cristalinos de un sólido

Las ondas que se reflejan en el segundo plano cristalino, recorren una distancia mayor que las reflejadas en el primer plano. Si las ondas incidentes están en fase, cuando esta distancia adicional sea un número entero de veces la longitud de onda, tendremos que las ondas reflejadas también lo están, con lo cual se produce interferencia constructiva y por lo tanto un pico de intensidad. Este es el fenómeno conocido como difracción que se resume en la ley de Bragg.:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [2.5]$$

donde n es un número entero que hace referencia al orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

Hay que tener en cuenta que la ecuación anterior es la ley de Bragg en su forma simplificada, es decir, sin tener en cuenta la variación en la dirección de propagación de la onda cuando ésta pasa de un medio (aire) a otro (lámina), lo cual hace que el espacio que realmente recorre sea un poco diferente de $2d\sin\theta$.

En las medidas de rayos X sobre muestras pulverulentas se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra.

Los máximos de intensidad de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.

Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de grano del material (d) a partir de la fórmula de Scherrer¹⁰.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad [2.6]$$

En la ecuación anterior, d es el tamaño de grano y/o cristal en Å, k es una constante (relativa a la forma de los cristales), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es la anchura de la semialtura de cada pico de difracción medida en radianes y θ es el ángulo de Bragg de cada pico de difracción.

Para el empleo de la ecuación de Scherrer se ha de sustraer el factor de corrección instrumental, es decir, la anchura originada por el equipo en cada pico de difracción.

2.6.1.2. Aplicaciones de XRD en láminas delgadas.

Son muchas las aplicaciones de la técnica de XRD en láminas delgadas. Entre ellas podemos destacar:

- Identificación de fases cristalinas y su composición química.
- Determinación de orientación preferente.
- Determinación de tensiones y tamaño de cristal.
- Determinación del espesor del film.
- Información dependiente de la profundidad.
- Caracterización de películas delgadas multicapas.
- Caracterización de materiales amorfos.

A continuación se describen brevemente las tres aplicaciones de XRD que se han usado en este trabajo.

- Identificación de fases cristalinas y su composición química

Uno de los usos más importantes del análisis por difracción de rayos X de películas delgadas es la identificación de fases. Esta identificación se hace comparando las distancias interplanares d y sus intensidades integradas medidas en el difractograma de la muestra con los patrones estándares conocidos en bases de datos como JCPDS Power Diffraction File (Joint Comité on Powder Diffraction Standards, Swathmore, Pennsylvania, 1986). Sin embargo, las películas delgadas pueden tener orientación preferencial y esto puede originar intensidades medidas que estén en desacuerdo con dichos patrones de difracción, los cuales están elaborados a partir de medidas hechas a materiales en forma de polvo (estructura random). Para muestras que contienen varias fases, la proporción de cada fase puede ser determinada por las intensidades integradas en el difractograma de la muestra. Si las fases en la muestra tienen orientación al azar, esta determinación es sencilla. Sin embargo, si existe algún tipo de orientación preferencial, la identificación de fases puede requerir la medida de intensidades integradas en muchas muestras orientadas. Por ejemplo, picos de difracción que son fuertes o intensos en muestras en polvo, pueden ser de intensidad débil o totalmente ausentes en muestras que poseen orientación preferencial. Esta dificultad puede agudizarse si se dispone de datos de una sola muestra orientada o si las distintas fases a analizar producen muchos picos de difracción.

- Determinación de orientación preferente

Si el film tiene textura fibrosa (hkl), entonces en la geometría de Bragg-Brentano, el pico de difracción (hkl) tiene una intensidad relativa mucho mayor de la esperada. Para obtener una determinación más cuantitativa de la orientación preferente, la intensidad de un pico (hkl) se mide con diferentes orientaciones macroscópicas de la muestra. Para films policristalinos, la cantidad de orientación

preferente puede ser calculada comparando las intensidades integradas (después de corregir los factores geométricos) de los patrones de difracción estándares JCPDS o bien a través de la ecuación de la intensidad integrada.

- Determinación de tensiones y tamaño de cristal

Las posiciones de los picos de difracción son exactamente medidas por difracción de rayos X, la cual la hace ser el mejor método para caracterizar tensiones homogéneas y heterogéneas. La existencia de tensiones elásticas uniformes u homogéneas en los films mueve las posiciones de los picos de difracción. Las tensiones no homogéneas varían de cristalito a cristalito o dentro de un monocristal y ésto causa un ensanchamiento de los picos de difracción que aumenta conforme lo hace el valor de $\sin\theta$. La anchura de pico también tiene una contribución debida al tamaño de los cristales, siendo en este caso, independiente del valor de $\sin\theta$. Ya que tanto el tamaño de cristal como la tensión no homogénea contribuyen en la anchura del pico, éstos pueden ser determinados de forma independiente analizando cuidadosamente las formas de los picos para varios órdenes de difracción. Además, la forma de los picos de difracción puede dar información sobre otros tipos de imperfecciones tales como la presencia, la magnitud y el tipo de defectos. Si no hay tensiones inhomogéneas, el tamaño de cristal L puede ser calculado de la anchura del pico de difracción con $\Delta 2\theta$, a través de la ecuación de Scherrer, vista anteriormente.

2.6.1.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.

Los difractogramas de rayos X de las distintas muestras sintetizadas en forma de láminas delgadas se registraron en los *Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación* (SCAI) de la Universidad de Málaga usando un difractómetro Siemens D5000 con radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) (figura 2.11).



Figura 2.11. Difractómetro D5000

Este difractómetro consta de dos goniómetros controlados por un ordenador PC, utilizando el programa Diffrac AT versión 3.3. El goniómetro 1 es estándar y su uso está optimizado para obtener alta resolución. El goniómetro 2 se emplea para obtener registros de difracción de rayos X a distintas temperaturas. En nuestro caso concreto se ha hecho uso sólo del goniómetro 1.

En el goniómetro 1, el sistema óptico está compuesto por un sistema de rendijas Soller seguido de una rendija de divergencia de 1 mm, situadas delante de la muestra. Después de ella se sitúa una rendija de antivergencia de 1 mm, el sistema de rendijas Soller secundario y una rendija de recepción de 0.1 mm. Tras ésta se sitúa un monocromador curvo de grafito para eliminar la radiación K_{β} del cobre y la rendija del detector de 0.6 mm. Esta configuración es de alta resolución, permitiendo el desdoblamiento claro de los picos debido a las radiaciones incidentes $K_{\alpha_{1,2}}$ del cobre para la reflexión (1 1 1) del Si NBS entre 28° y 29° (2θ). Cuando el mismo difractograma se registra con rendijas 2, 2 y 0.2 mm (configuración para alta velocidad y estadística) la intensidad del pico aumenta un factor ≈ 2.5 , pero la resolución disminuye.

Hay un único tubo de rayos X de potencia máxima 2200 W. Las condiciones estándar del tubo para el goniómetro 1 suelen ser de voltaje 40 kV e intensidad de corriente de 30 mA. Si se desea mayor intensidad, en casos justificados, se puede trabajar con un máximo a 40 kV y 50 mA, resultando una potencia de 2200 W.

En nuestro caso concreto las condiciones de análisis de las muestras fueron de 40 kV y 40 mA, con una configuración de rendijas de 1, 1 y 1 mm. Los registros se realizaron en su modalidad de barrido por pasos, normalmente entre 10° y 90° (2θ) al

principio, para luego acortar el barrido en un rango de 2θ de 25° y 75° , con ancho de paso igual a 0.02° y tiempo de registro de 2 segundos por paso.

Para el cálculo del tamaño de cristal de las fases estudiadas, los registros se realizaron

- Entre 35° y 39° (2θ) y entre 39° y 44° (2θ) para los picos correspondientes al Cu_2O
- Entre 41° y 44° (2θ) y entre 48° y 52° (2θ) para los picos correspondientes al Cu metálico

con un ancho de paso de 0.02° y 10 segundos por paso.

Las muestras depositadas como láminas delgadas, se colocan sobre un portamuestra de vidrio evitando en lo posible las diferencias de ángulo de incidencia sobre el portamuestras y la muestra, a causa del grosor del sustrato.

Para el cálculo del tamaño de cristal, se ha hecho uso de la ecuación de Scherrer, mencionada anteriormente. Esta ecuación, aplicada a nuestro sistema, quedaría de la siguiente manera:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [2.6]$$

$$\beta = (FWHM - 0.1^\circ) \cdot \left(\frac{\pi}{180^\circ} \right) \quad [2.7]$$

$$\text{Tamaño de grano } d (\text{Å}) = \frac{0.9 \cdot 1.5406}{\beta \cdot \cos \theta} = \frac{1.386}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [2.8]$$

donde FWHM (Full Width at Half Maximum) es el valor de la anchura a mitad de altura del pico de difracción, 0.9 es el valor de la constante k , relativa a la forma de los cristales y 1.5406 Å es el valor de la longitud de onda de la radiación incidente, $\text{Cu } K_\alpha$, empleada.

Para el empleo de la ecuación de Scherrer se ha de sustraer el factor de corrección instrumental, es decir, la anchura originada por el equipo en cada pico de difracción. Para la corrección del ensanchamiento instrumental se utilizó NaCl policristalino. El valor de la anchura de la semialtura de pico obtenido en las diferentes familias de planos cristalograficos observadas para esta muestra de NaCl una vez que ha sido analizada por difracción de rayos X, se tomó como el correspondiente ensanchamiento instrumental y se restó de cada ancho de semialtura de pico correspondiente en todas las muestras sintetizadas de óxido de cobre. El valor promedio obtenido de esa anchura instrumental fue de 0.1° .

2.6.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS).

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) ó ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.

El análisis de superficies por XPS implica la irradiación en alto vacío de un sólido con rayos X blandos, monoenergéticos y el análisis de la energía de los electrones emitidos. El espectro, el cual representa la estructura electrónica del material, se obtiene como una representación del número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética. Cada elemento atómico tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los constituyentes elementales. Como el recorrido libre medio para los electrones en los sólidos es muy pequeño, del orden de las decenas de Å, los electrones detectados proceden de unas pocas capas atómicas externas, convirtiendo el XPS en una técnica superficial única para el análisis químico. Los datos cuantitativos se pueden obtener a partir de las alturas o de las áreas de los picos, y la identificación de los estados químicos puede realizarse a partir de medidas precisas de las separaciones y de las posiciones de los picos, así como a partir de ciertos hechos espectrales.

2.6.2.1. Principios básicos de la técnica.

Generalmente se usa radiación X de Mg K_{α} (1253.6 eV) o Al K_{α} (1486.6 eV). Los fotones tienen un poder penetrante limitado en un sólido del orden de 1 a 10 μm . Las interacciones de los fotones con átomos en la región superficial producen electrones que son emitidos debido al efecto fotoeléctrico (figura 2.12).

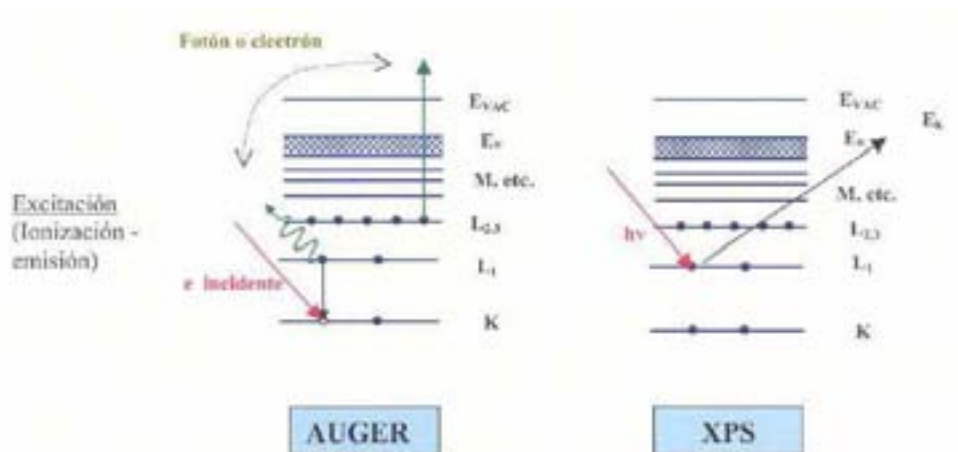


Figura 2.12. Emisión Auger y XPS de un sólido. Efecto fotoeléctrico

Los electrones emitidos tienen una energía cinética que viene dada por la ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad [2.9]$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones; BE , la energía de ligadura de los orbitales atómicos donde se originan los electrones, y ϕ , es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de ligadura corresponde a la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón abandone el átomo.

Como cada elemento tiene un conjunto único de energías de ligadura, el XPS puede usarse para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Las variaciones en las energías de ligadura elementales (los desplazamientos químicos) provienen de las diferencias en el potencial químico y en la polarizabilidad de los compuestos. Estos desplazamientos químicos pueden utilizarse para identificar el estado químico de los materiales analizados.

Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, pueden emitirse electrones Auger debido a la relajación de los iones excitados que quedan después de la fotoemisión (ver figura 2.12). Esta emisión de electrones Auger ocurre aproximadamente 10-14 segundos después del efecto fotoeléctrico. La emisión de un fotoelectrón por fluorescencia de rayos X es un proceso menor en este rango de energías. En el proceso Auger, un electrón externo cae hacia un orbital vacante interno, y un segundo electrón se emite simultáneamente, llevándose el exceso de

energía (figura 2.12). El electrón Auger posee una energía cinética igual a la mostrada en la ecuación [2.9] y es independiente del modo de ionización inicial. Por tanto, la fotoionización normalmente da lugar a dos electrones emitidos (un fotoelectrón y un electrón Auger). La suma de las energías cinéticas de los electrones emitidos no puede exceder las energías de los fotones ionizantes.

El recorrido medio de los fotones es del orden de las micras y el del electrón es del orden de 10 Å. Así, mientras la ionización ocurre a una profundidad de unas pocas micras, sólo aquellos electrones que se originan dentro de los primeros 10-20 Å debajo de la superficie del sólido pueden dejar la superficie sin pérdida de energía. Estos electrones que abandonan la superficie sin pérdida de energía producen los picos en los espectros y son los más útiles. Los electrones que sufren procesos de pérdidas inelásticas emergen después dando lugar al fondo.

Los electrones que abandonan la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones según su energía cinética. El analizador funciona generalmente como una ventana de energía, referida al paso de energía, aceptando sólo electrones que tengan una energía dentro del rango de la ventana. Para mantener una resolución de energía constante, el paso de energía se fija. Los electrones que llegan se ajustan al paso de energía antes de entrar en el analizador. Se lleva a cabo un barrido para las distintas energías aplicando un campo electrostático variable antes del analizador. Este voltaje de retraso puede variar desde 0 V hasta más allá de la energía del fotón. Los electrones se detectan como hechos discretos, y el número de electrones para un tiempo y una energía de detección dada se almacenan y se representan, dando lugar al espectro que analizaremos.

2.6.2.2. Procedimiento de análisis e interpretación de los espectros.

Para un análisis por XPS típico, donde se desconoce la composición de la superficie, se debe obtener inicialmente un espectro panorámico para identificar los elementos presentes. Una vez determinada la composición elemental, se realizan barridos más estrechos de los picos seleccionados para conocer de forma más precisa la composición química y el estado químico de los elementos. La mayoría de los elementos tienen picos fotoelectrónicos por debajo de 1100 eV, y normalmente se hace un barrido desde 1100 a 0 eV, que es suficiente para detectar todos los elementos.

Para hacer barridos panorámicos se recomienda un paso de energía y una apertura adecuada en el analizador con el objetivo de obtener una resolución adecuada para una identificación elemental y así poder producir señales de muy alta intensidad, minimizando el tiempo de adquisición de datos y maximizando la detectabilidad elemental. Los barridos detallados deben ser lo suficientemente anchos

como para que se observe claramente el fondo a ambos lados del registro de interés y con el tamaño de paso adecuado para la determinación exacta de la posición del pico. Se harán todos los barridos necesarios dentro del tiempo de análisis para obtener un buen contaje estadístico, registrándose primero los picos de especies más sensibles a la radiación. No hay una indicación clara acerca de la duración de la toma de datos de cualquier muestra. Debe reconocerse, sin embargo, que los estados químicos presentan un grado de variación muy amplio frente a la radiación y que para cualquier conjunto de condiciones de irradiación, existen, para muchas muestras, condiciones que hacen impracticable la realización del espectro.

Por otro lado, es posible cambiar el ángulo entre el plano de la superficie de la muestra y la entrada del analizador. A 90° con respecto a la superficie del plano, la señal del volumen de la muestra es maximizada en relación a la capa superficial. A ángulos menores, la señal proveniente de la superficie aumenta en gran proporción en relación con la del volumen de la muestra. La localización de un elemento dentro de la muestra puede así deducirse notando como cambia la magnitud de sus picos espectrales con la orientación de la muestra en relación a la de otros elementos.

En la presente tesis doctoral, se han identificado los elementos que aparecen en la superficie de la lámina depositada a partir de espectros generales, realizados con poco tiempo de acumulación. Estos espectros han sido tomados a un ángulo de inclinación de los electrones emitidos con respecto al detector de 45° y 75° para realizar el análisis a dos profundidades distintas, siempre dentro de la superficialidad de la técnica. A continuación se procedió a tomar los espectros multiregión, con mayor resolución en energía que los espectros generales, de las líneas de fotoemisión más intensas de cada elemento. De esta forma se ha podido deducir las concentraciones atómicas en % de cada pico de fotoemisión detectado. A través del análisis de deconvolución de cada uno de los picos de fotoemisión detectados se puede determinar sus contribuciones. La técnica permite conocer no sólo la concentración de cada una de las contribuciones al pico sino también la naturaleza química de las mismas comparando los valores obtenidos de las energías de enlace con los datos reflejados en la bibliografía. En la deconvolución de los picos en varias contribuciones se han utilizado datos de la forma y de la anchura del pico correspondiente a cada contribución proveniente de patrones o de la literatura.

Por último, la energía del pico 1s del C adventicio se ha fijado en 284.5 eV y este valor ha sido el empleado en la corrección de los desplazamientos de energía de todos los espectros.

2.6.2.3. Aplicaciones de XPS en láminas delgadas.

El gran potencial de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, de las que sólo utilizaremos algunas de ellas en este trabajo:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semi-cuantitativa de la composición elemental de la superficie (error < 10%).
- Información del estado de oxidación.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas.
- Información de grupos orgánicos.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

2.6.2.4. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.

La composición química superficial de las láminas depositadas ha sido estudiada mediante XPS con un equipo ESCA 5701 de Physical Electronics (PHI 5700) (figura 2.13).

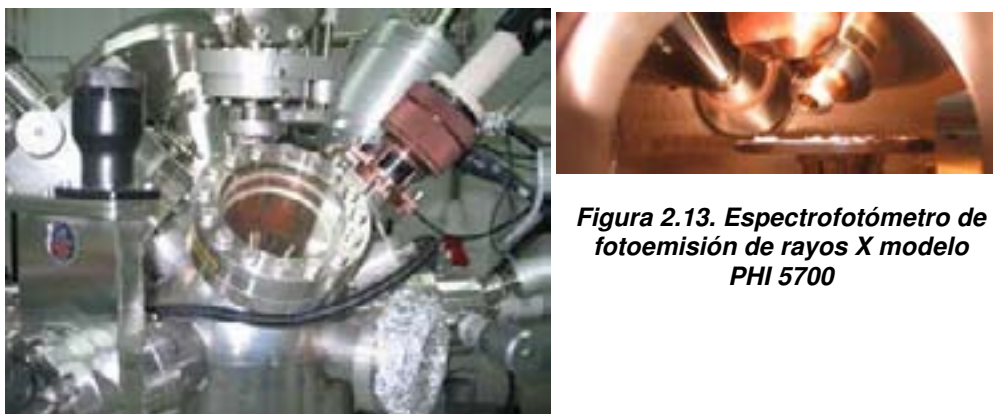


Figura 2.13. Espectrofotómetro de fotoemisión de rayos X modelo PHI 5700

En el análisis se ha usado un haz de rayos X estándar de 15 KV y 300 W, usando radiación no monocromática con ánodo de Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV). La presión en la cámara es de unos 10^{-7} Pa. Las energías de enlace (BE), correspondientes a electrones en niveles atómicos determinados para los distintos elementos, de las superficies bombardeadas, se han referido al pico C-1s a 284.5 eV correspondiente al carbono adventicio. Los espectros, los cuales han sido procesados por los software PHI-Access V.6 y Multipak, ambos de Physical Electronics, han sido ajustados después de la corrección del fondo de Shirley y de la sustracción de satélites cuando ha sido necesario.

Las concentraciones atómicas han sido determinadas para C-1s, O-1s y Cu-2p, usando el área de pico que se representa en XPS y eliminando el ruido de base.

2.6.3. MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la visualización y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. Tiene la ventaja de tratarse de una técnica no destructiva que sirve de complemento en el análisis de la muestra a través de otras técnicas como la difracción de rayos X (XRD) o la microscopia de fuerzas atómica (AFM). Las señales que genera dan información morfológica, sobre todo, y de composición del material analizado.

2.6.3.1. Principios básicos de la técnica.

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y a una temperatura elevada. Un ánodo cargado situado enfrente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío. El vacío se realiza para dar una mayor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.

Para la visualización de la superficie de los compuestos, la muestra ha de ser fijada y recubierta de una fina capa de metal pesado (Au, Pt). Prácticamente todas las muestras no conductoras necesitan recubrirse con una película de material conductor. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se crea rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando se barre con un haz de electrones de alta energía. Para el recubrimiento se necesita una fuente de

alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 KV conectada por una parte a una lámina de oro y por otra parte al porta-muestras; el conjunto va acoplado a una bomba de vacío. La introducción de un gas inerte como el argón en la campana de vacío, provoca que los átomos de argón impacten con la lámina de oro y se desprendan átomos que son atraídos por la muestra eléctricamente, en la cual quedan depositados, proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de exposición.

2.6.3.2. Aplicaciones de SEM en láminas delgadas.

El análisis por SEM de la superficie de una lámina delgada nos permite obtener información acerca de la textura superficial, de la morfología de los granos, aproximación, en algunos materiales, de la orientación de los granos, así como información de la rugosidad y porosidad de la superficie del material.

En el caso concreto del análisis de superficies en forma de láminas delgadas, la visualización del corte transversal de la misma nos permite estimar, de forma aproximada, el espesor de la muestra depositada sobre el sustrato.

Cuando el microscopio electrónico de barrido dispone de un sensor de microanálisis de rayos X (EDAX), es posible realizar un análisis semicuantitativo de la estequiometría de la capa, es decir, podemos obtener información acerca del estado químico del material analizado.

2.6.3.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.

Las pruebas realizadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) han sido realizadas en un Scanning JEOL JSM-5410 (figura 2.14.). Este microscopio electrónico de alta resolución emplea en el cañón de electrones un filamento caliente de wolframio doblado en forma de “v” para mejorar la emisión de los electrones.



Figura 2.14. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410

Las condiciones de análisis empleadas han sido de 35 kV de potencia. Para la visualización de algunas de las muestras en el monitor, se hizo necesario el recubrimiento de las mismas con una capa de oro puro mediante sputtering durante 20 min.

2.6.4. MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM).

La microscopia de fuerza atómica (AFM) es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de superficies de materiales y de manera específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas. Dentro del estudio morfológico se incluyen estudios de formación de granos, estudios de rugosidad superficial y estudios de rugosidad de superficies límites entre dos películas unidas en forma de multicapas. La aplicabilidad de esta técnica ha llevado a un desarrollo acelerado de la física de superficies y ha permitido la confrontación de estudios experimentales y teóricos. Usando la técnica de microscopia de fuerza atómica se han desarrollado estudios estadísticos, tanto para la determinación de tamaños de grano como para la rugosidad teniendo en cuenta que estas técnicas proporcionan información suficiente de los procesos de crecimiento (morfología), y se pueden correlacionar con las propiedades de la película.

El microscopio AFM es un instrumento caracterizado por una gran versatilidad, que posee como cualidades positivas su alta resolución, el carácter no destructivo de la interacción con la muestra, la posibilidad de trabajar en ambiente o en atmósfera controlada, por lo que no precisa condiciones de vacío. Además, permite trabajar en medio líquido (este aspecto es especialmente destacable para su aplicación al estudio de material biológico en su medio natural). Otros aspectos notables son la facilidad en cuanto a la preparación de la muestra, y la inexistencia de restricciones respecto al tamaño, forma y naturaleza conductora o aislante de las mismas.

2.6.4.1. Principios básicos de la técnica.

El principio básico de AFM es la detección de interacciones de corto alcance entre la superficie de la muestra y una sonda (punta). En general, la magnitud de la interacción involucrada depende de la distancia, con lo que se puede establecer una relación directa entre magnitud obtenida y separación punta-muestra. El esquema básico de AFM es mostrado en la figura 2.15.

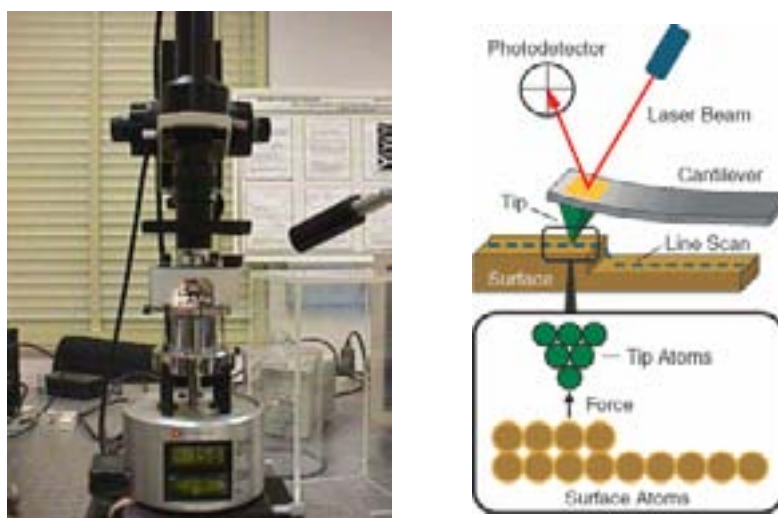


Figura 2.15. Dispositivo de AFM

La punta del cantilever se posiciona sobre la muestra mediante un mecanismo fino de acercamiento. La muestra se mueve bajo la punta (barrido XY) mientras se detecta la magnitud de la fuerza de interacción (la fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél; estas fuerzas entre la punta y la muestra pueden ser atractivas o repulsivas) (figura 2.15). Con esta información el retroalimentador regula la posición Z de la muestra (o la punta) para mantener la interacción constante durante el barrido. Estos datos son interpretados por un computador el cual reconstruye la superficie formando imágenes en dos y tres dimensiones.

2.6.4.2. Aplicaciones de AFM en láminas delgadas.

El análisis topográfico de la muestra permite conocer la rugosidad de la muestra y obtener información muy valiosa respecto a la porosidad.

A lo largo de los años se han desarrollado distintas variaciones del AFM entre las que están la microscopia de fuerza magnética (MFM) mediante la cual se puede ver la variación del campo magnético en la muestra, la microscopia de fuerza lateral (LFM) y la microscopia de fuerza electrostática (EFM).

2.6.4.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.

Los análisis topográficos fueron realizados en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba usando un microscopio Nanoscope IIIa AFM (modo contacto) de la casa *Digital Instruments*, empleándose cantilevers Tipo NP (*Digital Instruments*) con puntas de Si_3N_4 .

2.6.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La técnica empleada para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la señal de excitación se denomina “espectroscopia de impedancias”. La impedancia es la resistencia de un material al paso de la corriente eléctrica, donde puede haber un desfase entre ésta y el voltaje aplicado. Con la espectroscopia de impedancia es posible hacer barridos de frecuencia muy amplios, que pongan de manifiesto, tanto los fenómenos que tienen lugar a alta frecuencia como aquéllos que ocurren a bajas frecuencias, dentro del sistema objeto de estudio.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) constituye una poderosa herramienta para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfaces. Uno de los mayores atractivos de esta técnica es la posibilidad de distinguir entre distintos procesos que tienen lugar, de forma simultánea y/o consecutiva, en un sistema.

En particular, la espectroscopia de impedancia electroquímica es un método que puede utilizarse para estudiar los distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase entre un electrodo y un electrolito. Tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva, que además se puede implementar in-situ, permitiéndonos obtener respuestas directas del sistema que estamos estudiando. A través de este tipo de análisis electroquímico se puede obtener información sobre la cinética y los mecanismos de formación de capas de materiales. Esta técnica tiene numerosas aplicaciones, que van desde el estudio del transporte de masa, velocidades medias de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales. Se puede usar para el estudio de sistemas tan variados como sensores químicos, componentes de pilas de combustión, o para investigar el comportamiento de las membranas en células vivas. La tabla 2.1 resume algunos de los fenómenos electroquímicos estudiados por EIS.

ÁREA DE INVESTIGACIÓN	APLICACIONES
CORROSIÓN	<ul style="list-style-type: none"> - Determinaciones de velocidades de reacción. - Investigaciones de pasividad de la capa. - Evaluación de recubrimientos.
BATERÍAS	<ul style="list-style-type: none"> - Estado de carga. - Selección de materiales. - Selección del electrodo.
ELECTRODEPOSICIÓN	<ul style="list-style-type: none"> - Formulación del baño. - Pretratamiento de la superficie. - Mecanismo de deposición. - Caracterización del depósito.
SÍNTESIS ELECTRO-ORGÁNICA	<ul style="list-style-type: none"> - Procesos de Adsorción / Desorción. - Mecanismos de reacción.
SEMICONDUCTORES	<ul style="list-style-type: none"> - Trabajo fotovoltaico. - Distribución de dopantes.

Tabla 2.1. Resumen de algunos de los fenómenos electroquímicos estudiados por EIS

Algunas de las características de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) son:

- Empleo de muy bajas amplitudes de excitación, del orden de 1 a 5 mV que nos permiten obtener curvas de excitación con mínimas perturbaciones en el sistema electroquímico, reduciendo así los posibles errores causados por el proceso de medida.
- Obtención tanto de datos de capacitancia del electrodo como de la cinética de transferencia de carga, los cuales nos permite determinar los mecanismos de reacción de un sistema electroquímico concreto.
- Debido a que el método no implica un barrido de potencial, se pueden realizar medidas en disoluciones que poseen baja conductividad eléctrica, donde las técnicas de corriente continua están sujetas a serios errores de control del potencial. De hecho, se puede emplear la técnica EIS para determinar la resistencia no compensada de una celda electroquímica.

2.6.5.1. Principios básicos de la técnica.

Cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario y es perturbado, por ejemplo, con una señal de corriente alterna, tenderá a relajarse a un nuevo estado estacionario. El tiempo necesario para que tenga lugar esa relajación se denomina constante de tiempo (τ). El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema.

Los procesos rápidos, es decir, con τ bajos, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con τ altos, tendrán lugar a frecuencias bajas. Cada proceso, por tanto, se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad [2.10]$$

Las medidas de impedancia implican la aplicación de pequeñas perturbaciones, bien de potencial, bien de corriente, y el análisis de la respuesta del sistema. Si las medidas se llevan a cabo en modo potencioestático, la señal de perturbación en corriente alterna será un potencial y la respuesta registrada, una corriente. Consideremos una señal de perturbación sinusoidal:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{sen}(\omega \cdot t) \quad [2.11]$$

Si el sistema es lineal, la respuesta será una corriente sinusoidal pura:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{sen}(\omega \cdot t - \theta) \quad [2.12]$$

donde E_0 e I_0 son, respectivamente, el potencial (voltios) y la corriente (amperios) correspondientes al estado estacionario (corriente continua); ω es la frecuencia angular de la señal en radianes ($\omega = 2\pi f$) y θ es el ángulo de desfase entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta (figura 2.16.).

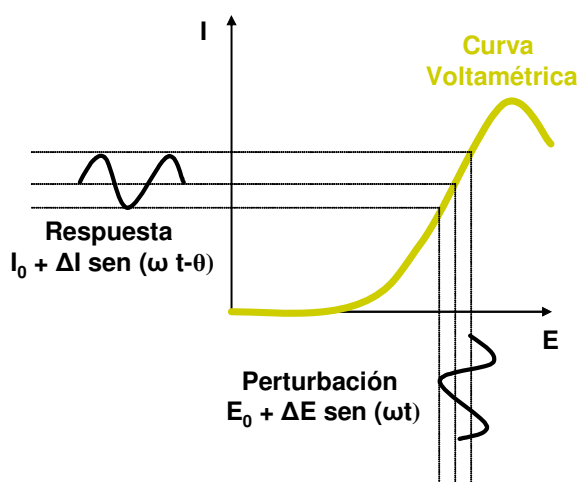


Figura 2.16. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal

Como se acaba de ver, la respuesta debe ser puramente sinusoidal, pero en la mayoría de los casos no se da esta circunstancia. Es posible mantener un comportamiento lineal si se utiliza una señal de perturbación con una amplitud ΔE suficientemente pequeña.

Considerando únicamente la parte alterna, las dos ecuaciones anteriores se transforman en el plano complejo a:

$$E(t) = \Delta E e^{j\omega t} \quad [2.13]$$

$$I(t) = \Delta I e^{j(\omega t - \theta)} \quad [2.14]$$

A partir de estas ecuaciones, la impedancia Z (Ω) se define como la relación existente entre el potencial aplicado y la intensidad de respuesta:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{j\theta} = |Z|(\cos \theta + j \text{sen} \theta) = Z_r + jZ_i \quad [2.15]$$

En el plano complejo, la impedancia se representa con un vector de módulo $|Z|$ y de ángulo θ formado por el vector y el eje real, tal y como se muestra en la figura 2.17. Esta representación de un número complejo en un plano recibe el nombre de “diagrama de Argand”. Z_r es la parte real de la impedancia y hace referencia a su componente resistiva, mientras que Z_i es la parte imaginaria y representa su componente capacitiva o inductiva.

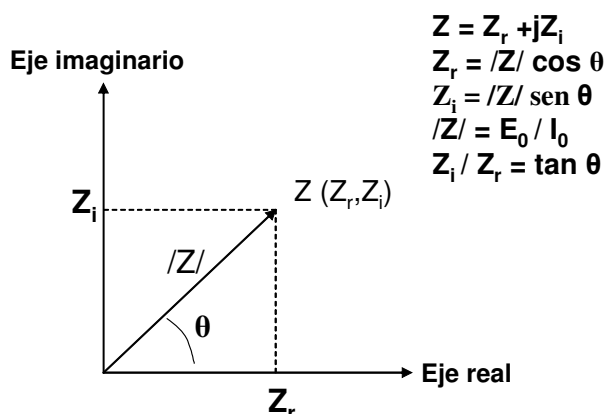


Figura 2.17. Representación en el plano complejo de la impedancia (diagrama de Argand)

Cuando en el análisis por EIS se presentan ángulos de desfase negativos, se suele emplear la admitancia Y , inversa de la impedancia, la cual está relacionada con la conductividad de la muestra mediante un factor geométrico (espesor de la muestra dividido entre el área). Las muestras medidas experimentalmente deben tener una relación área/espesor (A/d) grande para cumplir la aproximación de condensador de placas plano-paralelas y para que la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador venga dada simplemente por ese cociente

$$C = \left(\frac{A}{d}\right) \epsilon \epsilon_0 \quad [2.16]$$

$$\sigma = \left(\frac{d}{A}\right) Y \quad [2.17]$$

En las ecuaciones anteriores, C es la capacidad, A el área de contacto, d el espesor de la muestra, ϵ la permitividad relativa del material de medida, ϵ_0 la permitividad del vacío, σ la conductividad e Y la admitancia, inversa de la impedancia.

2.6.5.2. Representaciones gráficas.

La impedancia de un sistema se puede representar en un plano complejo a través de los diagramas de Nyquist y de los diagramas de Bode.

a) Diagramas de Nyquist:

Esta es la forma más usual de representar gráficamente un diagrama de impedancia. Históricamente se viene utilizando desde 1950. Las gráficas de Nyquist consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo, $-Z_i$ (convención utilizada en electroquímica²⁰) frente a la parte real de la impedancia, Z_r . De esta forma, podemos obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales ya que basta con colocar algunas líneas rectas sobre el diagrama y podemos obtener la resistencia del electrolito, la resistencia de transferencia de carga o resistencia de Faraday, y otros parámetros electroquímicos.

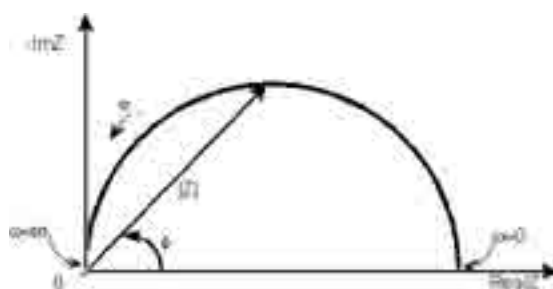


Figura 2.18. Diagrama de Nyquist

b) Diagramas de Bode (Ángulo):

Corresponde al diagrama donde se representa el ángulo de desfase θ entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia ω de excitación. Con esta representación, los posibles picos que pudieran aparecer tienen especial interés por su relación con el número de posibles reacciones que se están realizando, y si estas tienen un carácter “difusivo”, ya que en este caso a baja frecuencia la gráfica tendería a 45° .

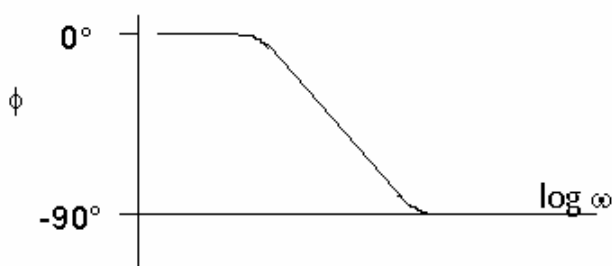


Figura 2.19. Diagrama de Bode (Ángulo)

c) Diagramas Bode (Impedancia):

Esta forma de representar la impedancia, al igual que el caso anterior, pretende obtener picos en la gráfica correspondientes a procesos de relajación del sistema. Esta forma no es muy utilizada en electroquímica ya que no es usual que en este tipo de gráficas aparezcan picos fácilmente identificables. En estos diagramas se representan el módulo de la impedancia $|Z|$ o la parte imaginaria de la impedancia frente el logaritmo de la frecuencia f .

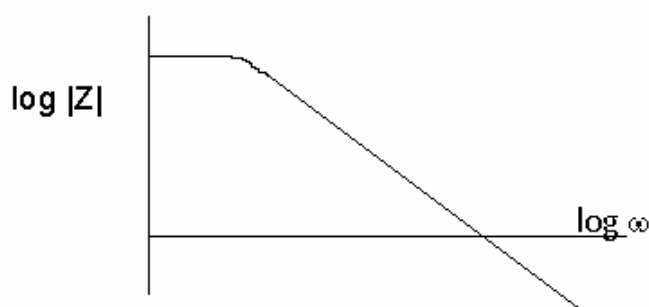


Figura 2.20. Diagrama de Bode (Impedancia)

La interpretación de un diagrama de impedancia persigue conseguir la mayor cantidad de información simplemente de su representación gráfica. La utilización de las distintas formas de representar los datos de impedancia, pretende averiguar de forma "intuitiva" la respuesta del sistema. En una primera aproximación, se vincula el número de semicírculos o picos que aparecen en estas representaciones con los distintos procesos químicos y con las posibles características estructurales y físicas del sistema en estudio. Así, por ejemplo, en el caso de que estemos trabajando con diagramas de Nyquist, la respuesta del sistema a altas frecuencias nos permite obtener información de la doble capa, mientras que para frecuencias bajas, vamos penetrando cada vez

más en los procesos que hay hacia el interior de la misma. Para frecuencias muy bajas nos encontramos con los procesos de difusión, que son los procesos en los cuales hay una transferencia de carga a través de la doble capa, de la que se puede obtener una corriente faradaica asociable a una resistencia de transferencia de cargas para una reacción química²¹.

2.6.5.3. Interpretación por circuitos equivalentes.

Existen dos posibles métodos de interpretación de la respuesta de impedancia de un sistema. El primero, y más usual, consiste en utilizar circuitos equivalentes, método extraído de la ingeniería eléctrica y ampliamente descrito por Boukamp²² y Macdonald²³. Este método consiste en construir mediante el uso de elementos pasivos como condensadores, resistencias e inductancias, un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental. El segundo método, tal vez más consistente, implica establecer las posibles reacciones que se generan, las concentraciones de reactivos, productos, y los electrones que han sido utilizados en los procesos a través de ecuaciones diferenciales. La resolución por algún método de la ecuación diferencial nos permite obtener todos los parámetros del sistema. Epelboin y Keddam²⁴⁻²⁵ ya utilizaban este método en 1970 y 1971, con restricciones que les permitían resolver las ecuaciones diferenciales en parte analítica y numéricamente. En la actualidad se pretende evitar las fuertes restricciones y resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales por medio de diferencias finitas.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas. El primero posee la gran ventaja de modelar siempre la información de impedancia, encontrando un circuito equivalente que se ajuste al espectro original. Así, la interpretación de los datos a través de circuitos equivalentes no está exenta de ambigüedad, ya que puede haber varios circuitos que presenten el mismo espectro de impedancia. Por tanto, no basta con que el circuito equivalente se ajuste a la curva, sino que, además debe cumplir con la característica fundamental de tener un significado físico-químico aceptable. Este mismo hecho no ha ayudado a que la técnica se utilice libremente, ya que diversos investigadores han propuesto complejos circuitos equivalentes difíciles de ser interpretados con un significado físico-químico aceptable. El segundo método, por el contrario, no presenta ambigüedad, ya que implica resolver ecuaciones dinámicas de los procesos que se están produciendo en la interfase disolución – electrodo. Pero para resolver las ecuaciones diferenciales no sólo necesitamos las condiciones iniciales, sino que además necesitamos saber cuántos procesos se están produciendo y algunas características de ellos como el número de electrones transferidos por proceso. Estas restricciones limitan esta técnica y la hacen bastante inoperante a la hora de resolver las ecuaciones diferenciales acopladas que presenta el sistema, ya que serán necesarios métodos numéricos muy específicos para resolver cada problema. En la actualidad se están implementando programas de ordenador que permitan resolver ecuaciones por métodos de diferencias finitas.

En este trabajo hemos optado por utilizar el análisis de espectros de impedancia por circuitos equivalentes.

2.6.5.4. Elementos de Circuitos.

No existe un libro guía específico que explique cómo manejar e interpretar correctamente un diagrama de impedancia a través de circuitos equivalentes. Esto seguramente es debido a la ya mencionada ambigüedad que hay al utilizar diversas combinaciones de circuitos eléctricos que ajustan correctamente un diagrama de impedancias. Por eso se ha decidido incluir esta sección de interpretación de circuitos, con las siguientes restricciones:

- Los circuitos equivalentes presentados serán simples.
- Cumplen con la condición de tener un sentido físico y químico apropiado.

El ajuste de las medidas de impedancia de un sistema concreto mediante la técnica de circuitos equivalentes consiste básicamente en ajustar los elementos pasivos que conforman dicho circuito eléctrico como son las resistencias (R), los condensadores (C), los inductores (L) y otros elementos distribuidos denominados elementos de fase constantes CPE (Q) o de difusión relativa de dicho circuito. Dentro del circuito estos elementos pueden tener una cierta interpretación química y física, o más bien electroquímica, la cual trataremos de explicar.

- El condensador: este es uno de los elementos más fáciles de ser interpretado, ya que sin muchos problemas somos capaces de imaginarnos que en la interfase electrodo-electrolito se acumularán cargas, en forma similar a lo que sucede en las paredes de un condensador de placas paralelas. La doble capa es fácilmente interpretable por este elemento, pero cuando se trata de un elemento en el interior de un circuito equivalente, éste puede estar asociado a otro elemento formando pequeños sub-circuitos como el RC (circuito eléctrico formado por una resistencia en paralelo con una capacidad), indicando con ello la adsorción de una especie intermediaria producto de un proceso de relajación faradaica²⁶. Actualmente este elemento no suele ser utilizado en un circuito equivalente ya que es generalmente sustituido por otro más adecuado llamado elemento de fase constante que tiene en cuenta, entre otras cosas, la rugosidad de la superficie.
- La resistencia: este elemento como el anterior, sigue teniendo la misma interpretación física común, es decir, corresponden a la resistividad que presenta un compuesto o disolución al paso de carga por ellos. En un circuito equivalente siempre se encontrará como la resistencia de la disolución electrolítica, o formando parte de un sub-circuito como el RC.

En este caso esta resistencia corresponderá a una resistencia de transferencia de carga o resistencia faradaica.

- La inductancia: este elemento no tiene ninguna interpretación física real, ya que es imposible imaginar una pequeña bobina en la interfase electrodo-electrolito. Pero para bajas frecuencias el semicírculo inductivo que se genera es atribuible a la relajación de la concentración superficial de especies intermediarias. El primero en introducir esta idea fue Gerischer and Mehl²⁷ en 1955 y recientemente, en 1999, ha sido interpretado, sin muchas variaciones, por D. Vanmekelbergh y col.²⁸. Típicamente se encontrara asociado a un sub-circuito RL, siendo también para este caso R la correspondiente resistencia de transferencia de carga asociada al proceso inductivo de “desorción”.
- Elementos de difusión relativa: en este grupo se encuentran aquellos elementos que se han obtenido de una interpretación y extensión de las condiciones de contorno para la resolución de la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick. Entre ellos se encuentra uno de los elementos de difusión más conocidos que es la impedancia de Warburg, la cual responde a la solución de la segunda ecuación de Fick en una dimensión, con condiciones infinitas de resolución²⁰. La forma general de su impedancia es:

$$W = 1 / (Y_0 \sqrt{j\omega}) \quad [2.18]$$

donde Y_0 es el parámetro de ajuste que contiene los coeficientes de difusión²⁹⁻³⁰ y otros parámetros que dependen de las características electroquímicas del sistema.

- Elemento distribuido o elemento de fase constante (CPE): se trata de uno de los elementos más generales³¹⁻³². Proviene de la posibilidad empírica de generalizar un elemento de difusión¹⁵. Su forma general de impedancia es:

$$CPE = Q = (j\omega)^{-n} / Y_0 \quad [2.19]$$

donde Y_0 y n ($0 \leq n \leq 1$) son los parámetros ajustables. Se trata de una forma muy general de representación, ya que dependiendo el valor de n se puede obtener:

- Para $n = 0$, el elemento CPE representaría una resistencia con $R = Y_0$
- Para $n = 1$, CPE es un capacitor con $C = Y_0^{-1}$
- Para $n = 0.5$, CPE representaría un elemento de difusión Warburg

- Para $n = -1$, CPE es una inductancia con $L = Y_0$

De esta forma es posible obtener un abanico de posibilidades entre los valores establecidos para n . Q es equivalente a la impedancia obtenida en un condensador de la forma $C = Y_0 (2\pi f)^{n-1}$, es decir, el CPE se comporta como un condensador que varía con la frecuencia. Esta modificación a un condensador es ideal para explicar efectos de distribución³³, porosidad³⁴ o más recientemente, la distribución de capacitancias interfaciales³⁵⁻³⁶.

2.6.5.5. Circuitos de impedancia.

Es conveniente comenzar el estudio a partir de un circuito simple y a partir de ahí ir ajustando los elementos hasta obtener el circuito que tenga un sentido físico y químico correcto, y que se ajuste al diagrama de impedancia. Se puede pensar que cada proceso electroquímico podría tener su propio circuito equivalente que lo defina perfectamente, pero desgraciadamente aún no se ha conseguido llegar a esta situación. Por tanto, en muchos casos es imprescindible la experiencia del investigador en el momento de interpretar los diagramas de impedancia para establecer el mejor ajuste. Típicamente se tiene la resistencia del electrolito y la capacidad de la doble capa, ya sea como C o Q .

La figura presentada por Gabrielli²⁰ expresa el circuito equivalente básico del cual se debe partir.

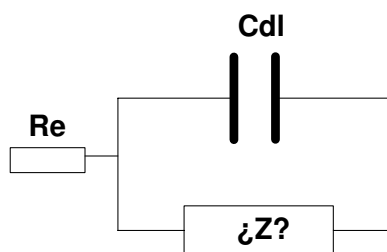


Figura 2.21. Circuito equivalente básico, resistencia del electrolito (Re), doble capa (Cdl) y caja de impedancia ($¿Z?$)

En este circuito la caja $¿Z?$, puede ser los distintos procesos electroquímicos, ya sea una simple difusión RW , o situaciones más complejas como circuitos $R(RC)$, $R(RQ)$, $R(RL)$ o una combinación de estos. Una forma simple de poder entender la metodología, es recordar que por cada bucle que encontremos tendremos un grupo completo de circuitos (RX) o $R(RX)$, si los colocamos en serie indican que son procesos ligados como está descrito por Epelboin³⁷ o Schumann³⁸ en sus estudios. Así los grupos pueden crecer en serie o en paralelo. Los grupos en serie son procesos

complementarios y suelen asociarse con la adsorción o desorción de especies intermediarias, pudiendo tener tantas especies como semicírculos existan en los diagramas de impedancia.

Macdonald¹⁵ en su libro de 1987 ya establece que es posible traspasar un modelo de circuito equivalente a otro, realizando algunos ajustes a los elementos del circuito. De esta forma, es posible tener un circuito eléctrico muy simple, que es equivalente a otro muy complejo. Por tanto, es necesario evitar ambigüedades, utilizando modelos simples, útiles e interpretables.

2.6.5.6. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.

Las medidas de EIS fueron llevadas a cabo en un potencióstato/galvanostato AUTOLAB (modelo PG STAT30), el cual lleva ya acoplado un analizador de frecuencias (FRA). Este equipo tiene la característica de poder trabajar en un amplio espectro de posibilidades, especialmente para frecuencias bajas, que es la parte de mayor interés en electroquímica. El potencióstato se encarga de imponer el potencial sobre el electrodo de trabajo y adquirir la respuesta en corriente del sistema.



Figura 2.22. Potencióstato/Galvanostato AutoLab (modelo PG STAT30)

Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron realizadas *in situ* sobre una celda de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo una muestra electrodepositada de Cu_2O con un área de exposición de 2 cm^2 .

El electrodo de referencia es un electrodo de calomelano saturado (SCE) (0.242 V vs NHE) y el electrodo auxiliar o contraelectrodo, una hoja de platino de superficie 2.2 cm^2 . El baño electrolítico empleado es una disolución de lactato de

cobre II (0.4 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con 3 M de ácido láctico (85%) y 3.125 M NaOH) cuyo pH es 9. La temperatura del baño es 30 °C.

Un valor de potencial ac de amplitud pico a pico de 10 mV fue impuesta sobre el potencial de equilibrio dc. El rango de frecuencia de barrido de los análisis ha sido de 10 kHz a 0.01 Hz, siendo éste un rango estándar de medición sobre el cuál es posible estudiar los comportamientos electroquímicos más relevantes de un sistema convencional.

El potencióstato fue monitorizado a través de un software de impedancia electroquímica llamado GEPS y los resultados fueron analizados a través del software de análisis y gráficos ZView para Windows™. Los datos son representados en diagramas de Nyquist para su interpretación, así como en diagramas de bode en sus dos modalidades para la verificación de la bondad de los ajustes realizados por el método no lineal de circuitos electroquímicos equivalentes.

2.6.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS).

La espectroscopia de absorción de rayos X es una técnica que se ha utilizado en los últimos años para examinar la estructura del entorno de un elemento seleccionado en una muestra. Esto es debido a que la estructura fina que aparece a energías por encima del umbral de absorción de rayos X de un nivel de energía electrónico cercano al núcleo, o bien de los niveles más profundos, permite determinar el tipo de ligandos que coordinan con el metal que se está estudiando, así como el número y las distancias a las que estos ligandos se sitúan.

2.6.6.1. Principios básicos de la técnica.

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se basa en la capacidad que tienen los fotones de rayos X para excitar a los electrones de las capas más profundas de los átomos que absorben la radiación, generalmente los que se encuentran en los niveles 1s, 2s y 2p, correspondientes a las capas K y L y conseguir que abandonen su átomo de partida. A partir de ahí van a sufrir un proceso de scattering o dispersión múltiple al interactuar con los átomos que rodean al de partida (figura 2.23).

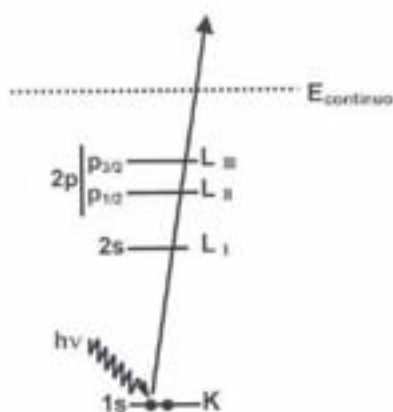


Figura 2.23. Representación esquemática del proceso de emisión de un electrón de un nivel profundo

El coeficiente de absorción (μ) de un átomo aislado decrece monótonamente a medida que la energía del fotón aumenta (figura 2.24). Cuando la energía alcanza un cierto valor, el coeficiente de absorción aumenta de forma abrupta. Esta discontinuidad corresponden a la excitación de un electrón de las capas más internas y la energía a la que ocurre el proceso recibe el nombre de umbral de absorción. Dicho umbral es específico de cada elemento, ya que depende de la estructura interna del átomo. En el caso del sistema estudiado en esta tesis, se ha estudiado el umbral $K_{\alpha}(1s)$ del cobre, que se corresponden con una energía de excitación de 8.979 keV.

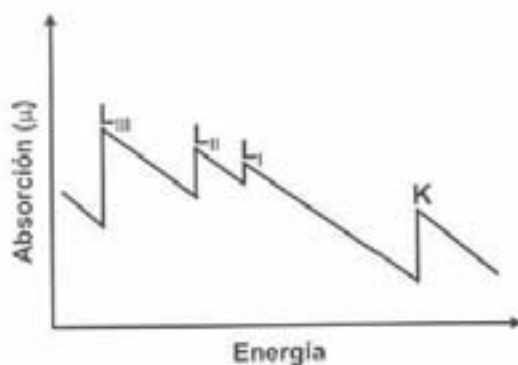


Figura 2.24. Representación esquemática del espectro de absorción de rayos X de un átomo aislado

En el caso de un átomo que se encuentra formando parte de un molécula o de un sistema condensado (figura 2.25), el coeficiente de absorción por encima del umbral no varía monótonamente con la energía del fotón, sino que presenta una estructura superpuesta a la absorción atómica, que se extiende hasta 2 keV por encima del umbral.

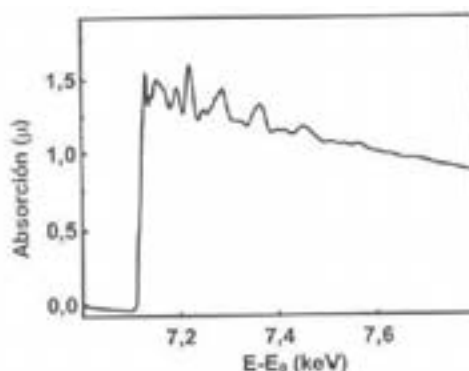


Figura 2.25. Representación de un espectro de absorción de rayos X de un átomo que forma parte de un sistema condensado. E es la energía del fotón con la que se está irradiando y E_0 , la energía de enlace del electrón excitado

Esta estructura fina recibe el nombre de EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”), Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida. Esta estructura aparece exclusivamente cuando el átomo absorbente se encuentra inmerso en un sistema condensado, siendo diferente según el entorno atómico local.

La absorción de un fotón de rayos X con suficiente energía es capaz de arrancar un electrón del átomo que se está irradiando, comunicándole una cierta energía cinética. En el caso de que el electrón pertenezca al nivel más fuertemente enlazado ($n = 1$), el umbral se denomina K. Para los tres niveles siguientes ($n = 2$), los umbrales son los L y así sucesivamente.

Asumiendo que toda la energía del fotón absorbido por un átomo se transmite al fotoelectrón emitido, la energía cinética de este último E_c vendría dada por la diferencia entre la energía del fotón con la que se está irradiando E y la energía de enlace del electrón excitado E_0 .

$$E_c = E - E_0 \quad [2.20]$$

Según la Mecánica Cuántica, el fotoelectrón emitido puede ser tratado como una onda cuya longitud de onda viene dada por la relación De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad [2.21]$$

donde p es el momento del fotoelectrón y h es la constante de Planck. Combinando ambas ecuaciones, se obtiene que:

$$\frac{p^2}{2m} = E - E_0 = h \cdot \nu - E_0 \quad [2.22]$$

La longitud de onda asociada al fotoelectrón excitado puede expresarse en función de su vector de onda k , definido como:

$$k = \frac{1}{h} \sqrt{2m(E - E_0)} \quad [2.23]$$

de tal forma que:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad [2.24]$$

El coeficiente de absorción de rayos X es proporcional a la probabilidad del tránsito del proceso de absorción del fotón. De acuerdo con la regla de oro de Fermi, la probabilidad de transición monoeléctrica bipolar eléctrica depende de las funciones de onda del estado inicial, $|\Psi_i\rangle$, y del estado final, $|\Psi_f\rangle$.

$$\mu(E) = 4 \cdot N_a \pi \cdot e^2 \left(\frac{\omega}{c} \right) \left| \langle \Psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_F) \quad [2.25]$$

donde N_a es el número de átomos por unidad de volumen, $\rho(E_F)$ es la densidad de estados iniciales, $\boldsymbol{\varepsilon}$ es el vector de polarización del campo eléctrico del fotón, \mathbf{r} es el vector de posición del electrón, ω es la frecuencia del fotón.

El estado inicial está perfectamente definido, ya que el electrón está en un nivel interno del átomo absorbente y es independiente de la energía del fotón con la que se irradia la muestra. Por lo tanto, es el estado final el que, al variar con la energía, da lugar a la aparición de la estructura fina. La función de onda de dicho estado final, Ψ_f , está compuesta por dos partes: la onda del electrón saliente, φ_s , y la onda del electrón retrodispersado, φ_r :

$$\Psi_f = \varphi_s + \varphi_r \quad [2.26]$$

La interferencia entre estas dos funciones de onda del estado final es la responsable de la estructura fina observada en el espectro de absorción de rayos X.

En el caso de que no hubiera átomos rodeando al átomo excitado, el fotoelectrón se comportaría como una onda saliente, siendo nulo el término correspondiente a la función de onda del electrón retrodispersado de la ecuación. Por tanto, no se producirían interferencias de ningún tipo y no aparecería ninguna estructura fina.

Por el contrario, si el átomo estuviera rodeado por otros (formando parte de un sólido o de una molécula), la onda saliente asociada con el fotoelectrón sería dispersada por sus vecinos, dando lugar a ondas entrantes, como se observa en la figura 2.26. En dicha figura, las líneas continuas son las ondas salientes y las discontinuas, las retrodispersadas por los vecinos del átomo absorbente. Estas ondas se sumarían dando lugar a interferencias constructivas (figura 2.26 A) o destructivas (figura 2.26 B), dependiendo de la fase relativa de estas ondas, determinando de este modo la amplitud del estado final en el átomo central.

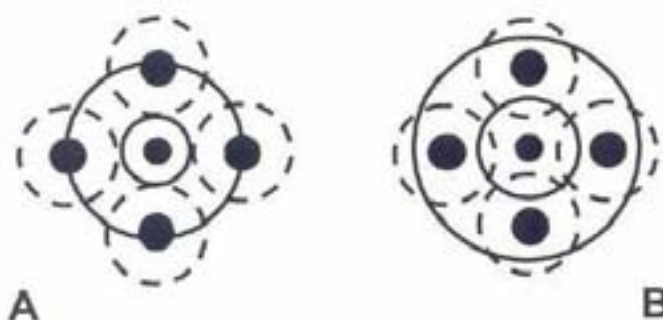


Figura 2.26. Interferencias de las ondas del fotoelectrón emitido con el fotoelectrón retrodispersado. Interferencias constructivas (A) e interferencias destructivas (B)

De esta manera, la amplitud total de la función de onda del electrón saliente sería aumentada o reducida, modificando la probabilidad de absorción de los rayos X.

Como la energía cinética del fotoelectrón varía con la radiación incidente, su longitud de onda cambia, modificándose su fase relativa. Por tanto, la oscilación de la estructura fina del espectro EXAFS es una consecuencia directa de la naturaleza ondulatoria del fotoelectrón.

Esta descripción del proceso es válida tanto para la región EXAFS como para la región más próxima al umbral, denominada XANES (“X-ray Absorption Near Edge Structure”), Estructura de Absorción de Rayos X próxima al umbral. La diferencia entre estas zonas en el espectro de absorción radica en la probabilidad de que el fotoelectrón experimente fenómenos de dispersión múltiple con los átomos vecinos antes de regresar al origen.

A energías altas del fotoelectrón (región EXAFS), únicamente los procesos de dispersión simple (figura 2.27 A) son significativos, de modo que la modulación del coeficiente de absorción está asociada al efecto de interferencia de la función de onda del fotoelectrón saliente con la asociada a cada átomo circundante. Ya que la longitud de los caminos recorridos por ambas ondas es la que define la fase final, la distancia a los átomos vecinos determina el patrón de interferencias. Asimismo, la capacidad de retrodispersión y su variación con la energía del fotoelectrón dependen del tipo de átomos que retrodispersa. Por tanto, la técnica EXAFS proporciona también información acerca de la naturaleza y la distancia de los vecinos atómicos que rodean al átomo central.

Por su parte, si la energía cinética del fotoelectrón es pequeña, no sólo contribuyen significativamente al espectro de absorción de rayos X los procesos de dispersión de un solo átomo, sino también los de dispersión múltiple (figura 2.27 B). Esta región del espectro, denominada XANES, da información directa de la simetría del entorno atómico, debido a que el recorrido del fotoelectrón depende de la geometría local de dicho átomo.

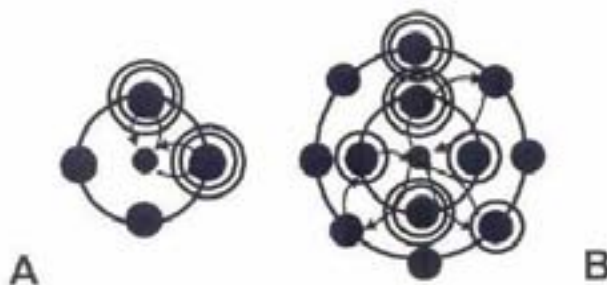


Figura 2.27. Representación de los caminos de scattering simple (A) y scattering múltiple (B)

Como se muestra en la figura 2.28, se distinguen tres regiones de energía en el espectro de absorción de rayos X:

- 1.- Región "pre-edge" o zona previa al umbral de absorción. La posición del umbral en si misma proporciona información sobre el estado de oxidación del átomo absorbente. En algunos casos, el "pre-edge" presenta picos (pre-picos) agudos que están relacionados con la simetría del sistema.
- 2.- Región XANES o zona próxima al umbral. También llamada NEXAFS ("Near Edge X-ray Absorption Fine Structure"; Estructura Fina de Absorción de rayos X próxima al umbral). Incluye el umbral de absorción y se extiende, aproximadamente, hasta 40 eV por encima del umbral. Contiene información sobre la configuración electrónica del sistema y la distribución angular de los ligandos alrededor del átomo absorbente.
- 3.- Región EXAFS. Se extiende, aproximadamente, desde 40 eV hasta los miles de electrón-voltios por encima del umbral. Contiene información sobre la distribución radial de los ligandos alrededor del átomo absorbente. Solamente en condiciones especiales (por ejemplo, si la contribución múltiple es significativa debido a la existencia de ligandos que contienen átomos alienados) contiene información angular.

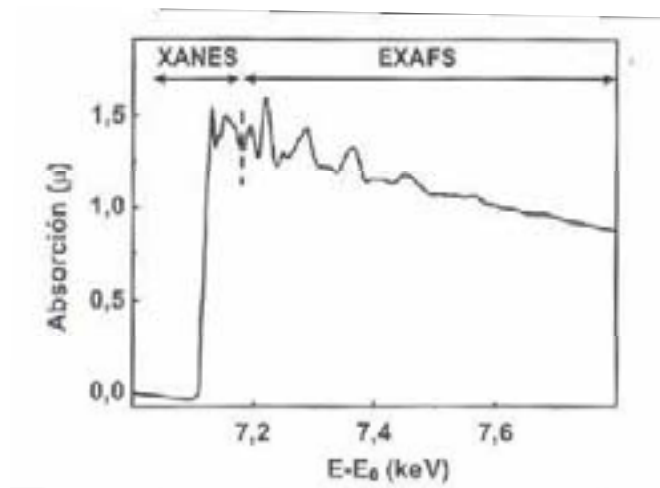


Figura 2.28. Zonas de un espectro de absorción de rayos X típico

2.6.6.2. Adquisición de datos.

La espectroscopia EXAFS mide la variación del coeficiente de absorción de rayos X con la energía de la radiación incidente en la zona por encima del umbral de absorción. La absorbancia se puede medir de forma directa (método de detección en modo de transmisión) o por medio de procesos secundarios iniciados por los sucesos de absorción (modo fluorescencia de rayos X o modo de detección de electrones).

➤ Modo transmisión

Si se hace incidir un haz de luz monocromática de rayos X sobre la muestra que se quiere estudiar, el espectro de absorción sería el resultado de medir la luz incidente y la transmitida mediante detectores, normalmente cámaras de ionización.

Según la ley de Lambert:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad [2.27]$$

donde I_t y I_0 son las intensidades de la radiación transmitida y de la radiación incidente, respectivamente, x es el espesor de la muestra estudiada y μ es el coeficiente de absorción

De la expresión anterior se deduce:

$$\mu \cdot x = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad [2.28]$$

Por tanto, midiendo la intensidad de la radiación incidente y de la transmitida para un intervalo de energía determinado, se obtiene el producto del coeficiente de absorción por el espesor de la muestra, que representado frente a la energía del fotón incidente es el espectro de absorción de rayos X.

En la figura 2.29 se representa el esquema correspondiente a un experimento de absorción de rayos X en modo de transmisión. Dentro de la cabaña experimental, el dispositivo consta de tres partes principales: dos cámaras de ionización y la muestra. La primera cámara, I_0 , mide la intensidad de la radiación incidente y la segunda, I_t , colocada tras la muestra, mide la intensidad de la radiación transmitida. Junto a la muestra se coloca una referencia, siendo I_r la intensidad de radiación que atraviesa dicha referencia. Nótese que la muestra se sitúa perpendicular al haz de rayos X.



Figura 2.29. Representación esquemática de la estación de trabajo BM29 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), mostrando el dispositivo utilizado para realizar las medidas de EXAFS estático en modo transmisión

Si el elemento investigado en la muestra está a muy baja concentración, la absorción de rayos X está dominada por la absorción de la matriz, que es el elemento mayoritario (el disolvente, el sustrato, etc). En este caso, la intensidad de la señal EXAFS es muy pequeña en comparación con la absorción total, y es necesario un número de fotones muy grande por cada punto para obtener una buena relación señal-ruido, por lo que el método de detección en modo transmisión no es el más apropiado. En este caso, se recurre a procesos secundarios para registrar el espectro de absorción de rayos X, como la fluorescencia o la emisión de electrones Auger.

➤ Modo fluorescencia

Debido a que el fenómeno EXAFS implica la emisión de un electrón, el hueco generado en el átomo puede ser ocupado, en algunos casos, por electrones de las capas superiores. Cuando ese proceso de relajación viene acompañado de la emisión de radiación ocurre el fenómeno de fluorescencia (figura 2.30).

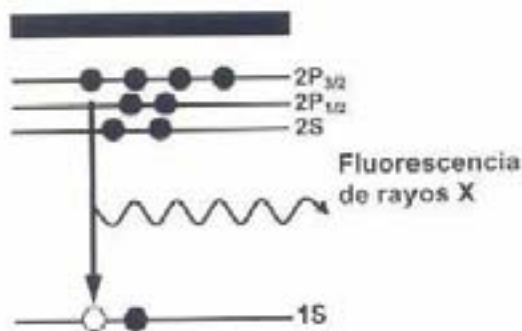


Figura 2.30. Mecanismo de relajación por fluorescencia de un átomo después de la absorción de un fotón de rayos X

El modo de detección de fluorescencia se ha convertido en un procedimiento estándar para registrar espectros EXAFS de especies que se encuentran a muy baja concentración en la muestra y ha sido el método empleado para las medidas en esta tesis. Con objeto de aumentar la sensibilidad y estabilidad, se han utilizado detectores de estado sólido, siendo la disposición geométrica óptima aquella en la que la muestra forma un ángulo de, aproximadamente, 45° con el haz de rayos X incidente y con el detector, como se muestra en la figura 2.31.

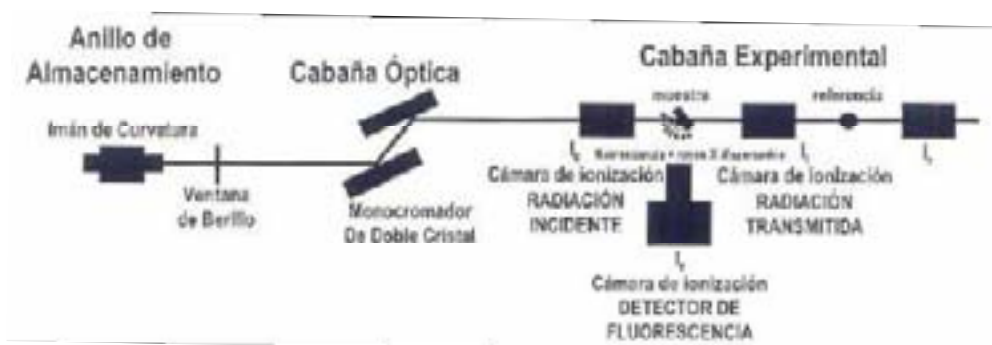


Figura 2.31. Representación esquemática de la estación de trabajo BM29 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), mostrando el dispositivo utilizado para realizar las medidas de EXAFS estático en modo fluorescencia

➤ Modo de detección de electrones

Este modo de detección ocurre cuando el proceso de relajación descrito anteriormente consiste en la emisión de electrones Auger (figura 2.32) y es útil para estudiar los átomos de las capas más superficiales de los sólidos. Este método no ha sido utilizado en el presente estudio puesto que lo que interesa es el análisis de todo el volumen del electrodo y no sólo la capa superficial del mismo.

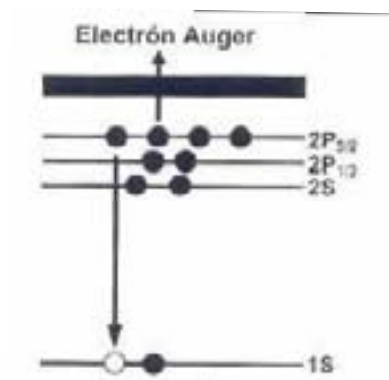


Figura 2.32. Mecanismo de relajación por emisión de electrones Auger de un átomo después de la absorción de un fotón de rayos X

La emisión de electrones Auger y la fluorescencia de rayos X son procesos que compiten entre sí, dependiendo sus rendimientos relativos del número atómico del átomo absorbente. Para átomos ligeros, la emisión de electrones Auger es más probable y para átomos pesados, el fenómeno dominante es la fluorescencia.

2.6.6.3. Instrumentación empleada en el análisis. Condiciones experimentales aplicadas.

Los experimentos de XAS se han realizado en la estación experimental BM29 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble (Francia). El ESRF es una gran instalación europea de radiación sincrotrón de tercera generación que trabaja a una energía del haz de electrones de 6 GeV con una corriente máxima almacenada en el anillo del orden de 200 mA. La línea de luz BM29 utiliza la radiación producida por un imán curvante con una energía crítica $E_c=19.15$ keV. Se utilizó como monocromador un cristal doble de Si(111) que produce un haz de salida fija, con una resolución en energía al umbral K de absorción del Cu (~ 9 keV) de 0.7 eV. La eliminación de los armónicos superiores ($< 10^{-5}$) se llevó a cabo mediante un doble espejo plano con un baño de Si colocado después del monocromador.

Los espectros XAS se midieron a temperatura ambiente mediante detección por fluorescencia usando un detector de estado sólido de germanio de 13 elementos. La calibración de la escala de energías se realizó mediante la medida en transmisión de una lámina de Cu metal ($E_0= 8.979$ keV).

2.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] A.J. Bard and L.R. Faulkner, In: “*Electrochemical methods: Fundamentals and Application*”, Ed. John Willey & Sons, Inc., USA (1980).
- [2] F. Scholz, In: “*Electroanalytical methods: Guide to Experimentals and Applications*”, Ed. Springer, Germany (2002).
- [3] Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger, In: “*Fundamentals of Electrochemical Deposition*”, Ed. Wiley-Interscience Publication John and Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [4] D.D. MacDonald, In: “*Transient Techniques in Electrochemistry*”, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1977).
- [5] Dereck Pletcher, In: “*A first course in electrode processes*”, Ed. The Electrochemical Consultancy, New York (1991).
- [6] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, In: “*Electroquímica Moderna*”, Vol. 2, Ed. Reverté, S.A., España (1980).
- [7] R. Crow, In: “*Principles and Application of Electrochemistry*”, Ed. Chapman and Hall, London (1988).
- [8] R. Greef, L.M. Peter, J. Robinsons and R. Pletcher, In: “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Ed. Ellis Horwood, UK (1985).
- [9] C. Richar Brundle, Charles A. Evans Jr. and Shaun Wilson Managing, In: “*Enciclopedia of Materials Characterization. Surface, Interface and Thin Films*”. Ed. Lee E. Fitzpatrick, (1992).
- [10] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **2** (1918) 98.
- [11] D. Briggs and M.P. Seah, In: “*Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Vol. 1, Ed. John Wiley & Sons Ltd., England (1995).
- [12] Anthony R. West, In: “*Solid State Chemistry an its Applications*”, Ed. John Wiley & Sons Ltd., England (1990).
- [13] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bomben, In: “*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, Ed. J. Chastain. Published by Physical Electronics, Inc. (PHI): Eden Prairie, MN (1992).
- [14] Douglas A. Skoog and James J. Leary, In: “*Análisis Instrumental*”, Ed. McGraw Hill/Interamericana de España, S.A., España (1994).
- [15] J. Ross MacDonald, In: “*Impedance Spectroscopy*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, (1987).
- [16] Tesis Doctoral de Pablo Velásquez Castillo titulada *Determinación de las propiedades de las películas interfaciales en minerales sulfurados de origen natural*, dirigida por D. José Ramón Ramos Barrado y D. Dietmar Leinen. Universidad de Málaga. 2002.
- [17] <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>
- [18] <http://xafs.org/>
- [19] <http://xdb.lbl.gov/>

- [20] C. Gabrielli, In: “*Identification of Electrochemical process by Frequency response Analysis*”, Technical Report Number **004**, Ed. Schumberger (1984).
- [21] A.M. Kauffman, In: “*Understanding Electrochemical Cells*”, Ed. Schlumberger Electronics (1985).
- [22] B.A. Boukamp, *Solid State Ion.*, **18** (1986) 136.
- [23] J.R. Macdonald and L.D. Potter, *Solid State Ion.*, **24** (1987) 61.
- [24] I. Epelboin and M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 1052.
- [25] I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **188**, (1971) 1477.
- [26] D. Schumann, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, (1968) 45.
- [27] H. Gerischer and W. Mehl, *Z. Electrochem.*, **59**, (1955) 3177.
- [28] D. Vanmaekelberg and B.H. Erne, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, (1999) 2488.
- [29] I.D. Raistrick and R.A. Huggins, *Solid State Ion.*, **7** (1982) 213.
- [30] A. Honders and G.H.J. Broers, *Solid State Ion.*, **15** (1985) p.173.
- [31] P.H. Botterberghs and G.H.J. Broers, *J. Electroanal. Chem.*, **67** (1976) 155.
- [32] J.R. Macdonald, *Solid State Ion.*, **13** (1984) 147.
- [33] G.J. Drug, A.L.G. Van den Eden, M. Slayters-Rehbach and H.J. Sluytor, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275.
- [34] L.M. Gossa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Süttner and W.J. Lorenz, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 677.
- [35] T. Pajkossy, *Solid State Ion.*, **94** (1997) 123.
- [36] Z. Kemer and T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, **448** (1998) 139.
- [37] I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1577.
- [38] D. Schumann, *J. Electroanal. Chem.*, **17** (1968) 45.



CAPÍTULO 3

**ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE LÁMINAS DE Cu_2O**

CAPÍTULO 3

“ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE Cu_2O ”

3.1. INTRODUCCIÓN.

3.2. TRATAMIENTO PREVIO DEL SUSTRATO DE TITANIO.

3.3. INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO.

3.3.1. *Condiciones de síntesis.*

3.3.2. *Voltametría de barrido lineal.*

3.3.3. *Análisis mediante difracción de rayos X (XRD).*

3.3.3.1. *Estudio de la composición química y estructura cristalina.*

3.3.3.2. *Estudio de la orientación preferencial y del tamaño de cristal.*

3.3.4. *Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).*

3.3.4.1. *Estudio de la morfología y textura superficial.*

3.3.4.2. *Medida del espesor de la lámina.*

3.3.5. *Resumen.*

3.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN.

3.4.1. *Condiciones de síntesis.*

3.4.2. *Voltametría de barrido lineal.*

3.4.3. *Análisis mediante difracción de rayos X (XRD).*

3.4.3.1. *Estudio de la composición química y estructura cristalina.*

3.4.3.2. *Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal.*

3.4.4. *Análisis mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).*

3.4.4.1. *Estudio de la composición química superficial.*

3.4.5. *Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).*

3.4.5.1. *Estudio de la morfología y textura superficial.*

3.4.5.2. *Medida del espesor de la lámina.*

3.4.6. *Análisis mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM).*

3.4.6.1. *Estudio del tamaño de grano con el espesor de la lámina.*

3.4.7. *Resumen.*

3.5. INFLUENCIA DEL pH DEL BAÑO ELECTROLÍTICO.

3.5.1. *Condiciones de síntesis.*

3.5.2. *Voltametría de barrido lineal.*

3.5.3. *Análisis mediante difracción de rayos X (XRD).*

3.5.3.1. *Estudio de la composición química y estructura cristalina.*

3.5.3.2. *Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal.*

3.5.4. *Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).*

3.5.4.1. *Estudio de la morfología y textura superficial.*

3.5.4.2. *Medida del espesor de la lámina.*

3.5.5. *Resumen.*

3.6. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL PRECURSOR.

3.6.1. *Condiciones de síntesis*

3.6.2. *Voltametría de barrido lineal*

3.6.3. *Análisis mediante difracción de rayos X (XRD).*

3.6.3.1. *Estudio de la composición química y estructura cristalina.*

3.6.3.2. *Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal.*

3.6.4. *Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).*

3.6.4.1. *Estudio de la morfología y textura superficial.*

3.6.5. *Resumen.*

3.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados extraídos de la caracterización química, estructural y morfológica de láminas de Cu_2O sintetizadas sobre sustrato de titanio por el método de electrodeposición potencioestática, para distintas condiciones de trabajo y a partir de un baño electrolítico de lactato cúprico.

Se hace un estudio de la influencia que las diferentes variables que intervienen en la preparación de estas muestras ejercen sobre la composición química y de fase de las láminas obtenidas, así como sobre el tamaño de grano y/o cristal y la textura y morfología superficial de las mismas.

Las variables estudiadas han sido:

- Potencial aplicado.
- Temperatura del baño electrolítico.
- pH del baño electrolítico.
- Concentración de precursor en la disolución electrolítica.

Las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de las láminas han sido:

- Difracción de rayos X (XRD).
- Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).
- Microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Microscopia de fuerzas atómicas (AFM).

3.2. TRATAMIENTO PREVIO DEL SUSTRATO DE TITANIO.

En esta tesis se ha empleado titanio como sustrato sobre el cual se van a depositar las películas. La razón principal de esta elección ha sido su precio asequible.

El titanio es un metal muy resistente a la corrosión, característica que lo convierte en un material ampliamente utilizado en la industria química y aeroespacial, así como en implantes dentales y biomédicos¹⁻¹⁴. Su alta estabilidad química se debe a la existencia de una capa de óxido que cubre la superficie del metal como consecuencia del fenómeno de pasivación que sufre el titanio. La naturaleza química de los óxidos que protegen su superficie puede influir sobre las propiedades morfológicas, estructurales y químicas de los materiales depositados sobre él.

El objetivo que se pretende aquí con el tratamiento del titanio comercial previo a la electrodeposición es obtener depósitos sobre el metal de titanio una vez eliminado su óxido superficial.

Una primera observación microscópica del titanio comercial que hemos empleado (figura 3.1) muestra las irregularidades propias de los acabados industriales. A la vista de esta información se concluye que la superficie del titanio comercial tal cual se suministra no presenta las condiciones adecuadas para la electrodeposición de nuestros materiales, por lo que ha sido necesaria tratarla previamente.

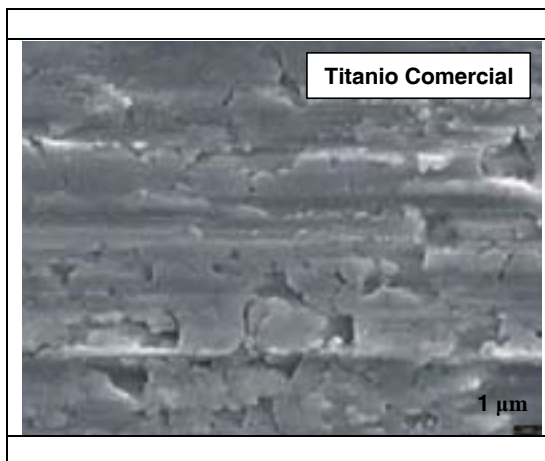


Figura 3.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de titanio comercial

El tratamiento aquí elegido para eliminar la capa superficial consta de tres pasos:

- **Decapado físico.** Este proceso consiste en un lijado de la superficie con lija de agua abrasiva. Según la granulometría del papel de lija empleado (800 y/o 2000) se conseguirá un pulido más o menos suave de la superficie del sustrato.
- **Desengrasado.** Este proceso consta, a su vez, de 3 pasos. El primero consiste en sumergir el titanio en agua bidestilada con jabón en ultrasonido durante 15 minutos. El segundo paso consiste en tratarlo con acetona en ebullición durante 5 minutos. El tercer y último paso consiste en volver a sumergir el titanio en ultrasonido otros 15 minutos con alcohol isopropílico. Entre paso y paso se ha ido enjuagando la lámina de titanio con agua bidestilada.
- **Decapado químico.** Este proceso consiste en sumergir, durante 20 segundos, el sustrato de titanio en una disolución más o menos concentrada de ácido HF (5% o 24%) con la finalidad de arrancar y arrastrar los posibles restos de óxidos que pudieran quedar sobre la superficie del sustrato tras el proceso de decapado físico y desengrasado.

Dependiendo de la granulometría de la lija usada en el decapado físico y de la concentración de HF en el decapado químico, distinguimos tres tratamientos del sustrato de titanio, tal y como se especifica en la tabla 3.1

Denominación	Decapado físico	Decapado químico
Tratamiento A	Lija de agua abrasiva Granulometría 2000	5% HF
Tratamiento B	Lija de agua abrasiva Granulometría 2000	24 % HF
Tratamiento C	Lija de agua abrasiva Granulometría 800 + 2000	24 % HF

Tabla 3.1. Denominación y descripción de los tres tratamientos superficiales del sustrato de titanio estudiado

La tabla 3.1 denomina tratamiento A al proceso de preparación y limpieza del sustrato consistente en un lijado suave (con lija de agua de granulometría 2000) y en un decapado químico del 5% de HF. El tratamiento B consiste en el mismo proceso de lijado pero empleando una disolución de HF más concentrada (24 %). El tratamiento C se trata de un método de limpieza y preparación del sustrato a través de un lijado agresivo (lija de agua de granulometría primero 800 y después de 2000) y en un decapado químico concentrado del 24% de HF. Para los tres tratamientos, el proceso de desengrasado es el mismo, descrito anteriormente.

La elección de uno de los tres tratamientos, descritos anteriormente, se hará en función de su respuesta al lijado y al decapado químico. Esta respuesta la estudiamos con la ayuda de imágenes de microscopia electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido mostradas en la figura 3.2 ponen de manifiesto que por sí sólo el lijado de la superficie del sustrato con lijas de diferentes granulometrías es insuficiente para arrastrar toda la capa de óxido del metal. Por otro lado, el efecto que sólo el decapado químico realiza sobre la superficie del metal a través de una disolución de HF muestra que conforme aumenta la concentración de la disolución de 5 % a 24 %, el efecto de decapado es mayor, ya que aumenta el número de zonas libre de óxido. Este resultado indica que sólo el efecto del tratamiento químico sobre la superficie del sustrato es mucho más eficaz que el decapado superficial del titanio en comparación con el efecto que causa el tratamiento físico solamente.

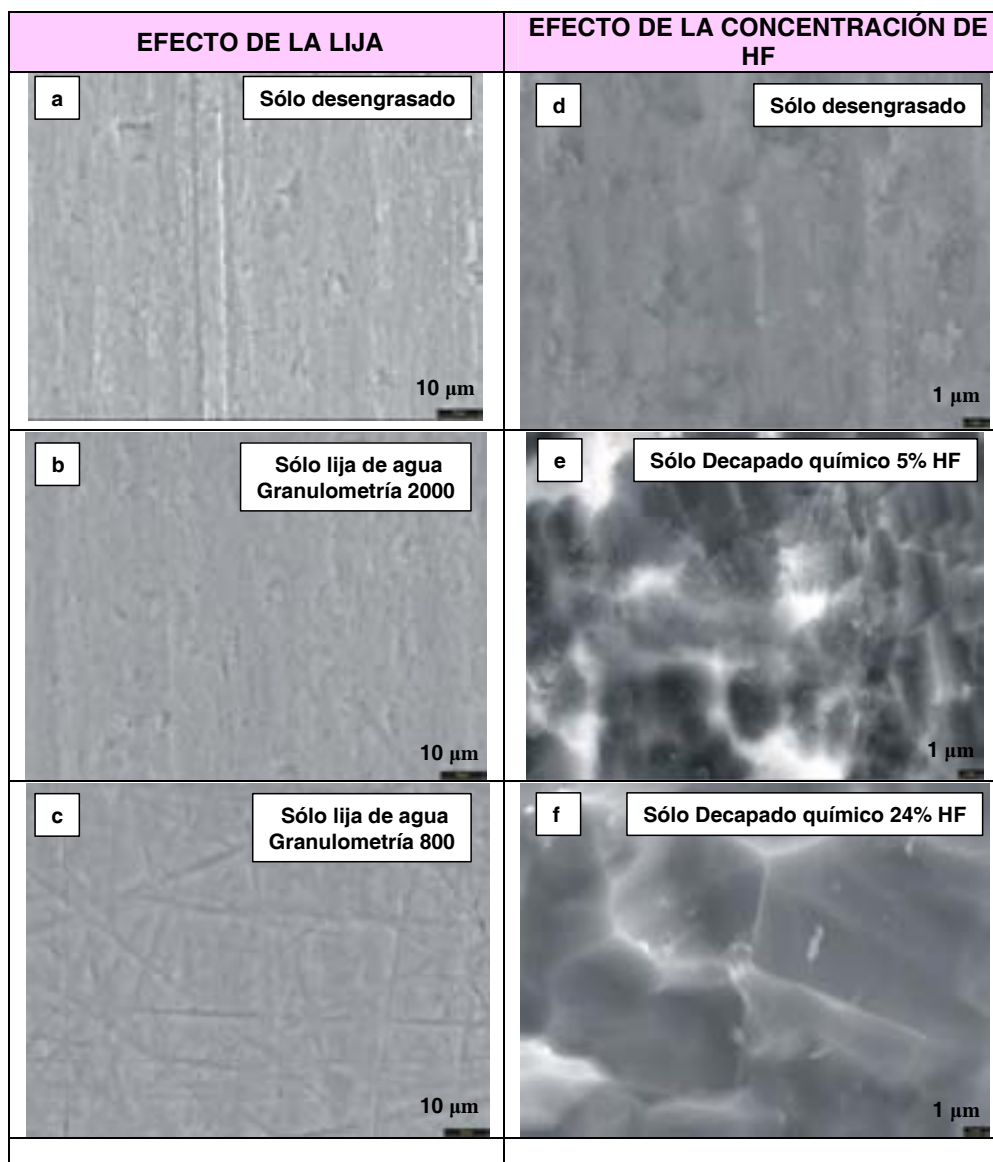
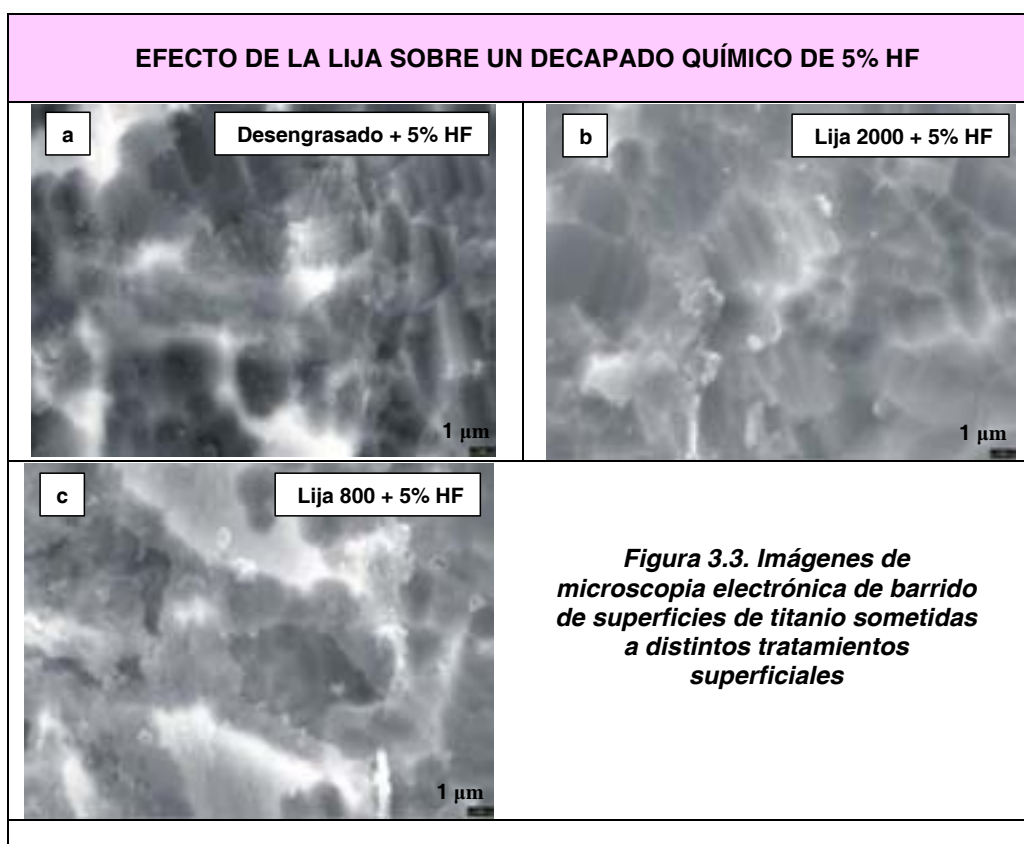
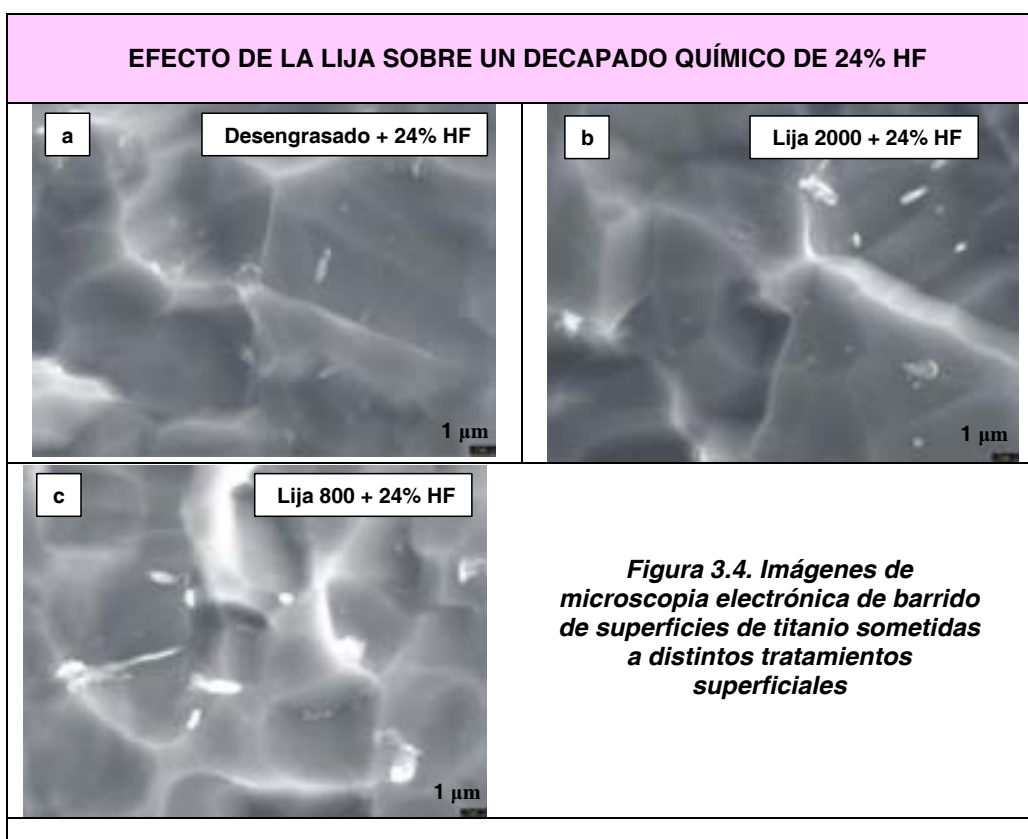


Figura 3.2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de titanio sometidas a distintos tratamientos superficiales

La acción combinada del decapado físico y químico se muestra en las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las figuras 3.3 y 3.4 correspondientes a superficies que han sido sometidas a un decapado físico con lija de agua de diferentes granulometrías y posterior decapado químico con HF al 5% y al 24 %, respectivamente.





En las figuras anteriores si comparamos la imagen (c) de la figura 3.3 con la imagen (c) de la figura 3.4, las cuales sólo se diferencian en el grado de concentración de la disolución de HF empleada en el decapado químico, se puede observar que se obtiene una superficie mejor decapada y libre de restos de óxidos superficiales en aquella donde se ha empleado una concentración mayor de HF.

Por tanto, en base a todo lo anterior, y dado que se pretende disponer de un sustrato con la superficie libre de óxido de titanio, el empleo sólo del tratamiento físico no arranca la totalidad de la capa superficial de óxido que contiene el sustrato; su actuación apenas modifica la superficie. Por otro lado, la acción combinada del tratamiento físico y químico sólo es efectiva si se emplea una disolución de HF muy concentrada (24 %). La figura 3.5 muestra la imagen de microscopía electrónica de

barrido del acabado superficial del sustrato de titanio cuando ésta ha sido sometida al tratamiento C mencionado anteriormente. En ella se observa que dicho tratamiento elimina la práctica totalidad de capa de óxido de titanio dejando ver las terrazas y escalones típicos de la superficie de un metal. Por tanto, es el tratamiento C el que se ha empleado en esta memoria para la electrodeposición de las muestras.

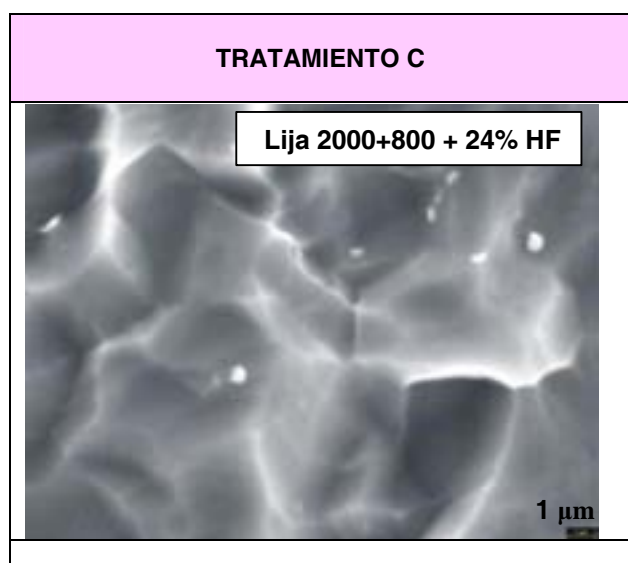


Figura 3.5. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de titanio sometida al tratamiento C

3.3. INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO.

3.3.1. Condiciones de Síntesis.

Elegido el sustrato (titanio), necesitamos ajustar varios parámetros tales como la temperatura, el pH, la concentración del precursor y el potencial para obtener láminas de Cu₂O con características adecuadas.

Dado que el potencial aplicado es uno de los parámetros que más afectan a la composición química y a la microestructura de los materiales de Cu₂O electrodepositados¹⁵⁻²⁶, comenzamos por estudiar en primer lugar su influencia en el proceso de electrodeposición.

Usando el método potencioestático, son varios los autores que han electrodepositado láminas delgadas de Cu₂O empleando un baño electrolítico de lactato cúprico a una temperatura de 60°C y a un pH de 9^{15-17,21,23,25-26}. Bajo estas condiciones se han depositado muestras de Cu₂O sobre distintos sustratos (Cu, Ni, Pt, Au, acero inoxidable, ITO, TFO), para utilizarlas en diferentes aplicaciones. Dado el interés en usar un sustrato (titanio) diferente a los ya estudiados, se han sintetizado muestras sobre titanio y bajo las condiciones de temperatura y pH señaladas anteriormente, con la finalidad de caracterizarlas química, estructural y morfológicamente y poder así comparar los resultados que se obtienen con los publicados por otros autores, los cuales han empleado otros sustratos distintos.

Las condiciones de trabajo impuestas en la realización de la voltametría de barrido lineal así como en la síntesis de las distintas muestras depositadas sobre sustrato de titanio para el estudio del potencial aplicado se encuentran reflejadas en la tabla 3.2.

Temperatura del baño	60° C
pH del baño	9 ± 0.2
Concentración de precursor	0.4 M

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis

La caracterización de dichas muestras se ha llevado a cabo empleando distintas técnicas tales como difracción de rayos X (XDR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.3.2. Voltametría de Barrido Lineal.

La realización de la correspondiente voltametría de barrido lineal, reflejada en la figura 3.6 nos permite determinar si existen o no procesos de reducción cuando barremos hacia potenciales más electronegativos. Se ha realizado el barrido de potencial partiendo desde el potencial de circuito abierto (valor de potencial cuando la densidad de corriente j es cero) y finalizando en un potencial más electronegativo que el valor del potencial de reducción del agua.

Si se tiene en cuenta que para las condiciones del baño, el potencial de circuito abierto es de -100 ± 2 mV y que, según el diagrama de Pourbaix²⁷, la reacción de reducción del agua a 25°C se encuentra en torno a -1100 ó -1200 mV, se ha realizado un barrido de potencial desde -100 mV hasta -1100 mV, a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La curva de densidad de corriente j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs el potencial aplicado E , mV vs SCE se muestra en la figura 3.6.

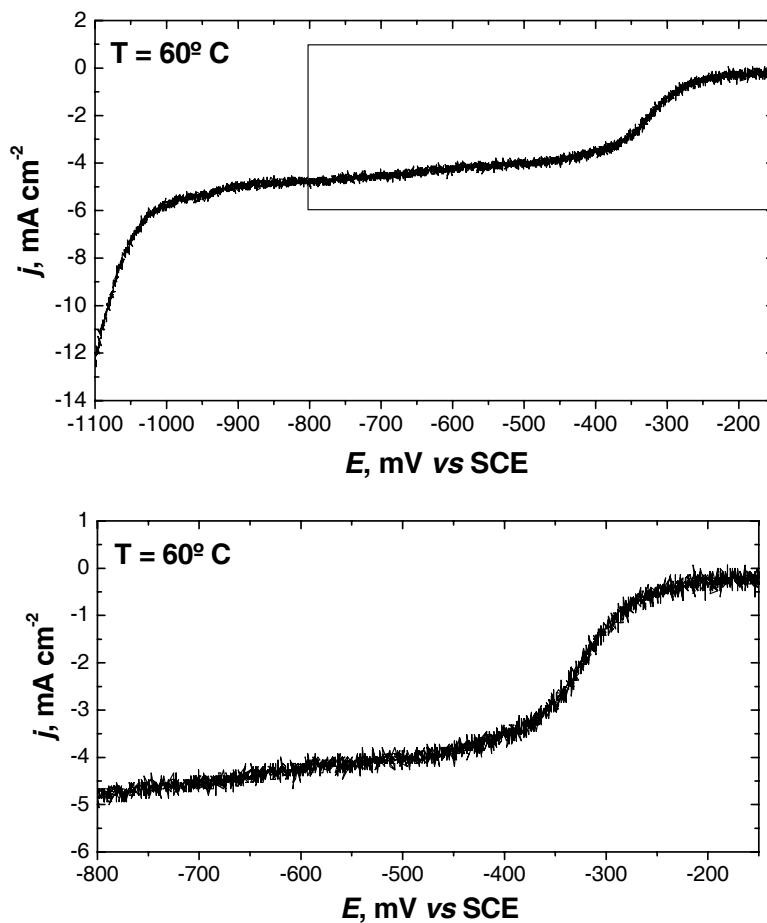


Figura 3.6. Voltametría de barrido lineal realizada a 60°C , $\text{pH } 9$ y a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La voltametría permite diferenciar dos procesos electroquímicos diferentes; el primero entre -200 y -500 mV y el segundo hacia -950 mV y valores de potencial más electronegativos.

La cuestión radica en estos momentos en averiguar cuáles son los posibles procesos electroquímicos que tienen lugar en esos intervalos de potencial mencionados.

Para ello se han sintetizado de forma potencioestática y bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.2, un conjunto de muestras en el intervalo de potencial entre -150 y -800 mV y se han analizado todas ellas por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su estructura y composición de fase así como la morfología superficial de cada una de ellas. Los resultados obtenidos son mostrados en los apartados siguientes.

La tabla 3.3 muestra los valores de cantidad de carga transferida, tiempos de deposición y densidades de corriente media de las muestras sintetizadas a cada potencial seleccionado.

Potencial aplicado E , mV	Carga transferida Q , $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Tiempo de deposición t , minutos	Densidad de corriente eléctrica media (*) j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
-150	0.63	197	-0.053
-200	0.75	75	-0.167
-300	0.75	15	-0.833
-400	0.75	8	-1.563
-500	0.75	5	-2.500
-600	0.75	2	-6.250
-800	0.75	0.5	-25

(*) $j = C\cdot\text{cm}^{-2}\cdot t^{-1}$

Tabla 3.3. Valores de cantidad de carga transferida, tiempos de deposición y densidades de corriente media en función del potencial aplicado

Para comparar mejor las diferentes muestras, la carga transferida ha sido, en casi todas ellas, de $0.75 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La muestra sintetizada a -150 mV posee menos cantidad de carga que el resto ($0.63 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$) debido a la baja velocidad de crecimiento de la película bajo este potencial, que hace que el tiempo de deposición sea muy superior al tiempo transcurrido para las demás muestras que sí han sido depositadas con $0.75 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La figura 3.7 muestra los primeros instantes de la curva potencioestática de una muestra sintetizada a -200 mV de potencial aplicado y depositada bajo las condiciones especificadas en la tabla 3.2.

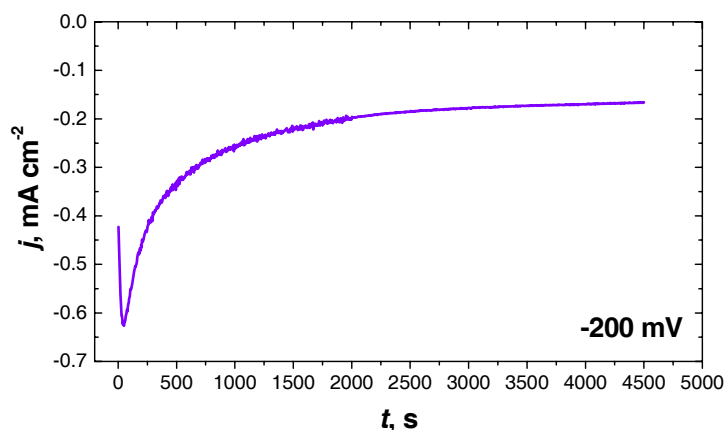


Figura 3.7. Curva potencioestática j , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ vs t , s de una muestra sintetizada a un valor de potencial aplicado constante de -200 mV vs SCE y depositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.2

Todas las muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2 presentan la misma forma de curva que la reflejada en la figura 3.7. En esta figura se observa que la densidad de corriente eléctrica varía con el tiempo de deposición. Esto significa que la velocidad de crecimiento de la lámina no es constante durante todo el proceso de síntesis. La curva potencioestática mostrada en la figura 3.7 refleja, en los primeros instantes del proceso de síntesis, un aumento rápido de la densidad de corriente j probablemente asociado a un aumento de la superficie disponible sobre la que se forma los electrodepositos tras la formación de los primeros núcleos²⁶. El máximo de j correspondería con el solapamiento de los mismos, para posteriormente, conforme aumenta el espesor del material que se va depositando, decaer gradualmente hasta alcanzar un valor que permanece prácticamente constante hasta el final de la deposición. Este descenso de la densidad de corriente puede ser debido a que el material depositado sobre la superficie del sustrato, que en este caso es un material poco conductor (Cu_2O), actúa como barrera resistiva al paso de la corriente eléctrica.

3.3.3. Análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD).

3.3.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina.

Con esta técnica se pretende, en primer lugar, determinar si el material depositado es cristalino o no, y en segundo lugar, y en el caso de que lo sea, obtener información sobre su naturaleza química.

En el análisis mediante difracción de rayos X, para poder identificar los distintos picos de difracción obtenidos en todas las muestras analizadas, es necesario, previamente, poder diferenciar las posibles señales procedentes del sustrato de titanio, de las pertenecientes a las de los óxidos depositados. Por esta razón, se ha analizado por difracción de rayos X el sustrato libre de depósito deduciéndose que el titanio utilizado es policristalino y que presenta picos de difracción a $2\theta = 35.08^\circ$, 38.43° , 40.22° , 53.06° y 63.20° , indicados por "*". Dicho difractograma se encuentra reflejado en la figura 3.8.

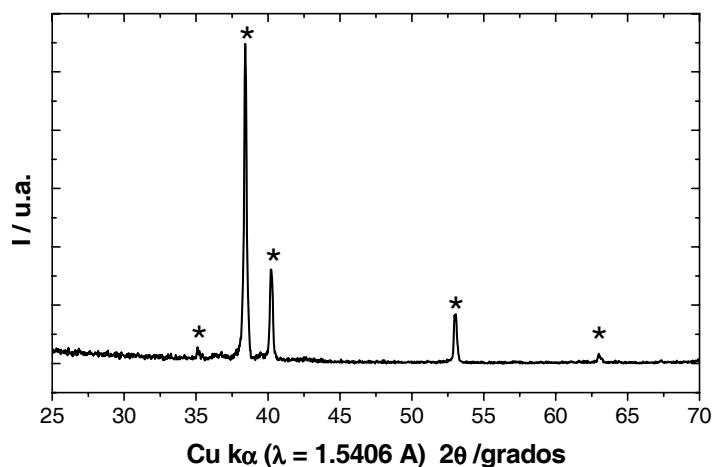


Figura 3.8. Difractograma de rayos X del sustrato. (*) Picos de titanio

Por otra parte, los patrones JCPDS de difracción de rayos X empleados para la identificación de los diferentes picos de óxidos de cobre han sido el JCPDF 78-2076²⁸ para la identificación del óxido cuproso Cu_2O , el JCPDF 78-0428²⁹ para el óxido cúprico CuO y el JCPDF 85-1326³⁰ para el cobre metálico.

Una primera observación de estos patrones empleados (figura 3.9), refleja la dificultad que presenta el diferenciar entre el Cu_2O y el CuO puesto que la mayoría de sus líneas de difracción se encuentran muy cercanas. El estudio exhaustivo realizado posteriormente de los diferentes picos de difracción experimentales obtenidos para las muestras depositadas, indica que éstos están más cercanos a los picos de difracción correspondientes al Cu_2O que al CuO , apreciándose además un pico a $2\theta = 29.5^\circ$, correspondiente a la familia de planos (110) que garantiza la presencia en las muestras de Cu_2O , puesto que es exclusivo de esta fase. En la figura 3.9 se aprecian las líneas de difracción de los patrones JCPDS mencionados anteriormente.

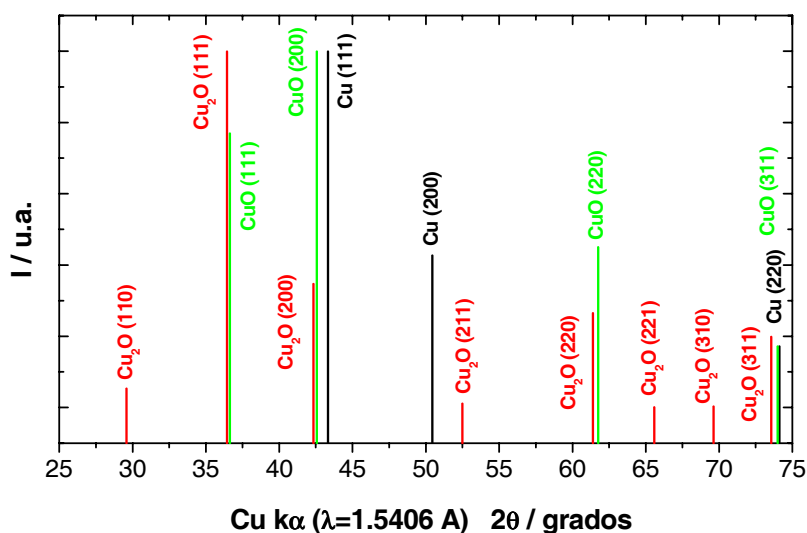


Figura 3.9. (—) Patrón de difracción JCPDF 78-2076 para la identificación del óxido cuproso Cu_2O , (—) Patrón de difracción JCPDF 78-0428 para el óxido cúprico CuO y (—) Patrón de difracción JCPDF 85-1326 para el Cu metálico

La figura 3.10 muestra los difractogramas obtenidos para las muestras sintetizadas a los diferentes valores de potencial aplicado (entre -150 y -800 mV vs SCE). En todas las muestras se observa la presencia de varios picos de difracción, indicando que son de naturaleza policristalina. Para las muestras sintetizadas bajo un rango de potencial de -150 y -400 mV, se observan, además de los picos de difracción correspondientes al sustrato de titanio, la presencia de picos de difracción correspondientes a la fase cúbica cristalina de Cu_2O , sin que se aprecie la existencia de otros picos que indiquen la presencia de otras fases distintas. Para las muestras sintetizadas a -500 y -600 mV, se observan, además de los picos de difracción del

titanio, los picos de difracción correspondientes a la fase cúbica del Cu₂O así como picos de difracción correspondientes a la fase cristalina de cobre metálico, deduciéndose por tanto, la existencia de mezcla de fases en estas muestras. Cuando el potencial aplicado alcanza un valor muy electronegativo, como es el caso de la muestra sintetizada a -800 mV, se observa únicamente picos de difracción que corresponden a la fase cúbica cristalina del cobre metálico, sin que se aprecien otros picos distintos a éstos y al sustrato que indiquen la existencia de otras fases.

De estos primeros resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, se descarta la existencia de CuO en la composición química cristalina de todas las muestras sintetizadas en todo el rango de potencial estudiado. Se concluye además que el potencial aplicado influye significativamente en la composición química cristalina de las láminas obteniéndose fase pura de Cu₂O sólo en el rango de potencial entre -150 y -400 mV.

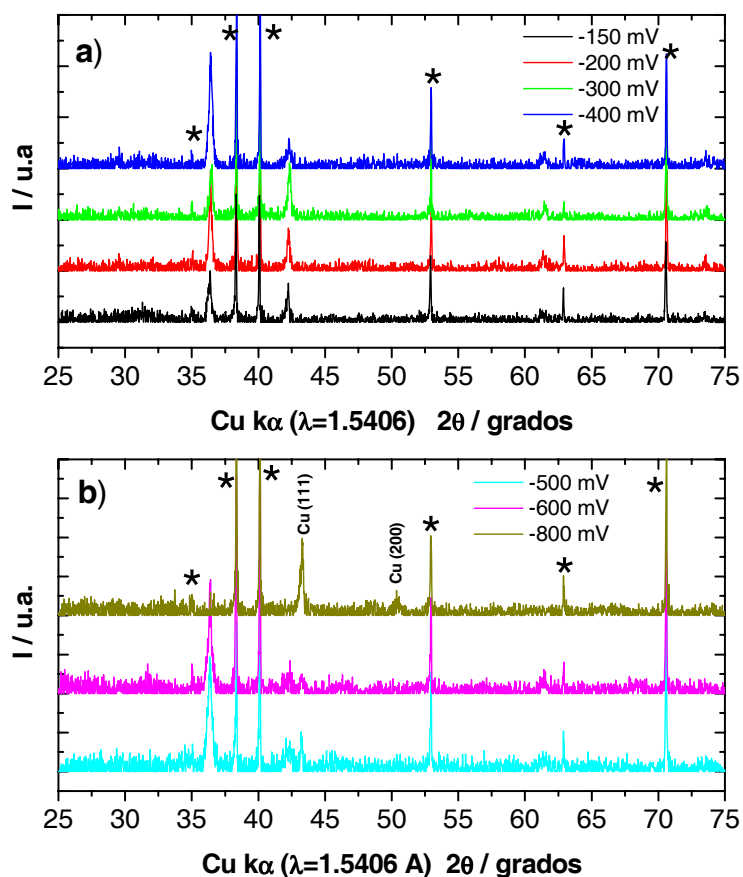


Figura 3.10. Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas a 60°C y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2. a) Rango de potencial entre -150 y -400 mV, b) Rango de potencial entre -500 y -800 mV. (*) Picos de difracción de titanio

Para poder entender un poco mejor qué tipo de procesos pueden tener lugar durante la electrodeposición de estas muestras bajo determinadas condiciones de trabajo, es necesario tener en cuenta las líneas de equilibrio de potencial-pH.

La figura 3.11 muestra el diagrama de Pourbaix para un sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$ a 25°C ²⁷.

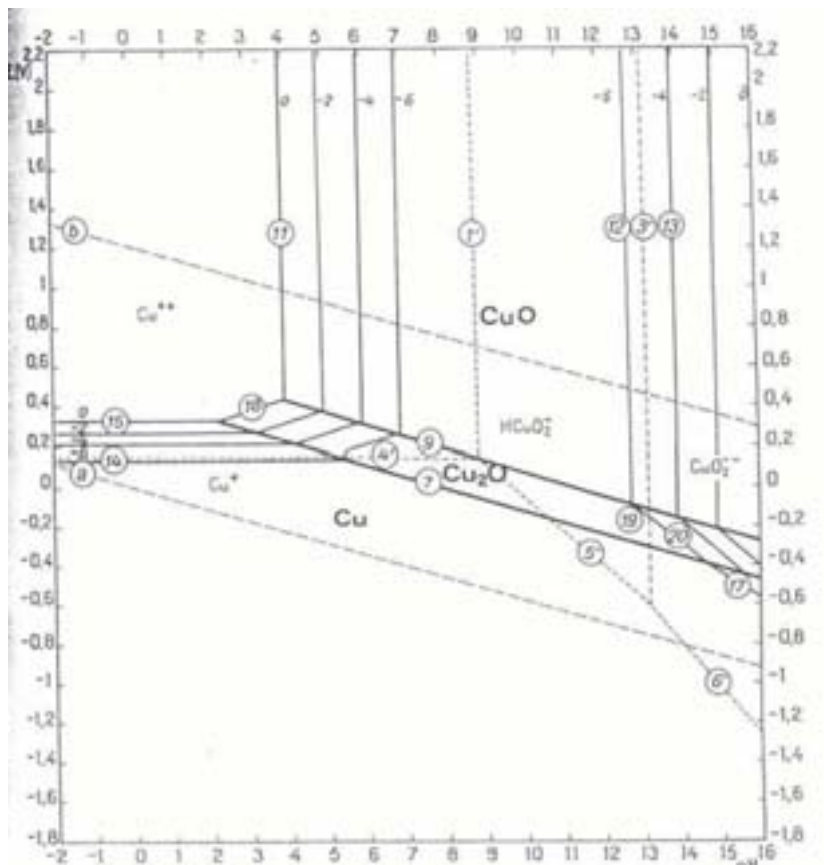
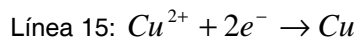
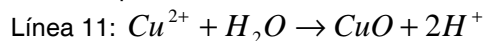


Figura 3.11. Diagrama de Pourbaix para un sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$ a 25°C

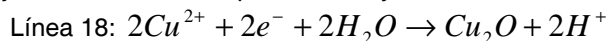
Según el diagrama de Pourbaix, a pH muy ácidos, la reducción de los iones Cu^{2+} conduce a la formación de Cu metálico:



Por otro lado, los iones Cu^{2+} no son estables a pH básicos puesto que precipitan a CuO según la reacción química:



De esta forma, la formación de Cu_2O a partir de los iones Cu^{2+} se produciría a valores de pH bajos y en una ventana de potencial muy estrecha:



La obtención de Cu_2O puro en muestras sintetizadas a pH 9, estaría de acuerdo con lo indicado por Tarascon y col.³¹, que indican que el ácido láctico actúa como agente complejante de los iones Cu^{2+} disueltos. Asimismo, Switzer y col.²⁵ señalan que la reacción de reducción del ión Cu^{2+} a Cu^+ es posible debido a que el primero forma un complejo con el ácido láctico en la disolución, siendo éste último necesario para que el ión metálico Cu^{2+} se reduzca formando el óxido cuproso deseado.

La figura 3.12 muestra el diagrama de Pourbaix de un sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$ con ácido láctico a 25°C , donde se observa que el área de estabilidad del Cu^{2+} (en la figura Cu^{II}) ha aumentado al añadir ácido láctico a la disolución, aumentando, por tanto, el rango de pH sobre el cual es posible tener Cu^{II} en disolución sin precipitación de CuO . Las flechas mostradas en este diagrama señalan ese desplazamiento de las líneas de equilibrio hacia valores de pH más básico al añadir ácido láctico a la disolución³¹.

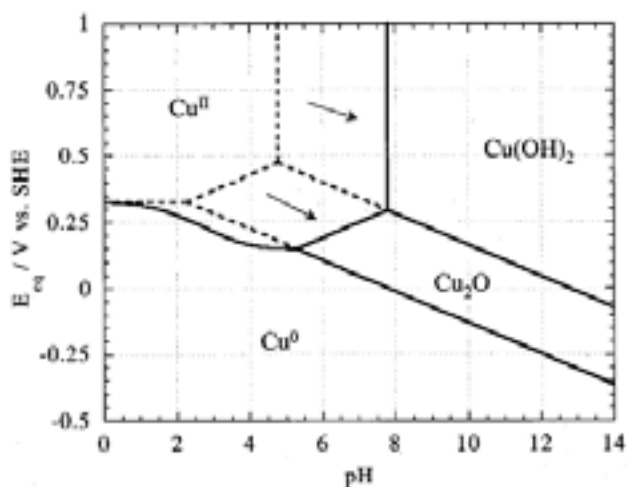
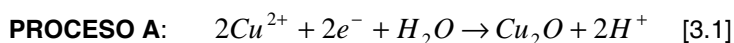
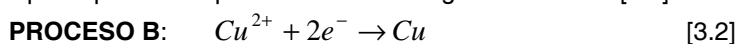


Figura 3.12. Diagrama de equilibrio de Pourbaix para un sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$ con ácido láctico a 25°C

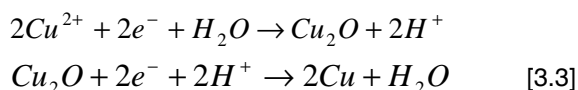
Tras los primeros resultados obtenidos por XRD y teniendo en cuenta lo que acabamos de comentar, podemos sugerir la reacción [3.1] para el proceso A de reducción identificado en el voltograma (figura 3.13).



Mientras que el proceso B podría transcurrir según la reacción [3.2]:



o mediante la siguiente sucesión de reacciones:



siendo la última reacción la correspondiente a la línea 7 del diagrama de Pourbaix (figura 3.11).

Las reacciones [3.1] y [3.3] son dependientes del pH. Esto significa que a valores bajos de pH (<7) puede formarse cobre metálico y no obtenerse Cu_2O .

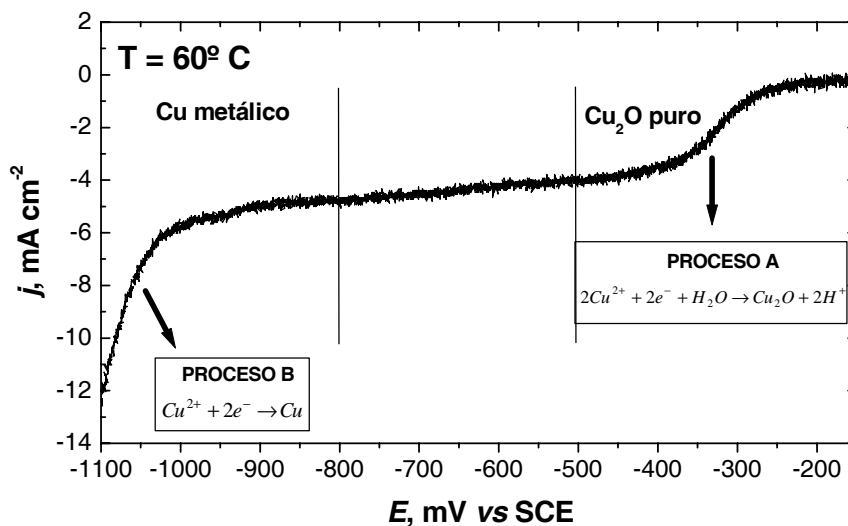


Figura 3.13. Procesos electroquímicos que tienen lugar a 60 °C y pH 9 en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica

Podemos obtener una estimación de la velocidad media de crecimiento de la lámina mediante la ecuación [3.4] si suponemos que toda la carga transferida en la electrodeposición se gasta sólo en la reacción electroquímica propuesta [3.1] conducente a la formación de Cu₂O.

$$v = \frac{M \cdot Q}{n \cdot \rho \cdot F \cdot t} \quad [3.4]$$

donde M es la masa molecular del Cu₂O (143.1 g/mol), F es la constante de Faraday (96484 C·mol⁻¹), ρ es la densidad del Cu₂O (5.9 g·cm⁻³), n es el número de electrones transferidos por molécula depositada (según la reacción [3.1] es igual a 2), Q es la carga gastada en la electrodeposición y t el tiempo empleado en la misma.

Las medidas de la cantidad de masa depositada sobre el sustrato de algunas de las láminas confirman que la carga consumida en la síntesis de las muestras es empleada en su totalidad en la formación de Cu₂O.

La tabla siguiente muestra los valores así estimados de velocidades medias de crecimiento de la lámina de Cu₂O v , expresados en $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, en función del potencial aplicado.

Potencial aplicado E, mV	Velocidad media de crecimiento de Cu ₂ O v , $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
-150	0.24
-200	0.76
-300	3.77
-400	7.07

Tabla 3.4. Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu₂O en función del potencial aplicado

Como era de esperar, dado que la densidad de corriente crece con el sobrepotencial, la velocidad de crecimiento de la película aumenta conforme el potencial se hace más electronegativo.

3.3.3.2. Estudio de la orientación preferencial y del tamaño de cristal.

El estudio de los dos picos de difracción más intensos observados en los difractogramas generales [figura 3.10. (a) y (b)], tanto del Cu_2O como del Cu metálico, de cada una de las muestras analizadas, nos permite estimar, de forma cualitativa, el grado de cristalinidad así como la existencia o no de planos de orientación preferencial, en todo el rango de potencial seleccionado. Para llevar a cabo este estudio ha sido necesario, aumentar el tiempo de contaje en el análisis por difracción de rayos X de los picos correspondientes, pasando de 2 segundos por cuenta a 10 segundos por cuenta, con la finalidad de conseguir una mayor resolución y definición de los mismos.

Los dos picos más intensos se encuentran situados en 36.4° y 42.3° para el caso del Cu_2O , los cuales pertenecen a la familia de planos cristalográficos (111) y (100), respectivamente, y en torno a 43.3° y 50.4° para el caso del Cu metálico, los cuales pertenecen también a la familia de planos cristalográficos (111) y (100), respectivamente. La figura 3.14 (a-c) muestra, por separado, los picos de difracción del Cu_2O y del Cu metálico mencionados anteriormente.

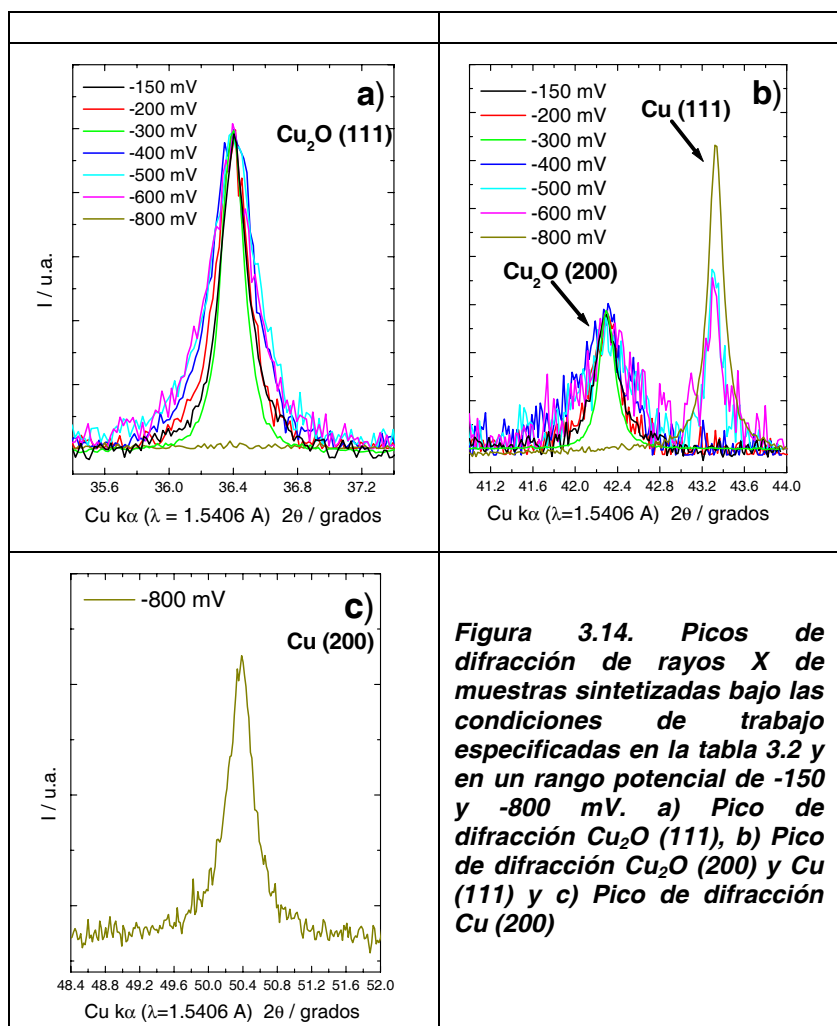


Figura 3.14. Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2 y en un rango potencial de -150 y -800 mV. a) Pico de difracción Cu_2O (111), b) Pico de difracción Cu_2O (200) y Cu (111) y c) Pico de difracción Cu (200)

Hemos determinado la existencia o no de orientación preferencial evaluando la relación de intensidades $I(111)/I(200)$ de los dos picos de difracción más intensos, tanto del Cu_2O como del Cu metálico, y comparándola con la misma relación de intensidades del patrón JCPDF correspondiente.

Se ha determinado esta relación en todas las muestras que presentan Cu_2O en su contenido (tanto si son muestras de fase pura o contienen mezcla de fases), así como en muestras que presentan sólo Cu metálico en su estructura (correspondiente sólo a la muestra depositada a -800 mV), descartándose el estudio de la orientación preferencial de los cristales del Cu en las muestras que presentan mezcla de fases de Cu_2O y Cu en su composición debido a la baja intensidad relativa que presenta el pico (200) del Cu metálico [figura 3.10. (b)].

Por otro lado, el valor de la anchura a mitad de altura FWHM de los picos registrados en un difractograma de rayos X nos permite estimar el grado de cristalinidad de una muestra, ésto es, el tamaño de los cristales de las especies que difractan. Cuanto menor sea el valor de FWHM tanto más cristalina es la muestra en cuestión, esto es, mayor va a ser el tamaño de los cristales formados. Este análisis se realiza, igualmente, sobre los picos más intensos del difractograma general, ya que son éstos los que se encuentran mejor definidos y es menor el error que se comete en el ajuste matemático realizado para el cálculo del valor de FWHM. El difractómetro empleado en el análisis de todas las muestras hace que todos los picos se ajusten a un modelo de ecuaciones lorentziano por la forma geométrica que presentan los mismos en casi todos los difractogramas registrados.

Los valores de FWHM han sido calculados a partir de los picos de Cu_2O de todas las muestras que presentan este compuesto en su estructura, y a partir de los picos de Cu metálico sólo de la única muestra que presenta fase pura de este compuesto como es el caso de la muestra sintetizada a -800 mV.

Las figuras 3.15 y 3.16 nos muestran las tendencias de dichos parámetros en función del potencial aplicado.

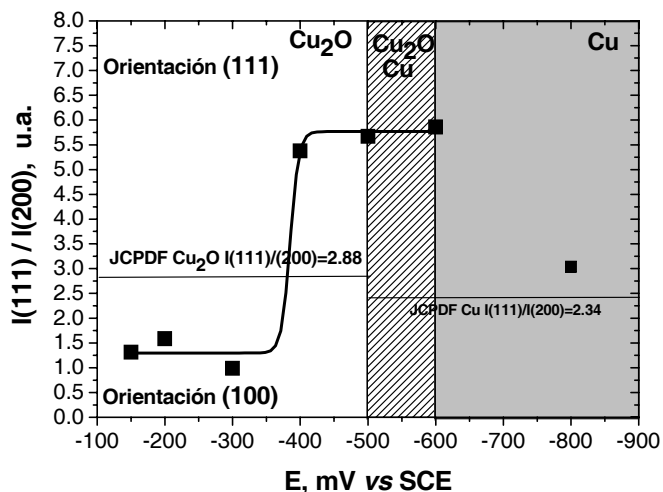


Figura 3.15. Relación de intensidades $I(111)/I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (100) de las muestras electrodepositadas a 60°C y rango de potencial aplicado entre -150 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2

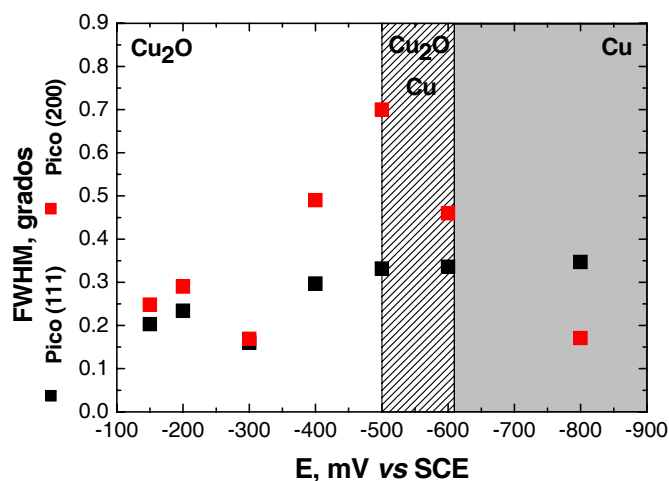


Figura 3.16. Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas a 60°C , sobre el rango de potencial entre -150 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2

En la figura 3.15 se observa que las muestras depositadas entre -150 y -300 mV, cuya fase cristalina es Cu_2O puro, poseen orientación preferencial en la dirección (100). Estudios de otros autores muestran esta misma orientación de los cristales de Cu_2O electrodepositados sobre otros tipos de sustratos distintos al titanio (Cu ^{15,17,21}, Ni ¹⁵, acero inoxidable^{15,16,23,25,32}, ITO^{21,32}, Au ^{21,26}), lo cual indica que la orientación preferencial del material depositado es independiente de la naturaleza y de la textura superficial del sustrato empleado.

A -400 mV se sigue obteniendo fase pura de Cu_2O en la composición química cristalina de la muestra [figura 3.10 (a)]. Sin embargo, a este potencial se observa un cambio significativo en la dirección preferencial de crecimiento de los cristales en comparación con las muestras sintetizadas a valores de potenciales menos electronegativos. A -400 mV, los cristales de Cu_2O tienen preferencia por crecer en la dirección (111) (figura 3.15). La dirección (111) es también la orientación preferencial de crecimiento de los cristales de Cu_2O en las muestras que presentan mezclas de fases de Cu_2O y Cu , como son aquellas sintetizadas a -500 y -600 mV de potencial aplicado. A -800 mV, los cristales de Cu metálico son depositados preferentemente en la dirección (111) (figura 3.15).

Este cambio de dirección preferencial de los cristales de Cu_2O formados a -400 mV indica que el potencial aplicado sí influye sobre la orientación preferencial de crecimiento de los cristales. Los resultados recogidos en la figura 3.15 son cualitativamente similares a los obtenidos por Switzer y col. sobre acero inoxidable²⁵.

Los valores de FWHM (figura 3.16) obtenidos del ajuste a una lorentziana del pico (111) del Cu_2O muestran tendencia a aumentar con el sobrepotencial. Este hecho significa una disminución del grado de cristalinidad conforme el potencial aplicado se hace más electronegativo.

Por otro lado, los valores de FWHM calculados a partir del ajuste del pico (111) del Cu_2O difieren bastante de los obtenidos a partir del ajuste del pico (200) del Cu_2O , indicando quizás un crecimiento anisotrópico de los cristales según los planos cristalográficos³⁴.

Los valores de FWHM de los picos de Cu metálico presentes en las muestras que contienen mezcla de fases, como es el caso de las muestras sintetizadas a -500 y -600 mV, no se muestran en la figura 3.16. Tan sólo se han expuesto los valores de FWHM, calculados tanto para el pico (111) como para el pico (100), de la muestra depositada a -800 mV, que presenta fase pura de Cu metálico.

A partir de los valores de FWHM reflejados en la figura 3.16 y aplicando la ecuación de Scherrer³³, se han obtenido estimaciones del tamaño de cristal d del Cu_2O de las distintas muestras sintetizadas a 60°C. La tabla 3.5 muestra los valores obtenidos en función del potencial aplicado.

Potencial aplicado E, mV	Fase cristalina	Orientación preferencial del Cu ₂ O	Tamaño de cristal de Cu ₂ O(*) d, nm Plano (111)	Tamaño de cristal de Cu ₂ O(*) d, nm Plano (100)
-150	Cu ₂ O	(100)	62 ± 1	45 ± 1
-200	Cu ₂ O	(100)	55 ± 1	43 ± 2
-300	Cu ₂ O	(100)	76 ± 1	72 ± 1
-400	Cu ₂ O	(111)	42 ± 1	22 ± 1
-500	Cu ₂ O + Cu	(111)	36 ± 1	14 ± 2
-600	Cu ₂ O + Cu	(111)	35 ± 1	24 ± 3
-800	Cu	(111)	71 ± 1	30 ± 1

(*) Excepto en la muestra a -800 mV que corresponde al tamaño de cristal de Cu metálico.

Tabla 3.5. Correlación entre el tamaño de cristal d en nm del Cu₂O y del Cu metálico con el potencial aplicado E en mV

En la tabla anterior se observa, en líneas generales, que los tamaños de cristales estimados a lo largo de todo el rango de potencial estudiado no superan los 100 nm. También se observa que en el plano cristalográfico (100), los valores obtenidos son ligeramente inferiores a los estimados en el plano cristalográfico (111). En el caso concreto de las muestras de Cu₂O puro que presentan orientación preferencial en la dirección (100) (rango de potencial entre -150 y -300 mV), los tamaños de cristales se estiman en torno a los 60 nm. El tamaño de cristal de la muestra de Cu₂O puro con orientación preferencial en la dirección (111) (muestra sintetizada a -400 mV) es ligeramente inferior a los estimados a potenciales menos electronegativos. Las muestras que presentan mezcla de fases de Cu₂O y Cu metálico poseen cristales de Cu₂O más pequeños que las muestras sintetizadas a potenciales menos electronegativos. Por último la muestra sintetizada a -800 mV, la cual presenta fase pura de Cu metálico, posee tamaños de cristales del orden de los 70 nm.

Este resultado parece indicar que las muestras de Cu₂O orientadas preferencialmente en la dirección (100) poseen cristales más grandes que aquéllas orientadas preferencialmente en la dirección (111). Teniendo en cuenta que la orientación preferencial está relacionada con el potencial aplicado²⁶, en este sentido podemos afirmar que, conforme aumenta el potencial hacia valores más electronegativos, disminuye ligeramente el tamaño de cristal.

Por tanto, y en base a los resultados que hemos obtenido hasta ahora, podemos afirmar que, de todo el conjunto de muestras estudiadas en este apartado, sólo aquéllas sintetizadas en el rango de potencial comprendido entre -150 y -400 mV

contienen Cu₂O puro en su composición química de fase. Este hecho significa que el potencial aplicado influye en la composición de fase cristalina. Se trata de muestras de naturaleza policristalina, con un cambio en la orientación preferencial de crecimiento de sus cristales de la dirección (100) a la dirección (111) en la muestra sintetizada a -400 mV. El crecimiento es anisotrópico, siendo más grandes los cristales en la dirección (111). En esta dirección el tamaño de los cristales es de unos 60 nm, aunque se estiman cristales más pequeños en la muestra sintetizada a -400 mV.

3.3.4. Análisis mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

3.3.4.1. Estudio de la morfología y textura superficial.

La microscopia electrónica de barrido es una de las técnicas usadas para poder obtener imágenes de la superficie de una capa. El objetivo fundamental perseguido al aplicar esta técnica es obtener información acerca del grado de recubrimiento de la muestra sobre el sustrato, de la textura y morfología superficial, así como del tamaño del grano y/o cristal formado. Esto último se puede obtener siempre y cuando la resolución de las imágenes lo permita.

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido mostrando la morfología y textura superficial de las muestras sintetizadas a 60° C y a varios potenciales aplicados se encuentran reflejadas en las figuras 3.(17-23).

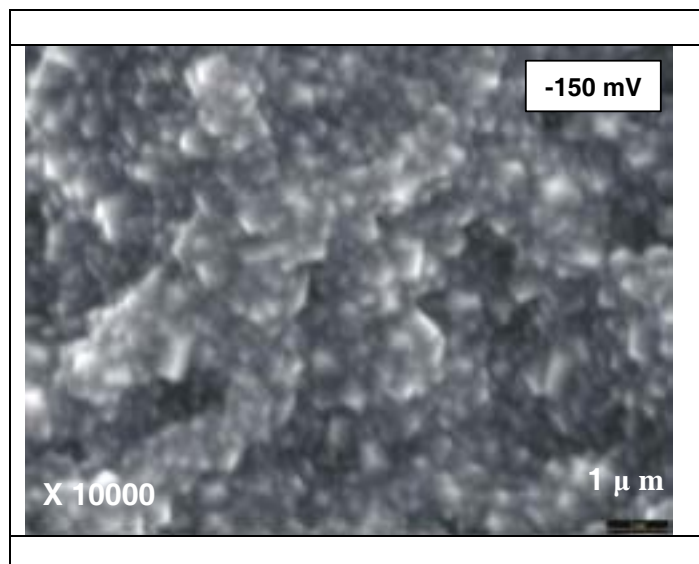


Figura 3.17. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -150 mV

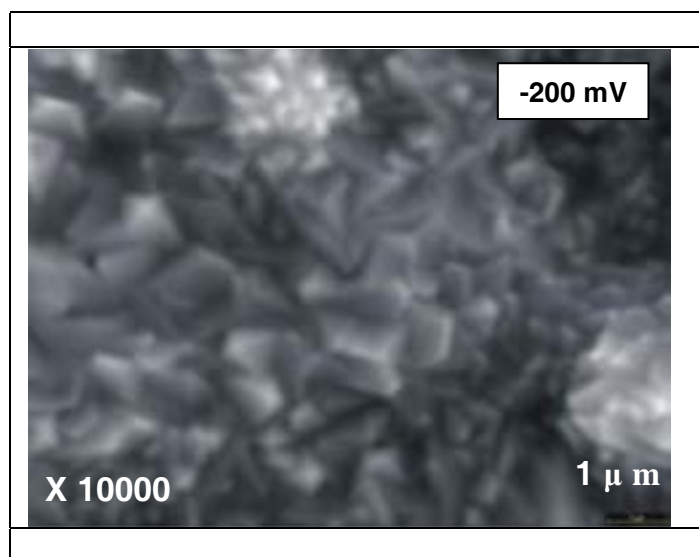


Figura 3.18. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -200 mV

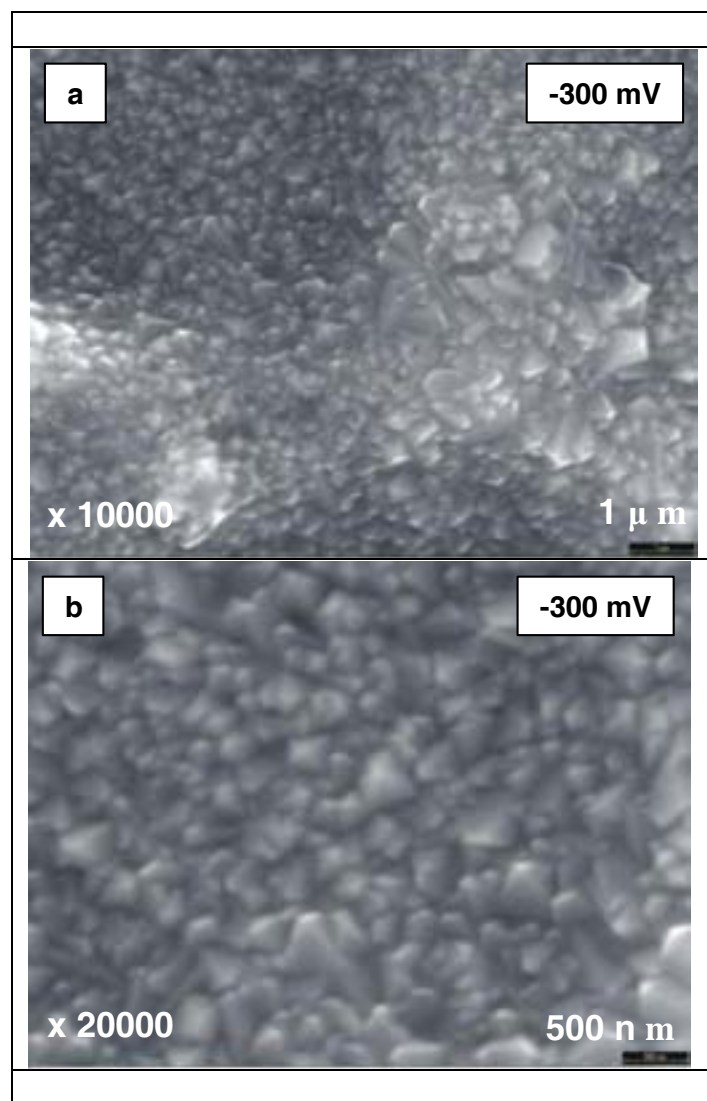


Figura 3.19. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -300 mV

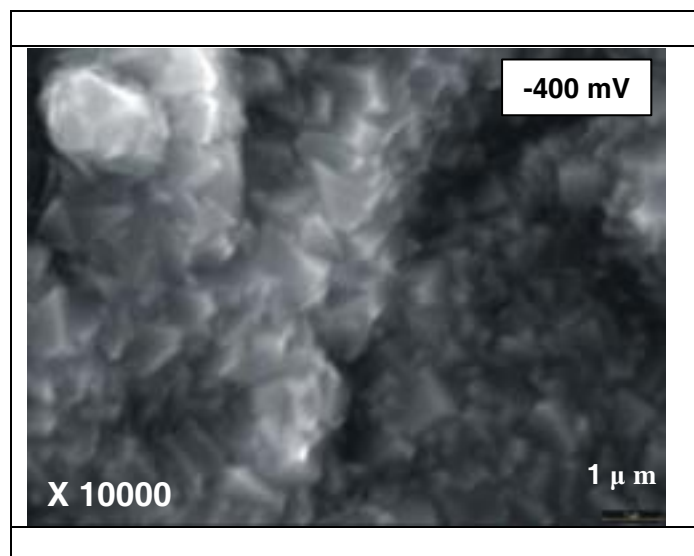


Figura 3.20. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -400 mV

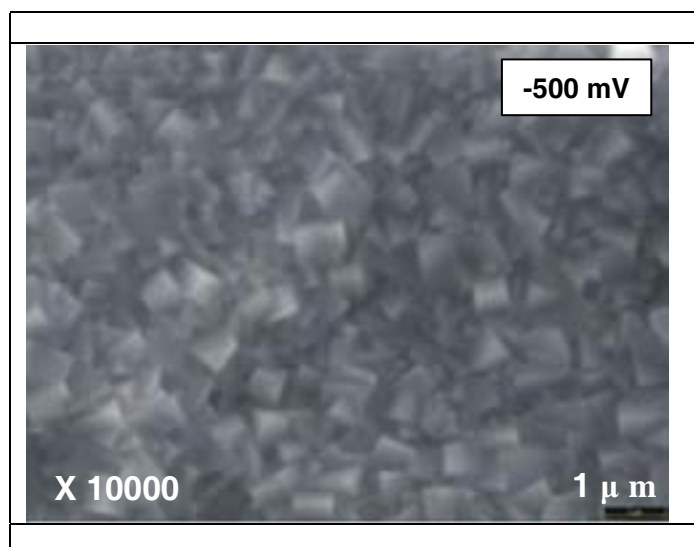


Figura 3.21. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -500 mV

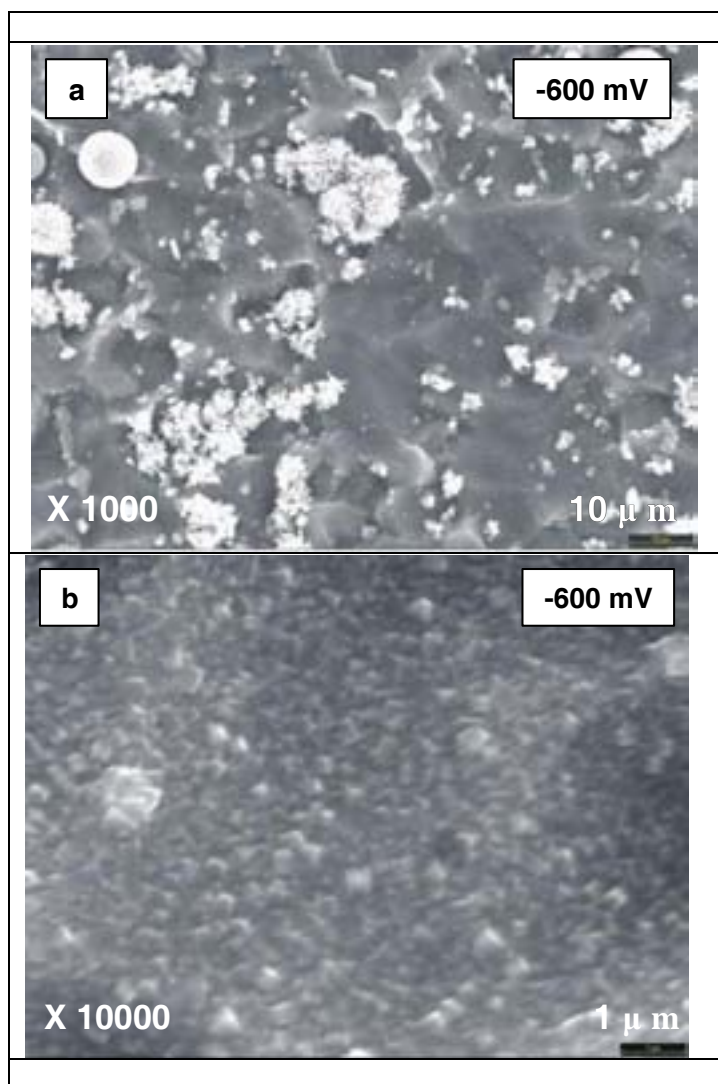


Figura 3.22. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -600 mV

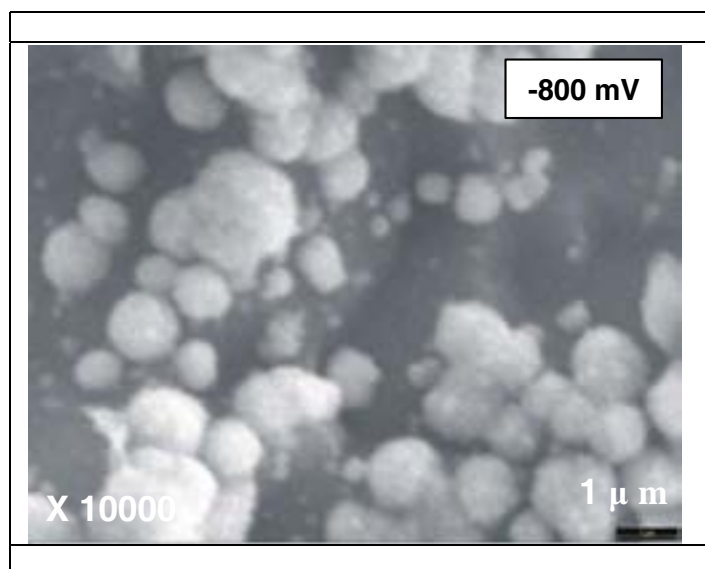


Figura 3.23. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -800 mV

Las figuras 3.(17-20) correspondientes a las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras que presentan, según los resultados de XRD, fase pura de Cu_2O en su composición química cristalina, muestran, además del buen recubrimiento del sustrato por parte del material depositado, una morfología superficial granular, compuesta por pequeños granos y/o cristales, cuyo tamaño y forma geométrica son, en algunas de las imágenes, prácticamente imposible de cuantificar y precisar debido al grado de solapamiento y unión que presentan los cristales formados. Esta apariencia policristalina de las muestras, observada por SEM, corrobora los resultados obtenidos mediante XRD.

No obstante, y a pesar de la poca resolución de las imágenes de SEM obtenidas, se puede observar que las muestras de Cu_2O puro presentan tamaños de granos de algunos cientos de nanómetros. Estos tamaños de granos y/o cristales que se aprecian en estas imágenes presentan dimensiones sensiblemente mayores que las estimadas por XRD. Así por ejemplo, en el caso concreto de la muestra sintetizada a -300 mV (figura 3.19.b), se observan granos y/o cristales octaédricos cuyo tamaño se encuentra en torno a los 300 nm y aunque se pueden observar dimensiones incluso más pequeñas, éstos superan ampliamente las estimaciones de tamaño calculadas por XRD (en torno a los 70 nm, según se observa en la tabla 3.5). La

explicación a esta aparente disparidad hay que buscarla en el hecho de que a través de difracción de rayos X sólo podemos obtener información acerca del tamaño del cristal mientras que a través de SEM observamos la agrupación de muchos de éstos en forma de granos. Sólo cuando el cristal adquiere grandes dimensiones se pueden observar sus cantos bien definidos a través de SEM. Pocas referencias bibliográficas se han encontrado de investigadores que han estimado el tamaño de cristal mediante XRD^{21,34}. En general, se ha estimado por SEM o AFM.

Rakhshani y col., usando también un baño de lactado a 60°C y pH 9, obtuvieron, sobre otros sustratos (Cu metálico, acero inoxidable y vidrio), láminas con tamaños de grano de unos pocos micrómetros, no encontrando diferencias en el tamaño de granos de Cu_2O formados en función del sustrato empleado^{15,35}.

A -500 mV de potencial aplicado se observa una variación de la forma del grano y/o cristal en comparación, por ejemplo, con la muestra sintetizada a -300 mV (figura 3.21). A -500 mV se observan cristales en forma de cubos cuya arista mayor oscila en torno a los 500-550 nm. Según los resultados obtenidos de XRD, estos cristales poseen orientación preferencial en la dirección (111). En bibliografía, cristales de Cu_2O orientados preferentemente en esta dirección poseen siempre forma geométrica de pirámide de tres caras^{15-16,21,25}. No obstante, no hay que olvidar que a partir de este potencial y en muestras depositadas a potenciales más electronegativos, se depositan cristales de Cu metálico sobre la superficie del sustrato pudiendo su presencia influir en las características texturales y de tamaño de grano de la lámina en comparación con las muestras que presentan fase pura de Cu_2O ³⁶.

A -600 mV se observa prácticamente la misma morfología granular superficial que la observada en las muestras sintetizadas a potenciales menos electronegativos (figura 3.22)³⁷.

La muestra sintetizada a -800 mV presenta fase pura de Cu metálico y refleja una morfología compuesta de cúmulos de granos formados por la unión de múltiples cristales pequeños. El tamaño de estas agrupaciones de cristalitos se encuentra entre los 200 y 1000 nm de diámetro (figura 3.23).

3.3.4.2. Medida del espesor de la lámina.

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar el efecto del espesor de la lámina en el rendimiento electroquímico de estos materiales empleados como ánodos de baterías de ión-litio. Por tanto, se ha determinado su valor a partir de imágenes SEM de los cortes transversales de algunas de las láminas sintetizadas.

La figura 3.24 muestra estas imágenes para las muestras sintetizadas a potenciales entre -200 y -500 mV. En ellas se observan un buen recubrimiento, con espesores aparentemente bastante uniformes. Estimaciones de los mismos se recogen en la tabla 3.6.

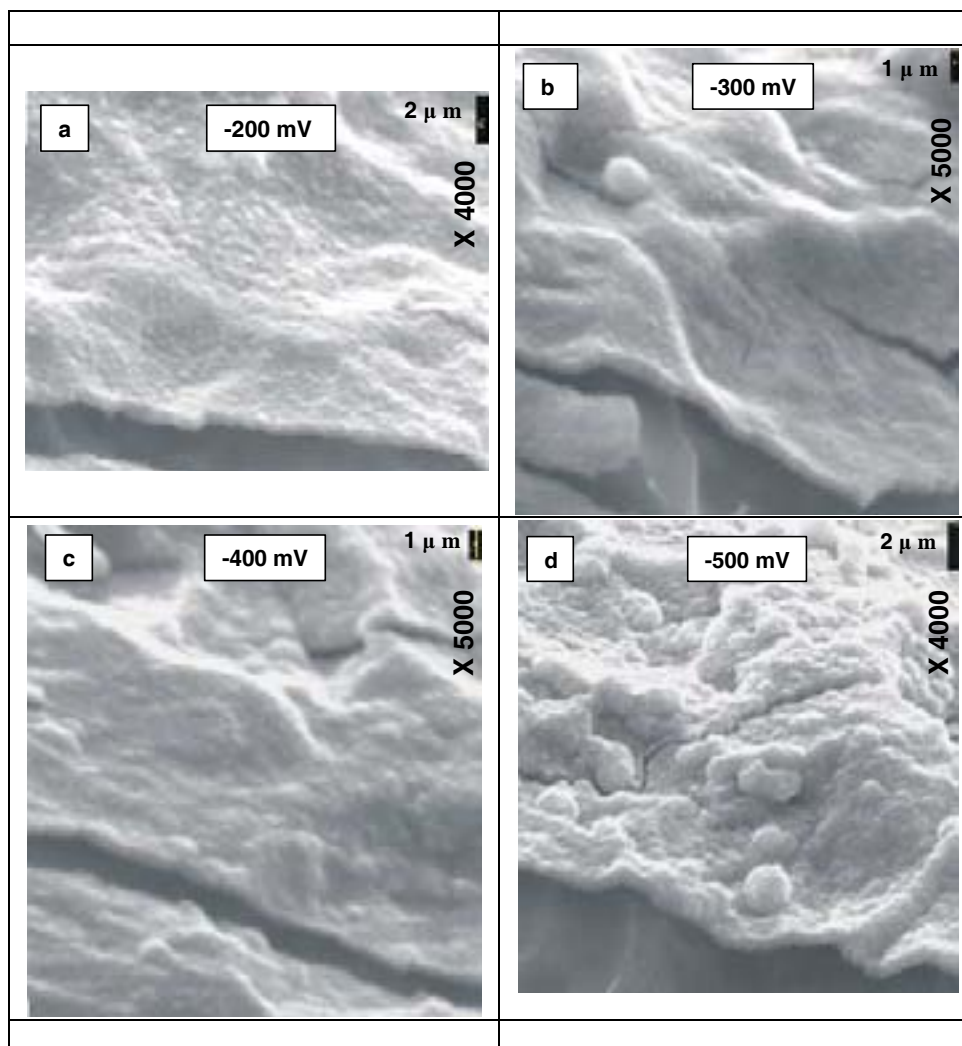


Figura 3.24. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del corte transversal de algunas de las muestras sintetizadas a $T = 60^\circ\text{C}$ y $\text{pH } 9$

Potencial aplicado E, mV	Espesor estimado por SEM e, μm
-200	0.6 ± 0.1
-300	0.5 ± 0.1
-400	0.4 ± 0.1
-500	0.7 ± 0.1

Tabla 3.6. Valores de espesores estimados por SEM de muestras sintetizadas a 60°C y a varios potenciales aplicados

3.3.5. Resumen.

Se han obtenido muestras policristalinas de Cu₂O puro sobre titanio en un rango de potencial aplicado comprendido entre -150 y -400 mV. Las estimaciones obtenidas mediante XRD indican que estas muestras se encuentran preferentemente orientadas y presentan tamaños de cristales de unos 60 nm, con un cambio de orientación preferencial de los mismos de la dirección (100) a la dirección (111) a -400 mV. Sus morfologías superficiales son granulares, formada por granos de unos cientos de nanómetros. La aparición de Cu metálico en muestras electrodepositadas a valores de potenciales más electronegativos indican que el potencial aplicado influye de forma significativa en la composición química de las muestras.

3.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS.

3.4.1. Condiciones de Síntesis.

En este apartado se profundiza en el estudio del efecto del potencial aplicado, trabajando a otra temperatura diferente (30°C). En este sentido, apenas se han encontrado referencias bibliográficas de láminas delgadas de Cu₂O sintetizadas a temperaturas por debajo de 60°C. Por tanto, la comparación con los resultados del apartado anterior, nos permitirá no sólo sacar conclusiones también sobre el efecto de la temperatura, sino que además se trata de un estudio novedoso desde el punto de vista científico.

Las condiciones de síntesis de estas nuevas muestras están en la tabla 3.7.

Temperatura del baño	30°C
pH del baño	9 ± 0.2
Concentración de precursor	0.4 M

Tabla 3.7. Condiciones de síntesis

Las láminas obtenidas se han caracterizado mediante difracción de rayos X, espectroscopia de fotoemisión de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.4.2. Voltametría de Barrido Lineal.

Cuando se cambian las condiciones de trabajo, en este caso, debido a una disminución de la temperatura del baño electrolítico, cabe esperar, en principio que el comportamiento del sistema cambie de alguna manera. Por ello, hemos procedido a realizar en primer lugar una voltametría de barrido lineal. La figura 3.25 muestra el resultado obtenido e incluye para comparar, la voltametría de barrido lineal obtenida cuando la temperatura del baño fue 60°C.

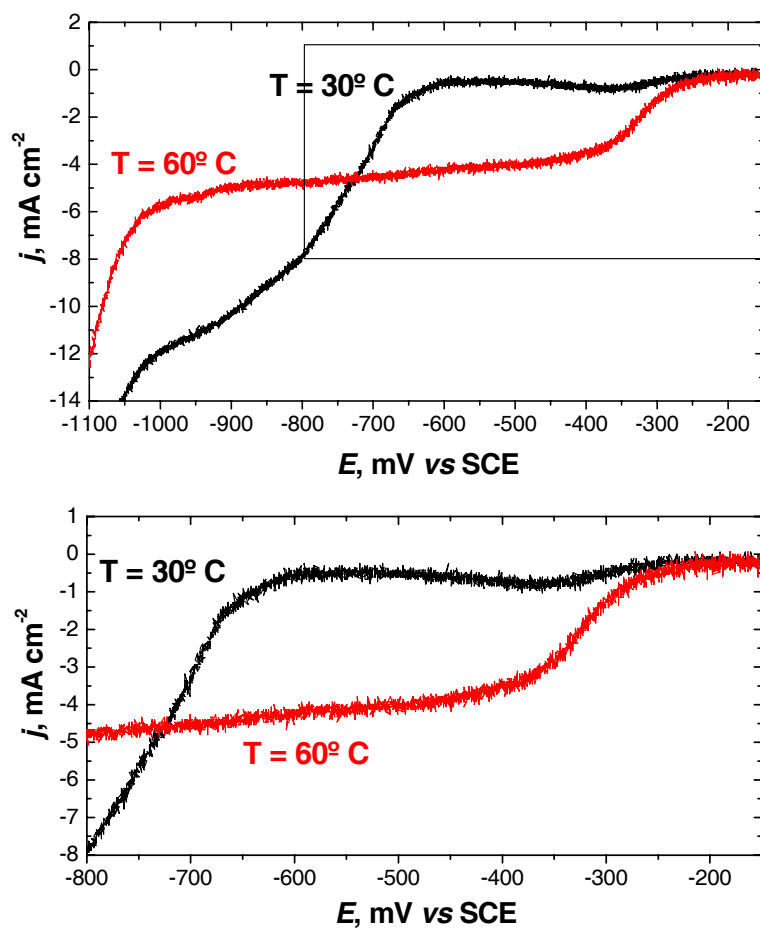


Figura 3.25. Voltametrías de barrido lineal realizada a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

En la figura 3.25 se observa, en primer lugar, que a 30°C también existen dos procesos de reducción, como sucediera a 60°C , pero desplazados en potencial y con valores de densidades de corriente menores.

Para estudiar el efecto de la temperatura del baño en las características de las láminas, se han sintetizado un conjunto de muestras a 30°C , en un rango de potencial aplicado que va desde -150 hasta -800 mV. La tabla 3.8 muestra los valores de cantidad de carga transferida y los tiempos de deposición de las muestras sintetizadas a distintos valores de potenciales aplicados y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7.

Potencial aplicado E , mV	Carga transferida Q , $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Tiempo de deposición t , minutos
-150	0.25	300
-200	0.75	240
-250	0.75	200
-300	0.75	40
-400	0.75	85
-500	0.75	19
-600	0.75	3
-800	0.75	0.7

Tabla 3.8. Valores de cantidad de carga transferida y tiempos de deposición en función del potencial aplicado

Al igual que en el apartado 3.3, para poder comparar diferentes muestras, la carga transferida ha sido, en casi todas ellas, de $0.75 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$. En las muestras sintetizadas a -150 mV, la carga transferida fue $0.25 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, dada su baja velocidad de crecimiento, que hace que el tiempo de deposición sea muy superior al tiempo transcurrido para las demás muestras.

La figura 3.26 muestra la curva potencioestática de una muestra sintetizada a -200 mV y 30°C , la cual presenta una forma similar a las obtenidas a 60°C . Todas las muestras sintetizadas a 30°C y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7 presentan la misma forma.

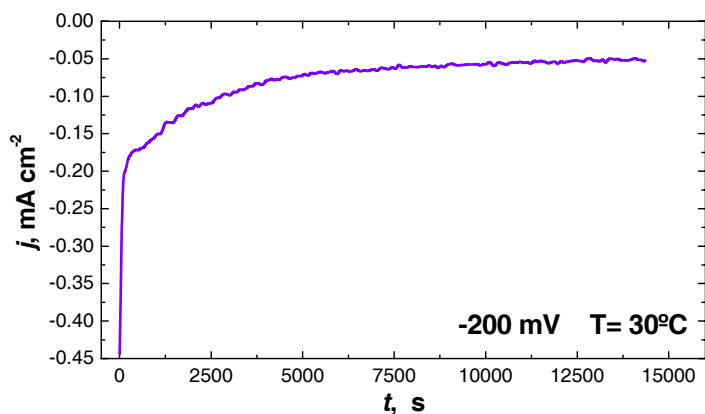


Figura 3.26. Curva potenciométrica j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs t , s de una muestra sintetizada a un valor de potencial aplicado constante de -200 mV y depositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.7

Al igual que en apartado anterior, la tabla 3.9 muestra los valores promedios de la densidad de corriente eléctrica durante el proceso de electrodeposición.

Potencial aplicado E , mV	Carga transferida Q , $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Tiempo de deposición t , min		Densidad de corriente eléctrica media (*) j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	
		60°C	30°C	60°C	30°C
-200	0.75	75	240	-0.167	-0.052
-300	0.75	15	40	-0.833	-0.312
-400	0.75	8	85	-1.563	-0.147
-500	0.75	5	19	-2.500	-0.658
-600	0.75	2	3	-6.250	-4.167
-800	0.75	0.5	0.7	-25	-18

$$(*) j = C \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{t}^{-1}$$

Tabla 3.9. Correlación entre tiempos de deposición y valores de densidad de corriente en función del potencial aplicado y de la temperatura de síntesis

En la tabla anterior se observa que las densidades de corriente eléctrica, y por tanto, las velocidades medias de crecimiento de las láminas, son mayores a 60°C que a 30°C , lo que indicaría que la lámina crece más rápido a altas temperaturas. Estos

resultados se encuentran en concordancia con la ecuación de Arrhenius (cinética clásica) que relaciona la velocidad de reacción con la temperatura³⁸.

3.4.3. Análisis mediante Difracción de Rayos X.

3.4.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina.

La figura 3.27 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas en un rango de potencial entre -150 y -800 mV y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7. Los resultados obtenidos indican la presencia de fases cristalinas en todo el rango de potencial estudiado.

En estos difractogramas observamos que para las muestras sintetizadas a potenciales entre -150 y -600 mV, existen picos de difracción correspondientes al sustrato de titanio y picos de difracción correspondientes a la estructura cúbica del Cu₂O, sin que se observen otros picos de difracción diferentes que indiquen la presencia de otras fases cristalinas distintas. Este resultado sugiere que el proceso electroquímico que tendría lugar en este rango de potencial sería el descrito en el apartado 3.3 como Proceso A y correspondería a la reducción del Cu²⁺ al Cu⁺ con la formación de Cu₂O.

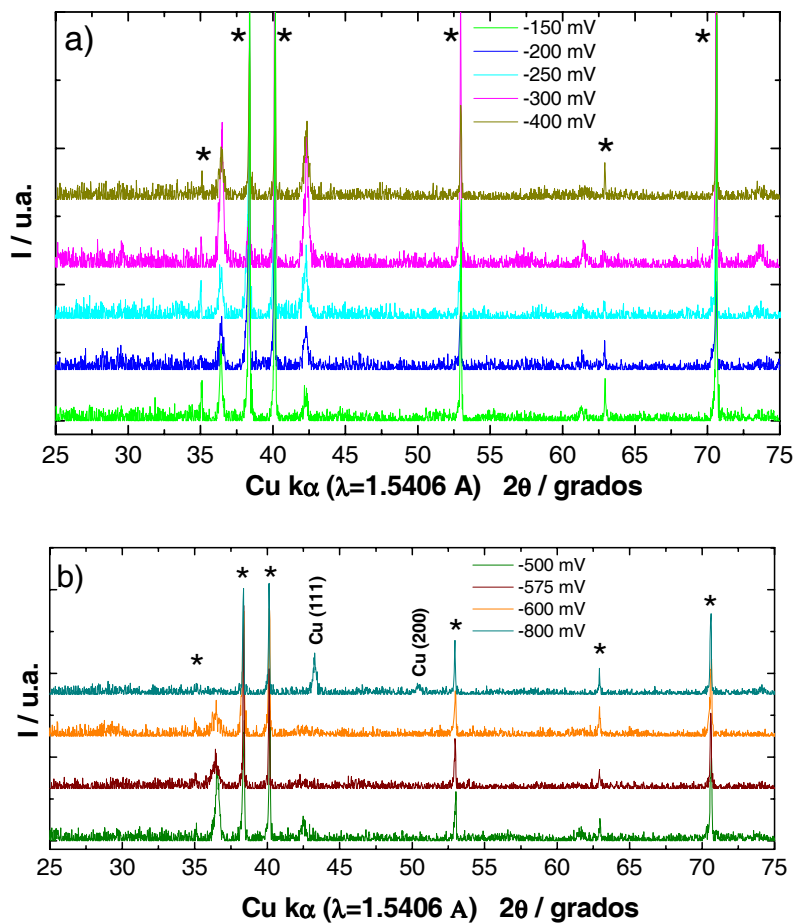


Figura 3.27. Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7. a) Rango de potencial entre -150 mV y -400 mV, b) Rango de potencial entre -500 mV y -800 mV. (*) Picos de difracción de titanio

Este primer resultado indica además que la ventana de potencial sobre la que se obtiene Cu₂O puro se ha desplazado hacia valores de potenciales más electronegativos, obteniéndose a 30°C Cu₂O puro hasta -600 mV, mientras que a 60°C, sólo llegaba a -400 mV.

El análisis de difracción de rayos X correspondiente a la muestra sintetizada a -800 mV [ver figura 3.27. (b)] refleja, además de los picos de difracción del sustrato de titanio, la presencia de picos de difracción correspondientes sólo a la fase cúbica de cobre metálico, siendo ésta, por tanto, la única fase cristalina presente en esta muestra. En este sentido, la reacción electroquímica que tiene lugar para este potencial sería la descrita en el apartado 3.3 como Proceso B y correspondería a la reducción del Cu⁺ al Cu⁰ con la formación de Cu metálico (ver figura 3.28).

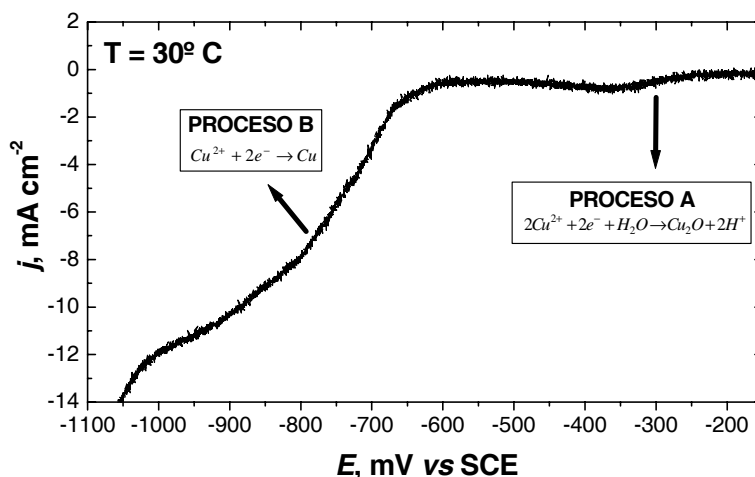


Figura 3.28. Procesos electroquímicos que tienen lugar a 30 °C y pH 9 en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica

Se confirma, por tanto, la presencia de fases puras cristalinas de Cu₂O y Cu metálico en las muestras estudiadas. No se observa CuO en la composición química de estas muestras, coincidiendo este resultado con el obtenido en las muestras sintetizadas a 60°C.

La tabla 3.10 muestra los valores estimados de las velocidades medias de crecimiento de la lámina de Cu₂O en función del potencial aplicado, los cuales indican que las muestras crecen de forma más lenta a 30°C.

Potencial aplicado E , mV	Velocidad media de crecimiento de Cu_2O v , $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
-150	0.014
-200	0.24
-300	1.41
-400	0.66
-500	2.98
-600	18.86

Tabla 3.10. Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu_2O en función del potencial aplicado

3.4.3.2. Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal.

Al igual que en el apartado 3.3., el análisis de los dos picos de difracción más intensos obtenidos de las muestras anteriores nos permite estimar, de forma aproximada, el grado de cristalinidad así como la existencia o no de planos de orientación preferencial en todo el rango de potencial estudiado.

Las figuras 3.29 y 3.30 muestran, por separado, los dos picos de difracción más intensos de los difractogramas generales, tanto del Cu_2O ($2\theta = 36.4^\circ$ y 42.3°) como del Cu metálico ($2\theta = 36.4^\circ$ y 42.3°) de todas las muestras estudiadas. Al igual que en el apartado 3.3., se han escogido los picos en las direcciones (111) y (200) para el estudio del tamaño de grano y de la orientación preferencial por ser los más intensos en los difractogramas obtenidos.

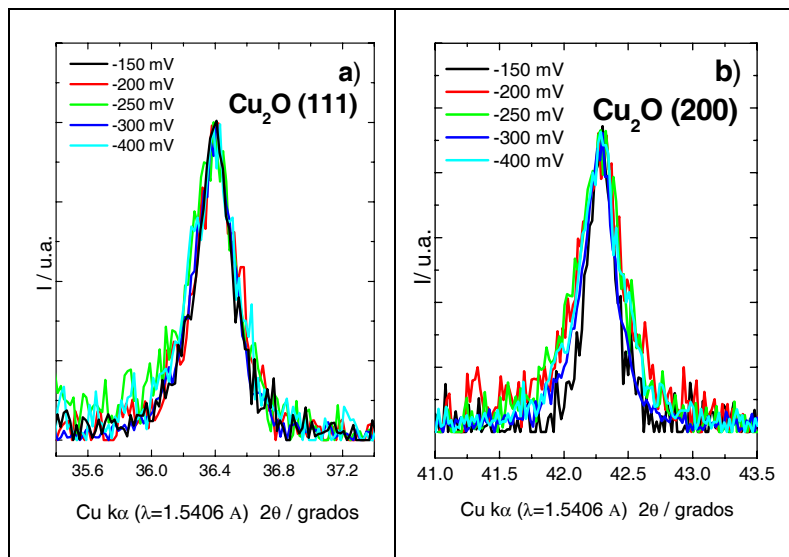


Figura 3.29. Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7 y en un rango de potencial entre -150 y -400 mV. a) Pico de difracción del Cu_2O (111) y b) Pico de difracción del Cu_2O (200)

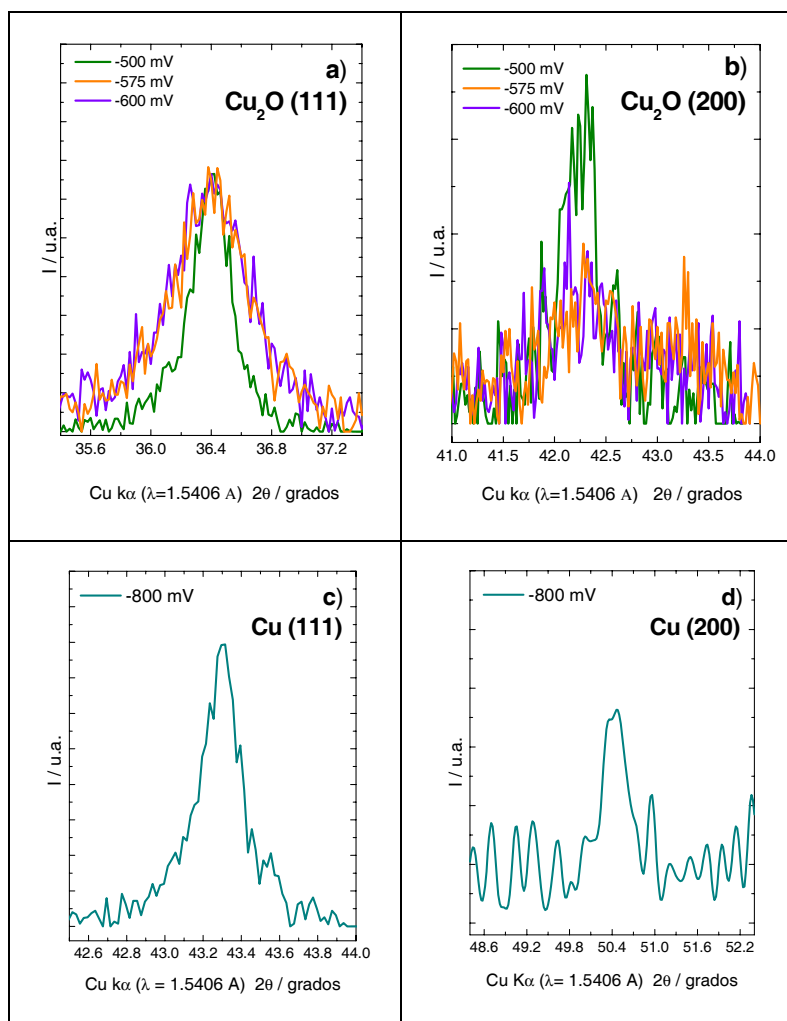


Figura 3.30. Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7 y en un rango de potencial entre -500 y -800 mV. a) Pico de difracción del Cu_2O (111), b) Pico de difracción Cu_2O (200), c) Pico de difracción del Cu (111) y d) Pico de difracción del Cu (200)

La figura 3.31 muestra la relación de intensidades $I(111)/I(200)$ vs el potencial aplicado de las muestras sintetizadas.

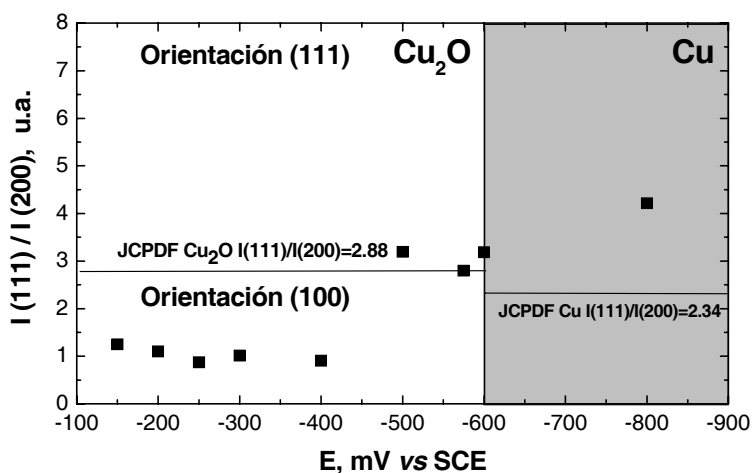


Figura 3.31. Relación de intensidades $I(111)/I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (100) de las muestras electrodepositadas en el rango de potencial aplicado entre -150 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo indicadas en la tabla 3.7

Se observa que las muestras depositadas en un rango de potencial aplicado entre -150 y -400 mV, cuya fase cristalina es Cu_2O puro, poseen orientación preferencial de los cristales en la dirección (100) y que esta preferencia de crecimiento de los mismos en esta dirección se mantiene prácticamente constante en dicho intervalo de potencial.

Si aumentamos el potencial hacia valores más electronegativos, como es el caso de las muestras sintetizadas en un rango de potencial entre -500 y -600 mV, se puede observar, en sus difractogramas correspondientes [ver figura 3.27. (b)], una disminución en intensidad del pico en la dirección (200) y un aumento de la misma en la dirección (111). Su relación de intensidades $I(111)/I(200)$ (figura 3.31) muestra una ligera orientación preferencial en la dirección (111) aunque podrían tratarse de muestras policristalinas desordenadas, con estructura random, ya que sus relaciones de intensidades $I(111)/I(200)$ correspondientes son muy próximas a las dadas por el patrón JCPDS de Cu_2O en polvo. Este resultado difiere del visto a 60°C, donde el cambio de orientación preferencial ocurría ya a -400 mV y la orientación (111) de las muestras se presentaba de una manera más acusada.

La muestra sintetizada a -800 mV de potencial aplicado, presenta fase única de cobre metálico, según su correspondiente difractograma de rayos X [Figura 3.27 (b)]. El estudio de la relación de intensidades de sus dos picos de difracción más intensos, el pico (111) y el pico (100) muestra orientación preferencial en la dirección (111) siendo esta dirección también la orientación preferencial de crecimiento de la muestra de cobre metálico sintetizada a 60°C .

Se concluye por tanto que, en torno a -500 mV de potencial aplicado existe un cambio de orientación preferencial de crecimiento de los cristales de Cu_2O de la dirección (100) a la dirección (111) como ya sucediera a 60°C , donde dicho cambio ocurría en torno a -400 mV.

En la figura 3.32 se recogen los valores de FWHM de los picos (111) y (200) de todas las muestras sintetizadas a 30°C .

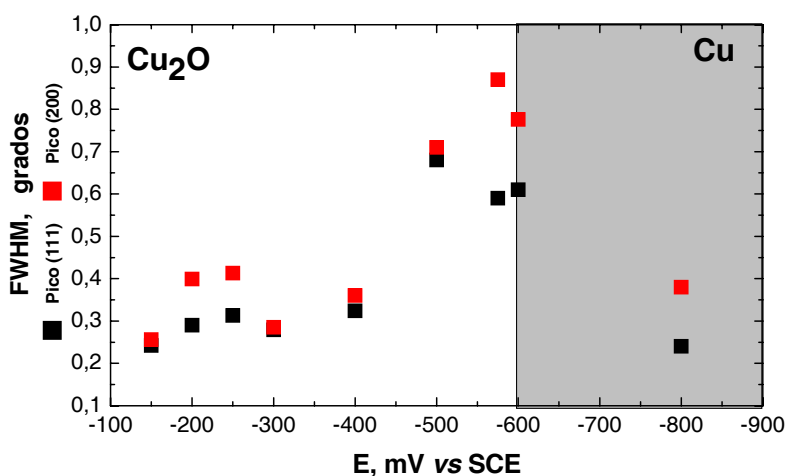


Figura 3.32. Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas sobre el rango de potencial entre -150 mV y -800 mV, sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7

Los valores de FWHM obtenidos del pico (111) de las muestras entre -150 y -400 mV de potencial aplicado son aproximadamente de unos $0,3^\circ$, siendo estos valores de FWHM parecidos a los obtenidos en las muestras sintetizadas a 60°C bajo el mismo rango de potencial aplicado (figura 3.33). Este resultado indica que el cambio de la temperatura de síntesis de 60°C a 30°C no ha afectado sensiblemente al tamaño del cristal a lo largo del rango de potencial mencionado.

Para el rango de potencial entre -500 y -600 mV, se observan que los valores de FWHM calculados en el pico (111) son prácticamente el doble (entre 0.58° y 0.66°) de los obtenidos en el rango de potencial entre -150 y -400 mV. Este resultado indica una disminución importante del tamaño de los cristalitas y, por tanto, una disminución del grado de cristalinidad a valores de potenciales muy electronegativos, asociado al cambio en la orientación preferencial de crecimiento de los cristales de la dirección (100) a la dirección (111) entre -400 y -500 mV. Este efecto también ha sido observado en las muestras sintetizadas a 60°C , aunque en menor grado.

Se observan, además, diferencias en los valores de FWHM obtenidos en los dos picos analizados debido principalmente, a un posible crecimiento anisotrópico de los cristales según planos cristalográficos, al igual que ocurre a 60°C .

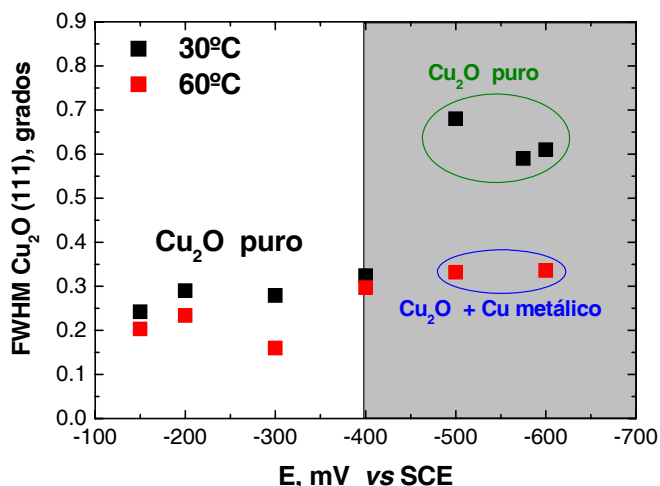


Figura 3.33. Valores de FWHM del pico Cu_2O (111) de las muestras electrodepositadas en el rango de potencial estudiado y sintetizadas a dos temperaturas distintas

Con los valores de FWHM calculados anteriormente y aplicando la ecuación de Scherrer³³ hemos estimado tamaños de cristal d , nm en las distintas muestras analizadas, los cuales aparecen en la tabla 3.11.

Potencial aplicado E, mV	Fase cristalina	Orientación preferencial de Cu ₂ O	Tamaño de cristal de Cu ₂ O(*) d, nm Plano (111)	Tamaño de cristal de Cu ₂ O(*) d, nm Plano (100)
-200	Cu ₂ O	(100)	44 ± 2	29 ± 1
-250	Cu ₂ O	(100)	39 ± 2	27 ± 1
-300	Cu ₂ O	(100)	47 ± 1	46 ± 1
-400	Cu ₂ O	(100)	37 ± 2	33 ± 1
-500	Cu ₂ O	(111)	14 ± 1	14 ± 2
-575	Cu ₂ O	(111)	16 ± 1	12 ± 2
-600	Cu ₂ O	(111)	16 ± 1	13 ± 2
-800	Cu	(111)	61 ± 2	31 ± 2

(*) Excepto en la muestra a -800 mV que corresponde al tamaño de cristal de Cu metálico.

Tabla 3.11. Correlación entre el tamaño de cristal d en nm y el potencial aplicado E en mV

En esta tabla se puede observar que las muestras puras de Cu₂O orientadas preferencialmente en la dirección (100) (rango de potencial entre -150 y -400 mV) poseen tamaños de cristales ligeramente inferiores a los estimados a 60°C, aunque se encuentran también dentro del orden de las decenas de nanómetros. Las muestras de Cu₂O puro orientadas preferencialmente en la dirección (111) (rango de potencial entre -500 y -600 mV) poseen tamaños de cristales netamente inferiores (la mitad) a los estimados a 60°C. Este resultado indica que el grado de cristalinidad disminuye ligeramente conforme disminuye la temperatura de deposición. Por último, la relación del tamaño de cristal con la orientación preferencial es la misma que la observada a 60°C²⁵⁻²⁶. Los cristales orientados preferencialmente en la dirección (100) suelen ser más grandes que los orientados en la dirección (111).

La muestra sintetizada a -800 mV que contiene fase pura de Cu metálico presenta tamaños de cristales de unos 60 nm en el plano preferencial y de prácticamente la mitad en el plano (100). Estos valores son un poco inferiores a los estimados a 60°C.

Por último y al igual que ocurre en las muestras sintetizadas a 60°C, los tamaños de cristales estimados en el plano cristalográfico (111) son, a lo largo de todo el rango de potencial estudiado, superiores a los estimados en el plano cristalográfico (100).

3.4.4. Análisis mediante Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS).

3.4.4.1. Estudio de la composición química superficial.

Para completar el análisis realizado por difracción de rayos X en lo relativo a la composición de las muestras, se han realizado medidas de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) de algunas de las muestras estudiadas. Con este estudio, no sólo se obtiene información cualitativa sobre la composición química de la superficie de la capa formada, sino que además se puede obtener de forma aproximada, valores cuantitativos de dicha composición, que permiten, al menos, poder comparar una muestra con otra depositada a distintas condiciones de trabajo. Este análisis permite además obtener información acerca del estado de oxidación de los distintos compuestos que se forman.

En el estudio por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, se han realizado espectros de barrido general y espectros multiregión. El primer análisis realizado a la muestra ha sido con poco tiempo de acumulación, analizando únicamente las zonas del espectro correspondientes a los picos Cu-2p y Cu-LMM, evitando en lo posible la reducción de la muestra, a fin de obtener datos reales sobre el estado de oxidación de los óxidos formados por electrodeposición, sin la influencia del bombardeo de fotones en el análisis de XPS. En el análisis posterior de los espectros multiregión, se confirma que no hay prácticamente variación entre los espectros obtenidos con poco tiempo de acumulación de los obtenidos a más tiempo, los cuales permiten una mejor estadística.

A partir del espectro general (figura 3.34), se han identificado los elementos que aparecen en la superficie de la muestra. Estos espectros están tomados con un ángulo de inclinación de los electrones emitidos con respecto al detector de 45° . En la figura que se muestra se pone de manifiesto que los elementos presentes en la superficie de las muestras son C, Cu y O, observándose algunas trazas de Na (presente en el baño electrolítico).

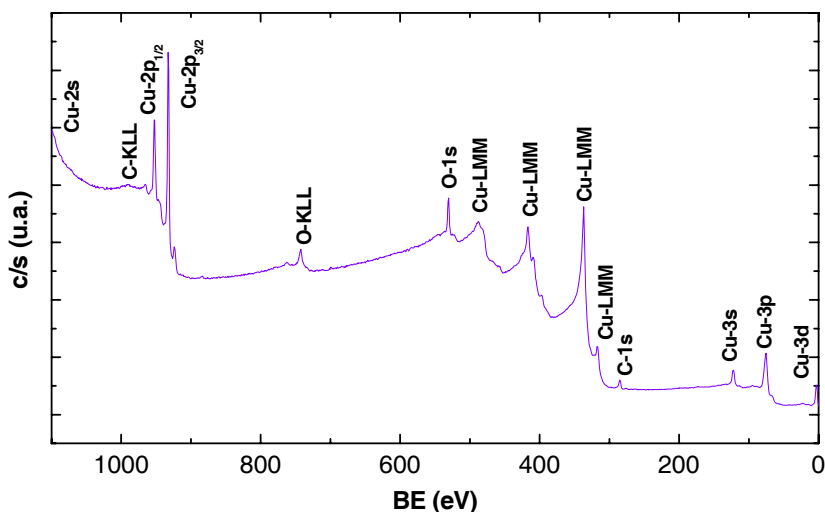


Figura 3.34. Espectro de fotoemisión de rayos X de barrido general

La presencia de carbono se debería, aparte del presente en el baño de ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) utilizado para la electrodeposición, a la contaminación atmosférica en forma de carbono adventicio, como veremos más adelante. No hay que olvidar que cuando las muestras salen del baño en el que han sido preparadas, pasan a un contacto directo con la atmósfera. También hemos observado como la cantidad y variedad de especies presentes en la superficie de la lámina, disminuyen cuando el lavado de las muestras con agua bidestilada se prolonga durante más tiempo.

Tras realizar los espectros de poco tiempo de acumulación y los espectros de barrido general, se procedió a tomar los espectros multiregión, con mayor resolución en energía que los espectros generales, de las líneas de fotoemisión más intensas de cada elemento. En este caso, las líneas estudiadas han sido C-1s, O-1s y Cu-2p y Cu-LMM. A partir de estos datos se pueden deducir las concentraciones atómicas en % de cada uno de ellos en todas las muestras analizadas. El estudio se ha realizado a dos ángulos distintos de inclinación de los electrones con respecto al analizador (45° y 75°), lo que corresponde a dos profundidades distintas dentro de la muestra, siempre dentro de la superficialidad de la técnica, procediendo los electrones que salen con un ángulo de 75° de una profundidad mayor. En la tabla 3.12 se muestran los valores de las concentraciones atómicas en % a partir de las líneas de fotoemisión de rayos X estudiadas.

Potencial aplicado E, mV	Concentraciones atómicas (%) de las líneas de fotoemisión de rayos X observadas (*)					
	C-1s		O-1s		Cu-2p	
	45°	75°	45°	75°	45°	75°
-150	62.1	62.7	19.4	20.6	18.4	16.7
-400	41.2	40.9	26.8	28.4	32.0	30.7
-500	29.7	26.2	26.4	29.8	43.9	44.0
-575	12.6	14.6	24.9	24.2	62.5	61.2
-800	16.4	11.2	26.1	27.0	57.5	61.8

(*) El error cometido en la determinación de las concentraciones atómicas es de aproximadamente el 10 %.

Tabla 3.12. Valores de concentraciones atómicas en (%) deducidas de las líneas de fotoemisión para las muestras sintetizadas según las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.7 y bajo distintos valores de potencial aplicado

Como podemos apreciar en la tabla anterior, todas las muestras contienen cantidades de C, O y Cu en diferentes proporciones. Se observa también que no existen grandes diferencias para los datos tomados a distintos ángulos de inclinación de los electrones con respecto al detector.

Un estudio detallado de los valores de las concentraciones atómicas de cada elemento recogidas en la tabla 3.12, indica que las cantidades de Cu y de O guardan relación con la cantidad de C. Esto es debido a que gran parte del C presente en la superficie del depósito procede de la contaminación ambiental. Este carbono, llamado a partir de ahora carbono adventicio, se deposita sobre la capa de óxido de cobre formada, enmascarando su verdadera composición. Por tanto, se obtendrá mayor o menor cantidad de Cu y de O según la cantidad de carbono adventicio, si bien es cierto que, por la composición química del baño electrolítico, una parte del C reflejado en la anterior tabla, podría corresponder a sustancias arrastradas del baño electrolítico.

En efecto, la figura 3.35 muestra el efecto que un corto periodo de tiempo (0.2 minutos) de bombardeo con iones Ar⁺ provoca en la muestra. Con apenas 0.2 minutos de bombardeo, la señal inicial del oxígeno se estrecha, lo cual quiere decir que hay una contribución a esa señal de compuestos que desaparecen en cuanto se inicia el bombardeo sobre la muestra, es decir, de compuestos que están en la superficie y no más en profundidad.

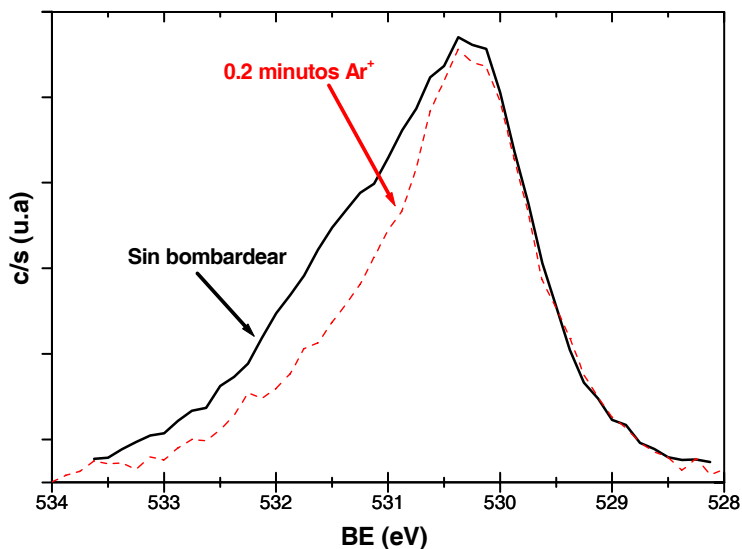


Figura 3.35. Efecto del bombardeo con iones Ar^+ sobre el pico de fotoemisión O-1s

Este hecho se confirmaría además con el análisis de deconvolución del pico C-1s donde se obtiene información acerca de la naturaleza química y concentraciones de las especies presentes en la capa superficial de las láminas.

En la tabla 3.12 anterior, un dato significativo es que las cantidades de C presentes en la superficie de las muestras disminuyen conforme el valor del potencial aplicado durante la electrodeposición es más electronegativo lo que puede estar relacionado con un descenso de la reactividad de la superficie debido a la orientación preferencial de los cristales de la muestra o bien al tipo de morfología o estructura que presentan.

En las tablas 3.13 y 3.14 aparecen desglosadas las contribuciones al pico C-1s con los valores de energías de enlace (BE) en eV, las cantidades sobre el total de carbono en (%) de estas contribuciones y el (%) de las cantidades normalizadas, en función del total de concentración atómica, para los dos ángulos de inclinación estudiados. En este trabajo se ha optado por traducir la expresión *binding energy*, que corresponde estrictamente a la energía del pico asociado al nivel electrónico, por el término energía de enlace, aunque otros grupos prefieren llamarlo energía de ligadura.

Datos tomados a 45°															Origen
Potencial aplicado E, mV															
-150			-400			-500			-575			-800			
BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	
284.5	86.3	53.7	284.5	60.2	24.8	284.5	56.9	16.9	284.5	60.4	7.6	284.5	58.8	9.6	C
284.89	4.6	2.9	285.0	11.9	4.9	285.5	17.7	5.3	284.9	18.7	2.4	285.2	18.9	3.1	C-H
286.2	4.8	2.9	286.1	15.1	6.2	286.3	10.5	3.1	285.9	12.5	1.6	286.2	8.5	1.6	C-OH
287.8	3.4	2.1	287.5	5.6	2.3	287.8	9.4	2.8	287.8	5.3	0.7	287.9	8.2	1.3	C=O
288.8	0.9	0.6	288.3	7.1	2.9	288.5	5.5	1.6	288.9	3.1	0.4	288.9	4.6	0.7	COOH

(**) El error en la energía a la que aparecen los picos resultantes de la deconvolución es de ± 0.3 eV.

Tabla 3.13 Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico C-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.()**

Datos tomados a 75°															Origen
Potencial aplicado E, mV															
-150			-400			-500			-575			-800			
BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	
284.5	85.8	53.8	284.5	56.3	23.0	284.5	50.7	13.3	284.5	60.7	8.8	284.5	65.9	7.4	C
284.9	5.2	3.2	285.1	18.8	7.7	285.1	18.1	4.7	284.9	15.5	2.3	285.3	8.5	0.9	C-H
286.2	4.5	2.8	286.2	13.6	5.6	286.1	15.8	4.1	286.1	11.2	1.6	285.9	11.9	1.3	C-OH
287.8	3.5	2.2	287.6	5.7	2.3	287.6	7.8	2.1	287.8	9.5	1.4	287.9	6.9	0.8	C=O
288.8	1.1	0.7	288.4	5.6	2.3	288.5	7.6	2.0	288.8	3.2	0.5	288.8	6.6	0.7	COOH

(**) El error en la energía a la que aparecen los picos resultantes de la deconvolución es de ± 0.3 eV.

Tabla 3.14. Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico C-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.()**

Al comparar los valores obtenidos de las energías de enlace (BE), con los datos reflejados en la bibliografía³⁹, podremos obtener información aproximada de la naturaleza química que le corresponde a cada una de las contribuciones obtenidas en el espectro, es decir, obtenemos información sobre la naturaleza química de los productos formados en la electrodeposición.

La contribución más intensa en todos los casos corresponde al carbono adventicio que se deposita sobre las muestras. Teniendo en cuenta los datos experimentales de nuestro espectrómetro, la energía del pico 1s de este C se ha fijado en 284.5 eV y este valor ha servido para corregir los desplazamientos de energía en todos los espectros. La presencia de ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) en el baño electrolítico, el cual forma el complejo lactato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2]$ en la disolución, parece ser la causa de que aparezca un pico ancho a energías de enlace mayores que la del carbono adventicio. Así la deconvolución muestra contribuciones de cadenas alifáticas (C-H) a una energía aproximada de 284.9 eV, grupos C-OH a 286.2 eV, cetonas (C=O) a 287.6 eV y grupos COOH que aparecen a energías de 288.7 eV. Todos ellos aparecen siempre en menor proporción que el C adventicio. La figura 3.36 muestra un espectro de deconvolución del C-1s.

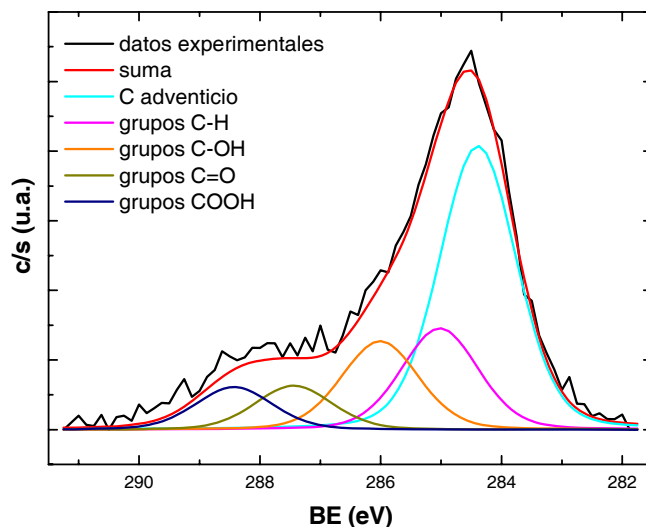


Figura 3.36. Espectro de deconvolución del pico de fotoemisión C-1s de una muestra sintetizada a -500 mV de potencial aplicado

La evolución de las cantidades de las distintas contribuciones en función del potencial aplicado, se encuentra reflejada en la figura siguiente (figura 3.37). En ella se observa cómo el carbono no adventicio permanece en una cantidad total prácticamente constante en todas las muestras depositadas, excepto en la depositada a -400 mV, donde es un poco superior al resto. Esta tendencia es prácticamente la misma para las dos profundidades estudiadas. Lo más significativo de la tabla es como la cantidad de carbono adventicio depositado sobre las muestras disminuye conforme el potencial aplicado es más electronegativo.

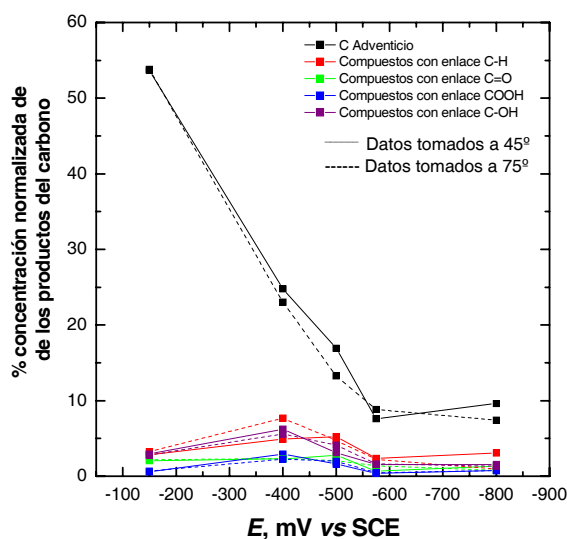


Figura 3.37. Valores de % de concentraciones normalizadas de los productos derivados del C en función del potencial aplicado calculados a dos profundidades de análisis distintas

La presencia de los diferentes estados de oxidación del cobre, Cu^0 , Cu^+ y Cu^{2+} en la capa de óxido formada, se confirma por el análisis de los espectros obtenidos para los niveles Cu-2p, Cu-LMM y O-1s en la superficie de las muestras. Con la línea Auger, Cu-(LMM) apenas hemos podido obtener información significativa, pues en casi todas las muestras tenemos mezcla de los estados de oxidación del cobre.

En las tablas 3.15 y 3.16 se desglosan las distintas contribuciones obtenidas del análisis del pico Cu-2p_{3/2}, con los valores de energías de enlace (BE) en eV, las cantidades de cada contribución sobre el total en (%) y el (%) de las cantidades normalizadas en función del total, analizadas a los dos ángulos estudiados.

Datos obtenidos a 45°															Origen
Potencial aplicado E, mV															
-150			-400			-500			-575			-800			
BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	
932.3	78.9	13.1	932.4	84.6	25.9	932.4	94.5	41.6							Cu ₂ O
									932.5	100	61.2	932.6	100	61.8	Cu ₂ O+Cu
934.4	21.1	3.5	934.3	15.5	4.8	934.2	5.4	2.4							Cu ²⁺

(**) El error en la energía a la que aparecen los picos resultantes de la deconvolución es de ± 0.1 eV.

Tabla 3.15. Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico Cu-2p_{3/2} en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.()**

Datos tomados a 75°															Origen
Potencial aplicado E, mV															
-150			-400			-500			-575			-800			
BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	
932.4	84.5	15.6	932.5	86.0	27.5	932.5	96.5	42.4							Cu ₂ O
									932.5	100	62.5	932.5	100	57.6	Cu ₂ O+Cu
934.4	15.5	2.9	934.6	14.0	4.5	934.3	3.5	1.5							Cu ²⁺

(**) El error en la energía a la que aparecen los picos resultantes de la deconvolución es de ± 0.1 eV.

Tabla 3.16. Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico Cu-2p_{3/2} en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.()**

En primer lugar, debemos mencionar que todos los espectros se han desplazado en energía según el corrimiento detectado para el carbono adventicio.

Al igual que en la deconvolución del pico C-1s, al comparar los valores obtenidos para las energías de enlace (BE) de cada contribución, con los valores de las energías de enlace dados en bibliografía³⁹⁻⁴⁰, podemos deducir información de la naturaleza química que le corresponde a cada una de las contribuciones. En bibliografía, el pico Cu-2p_{3/2} correspondiente al óxido cuproso (Cu_2O) se encuentra a una energía de 932.2 – 932.5 eV, el de Cu^0 metálico sale en 932.6 – 932.7 eV, el del óxido cúprico (CuO) a 933.6 – 933.7 eV y el pico Cu-2p_{3/2} correspondiente a iones Cu^{2+} procedentes del complejo láctico del baño electrolítico se encuentra a una energía de 934.4-934.7 eV.

En las tablas 3.15 y 3.16, se observan la presencia de dos estados de oxidación del cobre para todo el rango de potencial analizado. Para las muestras electrodepositadas en un rango de potencial entre -150 mV y -500 mV, estos dos estados corresponderían a Cu^+ en forma de Cu_2O y a iones Cu^{2+} procedentes del complejo láctico del baño electrolítico, siendo siempre éstos últimos compuestos minoritarios. Dado que por XRD sólo se ha detectado la presencia de Cu_2O y que el bombardeo con iones Ar^+ hace desaparecer las contribuciones del pico O-1s que no corresponden al Cu_2O , la contribución de los iones Cu^{2+} sería estrictamente superficial y tendría su origen en restos del baño que quedan adheridos a la lámina electrodepositada a pesar del lavado posterior a la electrodeposición.

Si atendemos a la distribución de estos compuestos en función de la cantidad total de cobre presente en la superficie de la muestra, se puede ver en la figura 3.38 como la concentración de Cu_2O en superficie aumenta conforme aumenta el potencial hacia valores más electronegativos mientras que la concentración de iones Cu^{2+} disminuye. Cuando estas cantidades se normalizan, la tendencia queda enmascarada. El comportamiento es prácticamente el mismo a las dos profundidades de la muestra estudiadas. Este resultado revela que la cantidad de iones Cu^{2+} que aparece como impureza en la superficie de la lámina depende fuertemente del potencial aplicado, como también el carbono adventicio, indicando que ambos hechos guardarían relación con la diferente reactividad de las muestras.

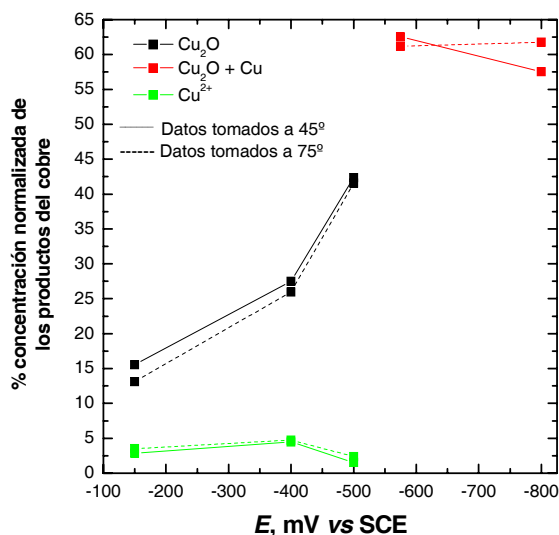


Figura 3.38. Valores en % de las cantidades normalizadas de los productos derivados del Cu en función del potencial aplicado, obtenidos a dos profundidades de análisis distintas

Por otro lado, para los potenciales -575 mV y -800 mV, se observa en la misma figura, una mezcla de fases de Cu_2O y Cu metálico. Debido a la cercanía de las líneas correspondientes al Cu(I) y al Cu metálico, es imposible separar las dos contribuciones. La presencia de ambas viene indicada por la anchura del pico, un poco mayor que la correspondiente a una sola contribución. En el caso de la muestra sintetizada a -800 mV, la presencia de cobre metálico se extiende a todo el volumen de la lámina ya que los resultados de XRD obtenidos para esta muestra señalaban la presencia de esta fase en la composición química cristalina de la película. Por otro lado, el salto que se observa en la figura de arriba al pasar de un potencial de -500 mV al de -575 es el reflejo de sumar el cobre procedente del óxido cuproso el que aparece en su estado metálico.

La figura 3.39 muestra el espectro deconvolucionado del pico $\text{Cu-2p}_{3/2}$ de una muestra sintetizada a -500 mV. En ella se observa como el cobre presente en la superficie de la muestra es prácticamente en su totalidad Cu^+ , siendo la contribución correspondiente a Cu^{2+} muy minoritaria.

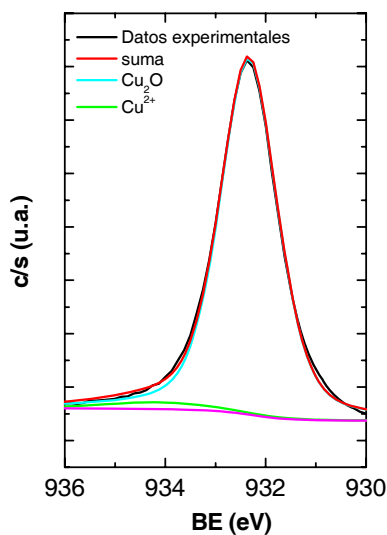


Figura 3.39. Deconvolución del pico de fotoemisión $\text{Cu-2p}_{3/2}$ de una muestra sintetizada a -500 mV

Con el análisis del espectro del pico O-1s, no sólo podemos corroborar los datos obtenidos de las diferentes contribuciones al Cu-2p, sino también de los datos obtenidos del espectro C-1s. En bibliografía, la aportación al O-1s en forma de óxido cuproso (Cu_2O) se encuentra en torno a una energía de 530.30 eV y en forma de óxido cúprico (CuO) a 529.6 eV.

En las tablas 3.17 y 3.18 se representan los valores de energías de enlace (BE) en eV de las contribuciones al pico O-1s, las cantidades en (%) correspondientes a cada contribución sobre el total de oxígeno detectado en la superficie de la lámina y esas contribuciones normalizadas, junto con el origen de todas ellas para las muestras depositadas según las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.7.

Datos tomados a 45°															Origen
Potencial aplicado E, mV															
-150			-400			-500			-575			-800			
BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	
530.2	44.5	8.6	530.3	48.9	13.1	530.3	57.1	15.1	530.4	78.0	19.4	530.4	69.9	18.2	Cu ₂ O
531.3	34.9	6.8	531.5	36.3	9.7	531.3	26.3	6.9	531.6	16.7	4.2	531.4	24.5	6.4	OH ⁻
532.1	18.1	3.5	532.2	11.4	3.1	532.1	16.6	4.4	532.2	5.3	1.3	532.3	5.7	1.5	O=C
533.3	2.5	0.5	533.1	3.4	0.9										O-C

(**) El error en la energía a la que aparecen los picos resultantes de la deconvolución es de ± 0.2 eV.

Tabla 3.17. Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico O-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.()**

Datos tomados a 75°															Origen
Potencial aplicado E, mV															
-150			-400			-500			-575			-800			
BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	BE (eV)	% total	%	
530.2	42.5	8.7	530.3	41.7	11.8	530.4	61.8	18.4	530.3	77.7	18.8	530.4	70.1	18.9	Cu ₂ O
531.3	39.3	8.1	531.3	35.7	10.1	531.4	28.8	8.6	531.6	18.6	4.5	531.6	25.8	7.0	OH ⁻
532.1	14.3	2.9	532.2	19.5	5.5	532.2	9.9	2.9	532.5	3.7	0.9	532.2	4.0	1.1	O=C
533.3	3.9	0.8	533.2	3.1	0.9										O-C

(**) El error en la energía a la que aparecen los picos resultantes de la deconvolución es de ± 0.2 eV.

Tabla 3.18. Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico O-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.()**

En ambas tablas, los valores correspondientes a las energías a las que aparecen las distintas contribuciones han sido desplazados en función de la energía del carbono adventicio que hemos tomado a 284.5 eV.

Comparando los valores de energía de enlace (BE) en eV de los datos reflejados en las tablas anteriores con lo que se recoge en la bibliografía, podemos deducir que la mayor parte del oxígeno contenido en la capa se encuentra en forma de óxido y que la otra parte se encuentra formando otros compuestos, en menor proporción, como son cadenas de cetonas ($\text{O}=\text{C}$) con energía de enlace de aproximadamente 532.2 eV, grupos $\text{O}-\text{C}$ cuya energía de enlace se encuentra a partir de 533.2 eV y grupos OH^- cuya energía de enlace se encuentra en torno a 531.3 eV.

Las figuras 3.40 muestra el pico $\text{O}-1\text{s}$ deconvolucionado de una muestra sintetizada a -500 mV.

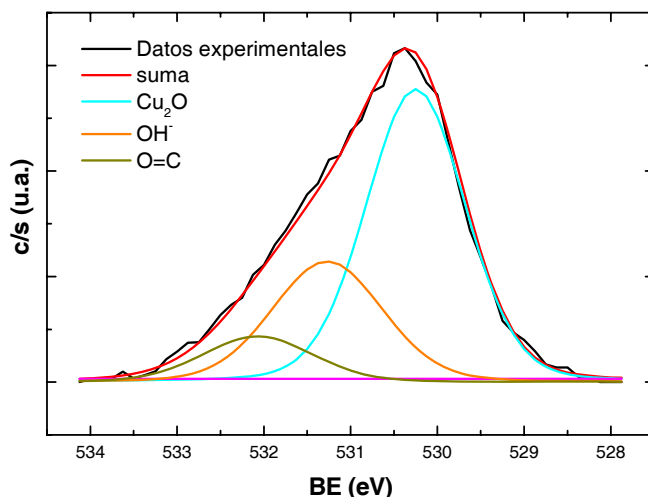


Figura 3.40. Deconvolución del pico de fotoemisión del $\text{O}-1\text{s}$ de una muestra sintetizada a -500 mV

Por otro lado, de los datos analizados a 45° se observa que las muestras depositadas contienen mezcla de Cu_2O con restos del complejo de lactato (grupos hidroxilos OH^- , cetonas $\text{O}=\text{C}$ y alifáticos $\text{O}-\text{C}$), como ya había sido apreciado en el análisis de los datos correspondientes al pico $\text{Cu}-2\text{p}_{3/2}$. La cantidad de Cu_2O aumenta conforme el potencial es más electronegativo. Los resultados obtenidos a 75° no difieren apreciablemente de los obtenidos a 45°. En forma gráfica, estos resultados pueden verse en la figura 3.41.

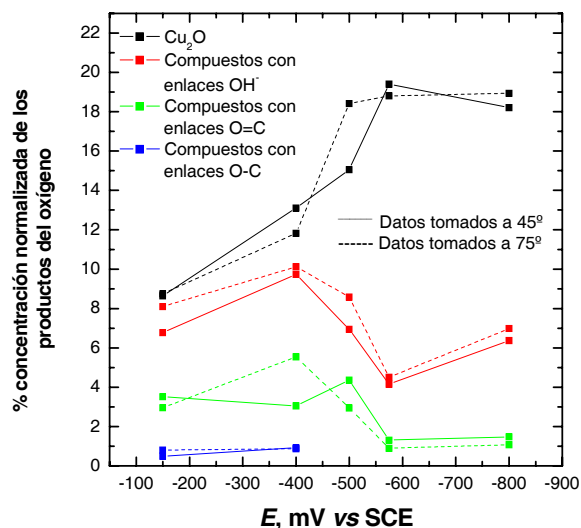


Figura 3.41. Valores en % de las cantidades normalizadas de los productos derivados del O en función del potencial aplicado y obtenidos a dos profundidades de análisis distintas

La proporción de Cu/O correspondiente al óxido Cu_2O se ajusta bastante bien a la proporción correspondiente a la fórmula química ($\text{Cu}/\text{O} = 2/1$), aunque va empeorando conforme vamos hacia potenciales más electronegativos. En aquellas muestras en las que aparece Cu metálico en la superficie, la desproporción es más acusada, lo cual es debido a la presencia de esta fase en una cantidad desconocida.

Por último, la figura 3.42 muestra el pico O-1s de una muestra de referencia de Cu_2O junto a los picos de O-1s de una muestra sintetizada a -400 mV, tomados después de 0.2 minutos de bombardeo con iones Ar^+ a las dos profundidades estudiadas, 15° y 75°. En ella se puede observar cómo después de un corto tratamiento de bombardeo con iones Ar^+ (0.2 minutos de duración), la mayor parte de las contribuciones diferentes a la del Cu_2O desaparecen. Este resultado confirma la pureza de los depósitos obtenidos ya que la contaminación sólo se encuentra presente en una capa muy superficial y sería debida al arrastre de sustancias del baño difíciles de eliminar mediante un lavado con agua bidestilada.

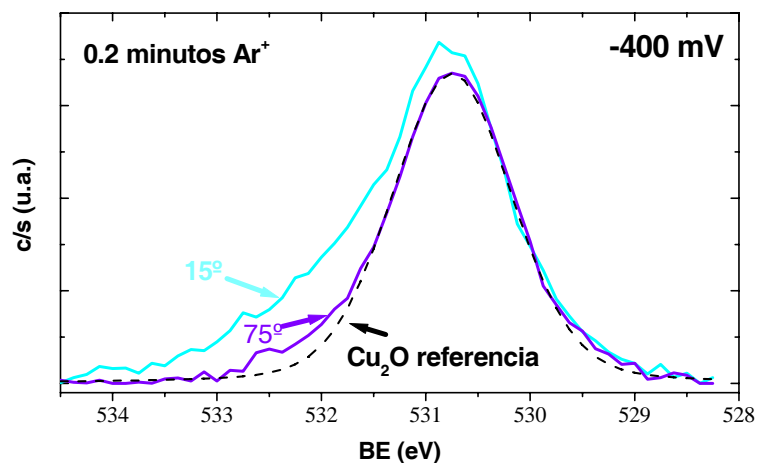


Figura 3.42. Comparación entre el pico de fotoemisión O-1s de una muestra sintetizada a -400 mV y analizada a dos profundidades distintas con una señal de referencia

3.4.5. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

3.4.5.1. Estudio de la morfología y textura superficial.

Las figuras 3.(43-49) recogen las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7, es decir, a la temperatura de 30° C, pH 9 y a distintos valores de potencial de electrodeposición.

La figura 3.43 muestra las imágenes de SEM de una muestra sintetizada a -150 mV de potencial aplicado. En ella se observa, que la película no cubre uniformemente la superficie del sustrato [figura 3.43.(a)]. Las imágenes de SEM realizadas a este potencial nos permite apreciar una morfología superficial granular compuesta por pequeños granos y/o cristalitas de tamaños variable, unidos entre sí. En la imagen realizada a mayor aumento [figura 3.43.(b)] se observa poliedros con estructura geométrica bipiramidal, cuya arista mayor es de, aproximadamente, 600 nm, siendo este valor prácticamente diez veces superior al valor obtenido por difracción de rayos X.

En las figuras 3.44 y 3.45 se observa la superficie de las muestras depositadas a -200, -300 y -400 mV de potencial aplicado. En todos los casos, la lámina cubre más uniformemente la superficie del sustrato. Esto es debido a que la carga transferida para estas muestras es casi tres veces superior a la transferida en la muestra sintetizada a -150 mV. Se trata de la misma morfología superficial granular que la anterior, compuesta de múltiples granos y/o cristalitas muy pequeños unidos entre sí. Aunque la resolución de las imágenes obtenidas no permite cuantificar exactamente el tamaño de los granos, podemos estimar que éstos poseen dimensiones nanométricas.

Las figuras 3.(46-48) presentan la morfología superficial de las muestras sintetizadas a -500, -575 y -600 mV apreciándose un buen grado de recubrimiento del sustrato. En estas muestras se observa, sin embargo, una morfología distinta a la obtenida en las muestras sintetizadas a potenciales menos electronegativos. En estos casos concretos, los granos y/o cristalitas forman agrupaciones menos compactas. A partir de ahora se denominará "morfología coliflor" a este tipo de morfología. Este tipo de morfología no se visto hasta ahora en bibliografía y supone un dato novedoso. Las dimensiones de estos cúmulos son muy variables y el tamaño promedio de los granos y/o cristales que los conforman parecen ser nanométricos.

La figura 3.49 muestra la textura superficial de la muestra sintetizada a -800 mV, que según los resultados obtenidos por difracción de rayos X, contiene únicamente fase cristalina de cobre metálico. Presenta morfología granular compacta, similar a las publicadas en bibliografía.

Por tanto, resaltamos aquí como hecho relevante que la morfología de los electrodepósitos obtenidos a 30°C experimenta cambios más significativos con el potencial de electrodeposición que lo observado en el estudio llevado a cabo a 60°C.

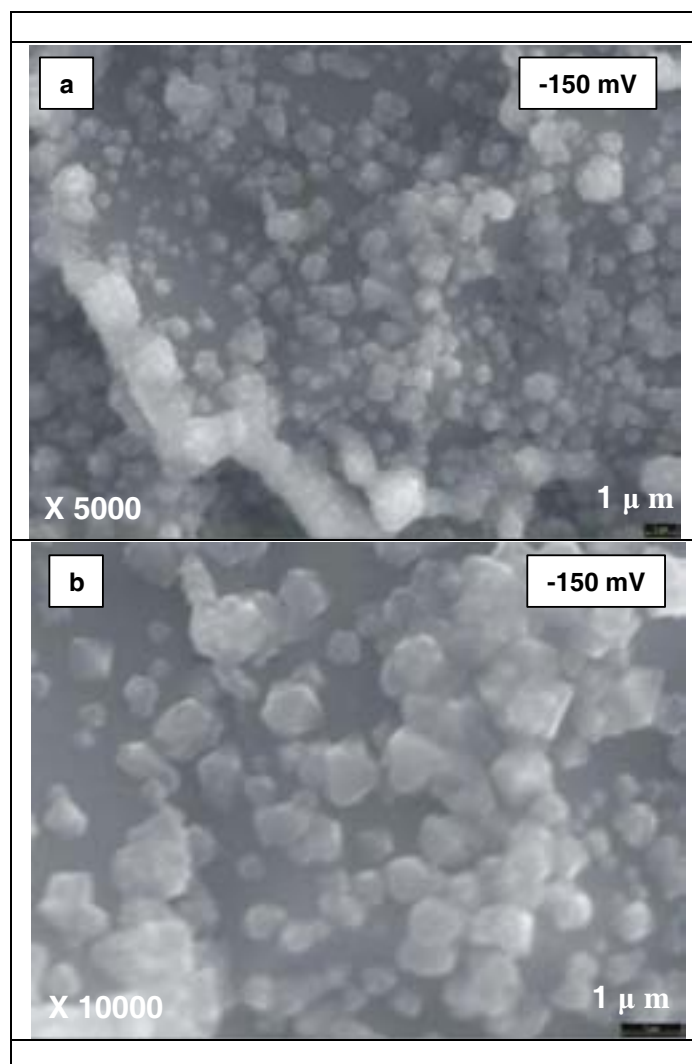


Figura 3.43. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -150 mV

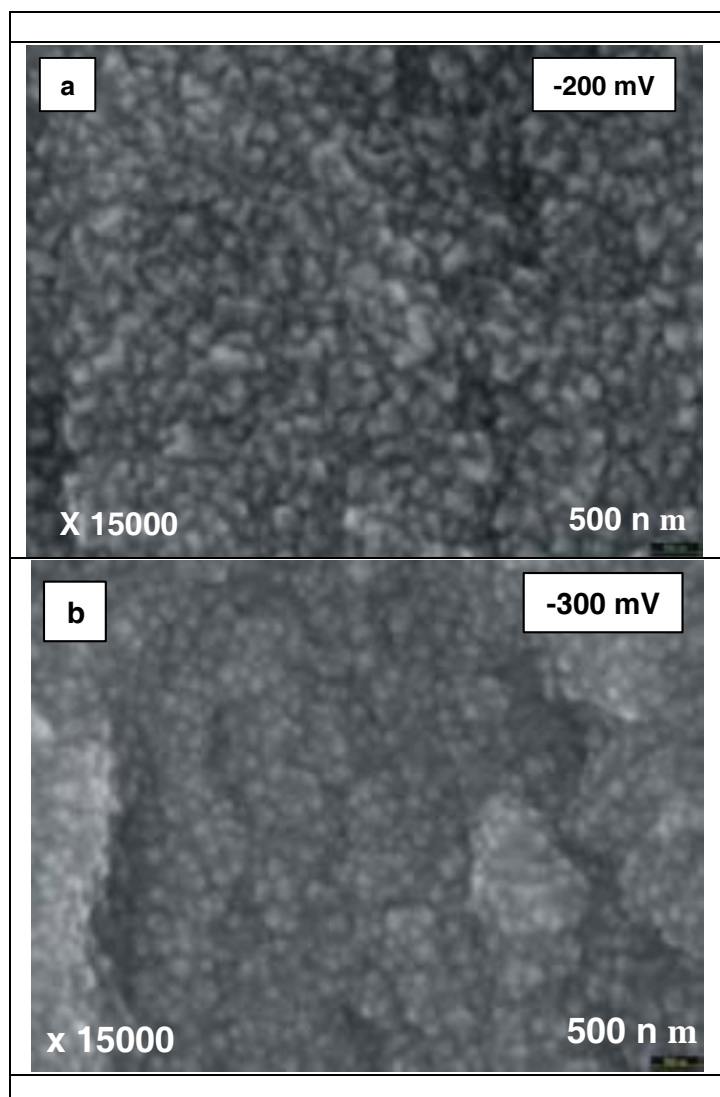


Figura 3.44 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de dos muestras sintetizadas a dos potenciales distintos. a) -200 mV y b) -300 mV

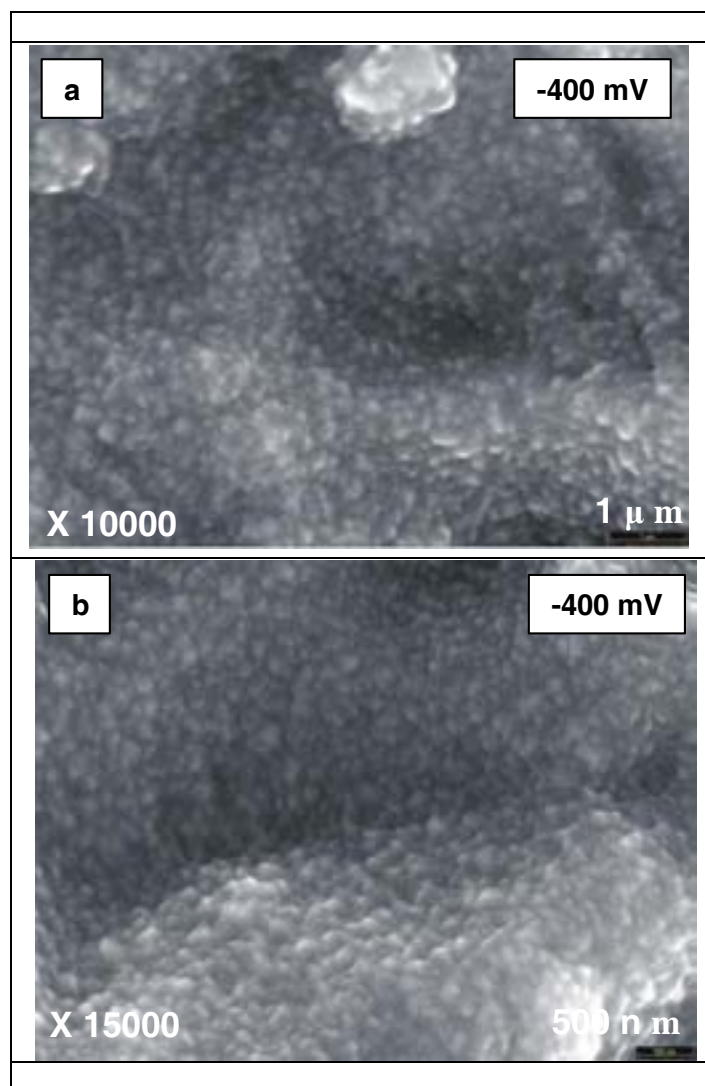


Figura 3.45. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -400 mV

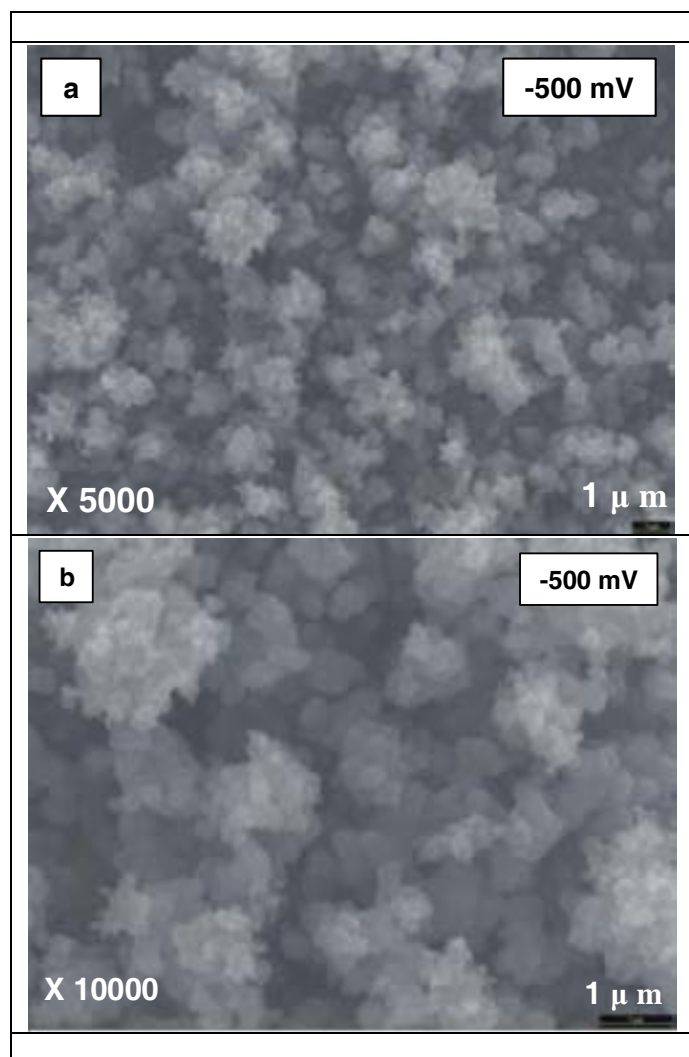


Figura 3.46. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -500 mV

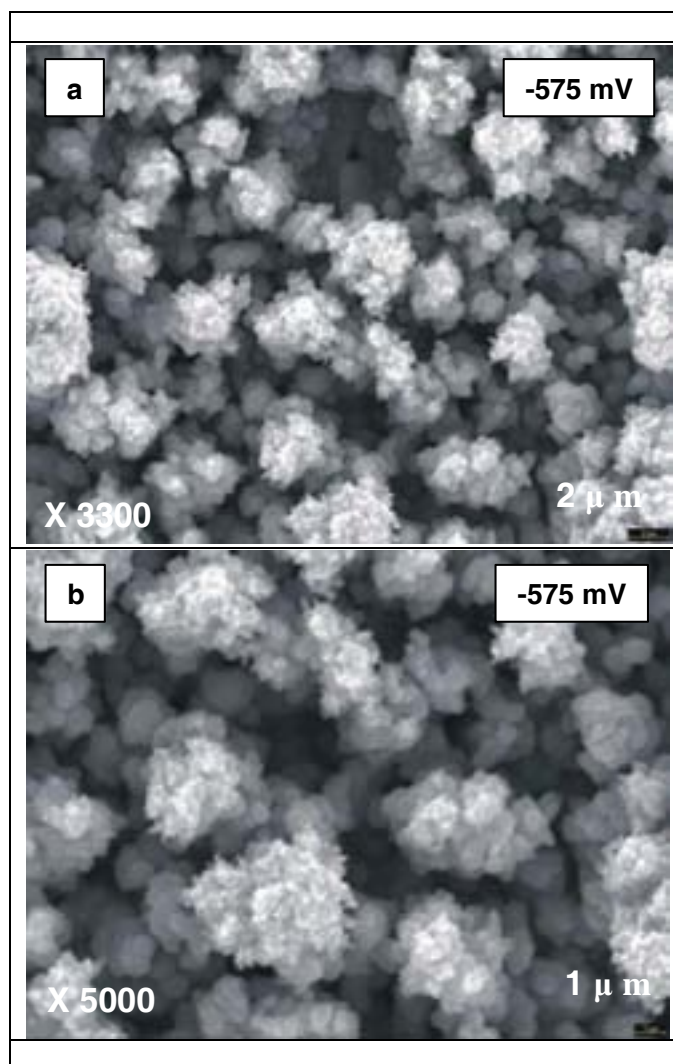


Figura 3.47. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -575 mV

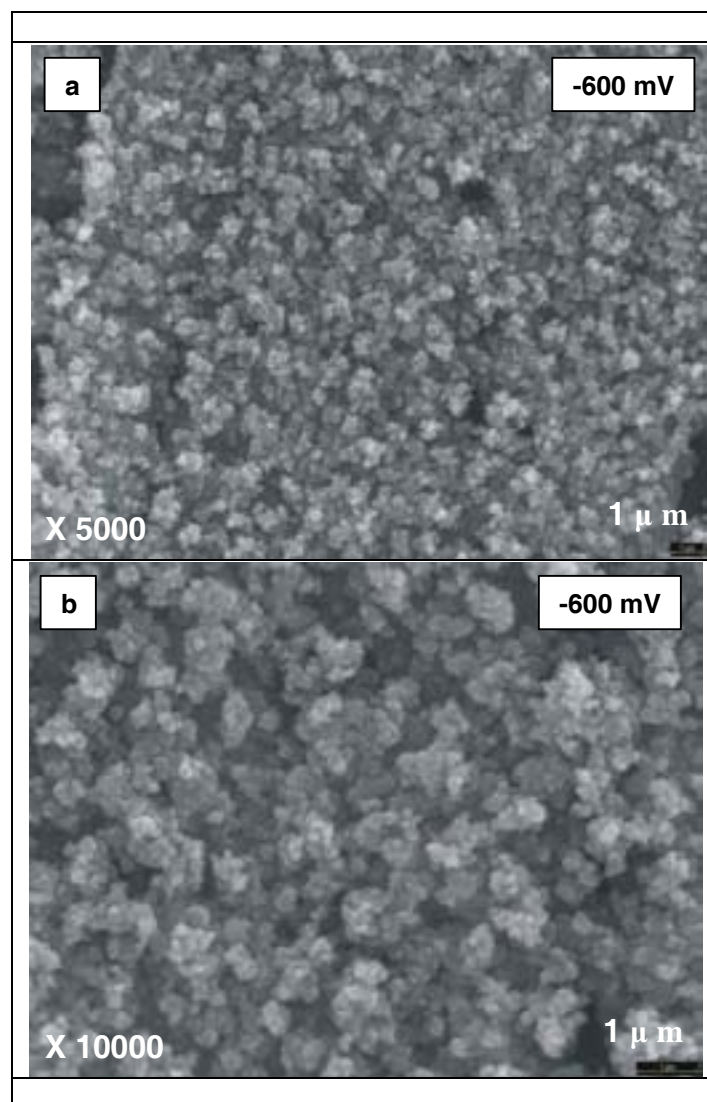


Figura 3.48. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -600 mV

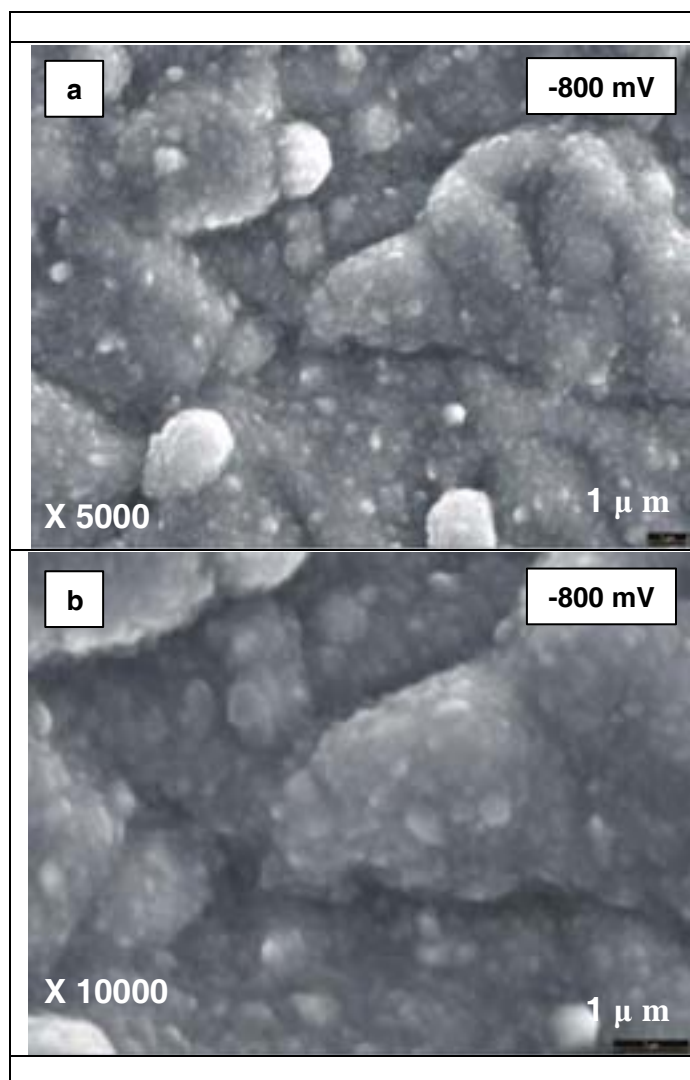


Figura 3.49. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -800 mV

Podemos clasificar las morfologías superficiales de Cu_2O puro obtenidas a 30°C en dos tipos:

- Para las muestras de Cu_2O puro sintetizadas entre -150 y -400 mV: Morfología granular formada por gránulos poliédricos cuyos tamaños parecen disminuir ligeramente conforme aumenta el potencial hacia valores más electronegativos.
- Para las muestras sintetizadas entre -500 y -600 mV: la superficie del Cu_2O puro presenta una morfología granular muy porosa "tipo coliflor" compuesta por cúmulos de granos de dimensiones muy variables y el tamaño promedio de los granos y/o cristales que los conforman parecen ser nanométricos. Las dimensiones de estos cúmulos parecen no variar con el sobrepotencial.

Por otro lado, la influencia de la temperatura del baño electrolítico sobre la textura superficial de muestras de Cu_2O puede observarse en las figuras 3.50 y 3.51 en donde, a pesar de la diferencia de aumentos de algunas de las imágenes, se aprecian diferencias significativas de tamaño de los granos y/o cristalitas y de morfología. Las imágenes de la figura 3.50 corresponden a dos muestras obtenidas a -300 mV pero preparadas a 60°C y 30°C , respectivamente. En ella se observa que la muestra sintetizada a 30°C presenta tamaños de granos de Cu_2O casi de un orden de magnitud más pequeños que los granos formados a 60°C . La muestra sintetizada a 30°C presenta granos de decenas de nanómetros, mientras que los granos depositados a 60°C tienen tamaños del orden de 300 nm, aproximadamente. Por su parte, la figura 3.51 refleja las diferencias morfológicas entre dos muestras sintetizadas a -600 mV utilizando diferente temperatura de deposición. En ella se ve que la muestra sintetizada a 60°C presenta morfología granular mientras que la sintetizada a 30°C presenta morfología superficial porosa "tipo coliflor".

Por tanto, la temperatura del baño electrolítico también influye en la morfología superficial de las muestras de Cu_2O ya que conforme disminuye la temperatura de síntesis disminuye el tamaño de grano formado. La disminución del tamaño de grano conforme la temperatura del baño disminuye es un resultado frecuentemente observado en electrodeposición y también aparece en la bibliografía de electrodeposición del Cu_2O ¹⁵⁻²⁶.

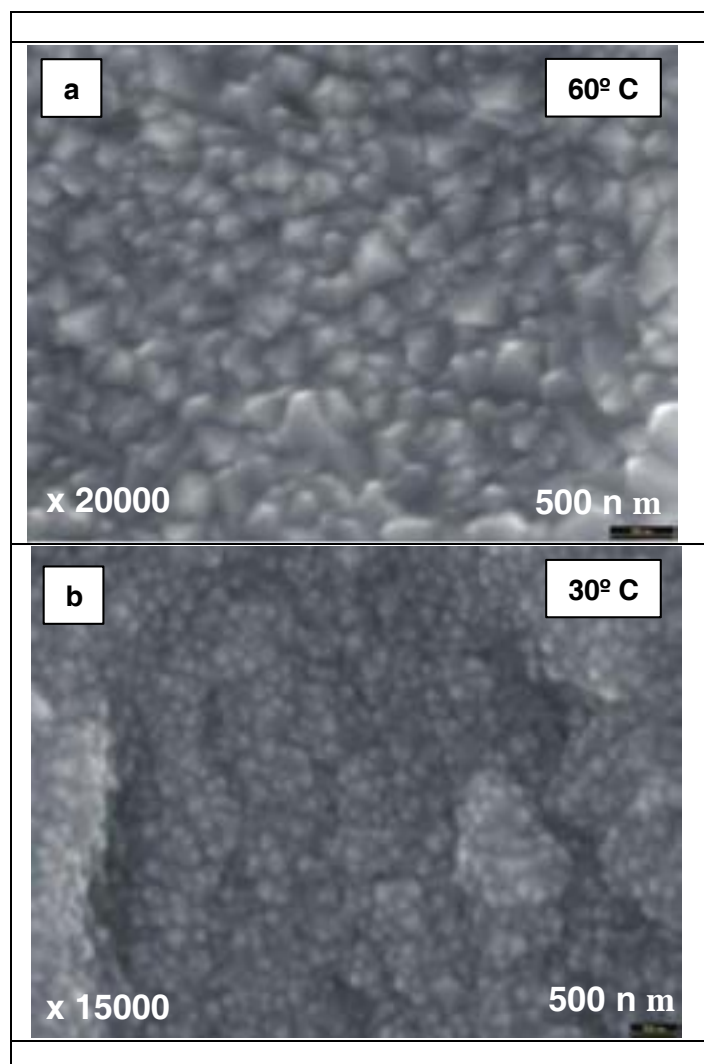


Figura 3.50. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -300 mV y a dos temperaturas distintas: (a) 60°C y (b) 30°C

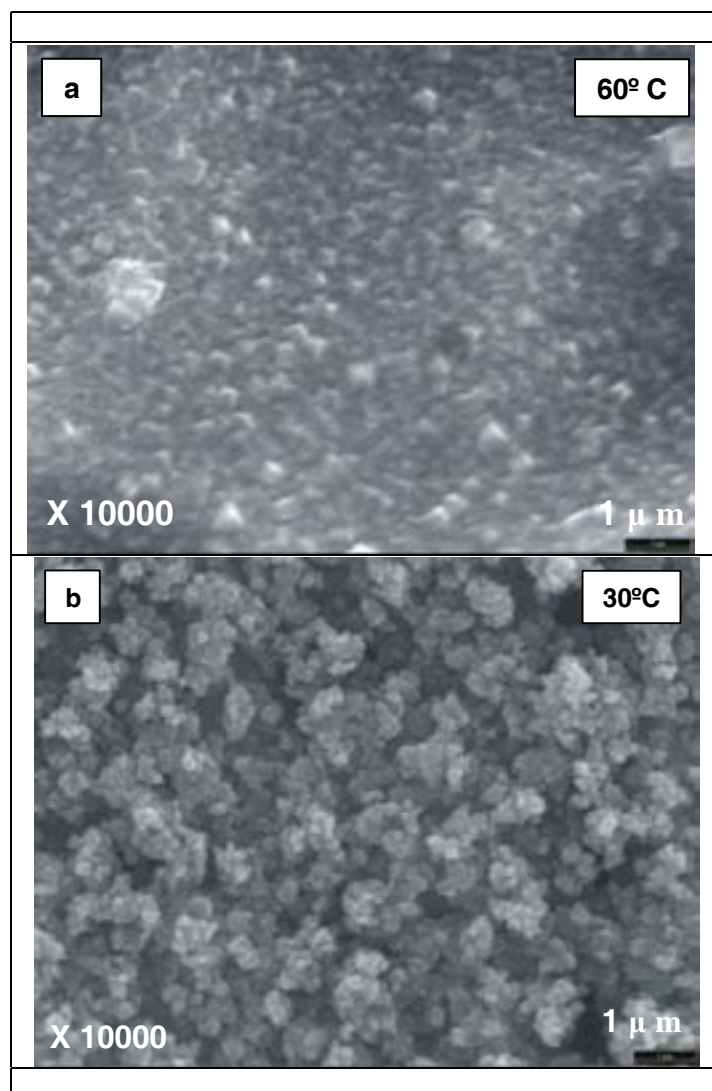


Figura 3.51. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -600 mV y a dos temperaturas distintas: (a) 60°C y (b) 30°C

3.4.5.2. Medida del espesor de la lámina.

La realización de imágenes de microscopía electrónica de barrido de los cortes transversales realizados a algunas de las muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7 nos permite obtener una estimación del espesor de la lámina depositada sobre la superficie del sustrato. Las figuras 3.52 y 3.53 nos muestran estas imágenes.

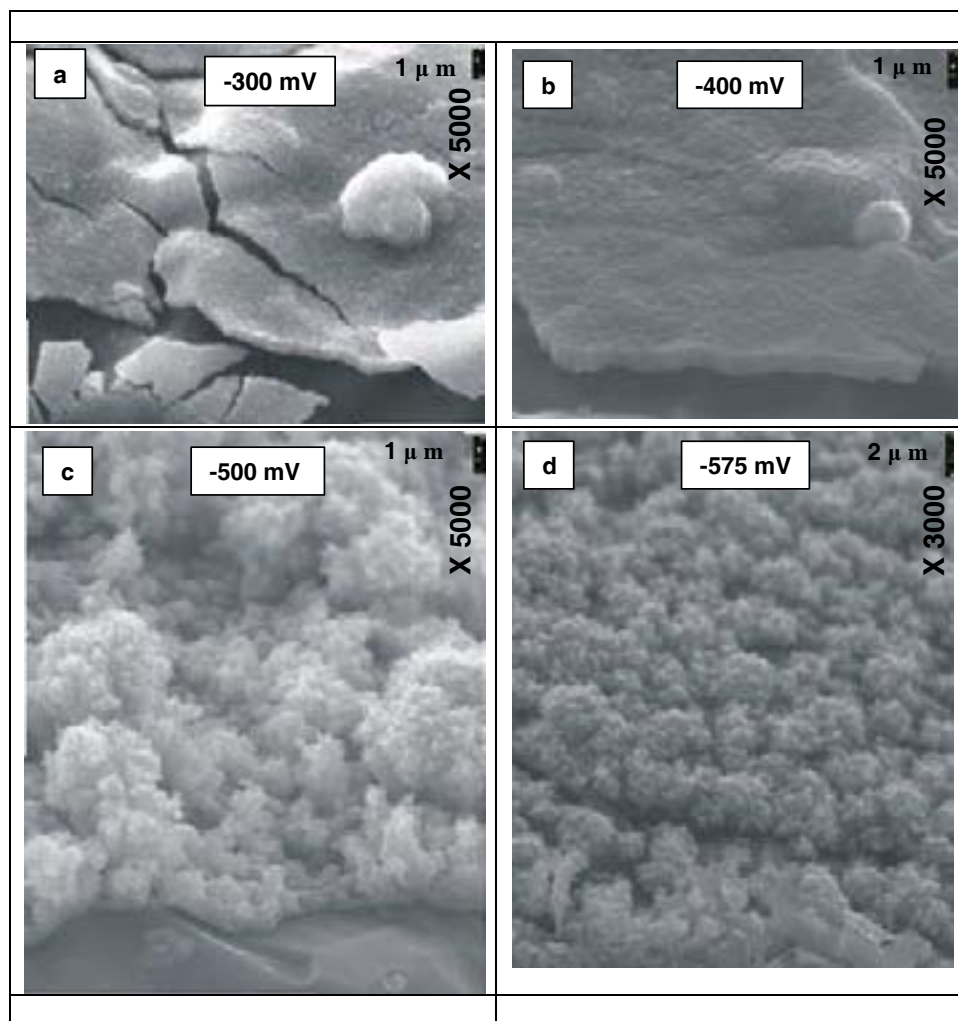


Figura 3.52. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del corte transversal de algunas de las muestras sintetizadas a $T = 30^\circ\text{C}$

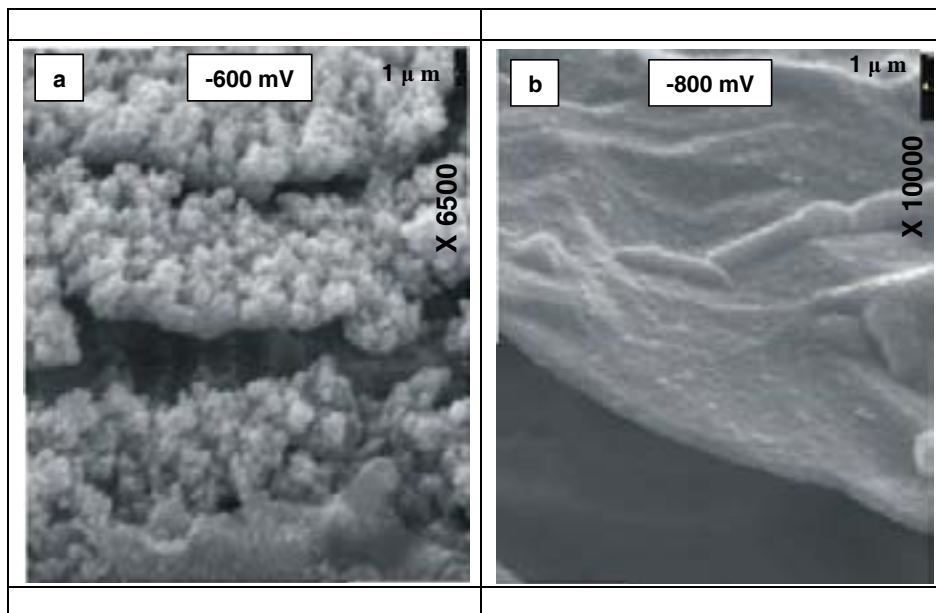


Figura 3.53. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del corte transversal de algunas de las muestras sintetizadas a $T = 30^\circ\text{C}$

La tabla 3.19 muestra los valores de espesores estimados por SEM de algunas de las muestras sintetizadas.

Potencial aplicado E, mV	Carga transferida $Q, \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Espesor estimado por SEM $e, \mu\text{m}$
-300	0.75	0.4 ± 0.1
-400	0.75	0.8 ± 0.1
-500	0.75	0.8 ± 0.1
-575	0.75	1.7 ± 0.1
-600	0.75	0.8 ± 0.1
-800	0.75	0.3 ± 0.1

Tabla 3.19. Valores de espesores estimados por SEM de muestras sintetizadas a 30°C y a varios potenciales aplicados

Las muestras que presentan morfología “tipo coliflor” son mucho más porosas que aquéllas que presentan morfología granular.

3.4.6. Análisis mediante Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM).

3.4.6.1. Estudio del tamaño de grano con el espesor de la lámina.

La figura 3.54a muestra las imágenes de microscopia de fuerzas atómicas de una muestra sintetizada a -400 mV y a dos espesores distintos: a) 270 nm y b) 460 nm. En ella se observa que la lámina más delgada posee tamaños de granos más pequeños (entre 60-240 nm) que la lámina más gruesa (entre 150-450 nm). Este aumento puede entenderse en base a modelos de crecimiento competitivo⁴¹, según los cuales, los granos con energía superficial menor crecerían a expensas de los granos con mayor energía superficial. De esta forma, conforme la lámina aumenta de espesor, tendremos un grano más fino cerca del sustrato y uno más grueso en su superficie.

La figura 3.54b muestra, por separado, los dos picos de difracción de Cu_2O más intensos, el pico (111) y el pico (200) de las dos muestras sintetizadas a -400 mV y a los dos espesores (270 y 460 nm), reflejando el mismo valor de FWHM con independencia del espesor de la lámina. Este resultado, junto con el obtenido en el análisis mediante AFM, pone de manifiesto que aunque no existen variaciones en el tamaño de cristal de Cu_2O a medida que crece la lámina, sí existe un aumento del tamaño de grano, debido posiblemente al mecanismo de nucleación y crecimiento coalescente del Cu_2O , descrito anteriormente.

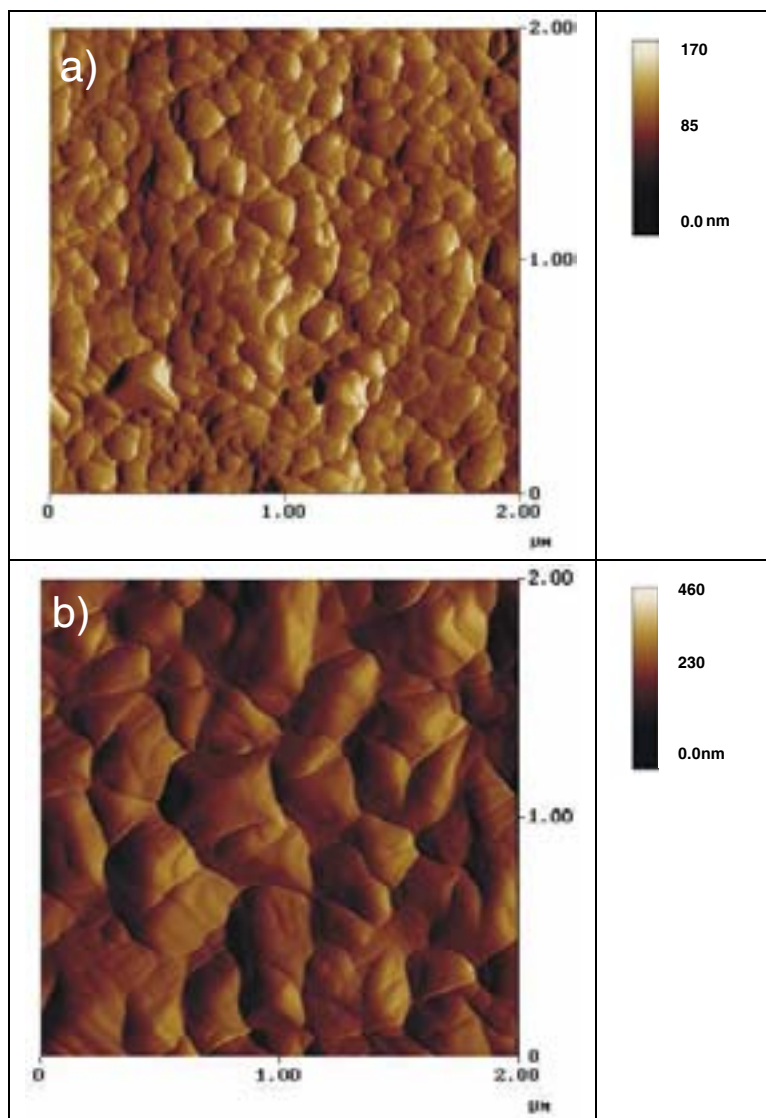


Figura 3.54a. Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas de una muestra sintetizada a -400 mV y a dos espesores distintos: a) 270 nm y b) 460 nm

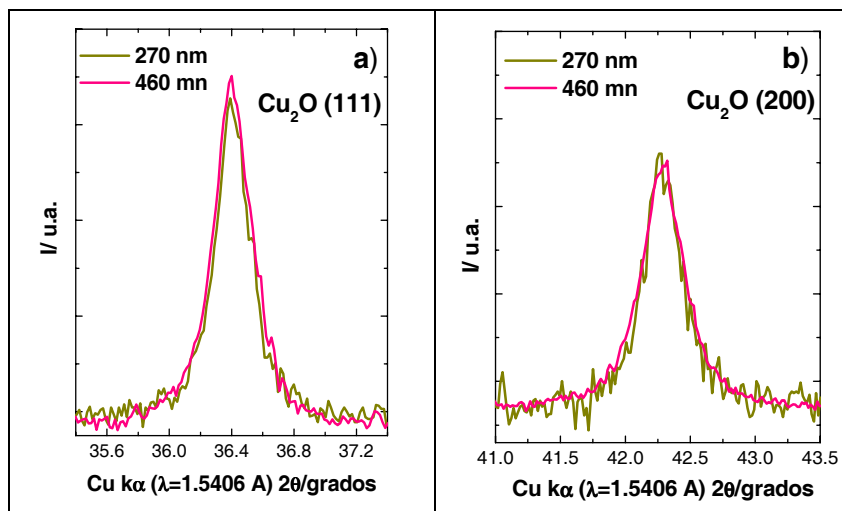


Figura 3.54b. Picos de difracción de rayos X de dos muestras sintetizadas a -400 mV y a dos espesores distintos (270 y 460 nm). a) Pico de difracción del Cu_2O (111) y b) Pico de difracción del Cu_2O (200)

3.4.7. Resumen.

Al disminuir la temperatura del baño electrolítico de 60° a 30° C se observa un desplazamiento de la ventana de potencial de deposición del Cu_2O puro hacia valores de potencial más electronegativos. La caracterización mediante XRD muestra que los cristales de Cu_2O orientados preferencialmente en la dirección (100) poseen tamaños de unos 40 nm mientras que los orientados preferencialmente en la dirección (111) poseen tamaños de unos 15 nm. Existe igualmente un cambio de orientación preferencial de los mismos de la dirección (100) a la dirección (111) en torno a -500 mV. Los estudios de XPS realizados a dos profundidades superficiales distintas para el análisis de la composición química superficial de las láminas reflejan la presencia de C adventicio (en mayor proporción) así como de compuestos procedentes del baño de lactato cúprico empleado, los cuales desaparecen después de tratar la superficie de la lámina con iones Ar^+ durante un corto periodo de tiempo (0.2 minutos), indicando que dicha contaminación es superficial. Lo más destacado, si cabe, de la disminución de la temperatura de trabajo es la obtención, a grandes rasgos, de dos tipos de morfologías superficiales distintas a lo largo de todo el rango de potencial de formación de Cu_2O puro: morfología granular compacta y morfología granular porosa “tipo coliflor”. La primera está formada por gránulos poliédricos mientras que la segunda, no observada hasta ahora en bibliografía, presenta una aglomeración de partículas muy particular con tamaños de granos, según imágenes de SEM, del orden de los nanómetros. Todo parece indicar que los granos de Cu_2O tienden a coalescer conforme aumenta el espesor de la lámina.

3.5. INFLUENCIA DEL pH DEL BAÑO ELECTROLÍTICO

3.5.1. Condiciones de Síntesis.

Las láminas consideradas en los apartados anteriores se han obtenido a pH 9. El pH es otra de las variables de electrodeposición que ha sido estudiada por diferentes autores poniéndose de manifiesto que influye significativamente en las características estructurales y morfológicas de la muestra. Por tanto, para conocer la posible influencia que ejerce el pH a la temperatura de 30°C y para la concentración de precursor usada en los apartados anteriores, se han sintetizado y caracterizado un conjunto de éstas a pH 12. Las condiciones del baño electrolítico empleadas se encuentran reflejadas en la tabla 3.20.

pH del baño	12
Temperatura del baño	30°C
Concentración de precursor	0.4 M

Tabla 3.20. Condiciones de síntesis

3.5.2. Voltametría de Barrido Lineal.

La figura 3.55 que refleja la curva de voltametría de barrido lineal realizada a una velocidad de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y a pH 12, muestra los procesos de reducción en forma similar a lo observado en los casos anteriores.

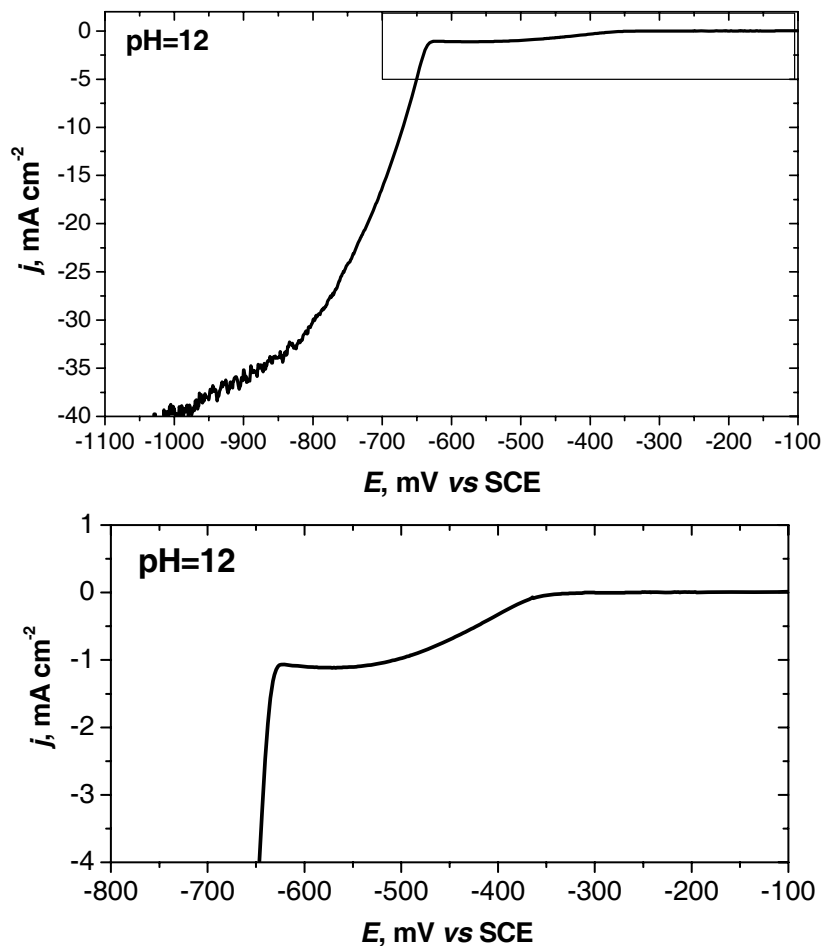


Figura 3.55. Voltametría de barrido lineal realizada a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20

Para estudiar el efecto del pH, se han preparado muestras a potenciales de -400, -480 y -500 mV. La tabla 3.21 muestra los valores de cantidad de carga transferida, de tiempos de deposición y densidades de corriente eléctricas medias de las muestras sintetizadas en función del potencial aplicado.

Potencial aplicado <i>E</i> , mV	Carga transferida <i>Q</i> , C·cm ⁻²	Tiempo de deposición <i>t</i> , minutos	Densidades de corriente eléctrica media(*) <i>j</i> , mA·cm ⁻²
-400	1	30	-0.556
-480	1.24	30	-0.689
-500	1.55	30	-0.861

$$(*) j = C \cdot \text{cm}^{-2} \cdot t^{-1}$$

Tabla 3.21. Valores de cantidad de carga transferida, densidades de corriente medias y tiempos de deposición en función del potencial aplicado

Si comparamos las densidades de corrientes reflejadas en la tabla 3.21 con las registradas a pH 9, observamos que las primeras son superiores, lo cual indica que es más fácil obtener Cu₂O a pH más básicos. Este resultado concuerda con el diagrama de Pourbaix^{27,31}.

La figura 3.56 muestra la curva potencioestática de una muestra sintetizada a pH 12 del baño electrolítico, a un valor de potencial aplicado de -400 mV, la cual refleja el mismo comportamiento, descrito en los apartados anteriores. Todas las muestras sintetizadas a pH 12 del baño electrolítico presentan la misma forma de curva potencioestática que la reflejada en la figura 3.56.

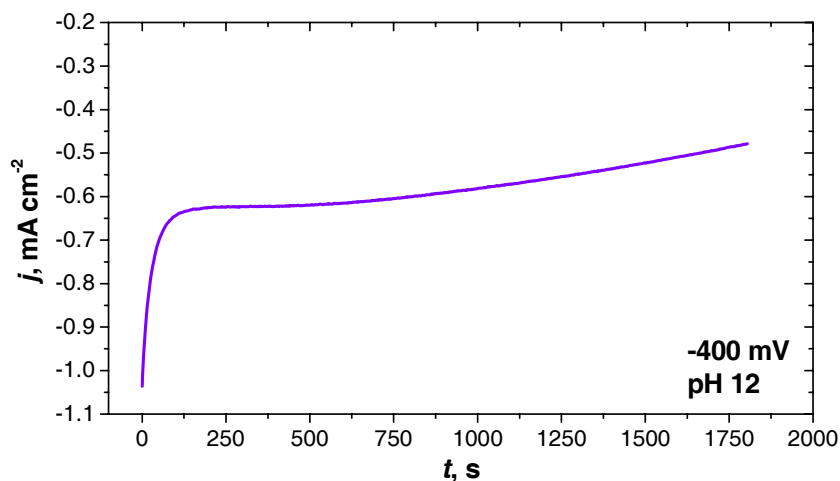
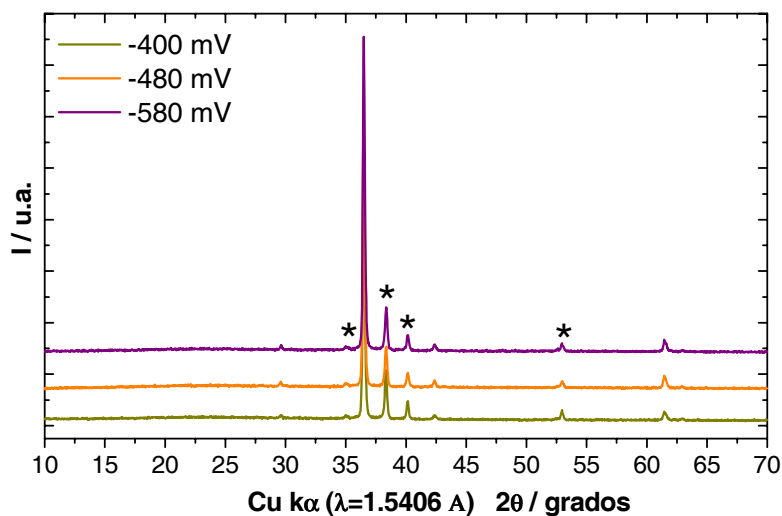


Figura 3.56. Curva potencioestática j , mA·cm⁻² vs t , s de una muestra electrodepositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.20 y a un potencial aplicado de -400 mV

3.5.3. Análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD).

3.5.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina.

Los resultados obtenidos tras el análisis por difracción de rayos X de las muestras sintetizadas a pH 12 y a distintos valores de potencial aplicado se encuentran reflejados en la figura 3.57. En ella identificamos picos de difracción correspondientes al sustrato de titanio y picos de difracción correspondientes a la fase cristalina de Cu_2O sin que se aprecien otros picos de difracción diferentes que den lugar a la formación de otras fases cristalinas distintas. La relación de intensidades de los picos del Cu_2O con los del sustrato de titanio ha aumentado mucho con respecto a la observada a pH 9 (apartado 3.4) en principio explicable por el aumento considerable de la cantidad de masa cristalina depositada para el mismo tiempo de deposición. Al igual que en los apartados anteriores, la existencia de varios picos de difracción de Cu_2O , correspondientes a la difracción de distintas familias de planos cristalográficos, indica la obtención de muestras de naturaleza policristalina a lo largo de todo el potencial analizado.



**Figura 3.57. Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas a pH 12 bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20.
(*) Picos de difracción de titanio**

La figura 3.58 muestra, mediante la curva de voltametría de barrido lineal a pH 12, el único proceso electroquímico que tiene lugar dentro el rango de potencial estudiado siendo éste el mismo definido en los apartados anteriores.

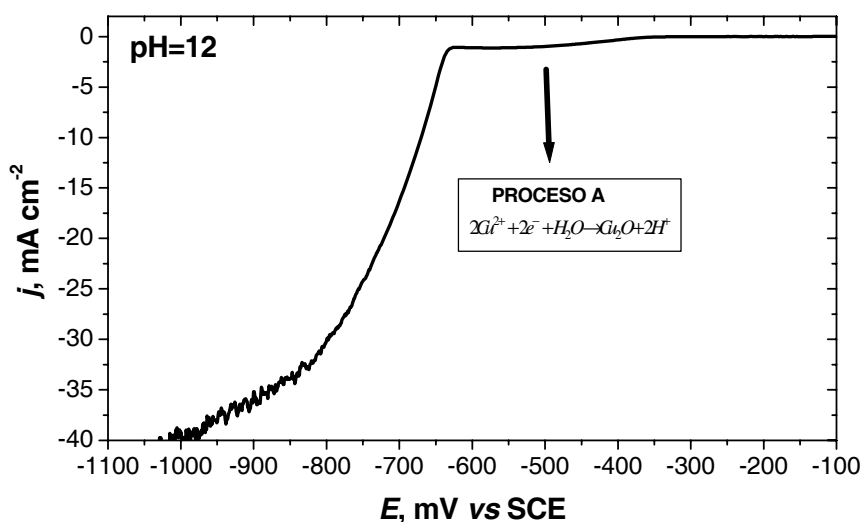


Figura 3.58. Procesos electroquímicos que tienen lugar a 30 °C y pH 12 en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica

La tabla 3.22 muestra los valores estimados de las velocidades medidas de crecimiento de las láminas de Cu₂O en función del potencial aplicado, los cuales indican que la lámina crece de forma más rápida a pH 12 que a pH 9 (tabla 3.10).

Potencial aplicado <i>E</i> , mV	Velocidad media de crecimiento de Cu ₂ O <i>v</i> , μm·h ⁻¹
-400	2.52
-480	3.12
-580	3.90

Tabla 3.22. Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu₂O en función del potencial aplicado

3.5.3.2. Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal.

Procediendo como en apartados anteriores, en la figura 3.59 (a-c) mostramos, por separado, los picos de difracción del Cu_2O más intensos, observados en los difractogramas generales, los cuales han sido registrados con un tiempo de contaje de 10 segundos por cuenta. En esta figura se incluye además el pico de difracción (220) del Cu_2O situado en torno a un valor de 2θ de 61.4° y observado por primera vez en este trabajo gracias a la cantidad de materia cristalina depositada.

Si se comparan las intensidades relativas de todos los picos de difracción del Cu_2O , observados en los difractogramas generales (figura 3.57) y para todo el rango de potencial analizado, se puede observar la presencia, en todas las muestras, de un pico de difracción de Cu_2O muy intenso, en comparación con el resto, correspondiente a la familia de planos cristalográficos (111). La existencia de esta señal tan intensa refleja, además de un alto grado de cristalinidad de las muestras, la preferencia de los cristales en crecer en esta dirección. Este resultado concuerda con los obtenidos por otros autores^{15-16,25-26}.

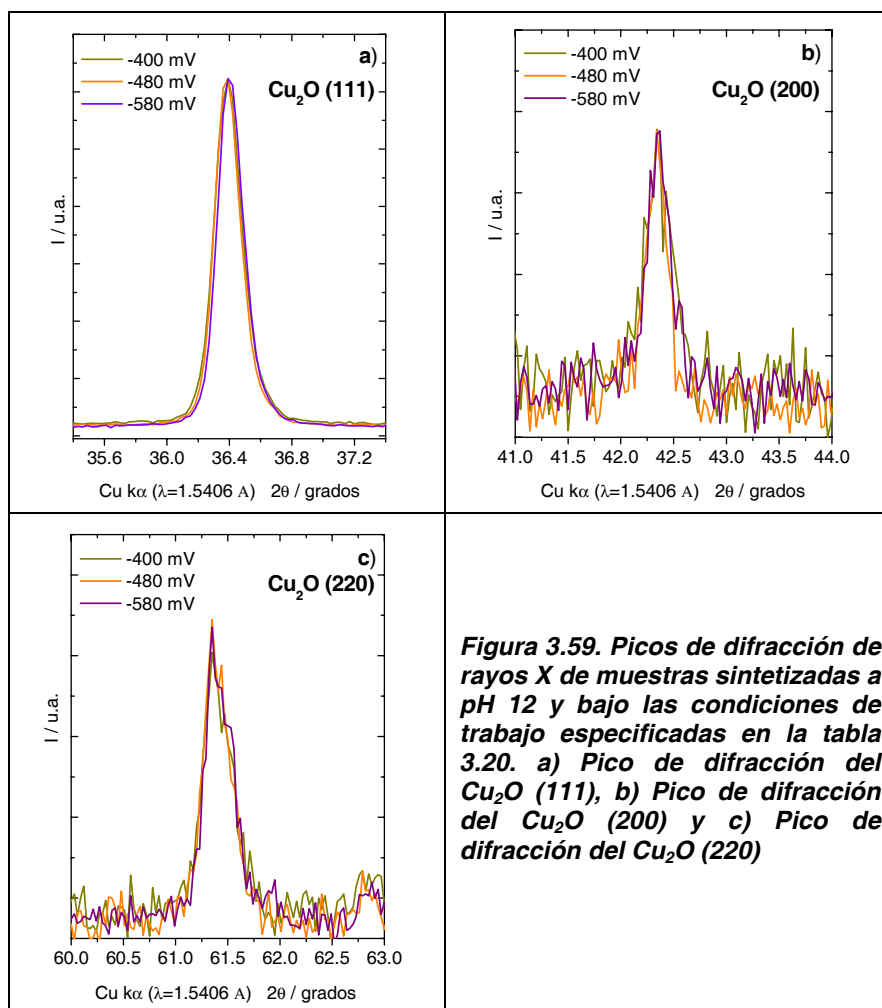


Figura 3.59. Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas a pH 12 y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20. a) Pico de difracción del Cu_2O (111), b) Pico de difracción del Cu_2O (200) y c) Pico de difracción del Cu_2O (220)

La figura 3.60 muestra la tendencia de los valores de la relación de intensidades $I(111)/I(200)$ de los dos picos más intensos del Cu_2O , el pico (111) y el pico (200) en función del potencial aplicado. La orientación preferencial a este pH es (111).

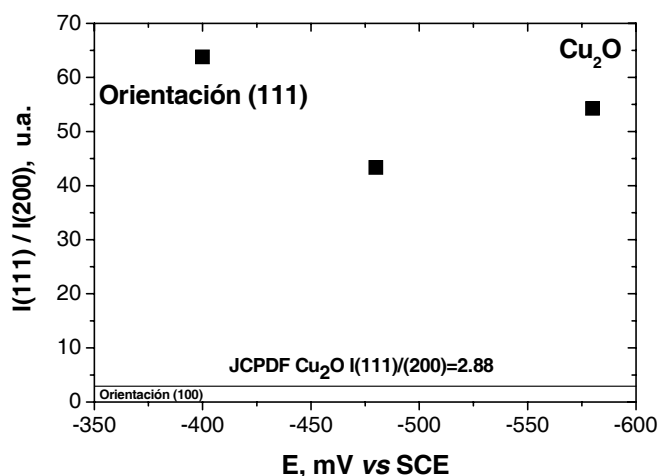


Figura 3.60. Relación de intensidades $I(111)/I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas a pH 12 y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20

A pH 9 y -400 mV de potencial se observó que los cristales crecían preferentemente en la dirección (100) (figura 3.60). En cambio, en esta gráfica se observa cómo para todos los recubrimientos depositados, hay una fuerte orientación preferencial a lo largo de la dirección (111). Este resultado indica que la orientación es fuertemente dependiente del pH de la disolución.

Los valores de FWHM obtenidos de los dos picos de difracción más intensos del Cu_2O , el pico (111) y el pico (200), para la estimación del grado de cristalinidad de las muestras en función del potencial aplicado son reflejados en la figura 3.61. El valor de FWHM calculado para los picos (111) y (200) es apenas dependiente del potencial aplicado. Esto indica que el grado de cristalinidad apenas varía con el potencial aplicado en las muestras sintetizadas a pH 12. Este valor casi constante de FWHM es de, aproximadamente, 0.17° para el pico (111) y un poco superior, en torno a 0.23° , para el pico (200), lo cual indica, al igual que en los apartados anteriores, un posible crecimiento anisotrópico de los cristales según planos cristalográficos.

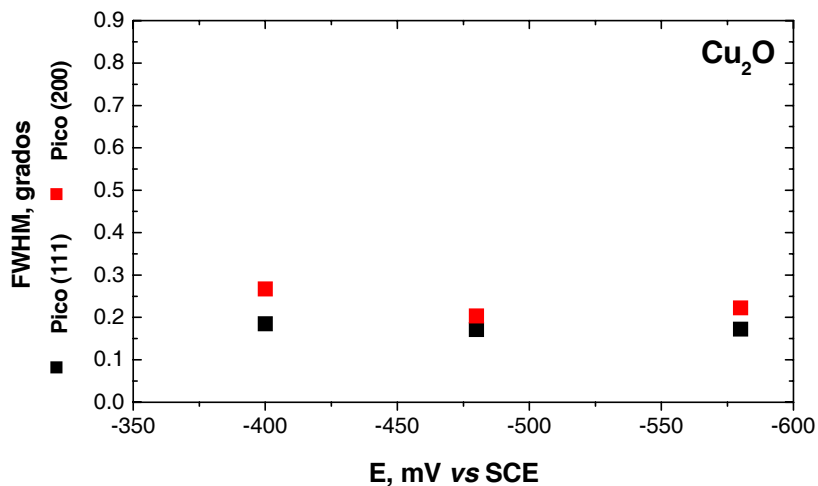


Figura 3.61. Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas a pH 12 y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20

La figura 3.62 muestra la diferencia en los valores de FWHM de las muestras sintetizadas a pH 9 y 12 en función del potencial aplicado. En ella se observa que se obtienen cristales más grandes en las muestras sintetizadas a pH 12 que en aquellas sintetizadas a pH 9, lo cual indica que el pH tiene una influencia significativa en el grado de cristalinidad de las láminas. Se observa también que el tamaño de los cristales sintetizados a pH 12 es prácticamente constante en todo el rango de potencial analizado.

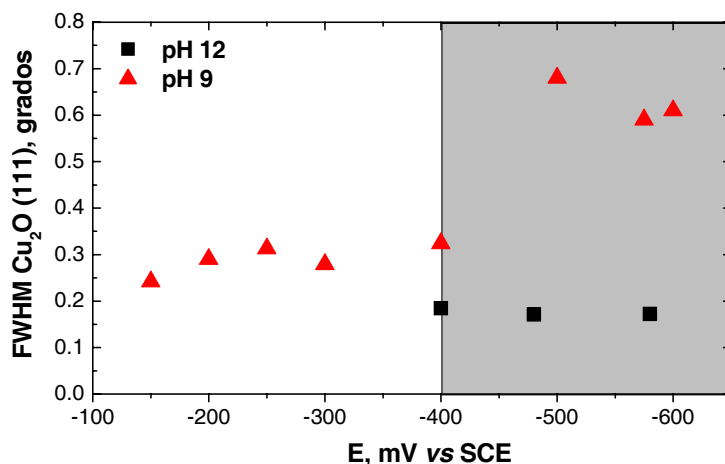


Figura 3.62. Valores de FWHM del pico Cu₂O (111) de las muestras electrodepositadas a distintos pH del baño electrolítico

Los tamaños de cristal, calculados a partir de los valores de FWHM reflejados en la figura 3.62 y aplicando la ecuación de Scherrer son mostrados en la tabla 3.23. En ella se observa que los valores de tamaño de cristal correspondientes al plano cristalográfico (111) superan, de forma ligera, los 100 nanómetros y prácticamente no varían a lo largo de todo el rango de potencial aplicado, tal y como se ha observado en la figura anterior. Sus valores, superiores a los obtenidos en las muestras sintetizadas a pH 9 (tabla 3.11), confirman un alto grado de cristalinidad en las muestras sintetizadas a pH 12. Por otro lado, si comparamos los valores de tamaño de cristal calculados a partir del pico (111) con los correspondientes al pico (200), se observan diferencias bastantes significativas, lo cual puede dar una idea del crecimiento anisotrópico de los cristales según los planos cristalográficos.

Potencial aplicado E, mV	Tiempo de deposición t, min	Carga Q C·cm ⁻²	Fase cristalina	Orientación preferencial	Tamaño de cristal de Cu ₂ O d, nm Plano (111)	Tamaño de cristal de Cu ₂ O d, nm Plano (100)
-400	30	1	Cu ₂ O	(111)	114 ± 1	37 ± 1
-480	30	1.24	Cu ₂ O	(111)	135 ± 1	82 ± 1
-580	30	1.55	Cu ₂ O	(111)	133 ± 1	70 ± 1

Tabla 3.23. Correlación entre el tamaño de cristal d en nm con el potencial aplicado E en mV.

Por último, si correlacionamos los valores de densidad de corriente j (tabla 3.21) con los valores de tamaños de cristal estimados por XRD de las muestras sintetizadas a pH 12 (tabla 3.23), podemos observar que a medida que aumenta la densidad de corriente j (como consecuencia de un aumento del potencial aplicado), el tamaño de cristal no varía. También se observa que a pesar de registrarse valores de densidades de corriente superiores a las obtenidas a pH 9, el tamaño de cristal estimado en todo el rango de potencial estudiado es mayor.

3.5.4. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

3.5.4.1. Estudio de la morfología y textura superficial.

La figura 3.63 muestra, bajo el mismo grado de aumentos, imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestras electrodepositadas a -400 y -580 mV y pH 12. En ambas imágenes se puede apreciar morfología superficial granular formada por cúmulos de cristales y/o granos de Cu_2O agrupados y superpuestos unos con otros. Los cristales obtenidos se presentan como poliedros irregulares. Así, la muestra depositada a -400 mV presenta cristales con forma geométrica irregular y distribución de tamaños variable, cuya longitud de arista mayor puede oscilar entre los 300-500 nm. La muestra depositada a -580 mV presenta cristales cuya longitud de arista mayor es de, aproximadamente, unos 600 nm. Al poseer la muestra sintetizada a -400 mV menor cantidad de carga y por tanto menor espesor que la muestra a -580 mV, esta diferencia en los tamaños de granos de ambas puede deberse a que la estructura coalesce a granos mayores conforme crece el espesor de la lámina, tal y como se ha comentado en el apartado 3.4.

Si comparamos la textura superficial de una muestra depositada a pH 12 con otra sintetizada a pH 9 (figura 3.64) se puede observar diferencias significativas en el tamaño de los granos y/o cristales siendo los sintetizados a pH 12 más grande que los sintetizados a pH 9²⁵.

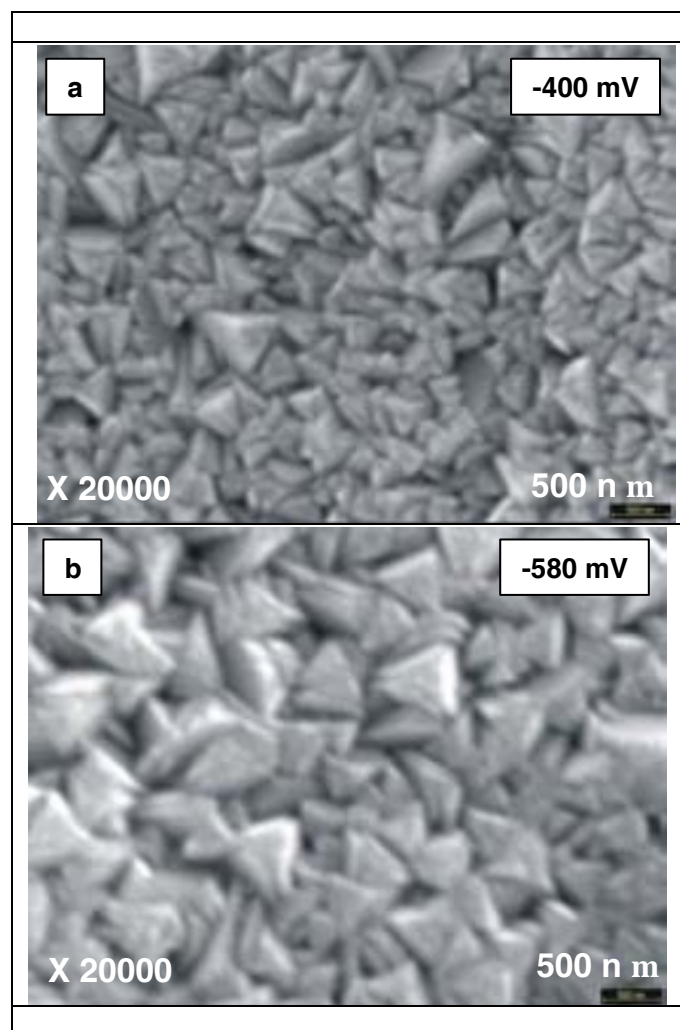


Figura 3.63. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras sintetizadas a pH 12 y a dos valores de potenciales aplicados

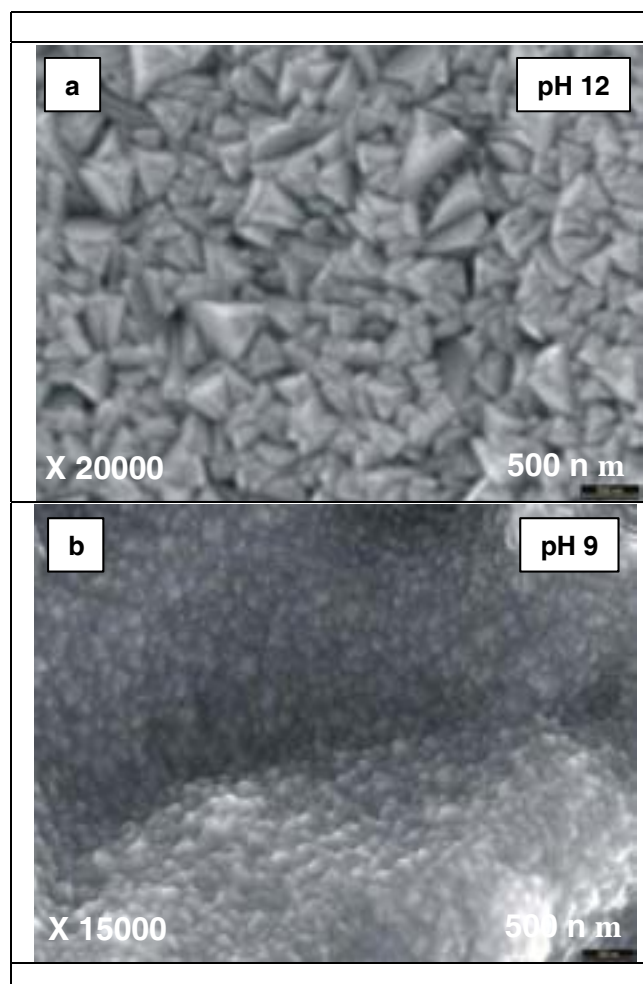


Figura 3.64. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras sintetizadas a -400 mV y a $\text{pH } 12$ y 9

3.5.4.2. Medida del espesor de la lámina.

La figura 3.65 muestra la sección de corte transversal de dos muestras sintetizadas a pH 12.

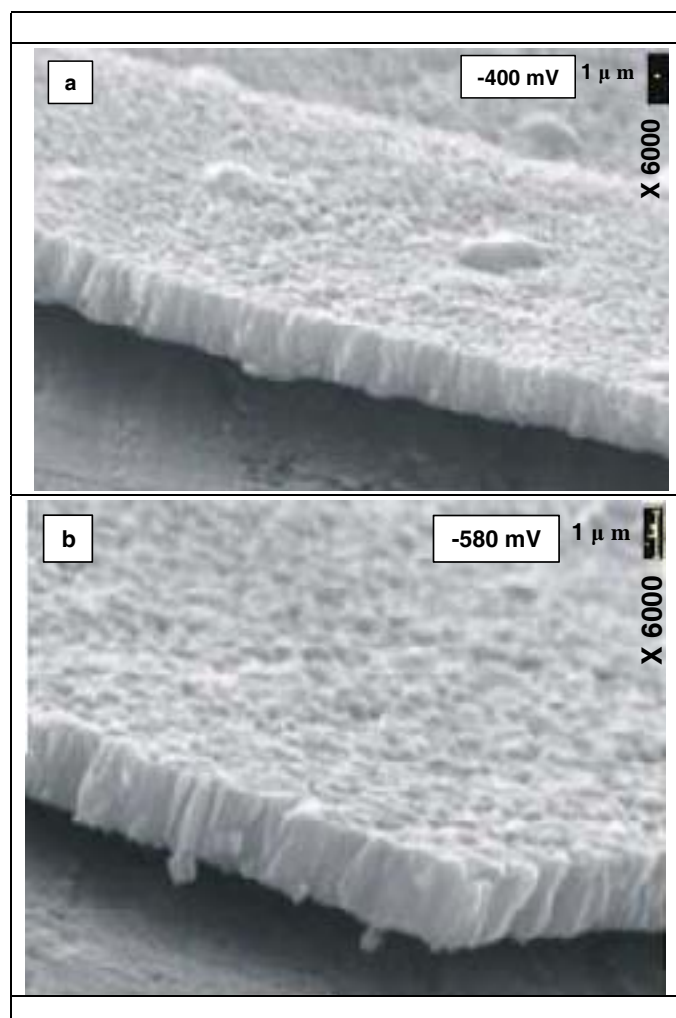


Figura 3.65. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del corte transversal de dos muestras sintetizadas a pH 12

En la tabla 3.24 puede verse que la muestra sintetizada a -400 mV presenta un espesor, estimado por SEM, de 1.5 μm mientras que para la sintetizada a -580 mV, su espesor es de, aproximadamente, 1.8 μm .

Potencial aplicado E , mV	Tiempo de deposición t , min	Carga transferida Q , $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Espesor estimado por SEM e , μm
-400	30	1.00	1.5 ± 0.1
-580	30	1.55	1.8 ± 0.1

Tabla 3.24. Valores de espesores estimados por SEM de muestras sintetizadas a pH 12 y a los dos potenciales aplicados

Por último, todo parece indicar, en vista de las imágenes de estos espesores, que el crecimiento de estos materiales es columnar⁴².

3.5.5. Resumen.

Se concluye, por tanto, que un aumento del pH del baño electrolítico de 9 a 12 supone un aumento del grado de cristalinidad de las muestras de Cu_2O puro. A diferencia de las muestras sintetizadas a pH 9, no se han observado variaciones en la orientación preferencial de los cristales en las muestras estudiadas a pH 12, estando estas muestras fuertemente orientadas en la dirección (111). Tampoco se han observado diferencias en la morfología superficial de las mismas, siendo ésta siempre granular compacta, formada por poliedros irregulares, con distribución de granos y/o cristales no homogéneos. No se han obtenido muestras con morfología porosa "tipo coliflor". Por último, las imágenes de los cortes transversales de las láminas indican que posiblemente el crecimiento de estos materiales a lo largo del espesor sea columnar.

3.6. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES Cu^{2+} EN EL BAÑO ELECTROLÍTICO.

3.6.1. Condiciones de Síntesis.

El baño electrolítico empleado en la síntesis de las distintas muestras estudiadas en los apartados anteriores es una disolución acuosa 0.4 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 3 M de ácido láctico (85%) a la que se añade cantidades de NaOH para ajustar el pH al valor deseado.

En este apartado lo que se pretende es ver la influencia sobre las propiedades del material depositada de la concentración de iones Cu^{2+} en el baño electrolítico. Para ello se ha sintetizado un conjunto de muestras a distintos potenciales aplicados empleando un baño electrolítico acuoso de 0.04 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (la décima parte de la utilizada hasta ahora) y 3 M de ácido láctico, ajustando el pH a 9 con NaOH, manteniendo la temperatura y el pH del baño electrolítico a 30°C y pH 9, respectivamente (tabla 3.25).

Concentración de iones Cu^{2+}	0.04 M
Temperatura del baño	30°C
pH del baño	9 ± 0.2

Tabla 3.25. Condiciones de síntesis

3.6.2. Voltametría de Barrido Lineal.

La figura 3.66 muestra las curvas de voltametría de barrido lineal realizadas a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y a dos concentraciones distintas de iones Cu^{2+} . En esta figura se observa cómo al disminuir la concentración de iones Cu^{2+} en el baño electrolítico de 0.4 M a 0.04 M disminuyen los valores de densidades de corriente eléctrica j a lo largo de todo el potencial estudiado, esto es, la concentración de precursor influye en la velocidad del proceso. De esta dependencia cabría esperar algún efecto en las características morfológicas y estructurales de las láminas, cuestión que se aborda en este apartado. También se observa la presencia de dos picos de reducción, menos pronunciados que los observados en la curva de voltametría de barrido realizada a 0.4 M, que pueden indicar la existencia de los dos procesos de reducción identificados en los apartados anteriores.

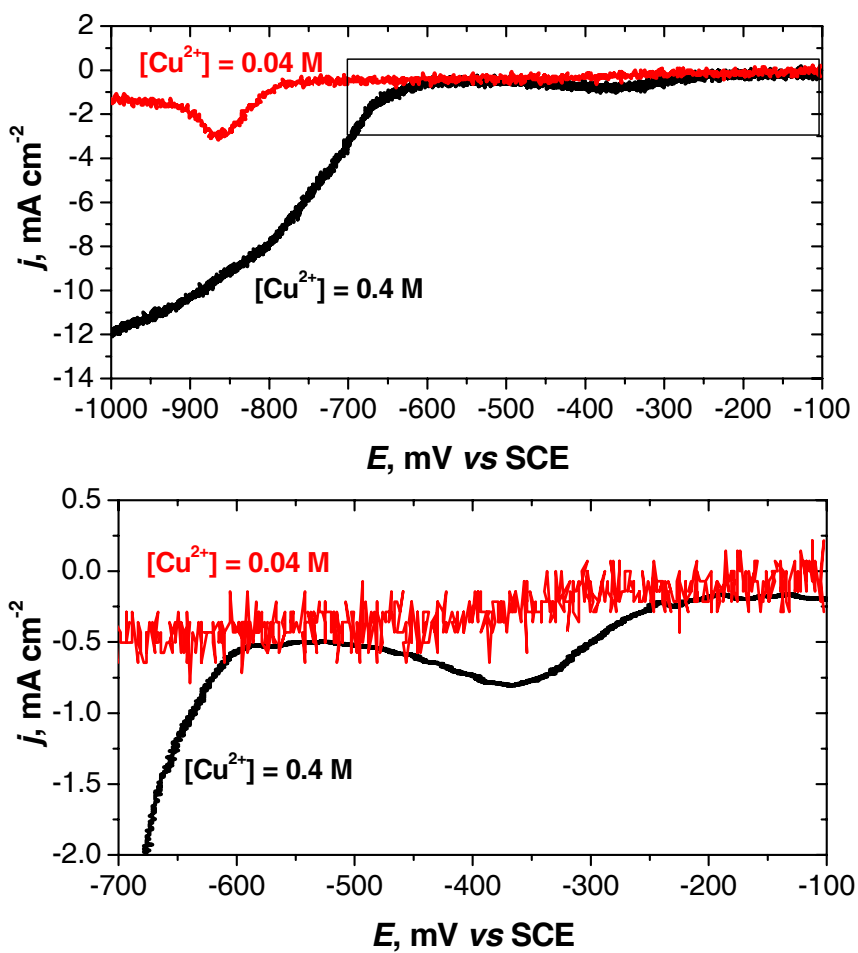


Figura 3.66. Voltametría de barrido lineal realizada a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidad de barrido y según las condiciones especificadas en la tabla 3.25

A la vista de la curva de voltametría de barrido lineal realizada a una concentración de precursor de 0.04 M, se han sintetizado un conjunto de muestras en un rango de potencial comprendido entre -200 y -800 mV. La caracterización de estas muestras nos va a permitir determinar si la concentración del precursor influye o no en las características químicas, estructurales y morfológicas de las capas depositadas así como identificar los dos procesos de reducción observados en la voltametría anterior. La tabla 3.26 muestra los valores de cantidad de carga transferida y de tiempos de deposición de las muestras sintetizadas empleando una concentración de 0.04 M de sulfato cúprico. Al igual que en el apartado 3.4, para comparar diferentes muestras, la carga transferida ha sido, en casi todas ellas, de $0.75 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Potencial aplicado E , mV	Carga Q $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Tiempo de deposición t , min
-200	0.75	350
-400	0.75	271
-600	0.75	39
-800	0.75	24

Tabla 3.26. Valores de cantidad de carga transferida y tiempos de deposición en función del potencial aplicado

La figura 3.67 muestra la curva potenciométrica de una muestra sintetizada a -400 mV, la cual refleja el mismo comportamiento, descrito en los apartados anteriores.

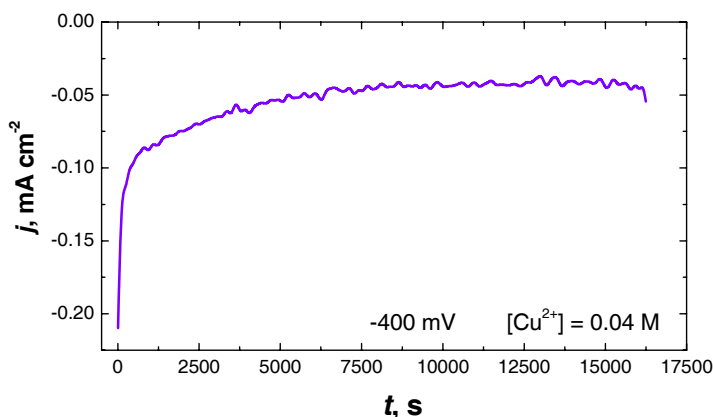


Figura 3.67. Curva potenciométrica j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs t , s de una muestra electrodepositada a un valor de potencial aplicado constante de -400 mV y depositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.25

La tabla 3.27 muestra los valores promedios de la densidad de corriente eléctrica j en función del potencial aplicado E y del tiempo de deposición t .

Potencial aplicado E , mV	Carga transferida Q , C·cm ⁻²	Tiempo de deposición t , min		Densidad de corriente eléctrica media (*) j , mA·cm ⁻²	
		[Cu ²⁺] 0.04M	[Cu ²⁺] 0.4M	[Cu ²⁺] 0.04M	[Cu ²⁺] 0.4M
-200	0.75	350	240	-0.035	-0.052
-400	0.75	271	85	-0.051	-0.147
-600	0.75	39	3	-0.356	-4.167
-800	0.75	24	0.7	-0.579	-18

$$(*) j = C \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{t}^{-1}$$

Tabla 3.27. Correlación entre tiempos de deposición y valores promedios de densidad de corriente en función del potencial aplicado y de la variación de la concentración de iones Cu²⁺ en el baño electrolítico

En la tabla anterior se observa que para la misma cantidad de carga transferida, los tiempos de deposición registrados en las muestras sintetizadas tras el empleo de un baño electrolítico acuoso de 0.04 M de iones Cu²⁺, son superiores a los obtenidos en las muestras sintetizadas con una concentración 10 veces superior. Esto es debido a que sus densidades de corriente eléctrica son menores, en valor absoluto, indicando que la lámina crece de forma más lenta cuando existe una concentración inferior de precursores de cobre sobre la superficie del sustrato de titanio. Hay que observar que las diferencias no se mantienen constantes a lo largo de todo el rango de potencial, siendo más acusadas para valores de potenciales más electronegativos.

Por otro lado, se observa, al igual que en las muestras sintetizadas en el apartado 3.4, que la densidad de corriente eléctrica, aumenta en valor absoluto, conforme aumenta el potencial aplicado hacia valores más electronegativos.

Una vez observado cómo influye la concentración de iones Cu²⁺ en la velocidad de crecimiento de la lámina, lo fundamental, a continuación, es saber exactamente, cómo influye este parámetro en las características químicas, morfológicas y estructurales de las muestras obtenidas. Para ello, se han empleado las distintas técnicas de caracterización de XRD y SEM.

3.6.3. Análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD).

3.6.3.1. Estudio de la composición química y estructura cristalina.

Los resultados obtenidos tras el análisis por difracción de rayos X realizado a las distintas muestras electrodepositadas a $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$ y en un rango de potencial de -200 a -800 mV se encuentran reflejados en la figura 3.68.

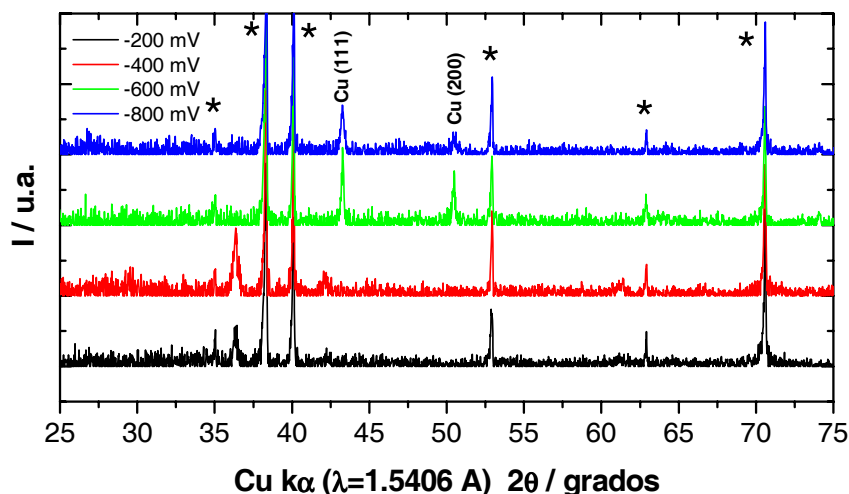


Figura 3.68. Difracción de rayos X de muestras sintetizadas a $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$ y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25 y a varios potenciales de aplicación. (*) Picos de difracción del titanio

En los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas a -200 y -400 mV se observan que, además de los picos de difracción correspondientes al sustrato de titanio, aparecen picos de difracción que corresponden a la fase cristalina del Cu_2O sin que se aprecien otros picos de difracción distintos que indiquen la existencia de otras fases distintas.

Cuando aplicamos valores de potenciales más electronegativos, como es el caso de las muestras electrodepositadas a -600 y -800 mV, se observa la aparición de picos distintos a los anteriores, de tal manera que se identifican además de los picos de difracción correspondientes al sustrato de titanio, picos que corresponden a la fase

cristalina del cobre metálico, sin que se aprecien otros picos correspondientes a otras fases.

Se concluye, por tanto, que en todo el rango de potencial estudiado se obtienen fase única de Cu₂O en las muestras depositadas a -200 y -400 mV, y fase única de cobre metálico en las muestras depositadas a -600 -800 mV. De esta forma los dos procesos electroquímicos de reducción que aparecen en la voltametría serían los indicados en la figura 3.69.

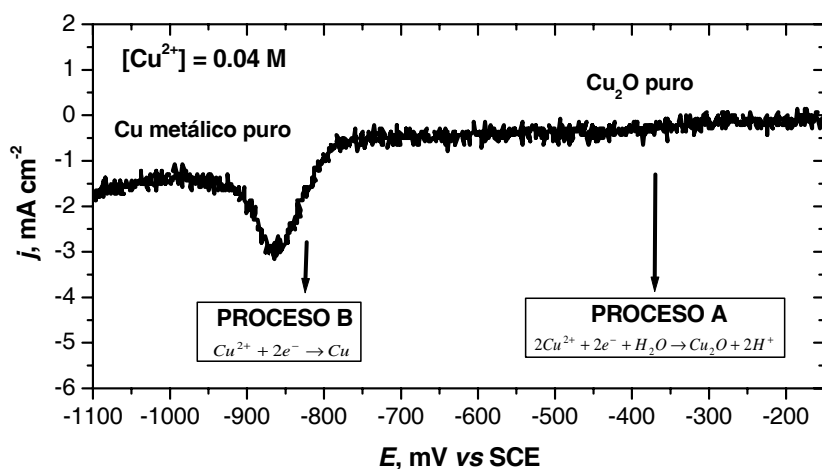


Figura 3.69. Procesos electroquímicos que tienen lugar a 30°C, pH 9 y concentración de precursor de 0.04 M, en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica

La tabla 3.28 muestra los valores de velocidades medias de crecimiento de Cu₂O en función del potencial aplicado, los cuales indican que la lámina crece de forma más lenta cuando disminuimos la concentración de precursor (comparar con la tabla 3.10).

Potencial aplicado E , mV	Velocidad media de crecimiento de Cu ₂ O v , $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
-200	0.16
-400	0.21

Tabla 3.28. Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu₂O en función del potencial aplicado

3.6.3.2. Estudio de la orientación preferencial y tamaño de cristal.

La figura 3.70 muestra, por separado, los dos picos de difracción más intensos, tanto del Cu₂O como del Cu metálico de todas las muestras analizadas, registrados con un tiempo de contaje de 10 segundos por cuenta.

Tal y como ocurre en los apartados anteriores, los dos picos difractados más intensos registrados en todos los difractogramas generales (figura 3.68) son los pertenecientes a la familia de planos (111) y (100).

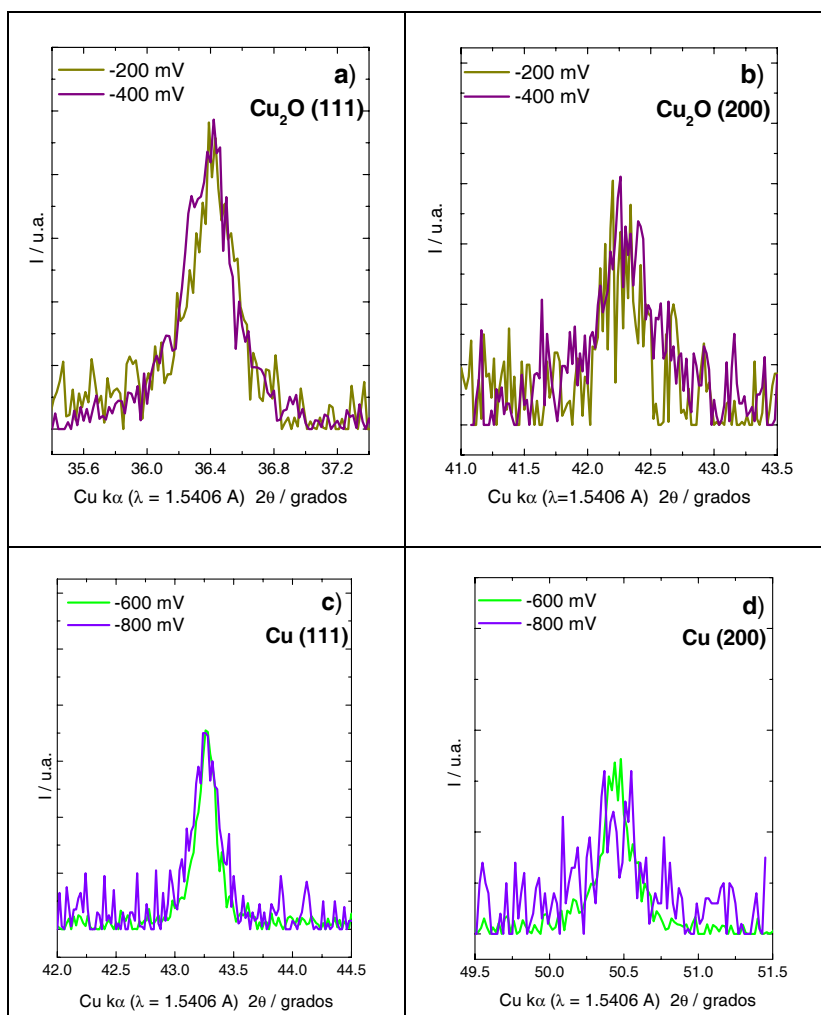


Figura 3.70. Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25. a) Pico de difracción de Cu_2O (111), b) Pico de difracción Cu_2O (200), c) Pico de difracción de Cu (111) y d) Pico de difracción Cu (200)

El estudio de la relación de intensidades $I(111) / I(200)$ de los dos picos más intensos de los difractogramas registrados, tanto del Cu_2O como del Cu , y sus correspondientes valores de FWHM se encuentra reflejados en las figuras 3.71 y 3.72, respectivamente.

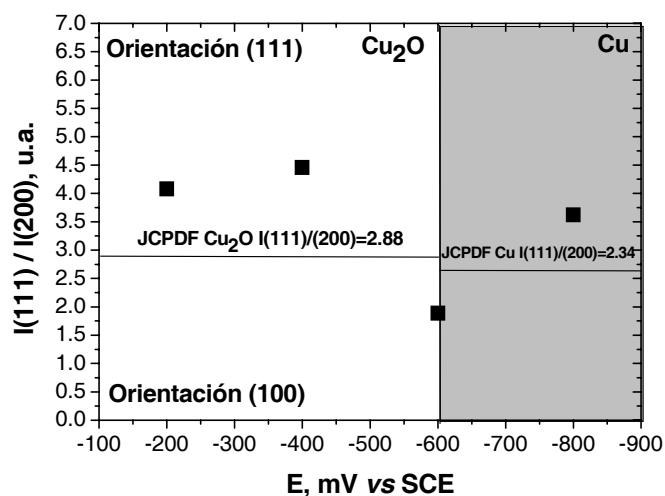


Figura 3.71. Relación de intensidades $I(111) / I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas en el rango de potencial aplicado entre -200 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo indicadas en la tabla 3.25

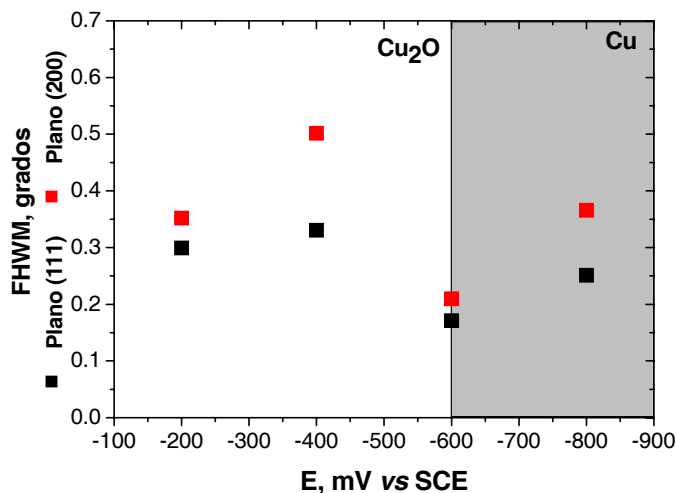


Figura 3.72. Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas sobre el rango de potencial entre -200 mV y -800 mV, sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25

La relación de intensidades $I(111)/I(200)$ (figura 3.71), indica orientación preferencial en la dirección (111) para las muestras de Cu_2O sintetizadas a -200 mV y -400 mV con valores de FWHM en esa dirección y para ambas muestras en torno a 0.3° - 0.34° (figura 3.72). Este resultado difiere del obtenido en las muestras sintetizadas con $[\text{Cu}^{2+}] = 0.4 \text{ M}$ (apartado 3.4) ya que en estas muestras, y bajo estos potenciales aplicados, la orientación preferencial de crecimiento de los cristales de Cu_2O es (100). Por tanto, una disminución de la concentración de iones Cu^{2+} en el baño electrolítico y para un rango de potencial entre -200 y -400 mV supone un cambio significativo en la orientación preferencial de los cristales depositados.

La tabla 3.29 muestra los valores de tamaño de cristal d en los dos planos cristalográficos estudiados, el plano (111) y el plano (200), en función de los valores de densidad de corriente j y potencial aplicado E . Si comparamos los tamaños de cristales de las muestras sintetizadas a -200 y -400 mV, que son las que presentan fase pura de Cu_2O , con los obtenidos en el apartado 3.4 referidos a una concentración de precursor de 0.4 M (tabla 3.11), se observa que no existen diferencias significativas en los órdenes de magnitud.

Potencial aplicado E , mV	Densidad de corriente j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Fase cristalina	Orientación preferencial	Tamaño de cristal d , nm Plano (111)	Tamaño de cristal d , nm Plano (200)
-200	-0.024	Cu_2O	(111)	42 ± 1	34 ± 2
-400	-0.051	Cu_2O	(111)	36 ± 1	78 ± 1
-600	-0.356	Cu metálico	(100)	120 ± 1	80 ± 1
-800	-0.579	Cu metálico	(111)	57 ± 1	33 ± 1

Tabla 3.29. Correlación entre el tamaño de cristal d en nm y el potencial aplicado E en mV

3.6.4. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

3.6.4.1. Estudio de la morfología y textura superficial.

Las figuras 3.73 y 3.74 muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25, en función del potencial aplicado.

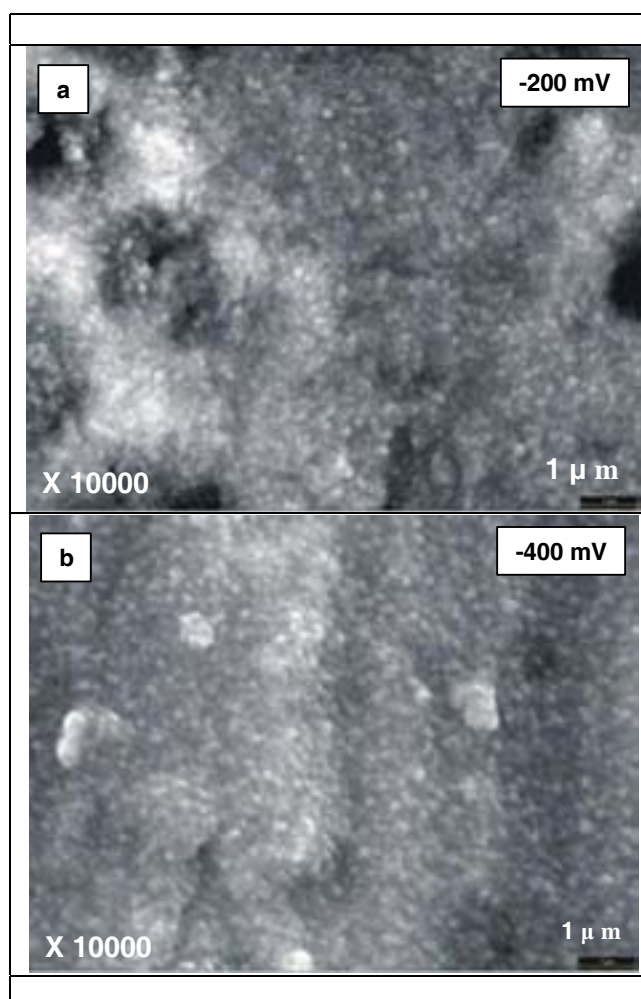


Figura 3.73. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de dos muestras sintetizadas a -200 y -400 mV, empleando un baño electrolítico de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$

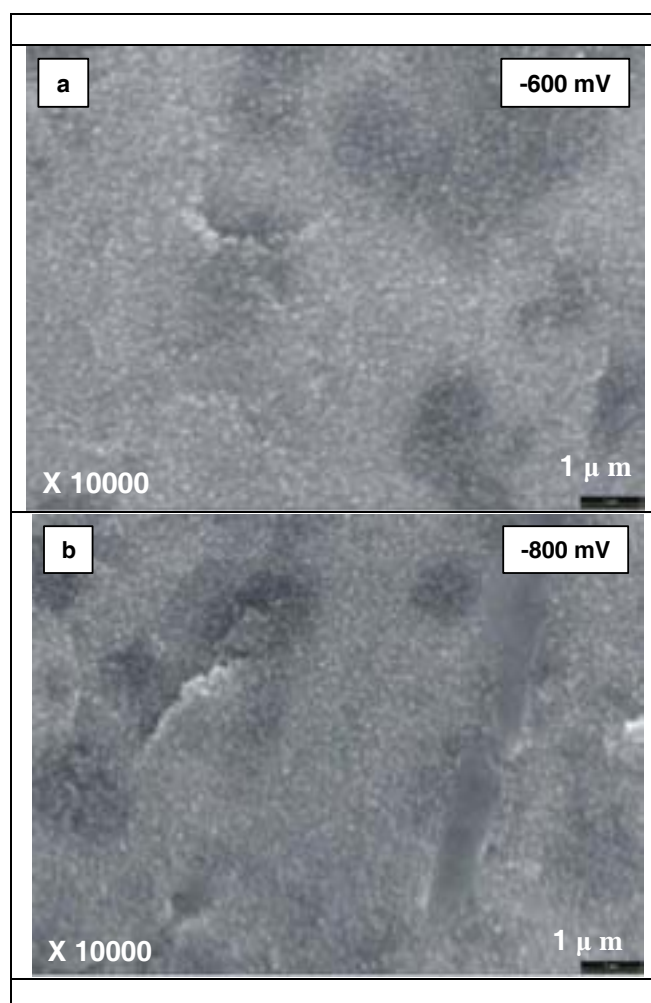


Figura 3.74. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de dos muestras sintetizadas a -600 y -800 mV, empleando un baño electrolítico de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$

A pesar de la poca resolución de las imágenes SEM obtenidas de la superficie de todas las muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25, se observa que todas las muestras presentan la misma textura superficial compuesta por granos y/ cristales cuyos tamaños podrían estar de acuerdo con los vistos en XRD, los cuales apenas varían conforme aumenta el potencial hacia valores más electronegativos.

La figura 3.75 muestra las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM) de dos muestras sintetizadas a -400 mV y a las dos concentraciones de iones Cu²⁺. En ellas se observan la misma morfología granular, formada por granos y/o cristales nanométricos y definida en el apartado 3.4 como morfología granular compacta.

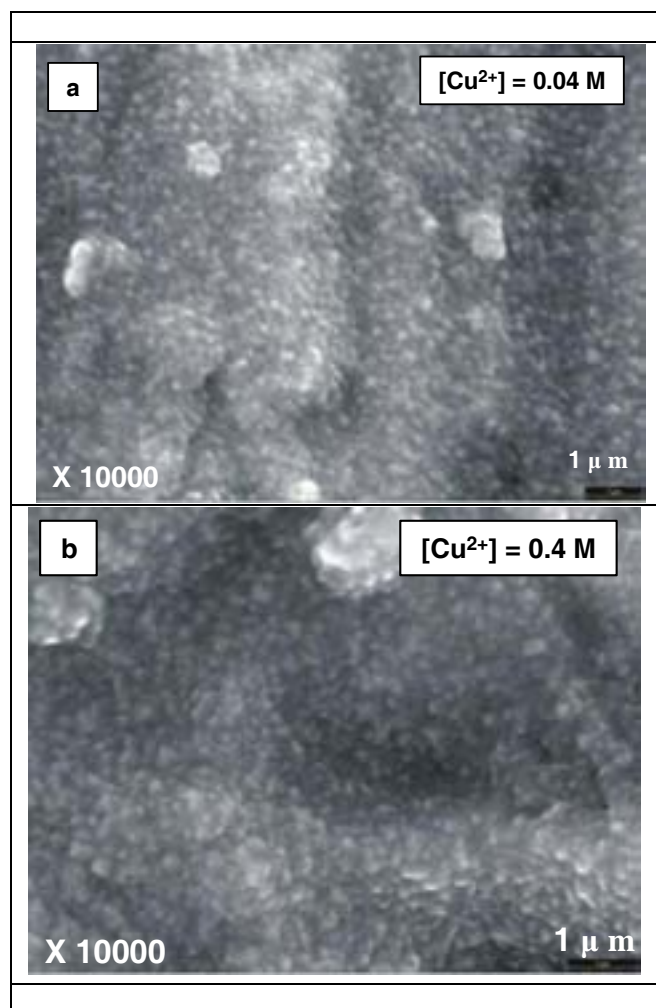


Figura 3.75. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de dos muestras sintetizadas a -400 mV . (a) $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$ y (b) $[\text{Cu}^{2+}] = 0.4 \text{ M}$

3.6.5. Resumen.

Como conclusión, podemos decir que la disminución de la concentración de precursor en el baño electrolítico da lugar a densidades de corrientes inferiores que hacen que los tiempos de deposición sean muy largos si se quiere obtener muestras con espesores gruesos. Un resultado destacable del estudio realizado es el cambio en la orientación preferencial de crecimiento del Cu_2O : dirección (111) a concentraciones bajas de precursor y dirección (100) a concentraciones altas. Los tamaños de cristales son del orden de los obtenidos a mayor concentración. La morfología es granular compacta en todo el rango de potencial estudiado.

3.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] M. Pankuch, R. Bell and C.A. Melendres, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2777.
- [2] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal and E. Mahe, *Mater. Sci. Eng., B*, **47** (1997) 235.
- [3] X. He, J. Noel and D. W. Shoesmith, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) B440.
- [4] J.E. G. Gonzalez and J.C. Mirza-Rosca, *J. Electroanal. Chem.*, **471** (1999) 109.
- [5] T. Kim, J.H. Han, I.S. Lee, K.H. Lee, M.C. Shin and B.B. Choi, *Biomed. Mater: Eng.*, **7** (1997) 253.
- [6] M. Cortada, L.L. Giner, S. Costa, F.J. Gil. D. Rodríguez and J.A Planell, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **11** (2000) 287.
- [7] S. Canay, N. Hersek, A. Culha and S. Bilgic, *J. Oral Rehabil.*, **25** (1998) 759.
- [8] B. Grosogeat, L. Reclaru, M Lissac and F. Dalard, *Biomaterials*, **20** (1999) 933.
- [9] A. V. Kasatkin, L.P. Kornienko, G.P. Chernova and S.G. Andryushin, *Prot. Met.*, **34** (1998) 15.
- [10] M.A. Khan, R.L. Williams and D.F. Williams, *Biomaterials*, **17** (1996) 2117.
- [11] V.K. Gorchakovskii, V.N. Shubkin, R.R.Gatiatulin and E.P. Pervyshina, *Prot. Met.*, **33** (1997) 284.
- [12] Y. Okazaki, T. Tateishi and Y. Ito, *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997) 78.
- [13] S.R. Sousa and M.A. Barbosa, *Clinical Mater.*, **14** (1993) 287.
- [14] M.A. Khan, R.L. Williams and D. F. Williams, *Biomaterials*, **20** (1999) 631.
- [15] A.E. Rakhshani, A.A. Al-Jassar and J. Varghese, *Thin Solid Films*, **148** (1987) 191-201.
- [16] A.E. Rakhshani and J. Varghese, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 3847.
- [17] A.P. Chatterjee, A.K. Mukhopadhyay, A.K. Chakraborty, R.N. Sasmal and S.K. Lahiri, *Mater.Lett.*, **Vol. 11**, number 10, 11, 12 (1991) 358.
- [18] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S. Jayanetti and I.M. Dharmadasa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **44** (1996) 251.
- [19] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai and W. Siripala, *Thin Solid Films*, **500** (2006) 241.
- [20] Da-ling Lun, Ken-ichi Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **143(7)** (1996) 2105.
- [21] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu and P.J. Sebastian, *Mater.Lett.*, **58** (2004) 1802.
- [22] S. Leopold, M. Herranen and J.-O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.*, **148(8)** C513-C517 (2001).
- [23] Anne-Lise Daltin, Ahmed Addad and Jean-Paul Chopart, *J.Cryst. Growth*, **282** (2005) 414.
- [24] Yiwen Tang, Zhigang Chen, Zhijie Jia, Lisha Zhang and Jialin Li, *Mater.Lett.*, **59** (2005) 434.
- [25] Yanchun Zhou and Jay A. Switzer, *Scr.Mater.*, **Vol. 38**, N^o. 11, (1998) 1731.

- [26] Jay A. Switzer, Hiten M. Kothari and Eric W. Bohannon, *J. Phys. Chem. B*, **Vol. 106**, N. 165, (2002) 4027.
- [27] M. Pourbaix, In: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", p. 384, Ed. Pergamon, New York (1966).
- [28] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, **No. 78-2076**, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA (1992).
- [29] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, **No. 78-0428**, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA (1992).
- [30] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, **No. 85-1326**, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA (1992).
- [31] B.Laik, P.Poizot and J.-M.Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149(3)** (2002) A251.
- [32] Teresa D. Golden, Mark G. Shumsky, Yanchun Zhou, Rachel A. VanderWerf, Robert A. Van Leeuwen and Jay A. Switzer, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 2499.
- [33] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **2** (1918) 98.
- [34] K. Santra, P. Chatterjee and S.P. Sen Gupta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **57** (1999) 345.
- [35] A.E. Rakhshani and J. Varghese, *Solar Energy Materials*, **15** (1987) 237.
- [36] Matthew J. Siegfried and Kyoung-Shin Choi, *Adv. Mater.*, **16(19)** (2004) 1743.
- [37] T. Malahingam, J.S.P. Chitra, S. Rajendran, M. Jayachandran and Mary Juliana Chockalingam, *J. Cryst. Growth*, **216** (2000) 304.
- [38] A.J. Bard and L.R. Faulkner, In: "Electrochemical methods: Fundamentals and Application", Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA (1980).
- [39] www.lasurface.com
- [40] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bomben, In: "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Ed. J. Chastain. Published by Physical Electronics, Inc. (PHI): Eden Prairie, MN (1992).
- [41] Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger, In: "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Ed. Wiley-Interscience Publication John and Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [42] Y.H.Lee, I.C.Leu, S.T.Chang, C.L.Liao and K.Z.Fung, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 553.



ANEXO 1

**CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA DE LÁMINAS DELGADAS
DE Cu_2O**

ANEXO 1

"CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE LÁMINAS DELGADAS DE Cu_2O "

A.1. INTRODUCCIÓN.

A.2. CONDICIONES DE MEDICIÓN.

A.3. RESULTADOS.

A.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

A.1. INTRODUCCIÓN.

Las propiedades estructurales y electrónicas de una lámina delgada electrodepositada sobre un sustrato sólido dependen fuertemente de las características cinéticas del mismo proceso de deposición¹⁻³.

En los apartados anteriores se ha hecho un estudio de la influencia de las diferentes variables que pudieran intervenir en el proceso de electrodeposición sobre las características estructurales y morfológicas de las muestras sintetizadas. En este apartado se pretende completar este estudio, determinando las propiedades eléctricas de algunas de las muestras obtenidas.

Tras el exhaustivo estudio realizado de la influencia de las variables de electrodeposición hemos observado que con la única variación del potencial aplicado, el proceso de síntesis a 30 °C, pH 9 y a una concentración de precursor de 0.4 M, nos permite obtener morfologías superficiales distintas en función del potencial aplicado. En este sentido y bajo las condiciones de trabajo descritas anteriormente, las muestras sintetizadas a -575 mV presentan una morfología granular muy porosa "tipo coliflor" no vista anteriormente en bibliografía y supone un dato novedoso. La figura A.1 nos recuerda este tipo de morfología.

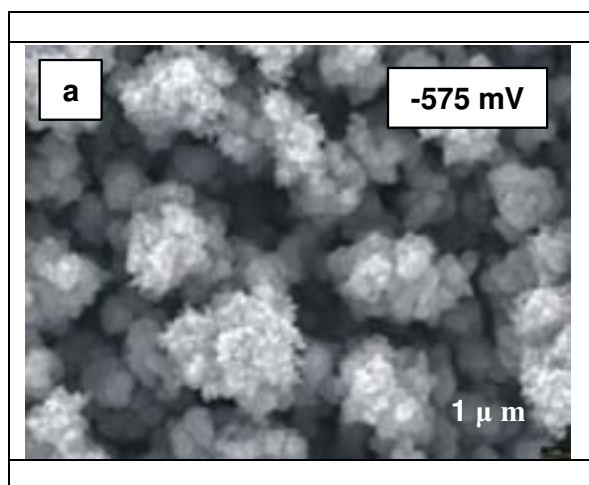


Figura A.1. Morfología granular porosa "tipo coliflor"

Lo que se pretende en este anexo es determinar, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), las características eléctricas de las muestras de Cu_2O que presentan morfología granular porosa "tipo coliflor". Se pretende además analizar muestras a distintos tiempos de deposición con la finalidad de determinar las propiedades eléctricas de estas láminas según la cantidad de masa depositada. Por último, se pretende comparar los resultados obtenidos en función del tratamiento superficial del sustrato de titanio para determinar el posible efecto que este tratamiento previo a la electrodeposición, pudiera tener en el proceso de nucleación y crecimiento de las láminas. La manera de proceder en la preparación previa de la superficie del titanio comercial mediante los distintos tratamientos ya ha sido detallada en el apartado 3.2.

A.2. CONDICIONES DE MEDICIÓN.

Con la finalidad de poder llevar a cabo los tres objetivos planteados anteriormente, se han sintetizado un conjunto de muestras a 0.5, 1, 5, 10, 15 y 30 minutos de tiempo de deposición, sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C).

Lo que se pretende en este estudio es analizar por EIS muestras que presenten diferentes grados de recubrimiento y esto se consigue variando el tiempo de deposición. De esto último, se deduce, por tanto, que a tiempos de deposición cortos, la muestra sintetizada no recubre homogéneamente la superficie del titanio. A medida que el tiempo de deposición es mayor, aumenta la cantidad de masa sintetizada, aumentando, por tanto, el grado de recubrimiento sobre el sustrato. Para las muestras sintetizadas a -575 mV, el recubrimiento completo de la superficie del sustrato con espesor homogéneo se consigue a los 10 minutos de tiempo de deposición.

Los datos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) son representados en diagramas de Nyquist (parte imaginaria negativa de la impedancia - Z_i en función de la parte real de la misma Z_r) para su interpretación, así como en diagramas de Bode en dos modalidades (logaritmo del módulo de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia y ángulo de fase θ en función del logaritmo de la frecuencia) para la verificación de la bondad de los ajustes realizados por el método no lineal de circuitos electroquímicos equivalentes. Estos circuitos representan una aproximación a la descripción de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito; algunos de los modelos sacados de ellos son meramente orientativos⁴.

La correlación de los datos obtenidos por EIS con las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) realizadas a todas las muestras analizadas completa el estudio correspondiente.

A.3. RESULTADOS.

Los datos en el plano complejo de Nyquist ($-Z_i$ (Ω) vs Z_r (Ω)) obtenidos tras los análisis de impedancia electroquímica realizados a los tres tipos de sustratos de titanio sin recubrir (A, B y C) y a las muestras sintetizadas a -575 mV a diferentes tiempos de deposición son mostrados en las figuras A.2 y A.3, respectivamente.

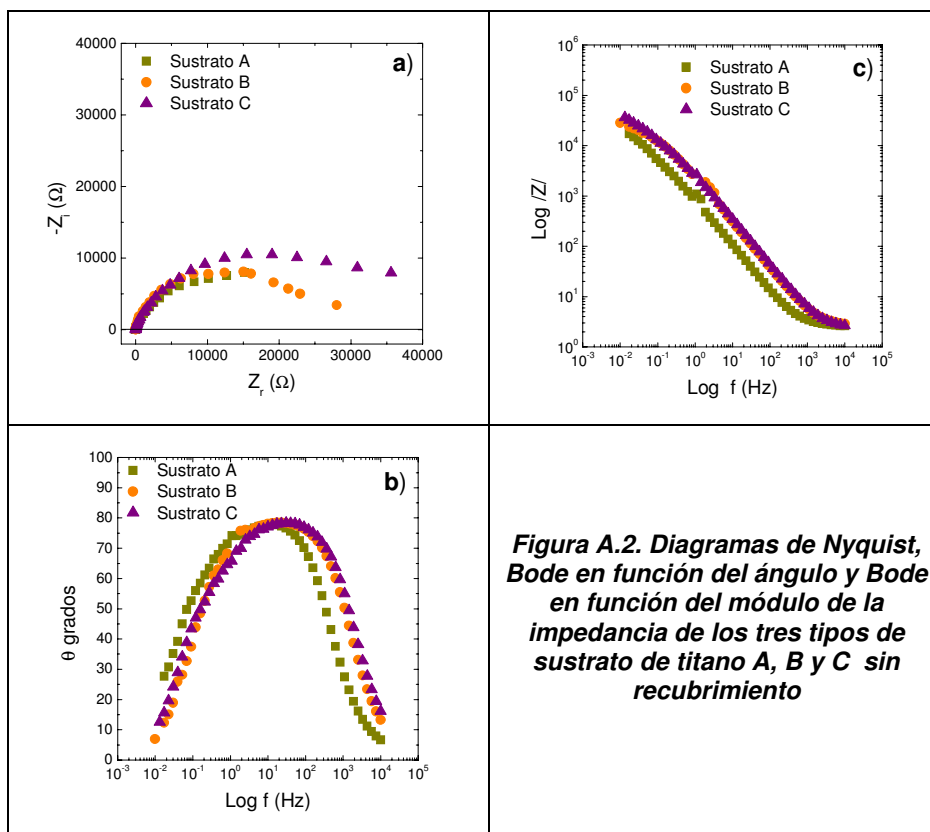


Figura A.2. Diagramas de Nyquist, Bode en función del ángulo y Bode en función del módulo de la impedancia de los tres tipos de sustrato de titanio A, B y C sin recubrimiento

Con la alta dispersión de los datos de impedancia a bajas frecuencias observados en el diagrama de Nyquist para los tres tipos de titanio sin recubrir figura A.2 (a), la estimación de la impedancia total a la transferencia de carga es incierta. Sin embargo, se puede observar que el valor de la impedancia total disminuye siguiendo el orden siguiente: $Z_{total} \text{ Sustrato C} > Z_{total} \text{ Sustrato B} > Z_{total} \text{ Sustrato A}$. Esta disminución también es observada en el diagrama de Bode en función de $\text{Log } |Z|$ figura A.2 (c). Por otro lado, se observa un aumento del carácter capacitivo en el sustrato C con respecto al B y al A al comparar los valores máximos de la parte imaginaria de la impedancia en el diagrama de Nyquist figura A.2 (a)⁵.

En el diagrama de Bode del log del módulo de la impedancia figura A.2 (c), el comportamiento en el límite de alta frecuencia ($f > 1 \text{ kHz}$) corresponde a la resistencia del electrolito, R_e . Por el contrario, en el límite de baja frecuencia ($f < 0.01 \text{ Hz}$) el comportamiento observado representa la suma de la resistencia del electrolito más la resistencia, en primera aproximación, a la polarización de la superficie del material⁶.

En el diagrama de Bode del ángulo de fase θ [figura A.2 (b)] se observa una caída de θ cercano a cero, a altas y bajas frecuencias, correspondientes al comportamiento resistivo del electrolito y a la suma de la R_e y de la resistencia a la polarización, respectivamente. El rango de frecuencia entre 0.01 Hz y 10 kHz está determinado por la capacitancia generalizada de la interfase o doble capa, C_{dl} . La figura A.2 (b) muestra variaciones poco significativas de las curvas de EIS obtenidas, indicando comportamientos eléctricos similares en la interfase de los tres sustratos analizados.

Se concluye, por tanto, que tras los resultados obtenidos hasta ahora de los tres sustratos sin recubrimiento analizados por EIS, no se observan diferencias significativas en los espectros de impedancia observados en los diagramas de Bode, aunque sí diferencias en los espectros representados en el diagrama de Nyquist indicando un carácter más resistivo a la transferencia de carga en el sustrato C con respecto a los sustratos B y A. Este hecho puede explicar la disminución de densidades de corriente que se ha observado en el proceso de electrodeposición de las muestras sobre el sustrato C en comparación con los otros sustratos como consecuencia de esa mayor resistencia del paso de la transferencia de carga, al menos en los primeros instantes del proceso de nucleación.

La figura A.3 muestra los datos en el plano complejo de Nyquist ($-Z_i$ (Ω) vs Z_r (Ω)) obtenidos tras los análisis de impedancia electroquímica realizados a las muestras electrodepositadas a -575 mV y sintetizadas a diferentes tiempos de deposición.

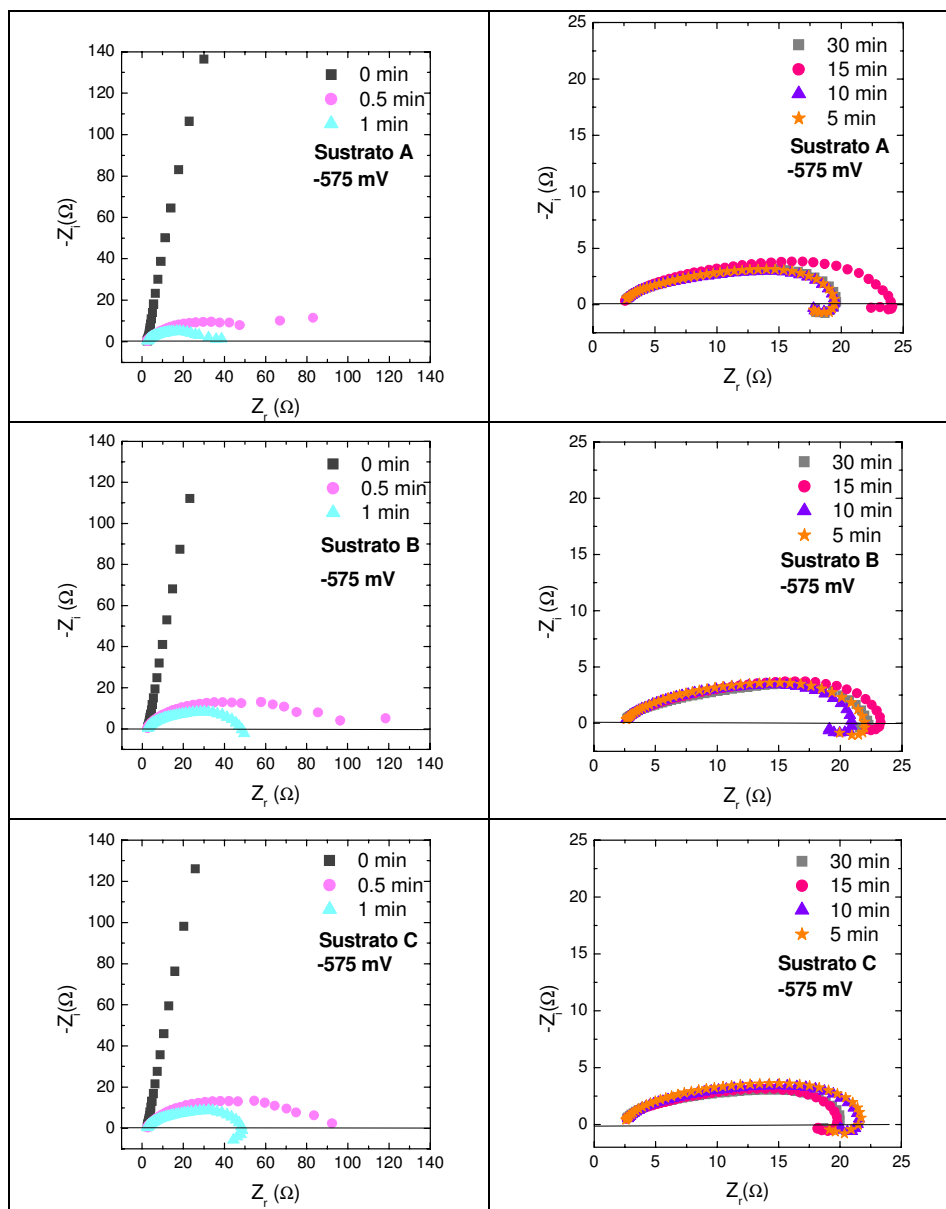


Figura A.3. Diagramas de Nyquist de muestras electrodepositadas a -575 mV de potencial aplicado, a diferentes tiempos de deposición y sobre los tres tipos de sustratos A, B y C

En la figura A.3 se observa, en líneas generales que, conforme aumenta el tiempo de deposición y por tanto, aumenta la cantidad de masa depositada sobre la superficie del sustrato, los valores de la parte real de la impedancia así como los de la parte imaginaria de la misma disminuyen drásticamente en comparación con los valores de los sustratos sin recubrir (figura A.3), indicando quizá un aumento de la resistividad eléctrica debida en este caso a la formación del recubrimiento y a una disminución de la capacitancia generalizada de la doble capa. Para una mejor visualización de los espectros, se han representado, en dicha figura, los espectros de impedancia de los tres sustratos sólo en un rango de frecuencia de 10 kHz a 10 Hz.

Para las muestras depositadas sobre el sustrato A, se observa comportamientos electroquímicos muy distintos según el tiempo de síntesis de las muestras. Así, para el sustrato sin recubrimiento se observa, hasta 10 Hz, una línea vertical prácticamente recta a altos valores de frecuencias. Este comportamiento de la impedancia interfacial a altas frecuencias está caracterizado por un comportamiento capacitivo, el cual es representativo de un electrodo polarizado idealmente. Para la muestra sintetizada a 0.5 minutos, se observa un comportamiento muy distinto en comparación con el observado en el sustrato sin recubrir. A este tiempo de deposición, sólo se observan partes de un semicírculo en prácticamente toda la región de frecuencias analizada, con una considerable distorsión del espectro a bajas frecuencias. Esta distorsión está usualmente asociada a la impedancia por transferencia de masa⁷⁻⁸ y ocurre en sistemas de corrosión con difusión⁸⁻⁹. En nuestro caso concreto, la distorsión observada en los valores de baja frecuencia puede ser debida a la posible difusión del electrolito a través del material ya depositado sobre la superficie del sustrato. Este posible hecho puede reflejar un cierto grado de porosidad y, a su vez, bajo compactidad de la muestra depositada, a pesar de la poca cantidad de masa que se ha formado durante los primeros 30 segundos de tiempo de síntesis. Esta misma distorsión en el rango de bajas frecuencias es observada también en la muestra depositada a 1 minuto, aunque con una disminución considerable de los valores de la parte real de la impedancia. En las muestras depositadas a tiempos de deposición de 5 minutos y superiores, esta distorsión se completa en un semicírculo deformado. El diámetro del semicírculo correspondiente a la muestra sintetizada a 5 minutos es mayor que los diámetros correspondientes a las muestras sintetizadas a tiempos de deposición superiores, cuyas curvas de impedancias no muestran diferencias significativas entre sí. Este hecho demuestra una caída de la resistencia a la transferencia de carga, sin contribución de difusión, en las muestras sintetizadas a tiempos de deposición superiores a 5 minutos. La presencia de un lazo en la región de baja frecuencia puede indicar un efecto falsamente inductivo⁹.

En los análisis de impedancia realizados sobre los sustratos B y C sin recubrimiento, se observan un comportamiento electroquímico a altas frecuencias (hasta 10 Hz) muy parecido al observado sobre el sustrato A sin recubrir. Sobre ambos sustratos, conforme la superficie presenta cierto grado de recubrimiento, este comportamiento varía de forma muy significativa, tal como ocurriese en las muestras

sintetizadas sobre el sustrato A. Sobre el sustrato B, la muestra depositada a 0.5 minutos presenta una impedancia que decrece inicialmente conforme disminuye la frecuencia pero que luego aumenta en la región de bajas frecuencias. Este efecto puede deberse posiblemente a un incremento de la contribución de la difusión de electrolito a través de los núcleos formados sobre la superficie del sustrato¹⁰. Esta distorsión de los valores observados en la zona de baja frecuencia en la muestra depositada a 0.5 minutos, desaparece en la muestra sintetizada a 1 minuto. En esta muestra se observa un semicírculo con una caída de la impedancia en la zona de bajas frecuencias en comparación con la muestra a 0.5 minutos, así como una caída de la resistencia a la transferencia de carga. Este mismo efecto es observado en las muestras sintetizadas sobre el sustrato C. Por último, los resultados obtenidos para las muestras sintetizadas a tiempos de deposición superiores a 5 minutos y sobre los sustratos B y C, muestran los mismos semicírculos deformados, también observados en las muestras sintetizadas sobre el sustrato A, con prácticamente los mismos valores de impedancias, no observándose diferencias significativas conforme aumenta el tiempo de deposición. Esto significa que a partir de este tiempo (5 minutos) y con independencia del tratamiento previo de limpieza del sustrato, todas las muestras presentan el mismo comportamiento electroquímico con independencia del tiempo de deposición y por tanto, con independencia de la cantidad de muestra sintetizada.

Para las muestras sintetizadas sobre el sustrato C, las diferencias más significativas con respecto a las otras muestras depositadas sobre los otros sustratos, las encontramos en las muestras sintetizadas a 0.5 y 1 minutos. A 0.5 minutos, se observa la desaparición de la distorsión de los valores de impedancia en la zona de baja frecuencia con la formación de un semicírculo cuyo tamaño de diámetro disminuye en la muestra depositada a 1 minuto, la cual presenta además un lazo, indicativo de un posible efecto de falsa inducción en el proceso.

La figura A.4 muestra los espectros de impedancia representados en el diagrama de Nyquist en función del tipo de sustrato. En ella se observan las diferencias mencionadas anteriormente en cuanto a la forma de los espectros de impedancias correspondientes, no observándose diferencias significativas en función del tipo de sustrato, sobre todo a partir de los 5 minutos de tiempo de deposición.

Se concluye, por tanto, que tras el análisis de impedancia electroquímica realizado a las muestras, las máximas diferencias las encontramos en las muestras sintetizadas a tiempos de deposición muy pequeños (0.5 y 1 minutos), siendo los resultados obtenidos en estos tiempos muy distintos en comparación con los obtenidos en los tres tipos de sustratos sin recubrir. El sustrato C presenta mayor impedancia y mayor resistencia a la transferencia de carga que los sustratos B y A. Este hecho puede explicar los bajos valores de densidad de corriente eléctrica que se registran durante el proceso de electrodeposición de las muestras sobre el sustrato C que hace que la velocidad de síntesis sea mucho menor en comparación con las velocidades registradas en la síntesis de las muestras electrodepositadas sobre los otros dos sustratos.

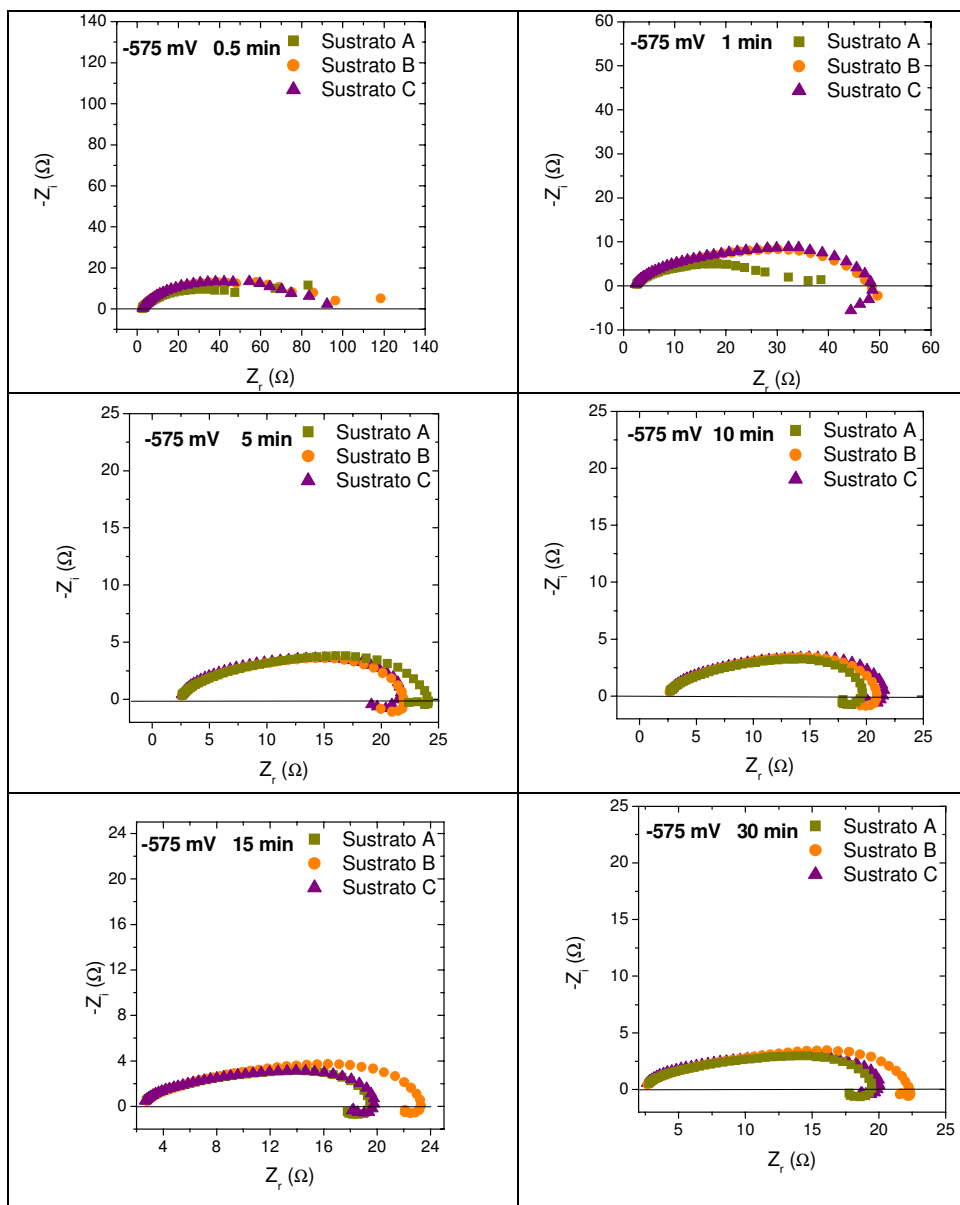


Figura A.4. Diagramas de Nyquist de muestras electrodepositadas a -575 mV de potencial aplicado, a diferentes tiempos de deposición y sobre los tres tipos de sustratos A, B y C

Los ajustes a circuitos equivalentes de las curvas de impedancia electroquímica de las muestras sintetizadas a -575 mV, a diferentes tiempos de deposición y sobre los tres tipos de sustratos (A, B y C), son mostrados en las figuras A.(5-10).

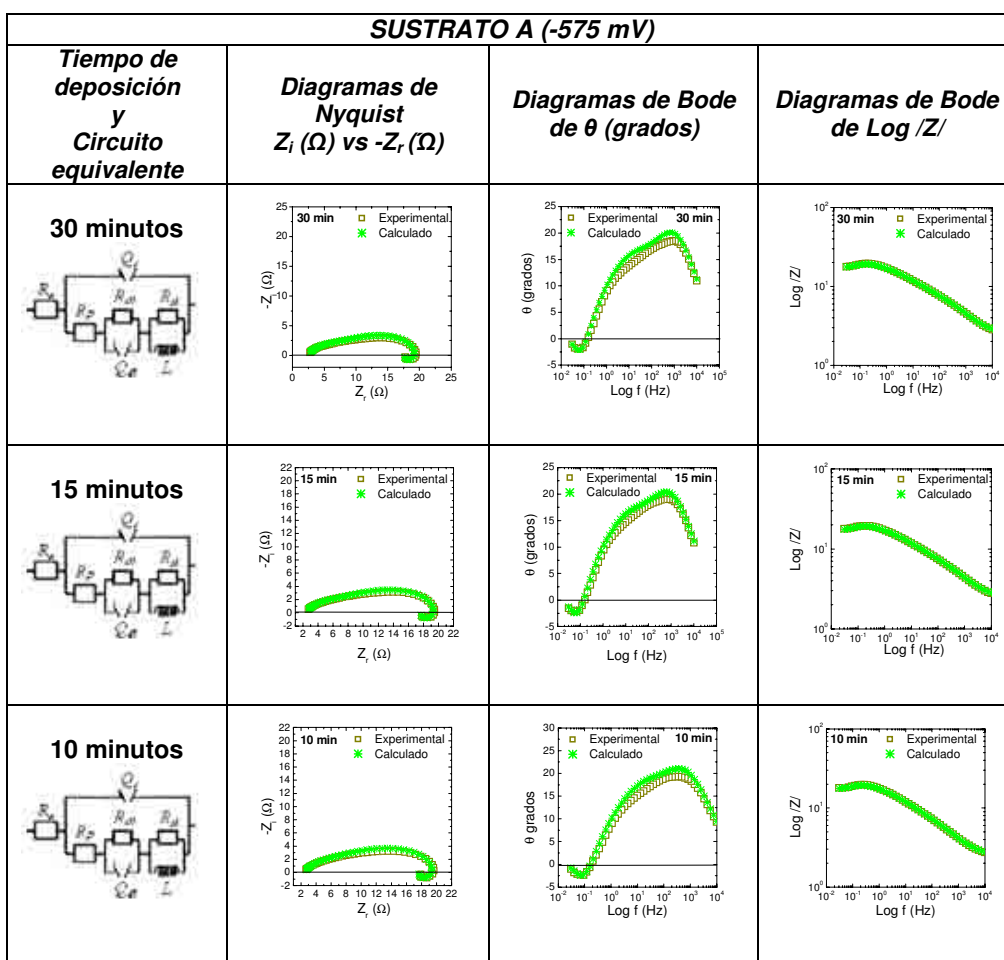


Figura A.5. Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato A y tiempos de deposición de 30, 15 y 10 minutos

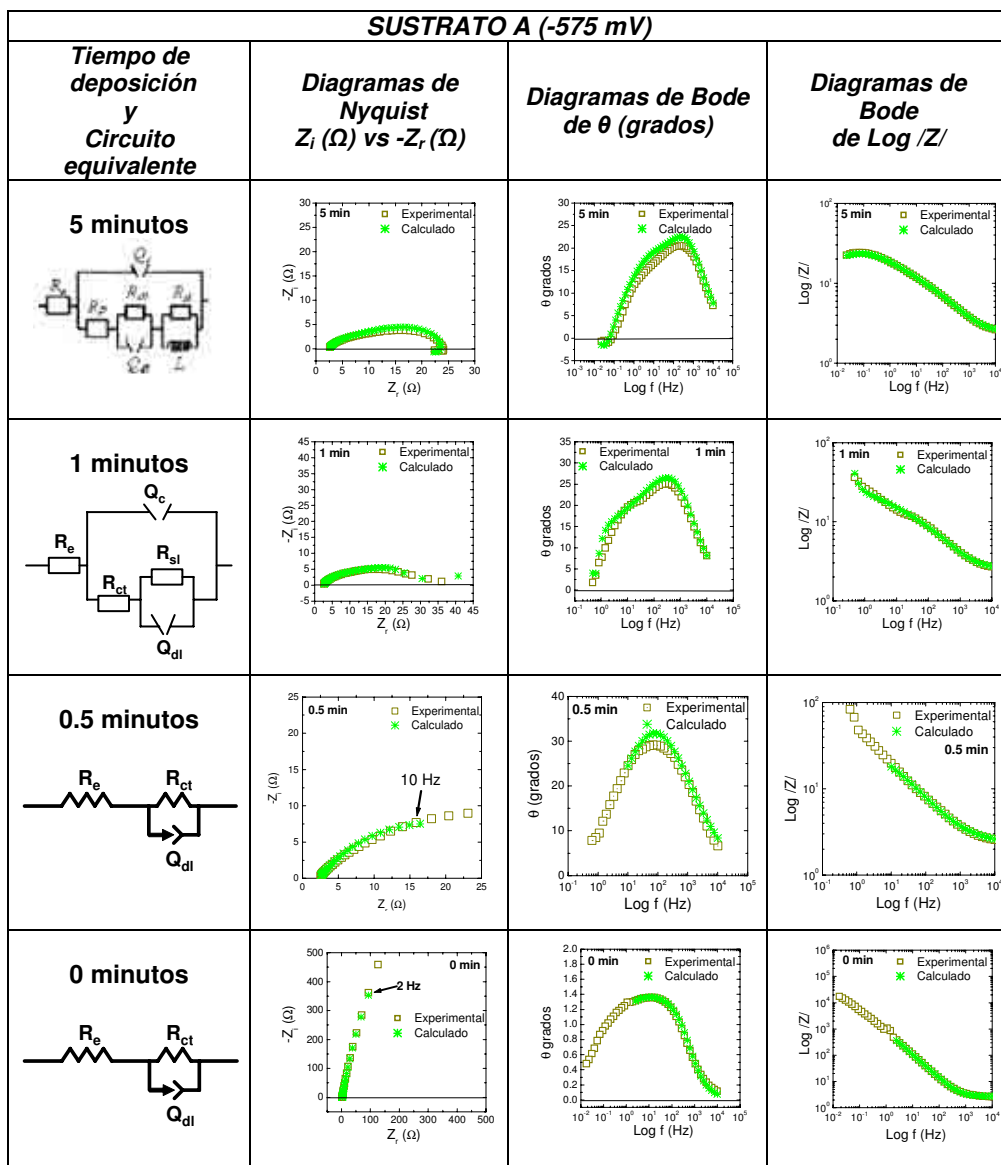


Figura A.6. Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato A y tiempos de deposición de 5, 1 y 0.5 minutos

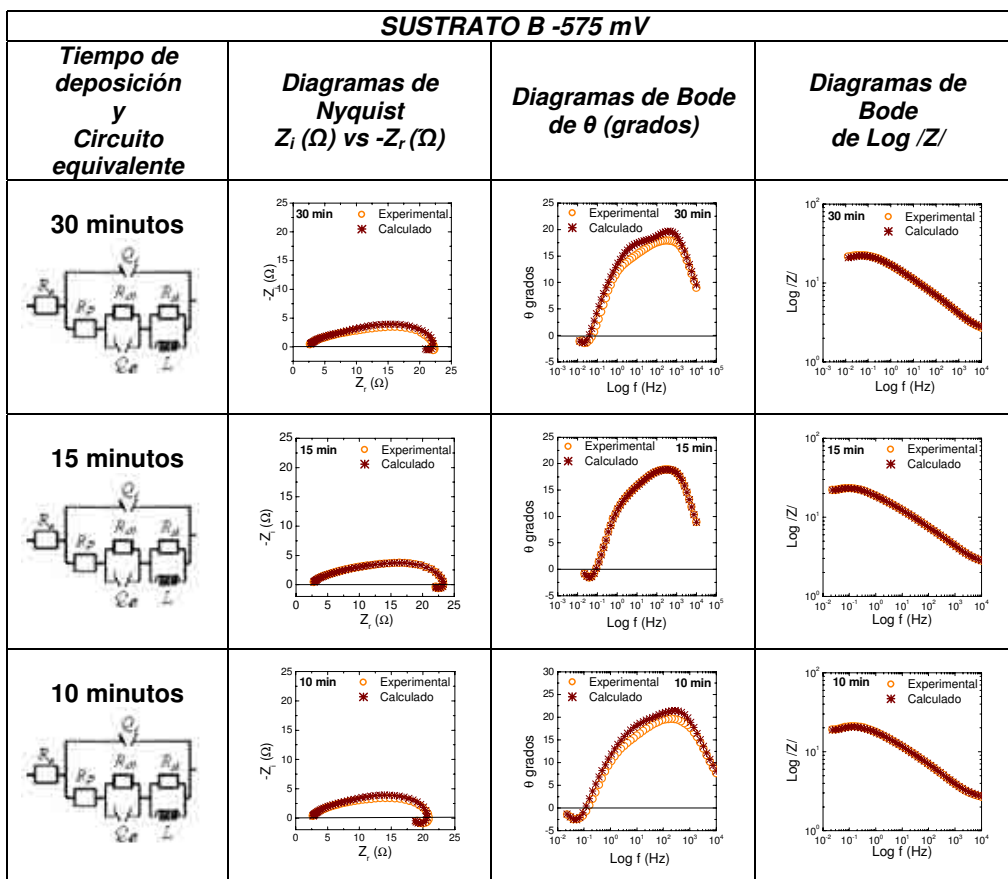


Figura A.7. Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato B y tiempos de deposición de 30, 15 y 10 minutos

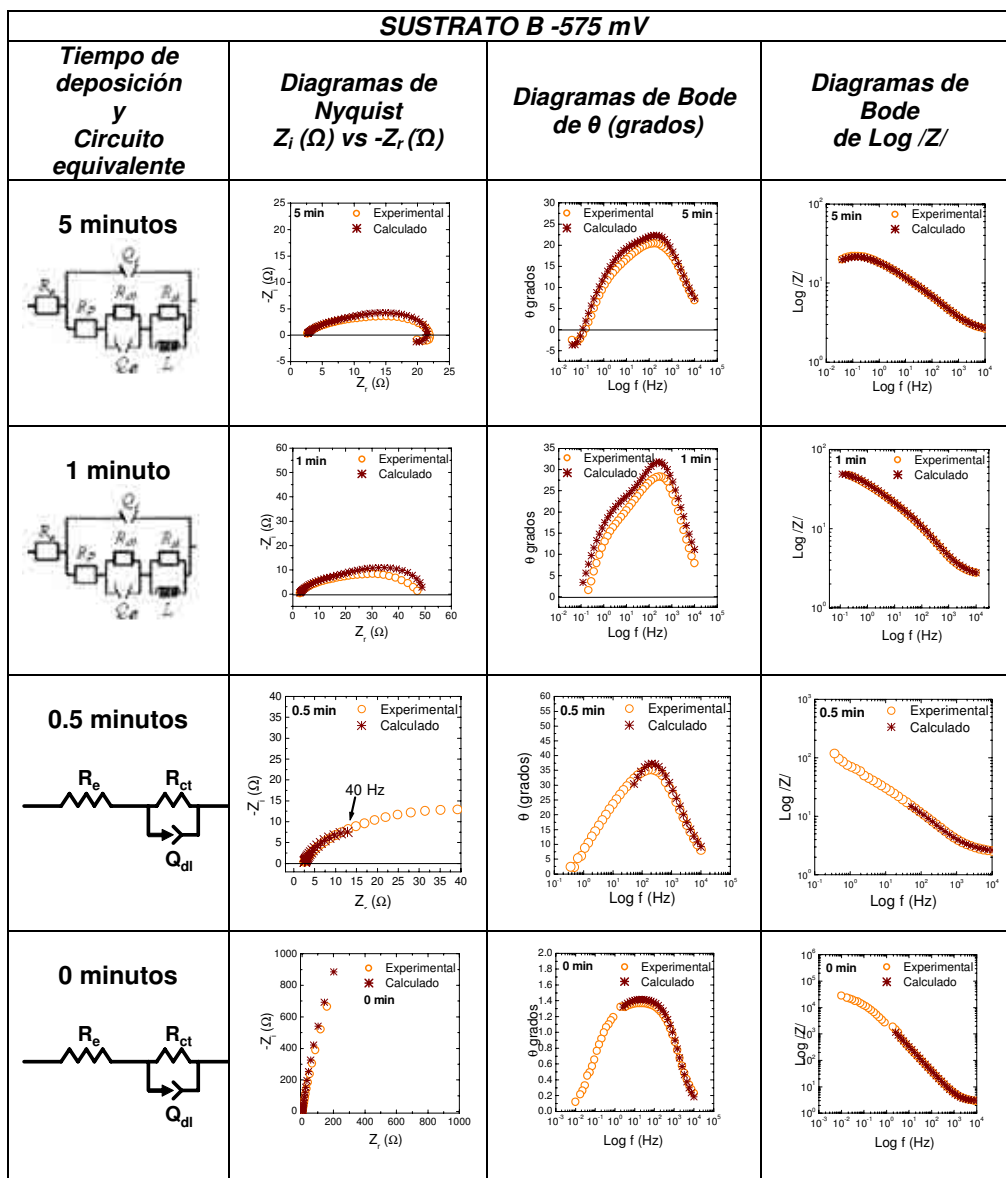


Figura A.8. Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato B y tiempos de deposición de 5, 1 y 0.5 minutos

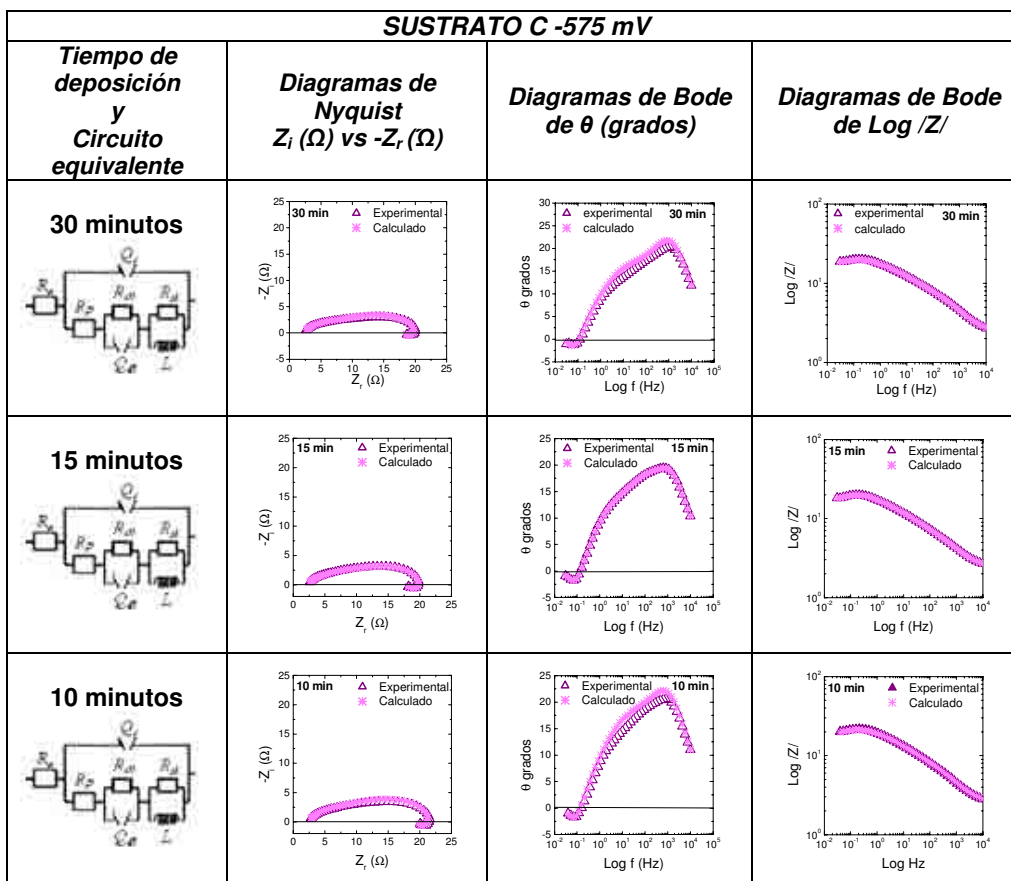


Figura A.9. Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato C y tiempos de deposición de 30, 15 y 10 minutos

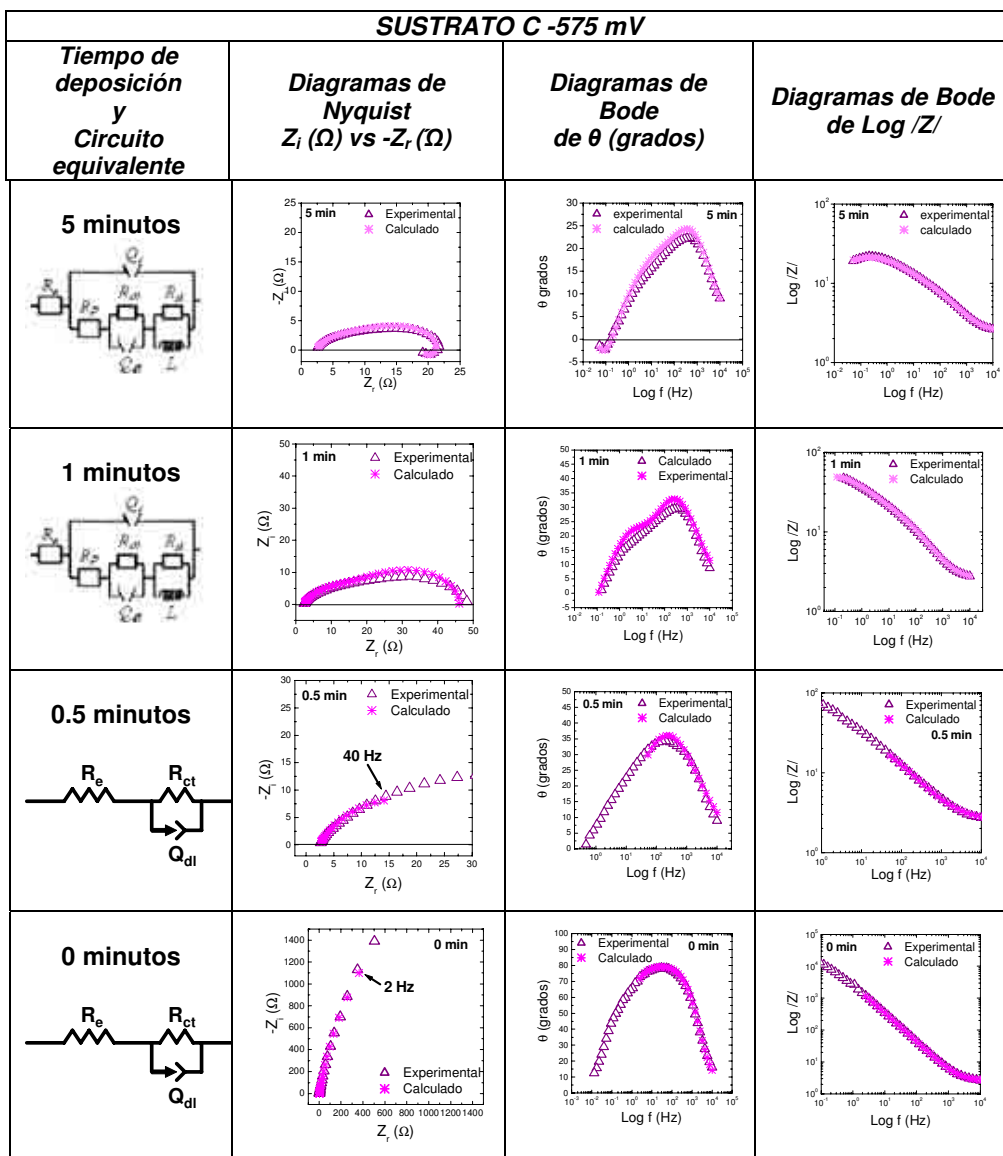


Figura A.10. Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato C y tiempos de deposición de 5, 1 y 0.5 minutos

Los circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los datos experimentales anteriores son mostrados en la tabla A.1.

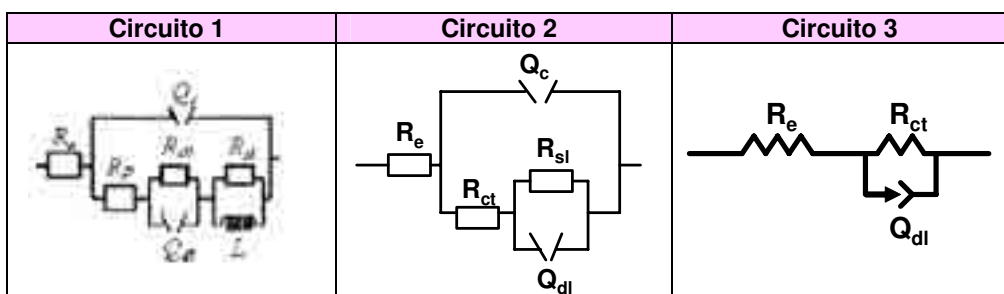


Tabla A.1. Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de impedancia correspondientes a las muestras electrodepositadas a -575 mV

En dichos circuitos, R_e es la resistencia del electrolito y otras resistencias óhmicas, R_p es la resistencia del poro del material depositado, Q_c es la capacitancia generalizada o elemento de fase constante CPE del material depositado sobre el sustrato, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, Q_{dl} es la capacitancia generalizada de la doble capa, R_{sl} es la resistencia de las especies adsorbidas y L es la resistencia de los iones a través de la doble capa.

El circuito 1 corresponde a tres procesos de relajación. Está compuesto por una resistencia R_e , que representa la resistencia del electrolito y otras resistencias óhmicas, en serie con una combinación donde aparecen en primer lugar Q_c y R_p . Q_c representa la capacitancia generalizada asociada al material depositado sobre el sustrato. Este valor nos puede dar idea no tanto de la cantidad de masa depositada, sino del grado de recubrimiento de la lámina y de la homogeneidad de la capa sobre la superficie del sustrato. R_p esta asociada a la resistencia de los poros del material depositado. Si este material es muy poroso, la resistencia que presenta es pequeña. Dentro de este circuito eléctrico, nos encontramos con dos sub-circuitos que representan dos procesos de relajación distintos. El primero está formado por la asociación en paralelo de R_{ct} que representa la resistencia a la transferencia de carga y Q_{dl} , que representa la capacitancia generalizada de la doble capa formada entre el electrodo y el electrolito. El segundo sub-circuito está formado por la asociación en paralelo de dos componentes: R_{sl} y L . R_{sl} representa la resistencia al paso de corriente de especies adsorbidas sobre la superficie del material depositado. El significado del elemento L , para muchos autores, no está muy bien definido puesto que algunos lo asocian a una posible transferencia de iones a través de la doble capa y otros procesos relacionados con modificaciones en la superficie. Aunque algunos autores denominan L como un elemento falsamente inductivo, es difícil que un proceso físico-

químico concreto simule un inductor. Otros autores lo interpretan como un condensador de carga negativa¹¹.

El circuito 2 presenta sólo dos procesos de relajación faradaicos. Dentro de él, el elemento R_{ct} se encuentra en serie con un sub-circuito formado por la asociación en paralelo de R_{sl} y Q_{dl} . Este subcircuito es representativo de la resistencia a la transferencia de carga debido a la presencia de un posible proceso de adsorción de especies.

El circuito 3 es el más simple de los tres y presenta tan sólo la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} y la capacitancia de la doble capa Q_{dl} en paralelo con la resistencia del electrolito y otras resistencias óhmicas, R_e ^{8,12-14}.

Los datos experimentales de las muestras electrodepositadas a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos (A, B y C) y a tiempos de deposición mayores a 5 minutos, se ajustan bastante bien al circuito 1. Los datos experimentales de las muestras depositadas a 1 minuto de tiempo de deposición y sobre los sustratos B y C se ajustan bastante bien al circuito 1 pero la muestra depositada sobre el sustrato A, se ajusta al circuito 2. Todas las muestras sintetizadas a 0.5 minutos, incluyendo los datos correspondientes a los tres sustratos sin recubrimiento, se ajustan al circuito 3 sólo en un rango de frecuencias 10 kHz a 10 Hz, dependiendo del caso (ver ajustes correspondientes en la figura). El ajuste a circuitos equivalentes de los espectros de impedancia completos de los tres sustratos de titanio sin recubrir y de las muestras sintetizadas a 0.5 minutos ha resultado prácticamente imposible debido a los altos valores de los errores obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales a circuitos que en muchas ocasiones no presentan un significado físico-químico.

Tal y como se ha comentado en el capítulo 2, Q_c , Q_{dl} y Q_{sl} son modelados por un CPE^{4,15}. En general, el elemento Q es definido como la asociación en paralelo de un elemento de difusión de Warburg (W) con un condensador. A la unión de estos dos elementos se llama elemento de fase constante (CPE). Se trata de un elemento distribuido cuya impedancia es

$$CPE = \frac{1}{C(j\omega)^n} \quad [A1.1]$$

donde el parámetro n es un factor adimensional de dispersión de la frecuencia que varía de 1 a 0, $\omega = 2\pi f$ y C es el valor de la capacitancia. Sólo en el caso de que $n = 1$, el elemento de fase constante es considerado como un condensador real. En EIS, este valor corresponde a una capa barrera relativamente homogénea. En el caso en que $n = 1$, la capacitancia del elemento de fase constante CPE se define como un condensador de placas plano-paralelas:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{S_{\text{depósito}}}{e} \quad [\text{A1.2}]$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), ϵ_r es la constante relativa, S es la superficie del electrodo y e es el espesor de la capa barrera.

El valor de n nos da una idea del comportamiento capacitivo no ideal de las capas barreras. La CPE se comporta como un elemento capacitivo que varía con la frecuencia. Su modificación al valor real de un condensador se encuentra explicado por efectos de distribución¹⁶, porosidad¹⁷ o más recientemente, por la distribución de capacitancias interfaciales¹⁸⁻¹⁹. La presencia de un elemento de fase constante en un circuito indica un proceso de difusión o de apantallamiento de reactivos y/o productos en la interfase. También el ajuste de su parámetro "n" nos introduce características como la rugosidad en este caso del material depositado.

La simulación de los circuitos equivalentes a los posibles procesos físico-químicos que pudieran transcurrir en la interfase electrodo/electrolito se encuentra reflejada en la figura siguiente.

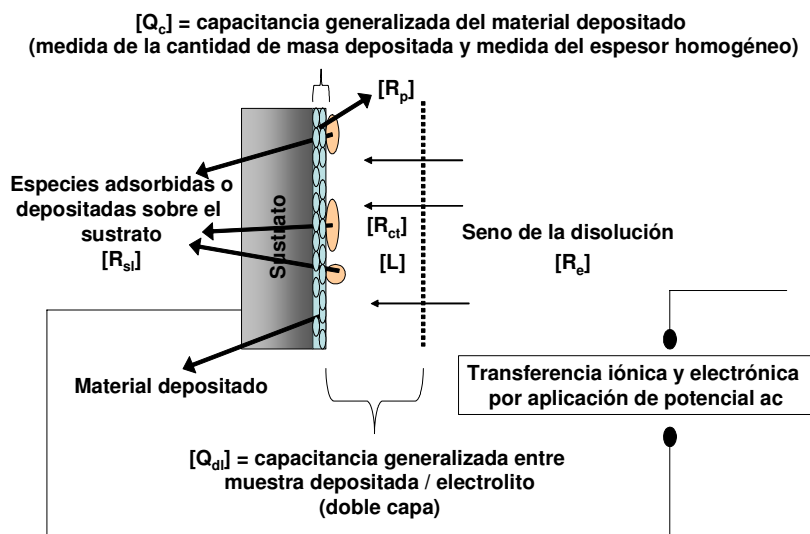


Figura A.11. Simulación de los fenómenos que ocurren en la medida

Los valores de los distintos elementos obtenidos tras el ajuste de los tres circuitos para las muestras se encuentran reflejados en las tablas siguientes.

Tiempo de deposición = 30 minutos								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ (Ω^*s^{-n})	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.40 ± 0.07	8.8 ± 2.4	0.66 ± 0.03	16.4 ± 0.4	185 ± 20	0.45 ± 0.02	4.9 ± 0.4	10 ± 1
B	2.39 ± 0.07	12.7 ± 4.0	0.65 ± 0.03	19.7 ± 0.6	218 ± 20	0.44 ± 0.02	4.8 ± 0.4	27 ± 5
C	2.33 ± 0.06	5.3 ± 1.3	0.71 ± 0.03	17.6 ± 0.4	179 ± 15	0.43 ± 0.01	4.6 ± 0.3	10 ± 1

Tabla A.2. Valores de los elementos del circuito 1 para las muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 30 minutos de tiempo de deposición

Tiempo de deposición = 15 minutos								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ (Ω^*s^{-n})	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.35 ± 0.05	10 ± 2	0.65 ± 0.02	16.3 ± 0.3	176 ± 14	0.45 ± 0.01	5.0 ± 0.3	9.9 ± 0.7
B	2.50 ± 0.07	12 ± 3	0.65 ± 0.03	20.6 ± 0.6	179 ± 15	0.45 ± 0.02	5.4 ± 0.5	18.2 ± 2.5
C	2.32 ± 0.06	10 ± 2	0.66 ± 0.03	17.0 ± 0.4	182 ± 15	0.45 ± 0.02	5.0 ± 0.4	10.0 ± 0.9

Tabla A.3. Valores de los elementos del circuito 1 para las muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 15 minutos de tiempo de deposición

Tiempo de deposición = 10 minutos								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ (Ω^*s^{-n})	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.41 ± 0.06	12.0 ± 3.0	0.66 ± 0.03	16.2 ± 0.3	156 ± 18	0.47 ± 0.02	5.1 ± 0.4	8.0 ± 0.8
B	2.45 ± 0.06	14.0 ± 4.0	0.66 ± 0.03	17.3 ± 0.4	172 ± 20	0.47 ± 0.02	5.4 ± 0.5	13.2 ± 1.5
C	2.45 ± 0.06	6.1 ± 1.5	0.70 ± 0.03	18.5 ± 0.4	144 ± 14	0.45 ± 0.02	5.0 ± 0.4	9 ± 1

Tabla A.4. Valores de los elementos del circuito 1 para las muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 10 minutos de tiempo de deposición

Tiempo de deposición = 5 minutos								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ ($\Omega \cdot s^{-n}$)	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.41 ± 0.06	14 ± 4	0.67 ± 0.03	21.0 ± 0.9	190 ± 23	0.45 ± 0.02	5.7 ± 0.7	23 ± 4
B	2.43 ± 0.06	18 ± 5	0.65 ± 0.03	17.3 ± 0.8	169 ± 25	0.49 ± 0.03	6.3 ± 0.6	17 ± 3
C	2.37 ± 0.05	8 ± 2	0.71 ± 0.03	18.2 ± 0.6	144 ± 20	0.46 ± 0.02	5.7 ± 0.5	8.5 ± 1.1

Tabla A.5. Valores de los elementos del circuito 1 para las muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 5 minutos de tiempo de deposición

Tiempo de deposición = 1 minuto								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ ($\Omega \cdot s^{-n}$)	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.14 ± 0.06	23 ± 2	0.55 ± 0.03	10.1 ± 0.3	58 ± 15	0.75 ± 0.02	20 ± 2	--
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ ($\Omega \cdot s^{-n}$)	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
B	2.38 ± 0.09	10 ± 4	0.66 ± 0.04	44 ± 16	95 ± 34	0.5 ± 0.2	16 ± 5	35 ± 50
C	2.23 ± 0.08	9 ± 3	0.69 ± 0.04	36 ± 13	77 ± 22	0.6 ± 0.1	15.5 ± 3.4	35 ± 40

Tabla A.6. Valores de los elementos del circuito 1 y 2 para las muestras electrodepositadas a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 1 minuto de tiempo de deposición

Tiempo de deposición = 0.5 minutos								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ ($\Omega \cdot s^{-n}$)	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ (Ωs^{-n})	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.30 ± 0.03	--	--	24.8 ± 1.4	31 ± 2	0.59 ± 0.01	--	--
B	2.37 ± 0.04	--	--	24.5 ± 1.2	8.2 ± 0.7	0.71 ± 0.01	--	--
C	2.39 ± 0.05	--	--	29 ± 2	10 ± 1	0.66 ± 0.01	--	--

Tabla A.7. Valores de los elementos del circuito 1 y 2 para las muestras electrodepositadas a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 0.5 minutos de tiempo de deposición

Tiempo de deposición = 0 minutos								
Sustrato	R_e (Ω)	$10^4 Q_c$ ($\Omega \cdot s^{-n}$)	n	R_{ct} (Ω)	$10^4 Q_{dl}$ ($\Omega \cdot s^{-n}$)	n	R_{sl} (Ω)	L (H)
A	2.69 ± 0.02	--	--	3800 ± 600	2.24 ± 0.03	0.900 ± 0.003	--	--
B	2.89 ± 0.07	--	--	9000 ± 3000	0.66 ± 0.02	0.920 ± 0.006	--	--
C	2.53 ± 0.02	--	--	7000 ± 400	0.69 ± 0.01	0.900 ± 0.001	--	--

Tabla A.8. Valores de los elementos del circuito 3 para los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C)

En las tablas anteriores se observa que para las muestras sintetizadas a tiempos de deposición comprendidos entre 30 y 5 minutos, los valores de la resistencia del poro R_p , no reflejados en las tablas correspondientes, son muy pequeños, del orden 10^{-6} . Este valor tan pequeño de la resistencia a la transferencia de carga a través del poro es indicativo de la alta porosidad de las muestras.

La figura A.12 muestra los valores de R_{ct} , Q_{dl} y Q_c , en función del tipo de sustrato empleado y del tiempo de deposición de las muestras sintetizadas a -575 mV, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales a los circuitos representados en la tabla A.1. En dicha figura, los valores de R_{ct} y Q_c se mantienen prácticamente constantes a lo largo de todo el rango de tiempo de deposición mencionado, siendo los órdenes de magnitud muy parecidos entre las muestras sintetizadas sobre los tres tipos de sustratos. Tan sólo se observa un ligero aumento en los valores de Q_{dl} conforme aumenta el tiempo de deposición. El valor de Q_c nos puede dar una idea del posible proceso de difusión a través de la película depositada en función del grado de recubrimiento de la lámina sobre el sustrato. Los valores obtenidos de su parámetro ajustable "n" se encuentran en un rango de 0.64-0.70 para todas las muestras analizadas, indicando que este elemento de fase constante se comporta como un elemento medio entre un condensador y un elemento difusivo de Warburg. Valores próximos a 0.5 (0.55-0.45) indican que hay una difusión que no cumple con la ley de la difusión (ley de Fick), es decir, su impedancia no es una solución analítica de la ecuación de la difusión, bien porque el contorno de la difusión (superficie del electrodo + deposición) no está bien definido geoméricamente o bien porque químicamente no es homogéneo. Si los valores de "n" son mayores a 0.55, aproximadamente, estamos ante un comportamiento más bien capacitivo inhomogéneo, es decir, existe una polarización o acumulación superficial de carga irregular en la superficie del electrodo más cercana al electrolito.

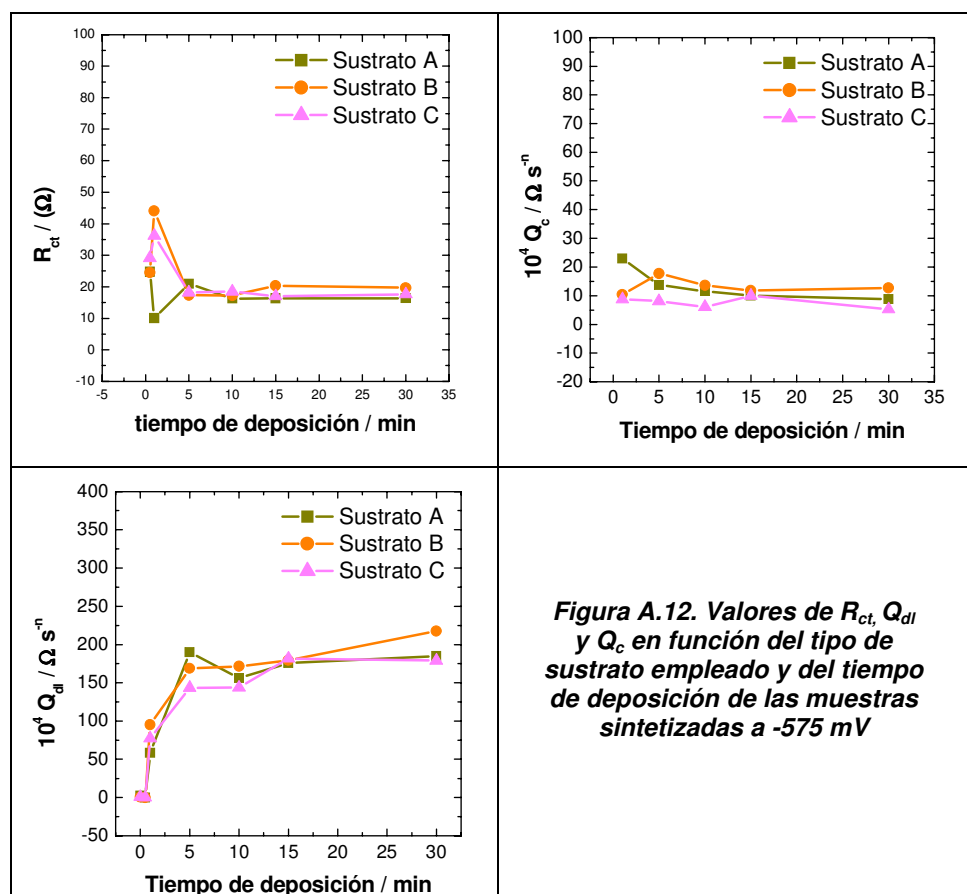


Figura A.12. Valores de R_{ct} , Q_{dl} y Q_c en función del tipo de sustrato empleado y del tiempo de deposición de las muestras sintetizadas a -575 mV

A tiempos de deposición menores (0.5 y 1 minutos) se observa una disminución de Q_{dl} , un ligero aumento de los valores de R_{ct} y un valor prácticamente constante de Q_c . Esta variación en los valores de los elementos de R_{ct} y Q_{dl} está acompañada por un cambio en el circuito equivalente.

Por último se observa igualmente, que los valores obtenidos de R_e para todas las muestras sintetizadas sobre los tres tipos de sustratos son prácticamente del mismo orden. Este resultado está de acuerdo con lo esperado ya que el electrolito empleado en la medida de la impedancia ha sido el mismo para todas las muestras analizadas.

Las figuras A.13 y A.14 muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido obtenidas de las muestras estudiadas.

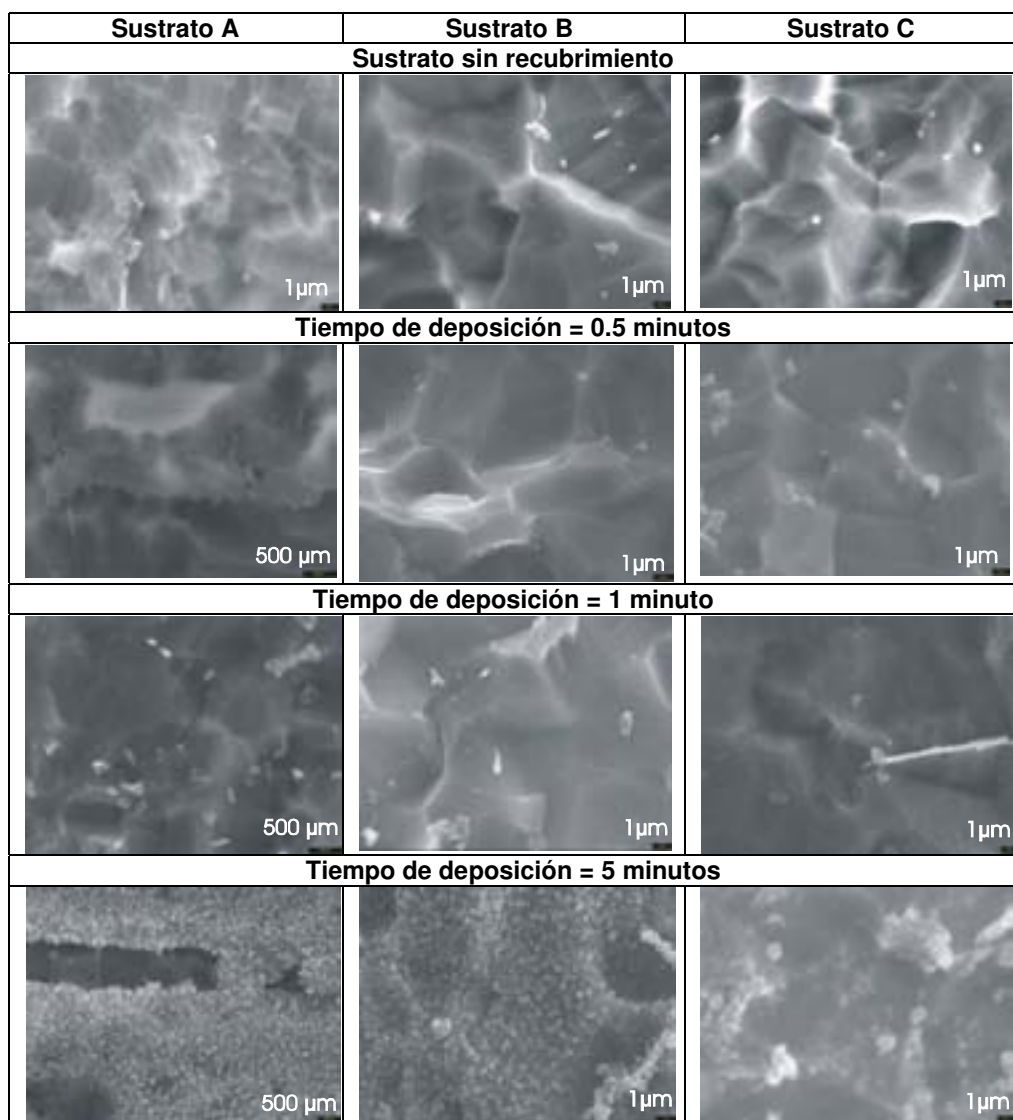


Figura A.13. Imágenes de microscopia de barrido electrónico de muestras sintetizadas a -575 mV, sobre los tres sustratos de titanio (A, B y C) y a tiempos de deposición de 0.5, 1 y 5 minutos

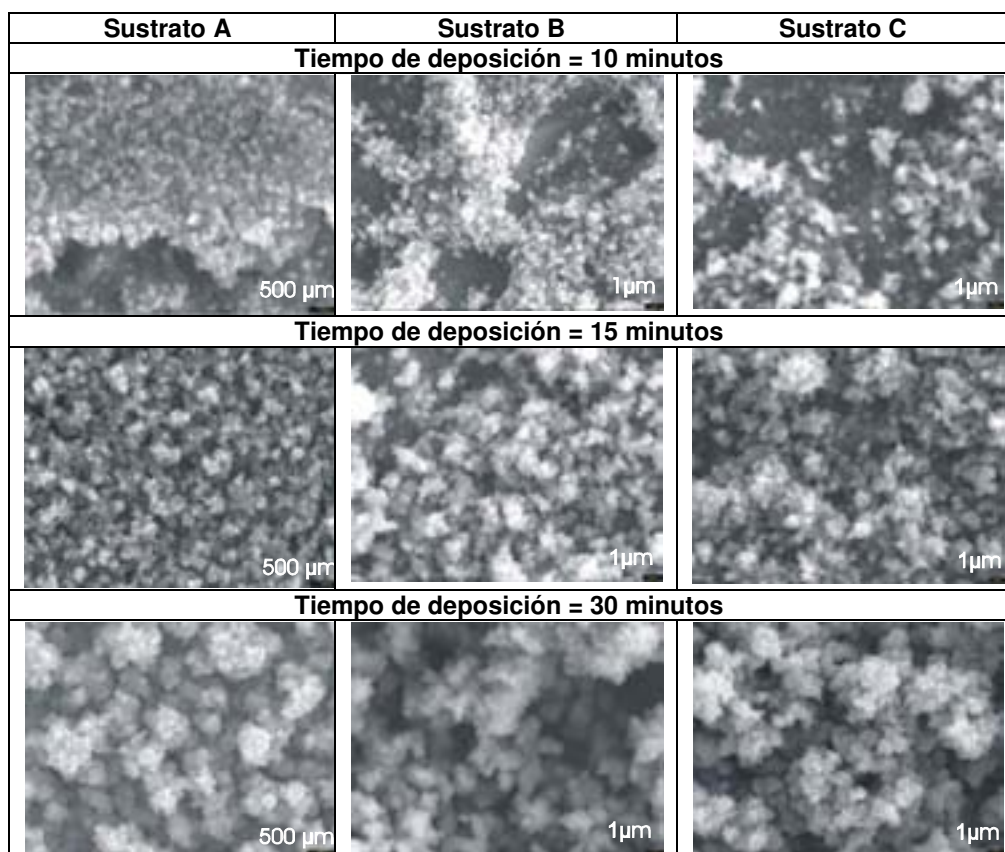


Figura A.14. Imágenes de microscopia de barrido electrónico de muestras sintetizadas a -575 mV, sobre los tres sustratos de titanio (A, B y C) y a tiempos de deposición de 10, 15 y 30 minutos

En las micrografías anteriores se observa, en primer lugar, que a medida que aumenta el tiempo de deposición, aumenta la cantidad de masa depositada sobre la superficie del sustrato. Una observación mas detallada de dichas imágenes nos permite afirmar que el titanio comienza a recubrirse de manera homogénea a partir de los 5 minutos de deposición, siendo este resultado independiente del tipo de sustrato empleado (A, B o C). Los resultados obtenidos de EIS indican que las muestras sintetizadas a tiempos de deposición superiores a 5 minutos presenta espectros de impedancia muy similares los cuales se ajustan bastante bien al mismo circuito equivalente y presentan valores ajustados de los elementos muy parecidos. Esto indica

que los recubrimientos formados a tiempos de deposición superiores a 5 minutos presentan, según los resultados obtenidos por EIS, las mismas propiedades eléctricas, con independencia del tiempo de deposición y por tanto, de la cantidad de masa depositada, y del tipo de sustrato de titanio empleado. Los resultados de EIS obtenidos de las muestras sintetizadas a tiempos de deposición inferiores a 5 minutos indican valores de impedancia más capacitivos que resistivos. Este resultado se encuentra en concordancia con el obtenido por SEM al observarse recubrimientos menos homogéneos en este conjunto de muestras.

Se concluye por tanto, que tras los análisis de EIS y de SEM obtenidos de las muestras sintetizadas a -575 mV, sobre los tres tipos de sustratos A, B y C, y a tiempos de deposición superiores a 5 minutos, las curvas de impedancia electroquímicas reflejan variaciones poco significativas en función del tipo de sustrato empleado y del tiempo de deposición. Sus espectros de impedancia reflejan la existencia de un único semicírculo deformado en, prácticamente, todo el rango de frecuencia analizado, y de un lazo en la zona de bajas frecuencias. La aparición de este lazo puede indicar bien un posible efecto de falsa inducción o bien una posible transferencia de iones a través de la zona de la interfase correspondiente al material depositado. Considerando el hecho de que ningún proceso físico-químico se comporta como un inductor, la presencia de este lazo en la zona de bajas frecuencias es debido a un proceso de transporte de masa. Por otro lado, las muestras sintetizadas a tiempos de deposición más cortos (0.5 y 1 minutos) presentan espectros de impedancia distintos a los anteriores, con diferencias más significativas en función del tiempo de deposición y del tipo de sustrato empleado. En ellos se observa igualmente un único semicírculo deformado en, prácticamente, todo el rango de frecuencia analizado y una alta dispersión de los datos en la zona de bajas frecuencias asociado quizá a un proceso de difusión del electrolito a través de la masa depositada. Estos espectros presentan valores superiores de la parte imaginaria de la impedancia, en comparación con los registrados en las muestras depositadas a tiempos mayores, indicando un aumento del carácter capacitivo en este conjunto de muestras. Las imágenes de SEM confirman el bajo grado de recubrimiento del sustrato en las muestras sintetizadas a 0.5 y 1 minutos, observándose aún los escalones y aristas propios de una superficie metálica.

Por otro lado, en ninguno de los espectros de impedancia correspondientes a las muestras sintetizadas a -575 mV se han observado separadas la impedancia interfacial correspondiente al electrolito de la correspondiente al material depositado ya que lo único que se observa es ese único semicírculo deformado en casi todo el rango de frecuencia analizado. Este hecho indica quizá un alto grado de porosidad en las muestras analizadas ya que es muy probable que al menos en la zona interfacial, el material depositado se encuentre empapado del electrolito. Este resultado concuerda con el obtenido en el ajuste de los espectros mediante un circuito equivalente, donde los valores de la resistencia asociada a la porosidad son muy bajos. También las imágenes de SEM correspondientes a estas muestras reflejan la existencia de granos y/o cristales muy pequeños cuya distribución sobre el sustrato de titanio da lugar a esa

morfología muy porosa denominada “tipo coliflor” que ya ha sido descrita y mencionada en apartados anteriores.

Por último, no se han observado procesos difusivos en las muestras sintetizadas a tiempos de deposición superiores a 5 minutos. Este hecho puede ser debido a que a pesar del alto grado porosidad que presenta estas muestras, el modo de compactación de las mismas hace que no se den procesos de difusión y de transporte de masas a lo largo de todo el espesor de la capa y que sólo la parte más externa del material depositado se encuentre empapada del electrolito. Una forma de estudiar el grado de compactación del material depositado es conociendo los tiempos de relajación ya que una muestra compacta tarda más en relajarse y por tanto su tiempo de relación es mayor que otra cuyo grado de compactación es menor.

Los resultados de EIS obtenidos del sustrato de titanio sin recubrir, independientemente del tratamiento previo al que ha sido sometido su superficie (tratamiento A, B o C), reflejan una alta capacitancia generalizada de la doble capa en comparación con los resultados obtenidos de EIS en las muestras sintetizadas a -575 mV. Este hecho indica un comportamiento capacitivo, típico de los electrodos que se encuentran idealmente polarizados, es decir, el sustrato sin recubrir se comporta como un condensador plano-paralelo. Por otro lado y a pesar de la alta dispersión de los datos en la zona de bajas frecuencias de los espectros, los valores de impedancia del sustrato C que se observan en esta zona, son ligeramente superiores a los del sustrato B y A, indicando quizá un mayor carácter resistivo a la transferencia de carga en las muestras electrodepositadas sobre el sustrato C que sobre los otros sustratos.

A.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] E. Budevski, G. Staikov and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 2559.
- [2] D.M. Kold, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), In: "Advance Electrochem. Electrochem. Eng.", **Vol. 11**, Wiley, New York, (1978) p. 125.
- [3] E. Herrero, L.J. Buller, J. Li, A.C. Finnefrock, A. B. Salomón, C. Alonso, J.D. Brock and H.D. Abruha, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 983.
- [4] J.R. Macdonald, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 1971.
- [5] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, In: "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", Ed. John Wiley & Sons, Inc., (1980) ISBN 0-471-05542-5.
- [6] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic and M. Smith, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3241.
- [7] J.E.B. Randles, in E. Yeager (Ed), "Transactions of the Symposium on Electrode Processes" (Wiley), New York, (1959), p. 209.
- [8] A. Lasia, in B.E. Conway, J.O.M. Bockris and R.E. White (Eds), "Modern Aspects of Electrochemistry", **No. 32**, Kluwer Academia, New York, (1999) p. 143.
- [9] B.A. Boukamp, in M.W. Kendig (Ed.), "Computer aided Acquisition of Corrosion Data" The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1985) p. 146.
- [10] J. Flis, Y. Tobiyama, C. Shiga and K. Mochizuki. *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 401.
- [11] D. Vanmaekelbergha and B.H. Ernebe, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2488.
- [12] M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, In A.J. Bard (Ed.), "Comprensión Treatise of Electrochemistry", **Vol. 9**, Plenum, New York, (1984) p.177.
- [13] J.R. Macdonald, In: "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and System", Ed. Wiley, New York (1987).
- [14] C. Gabrielli, In: "Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques". Technical Report **No. 24**, Solartron, Instruments, Farnborough, UK (1990).
- [15] P. Velásquez, D. Leinen, J. Pascual, J.R. Ramos-Barrado, P. Grez, H. Gómez, R. Schrebler, R. Del Río and R. Córdova, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 4977.
- [16] G.J. Brug, A.L.G. Van den Eden., M. Sluyters-Rehbach and H.J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275.
- [17] L.M. Gassa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Juttner and W.J. Lorenz, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 677.
- [18] T. Pajkossy, *Solid State Ion.*, **94** (1997)123.
- [19] Z. Kemer and T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, **448** (1998)139.



CAPÍTULO 4

**EMPLEO DE LÁMINAS DEPOSITADAS DE
 Cu_2O COMO ELECTRODOS NEGATIVOS DE
BATERÍAS DE IÓN-LITIO**

CAPÍTULO 4

“EMPLEO DE LÁMINAS DEPOSITADAS DE Cu_2O COMO ELECTRODOS NEGATIVOS DE BATERÍAS DE IÓN-LITIO”

4.1. INTRODUCCIÓN.

4.2. ELECCIÓN DE LOS ELECTRODOS.

4.3. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS MORFOLÓGICOS DE LA LÁMINA DE Cu_2O EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO.

4.4. ESTUDIO DEL RENDIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X.

4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

4.1. INTRODUCCIÓN.

El fin último de este trabajo de investigación es preparar láminas electrodepositadas de Cu_2O cuyas características estructurales y morfológicas hagan que puedan ser considerados como materiales competitivos en el diseño y construcción de baterías secundarias de ión-litio.

Las técnicas electroquímicas galvanostáticas y potencioestáticas permiten monitorizar en todo momento la reacción de oxidación y reducción reversible de estos materiales con el litio. El control y optimización de los parámetros que gobiernan esta reacción, así como su extensión en un largo número de ciclos de carga/descarga, permite elegir el mejor material electródico.

4.2. ELECCIÓN DE LOS ELECTRODOS.

En el capítulo anterior se presentó la síntesis y caracterización de un conjunto de muestras bajo distintas condiciones de preparación, estudiando la influencia que las distintas variables de electrodeposición ejercen sobre las características físico-químicas y morfológicas de las mismas.

Con objeto de estudiar cómo influye la morfología final del Cu_2O en el comportamiento electroquímico de las baterías, se han seleccionado tres tipos de electrodos con distinta textura superficial del conjunto de muestras estudiadas en el capítulo anterior. Estos electrodos son:

- Electrodos con morfología granular micrométrica (muy cristalinos).
- Electrodos con morfología granular submicrométrica y compacta.
- Electrodos con morfología granular porosa “tipo coliflor”.

De cada uno de estos tipos de morfologías, se van a probar dos espesores distintos con el fin de estudiar la posible influencia de este parámetro en el rendimiento electroquímico de estos electrodos. A continuación recordamos algunas de las características químicas y morfológicas de cada uno de los electrodos:

- **Electrodos con morfología granular micrométrica (muy cristalinos):** son electrodos sintetizados a un potencial aplicado de -150 mV. Contienen Cu_2O puro en su composición química, con textura granular formada por cristallitos poliédricos bien formados, cuya longitud mayor de arista oscila en torno a 1-2 μm . Su morfología la podemos recordar en la imagen SEM de la figura 4.1.

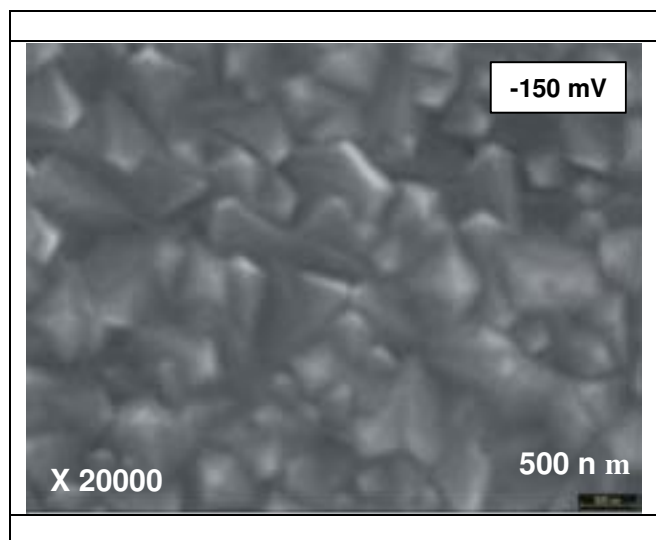


Figura 4.1. Imagen de microscopia electrónica de barrido de la superficie de una muestra electrodepositada a -150 mV

- **Electrodos con morfología granular submicrométrica y compacta:** son aquéllos sintetizados a un potencial aplicado de -400 mV. Estos electrodos de Cu_2O puro presentan textura superficial muy compacta con tamaños de partículas submicrométricas que oscilan entre los 60 y 450 nm, según las imágenes de AFM reflejadas en la figura 4.2.

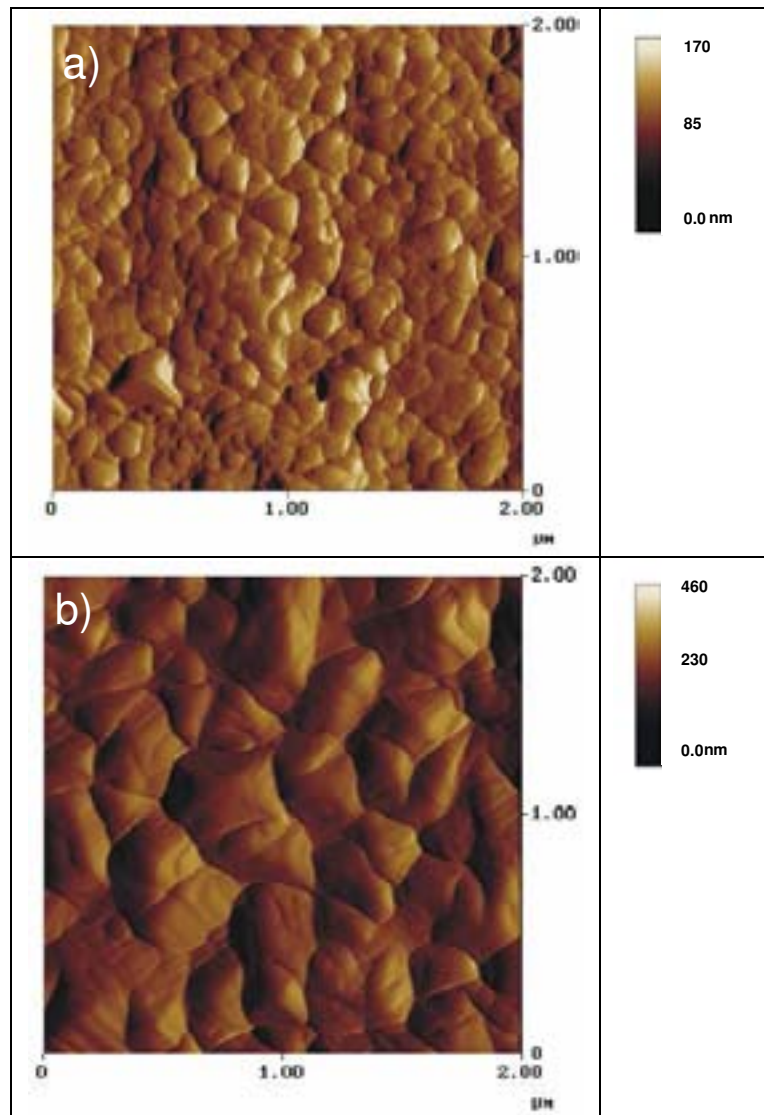


Figura 4.2. Imágenes de microscopia de fuerzas atómicas de la superficie de dos muestras electrodepositadas a -400 mV y sintetizadas a dos espesores distintos; a) 270 nm y b) 460 nm

- **Electrodos con morfología granular porosa “tipo coliflor”**: son electrodos de Cu_2O puro, sintetizados a un potencial aplicado de -575 mV. Exhiben una morfología granular y una aglomeración de partículas “tipo coliflor” (figura 4.3.). El tamaño de los granos, según imágenes de SEM, es inferior a $1 \mu\text{m}$ (en torno a $150\text{-}300$ nm) aunque este dato es difícil de precisar mediante esta técnica.

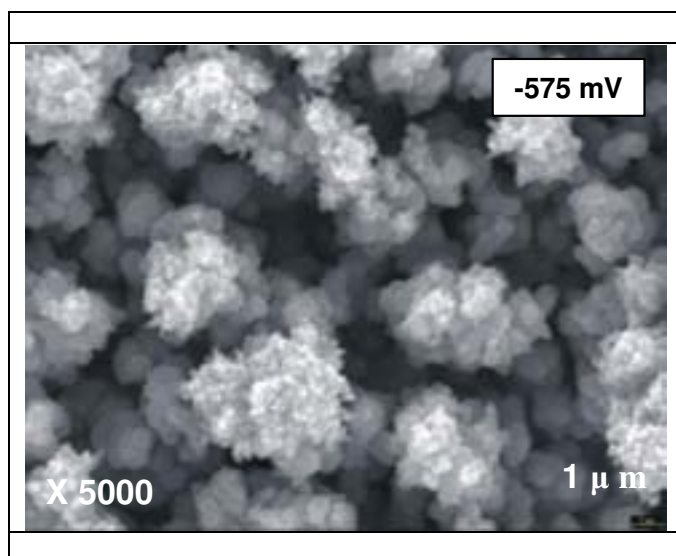


Figura 4.3. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de una muestra electrodepositada a -575 mV

Todos estos electrodos han sido sintetizados empleando un baño electroquímico a 30°C y pH 9, con una concentración de precursor de 0.4 M.

La tabla 4.1 muestra las condiciones de preparación y algunas de las características de los electrodos.

Morfología	Electrodo	Potencial (mV)	Masa depositada ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Espesor ^a (μm)
GRANULAR MICROMÉTRICA (muy cristalinos)	A	-150	0.18	0.3
	B	-150	0.60	1.1
GRANULAR SUBMICROMÉTRICA Y COMPACTA	C	-400	0.16	0.3
	D	-400	0.64	0.7
GRANULAR POROSA “TIPO COLIFLOR”	E	-575	0.93	1.3
	F	-575	1.19	3.5
	G	-575	4.60	13.3

^aValores estimados por SEM

Tabla 4.1. Condiciones de preparación y características de los electrodos de Cu_2O

Los datos reflejados en la tabla anterior muestran los siete electrodos probados; los electrodos A y B presentan morfología granular micrométrica (muy cristalina), de espesores 0.3 y 1.1 μm , los electrodos C y D presentan morfología granular submicrométrica y compacta, con espesores de 0.3 y 0.7 μm y los electrodos E, F y G presentan morfología porosa “tipo coliflor” con espesores de 1.3, 3.5 y 13.3 μm , respectivamente. De esta forma se estudian electrodos que no sólo presentan diferente textura superficial sino además distintos espesores, con la finalidad de estudiar también este parámetro en el comportamiento electroquímico de las láminas.

4.3. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS MORFOLÓGICOS DE LA LÁMINA DE Cu_2O EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS EN LAS BATERÍAS DE IÓN-LITIO.

Los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos sobre los electrodos seleccionados para este estudio se recogen en los dos artículos anexados a continuación y cuyo breve resumen se expone en este apartado. La bibliografía consultada en el desarrollo y elaboración de este capítulo se encuentra recogida en los dos artículos anexados y recopilada en el apartado 4.5 de este capítulo¹⁻³⁰.



Electrodeposition of Cu₂O: An Excellent Method for Obtaining Films of Controlled Morphology and Good Performance in Li-Ion Batteries

J. Morales,^{a,*} L. Sánchez,^{a,z} S. Bijani,^b L. Martínez,^b M. Gabás,^b
and J. R. Ramos-Barrado^{b,*}

^aDepartamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain

^bDepartamento de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

Highly uniform films of pure electrodeposited Cu₂O in variable particle size (micronic and submicronic), morphology, and thickness (0.3–13 μm) depending on the applied potential and the amount of electrical charge transferred were examined as working electrodes in lithium cells to check their suitability as anodes for Li-ion cells. The thinnest film studied delivered a specific capacity close to the theoretical value; such a capacity decreased with increasing film thickness and particle size. All films except the thickest exhibited excellent capacity retention upon extensive cycling irrespective of particle size. On similar thickness, the discharge capacity increased with decreasing particle size.

© 2005 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.1854126] All rights reserved.

Manuscript submitted July 30, 2004; revised manuscript received October 20, 2004. Available electronically January 24, 2005.

Oxides of 3d transition metals (Fe, Co, Ni, and Cu) react reversibly with lithium in a lithium cell below 1.5 V.¹ As shown by a number of studies, such a singular property makes them potential candidates for use as negative electrodes in Li-ion batteries.^{2–5} Copper oxides perform especially well in lithium cells,⁶ also, they are nontoxic, abundant and hence inexpensive. However, most studies in this context have focused on bulk materials and few have dealt with the performance of these oxides in thin film electrodes.^{7,8} The increasing interest aroused by thin Li-ion batteries for potential applications such as smart cards, CMOS-based integrated circuits and microdevices has opened up promising prospects for these novel material-based electrodes. Recently, our group reported on the electrochemical performance of nanocrystalline CuO thin films prepared by spray pyrolysis deposition from copper acetate solutions.⁹ These electrodes exhibit a good electrochemical response in lithium cells. However, this preparation methodology is confronted with a serious drawback (*viz.* the difficulty of obtaining clean surface deposits).

Electrochemical deposition is one of the most attractive methods for the synthesis of thin films. It provides advantages such as the ability to use a low synthesis temperature, low costs, and a high purity in the products. Also, electrodeposition allows the stoichiometry, thickness, and microstructure of the films to be controlled by adjusting the deposition parameters. A variety of materials can be prepared in this way.^{10,11} The usefulness of this method for designing electrodes for lithium batteries is also well-documented, particularly for tin alloy-based materials.^{12,13} In this work, the electrochemical deposition method was used to prepare Cu₂O films, which were recently shown to react reversibly with Li.¹⁴ Because the composition and microstructure of the films thus obtained is strongly affected by deposition variables, the primary aim of this work was to explore the possibility of obtaining Cu₂O films of variable morphology over the same substrate simply by adjusting the deposition parameters. The structural and textural properties of the films were determined from X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM) measurements; also, their reactivity towards Li in lithium cells was tested. The films were found to exhibit excellent capacity retention upon extended cycling.

Experimental

Cu₂O electrodeposition was accomplished by using a conventional three-electrode single-compartment electrochemical cell.

* Electrochemical Society Active Member.
^z E-mail: luis-sanchez@uco.es

Cu₂O films were electrodeposited in the potentiostatic mode on titanium substrates (plates 1 cm² in surface area) that were previously polished with emery paper, rinsed with deionized water, immersed in 24% HF for 20 s, and rinsed with water. A platinum sheet was used as counter-electrode and saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. Cu₂O was electrodeposited by reduction of an alkaline aqueous solution of cupric lactate according to the reaction $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, which was previously reported by Zhou and Switzer.¹⁵ The electrolytic bath contained copper (II) sulphate (0.4 M), and 3 M lactic acid as chelating agent; its pH was adjusted to 9 with sodium hydroxide. The bath temperature was 30°C. Variable applied potentials were tested with a view to obtain Cu₂O films of diverse microstructure and morphology. Deposits were air-dried at 100°C for further characterization.

Films were deposited by using an AMEL 2053 potentiostat. The structure and phase composition of the electrochemically deposited films were identified by X-ray diffraction (XRD) on a Siemens D5000 diffractometer using Cu K α radiation. The chemical composition of the films was examined by XPS. Spectra were recorded on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer using nonmonochromated Mg K α radiation ($h\nu = 1253.6$ eV). Binding energies were corrected with the binding energy values for C(1s) of adventitious carbon fixed at 284.6 eV. Spectra were processed by using PHI-Access V.6 and Multipak software, both from Physical Electronics. High-resolution spectra were fitted after Shirley background correction and satellite subtraction. The surface morphology of the films was examined in a JEOL JSM-5410 SEM.

Electrochemical measurements were made in a two-electrode cell, using lithium as counter-electrode. The electrolyte used was Merck battery electrolyte LP 40, which consists of 1 M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DEC) in a 1:1 w/w ratio. Rectangular 8 × 9 mm pieces of titanium coated with the active material were used as working electrodes. The amount of oxide attached to the substrate was determined by weighing the substrate before and after electrodeposition on a Sartorius microbalance sensitive to within ±1 μg. Cells were galvanostatically charged and discharged at a C/12 cycling rate, C being defined as 1 Li⁺ exchanged in 1 h. All electrochemical measurements were controlled via a MacPile II potentiostat-galvanostat.

Results and Discussion

The electrodeposition potential required for a synthesis in the potentiostatic mode is usually unknown. In this situation, linear sweep voltammetric measurements help one identify oxidation-reduction processes potentially undergone by the system of interest

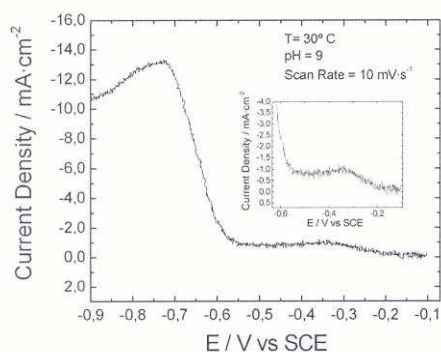


Figure 1. Linear sweep voltammogram for an aqueous solution of Cu²⁺.

and choose an appropriate potential. Figure 1 shows a typical cathodic scan performed between -100 and -900 mV at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The peak at -350 mV corresponds to the reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ and the subsequent formation of Cu₂O. On the other hand, the peak at ca. -700 mV is due to the reduction of Cu₂O to Cu. Therefore, the potential for the formation of stable Cu₂O ranges from -150 to -600 mV. Once the deposition conditions were established, Cu₂O films of variable morphology were obtained by changing the electrodeposition potential. Of the many deposits obtained, we selected five (Samples A, B, C, D, and E) the deposition conditions, amount deposited and coating thickness of which are shown in Table I.

The XRD patterns obtained over the applied potential range -150 to -575 mV (Fig. 2) exhibited the Ti peaks for the substrate, but none suggesting the presence of phases other than Cu₂O. The amount of material deposited, and hence that of electrical charge transferred, had no influence on film composition, only on peak intensity. No preferred orientation was detected, the relative intensities of diffracted lines were consistent with those tabulated in the corresponding JCPDS card. However, the potential used affected X-ray line broadening, which suggests differences in the degree of crystallinity between films. The signal-to-noise ratio was much better for the films deposited at the less negative potentials and diffraction peaks were appreciably broader for the films deposited at an applied potential of -575 mV. The full width at half-maximum (fwhm) for the two strongest reflections are shown in Table I. The lower crystallinity of Samples C, D, and E precluded accurate evaluation of the width of the (200) peak.

The morphology of the films deposited at an applied potential of -150 mV was similar to that reported by Laik *et al.*¹⁴ and Zhou and

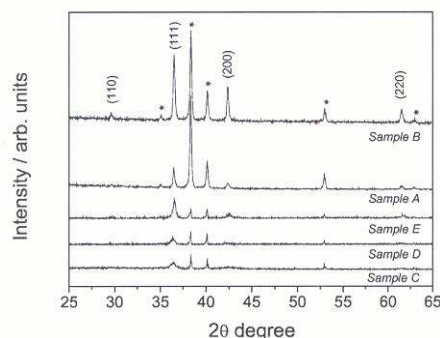


Figure 2. XRD patterns for Cu₂O films electrochemically deposited under different experimental conditions. Ti peaks are marked with an asterisk.

Switzer,¹⁵ namely: regular, well-faceted, polyhedral crystallites (Fig. 3a) the agglomeration degree of which increased with increasing deposition time. The length of the largest polyhedral edges ranged from 1 to $2 \mu\text{m}$. By contrast, the films deposited at the more negative potentials (-575 mV) exhibited a granular morphology and the grain agglomerates a cauliflower-like appearance (Fig. 3b) irrespective of the deposition time used, and hence of the film thickness. It should be noted that the grains were always smaller than $1 \mu\text{m}$ (ca. 150 – 300 nm). Thus, the SEMs revealed that particle morphology and size in the films deposited at an applied potential of -575 mV were rather different from those of the films deposited at -150 mV. This is consistent with the XRD patterns, where the films deposited at the more negative potential exhibited broader diffraction peaks. The electrochemical performance tests of Cu₂O film electrodes were conducted on these two groups of samples on account of their highly disparate morphologies.

The chemical composition of the films was studied from XPS measurements by varying the emission angle to shift the effective electron escape depth.¹⁶ Alternative methods for assessing changes in oxygen stoichiometry such as those based on the variation of the concentration with depth proved unsuitable for these films owing to the ease with which Cu²⁺ is reduced by Ar⁺ bombardment.¹⁷ Figure 4 shows the Cu 2p XPS spectra for sample E as recorded with the analyzer at an angle of 15° , 45° , and 75° , which correspond to different depths in the film. All spectra were identical, with an fwhm of 1.35 eV for the Cu 2p_{3/2} peak; this testifies to the high homogeneity of the films. The absence of "shake up" satellites excludes the presence of Cu²⁺ and the binding energy for Cu 2p_{3/2}, 932.7 eV, together with the modified Auger parameter, 1849.5 eV, indicate that the sole oxidation state in these deposits is Cu⁺.¹⁸ This is clearly

Table I. Preparation conditions and selected properties of Cu₂O thin films.

Film	Potential (V)	Electrical charge transfer (C)	Mass deposited (mg cm ⁻²)	Thickness ^a (μm)	fwhm ^b (111)	fwhm ^b (200)
Sample A	-150	0.53	0.18	0.3	0.2	0.3
Sample B	-150	1.68	0.6	1.1	0.2	0.2
Sample C	-575	1.00	0.92	1.3	0.6	-
Sample D	-575	2.68	1.19	3.5	0.5	-
Sample E	-575	10.11	4.6	13.3	0.4	-

^a Values estimated from SEM images.

^b Angle 2θ.

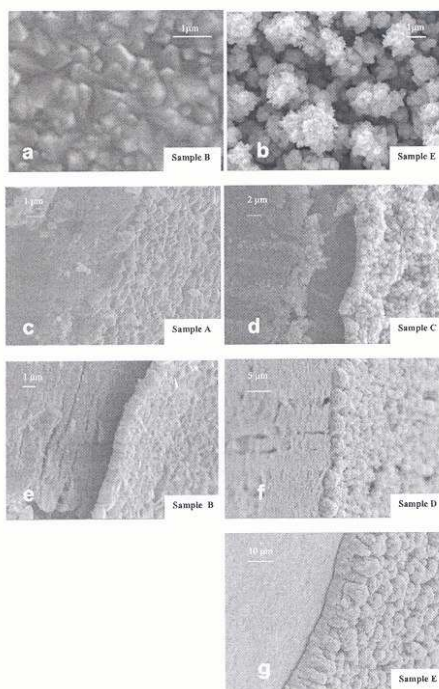
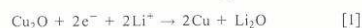


Figure 3. SEM images for Cu₂O deposits. (a) and (b) Top view c-g cross-sectional view.

consistent with the XRD results, from which a single, Cu₂O crystalline phase can be inferred. No other signals for the substrate or other atoms potentially involved in the electrodeposition process such as sodium or sulphur were detected. Only adventitious C, the presence of which was mainly due to specimen handling and the signal for which disappeared after few seconds of Ar⁺ etching, was detected. Therefore, our films possess a clean surface in addition to high homogeneity and purity.

Figure 5 shows the first galvanostatic discharge-charge curves for Li/Cu₂O cells. The discharge curves for Samples A and B (Fig. 5a) are similar and exhibit an abrupt drop in potential up to 1.25 V, followed by a smooth decrease up to 0.7 V. The Faradaic yield at such a potential is consistent with the following reaction



Below 0.7 V, the potential drop was more pronounced; an additional capacity of ca. 1 Li⁺ per formula unit was obtained at 0.0 V. This is only one-third of the value reported by Laik *et al.*¹⁴ for electrodeposited Cu₂O of similar particle morphology and has been ascribed to reduction of the electrolyte. It is likely that the Swagelok-type cell used in this work was the origin of the discrepancy as the amount of electrolyte was smaller than that employed in Ref. 14, an electrochemical quartz crystal microbalance. The discharge profiles for Samples C, D, and especially, E, are rather dif-

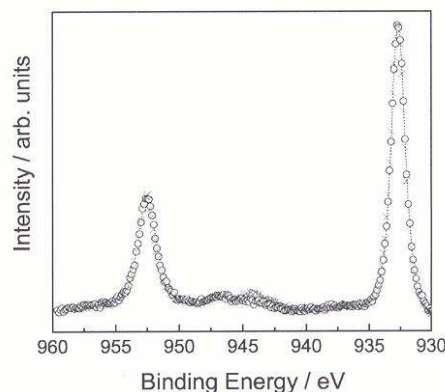


Figure 4. High-resolution XPS spectra for Cu 2p corresponding to sample E as recorded at different angles between the analyzer and the film surface. 15° (○); 45° (×); and 75° (●).

ferent (Fig. 5b). For samples C and D, the lithium uptake up to 0.7 V was ca. 1.7 per formula unit; for Sample E, it was barely 0.4. By contrast, the additional capacity of this latter sample was equivalent to the uptake of 1 Li per formula unit, which is similar to that for Sample A. Of the two main differences between the deposits (*viz.* particle morphology and film thickness), the latter seems to be the more influential. Cu₂O is known to be a poor semiconductor. Thus, an increased thickness, and hence an increased amount of material deposited, restricts the mobility of charge carriers, the cell becoming strongly polarized as a result. One must bear in mind the absence of conducting additives such as carbon black from these electrodes. Thus, in Sample E (*viz.* that with thickest film), Reaction 1 took place to a very small extent and most of the current was used to reduce the electrolyte. The absence of a slope change between 2.5 and 2.0 V, ascribed to CuO reduction,^{9,19} is consistent with the XRD and XPS data and excludes the presence of impurities of divalent copper.

The charge curves exhibited strong polarization the intensity of which was also dependent on film thickness. At best, the cell made from Sample A removed about 1.5 Li⁺ ions per formula unit at a cut-off voltage of 3.0 V, which is below the theoretical value for the Cu → Cu₂O oxidation process. However, the removal of up to 2 Li⁺ has been reported for electrodeposited Cu₂O.¹⁴ Theoretical calculations provided a film thickness of 210 nm, which is smaller than those in Table I. These results confirm the prominent role of layer thickness in the electrochemical response of these films. This was further confirmed for Sample E, which scraped from the substrate and the resulting powder mixed with polytetrafluoroethylene (PTFE) (5 wt %), and acetylene black (10 wt %). The electrode was prepared by pressing the active material in a stainless steel grid. The corresponding discharge and charge curves, not shown here, exhibited a different capacity. Thus, 2.0 faraday · mol⁻¹ was calculated for the oxidation process, consistent with a completely reversible character for Reaction 1.

Figure 5c shows the electrochemical response of the different samples on cycling over the 3.0-0.0 V range. Four of the five electrodes successfully preserved the capacity values delivered at the initial stages over 100 cycles. The best performing cell was that made from sample A. Its initial capacity, 275 Ah · kg⁻¹, slowly increased over the first ten cycles and then to a mean value of ca. 350 Ah · kg⁻¹, close to the theoretical one for Reaction 1 (375 Ah · kg⁻¹)

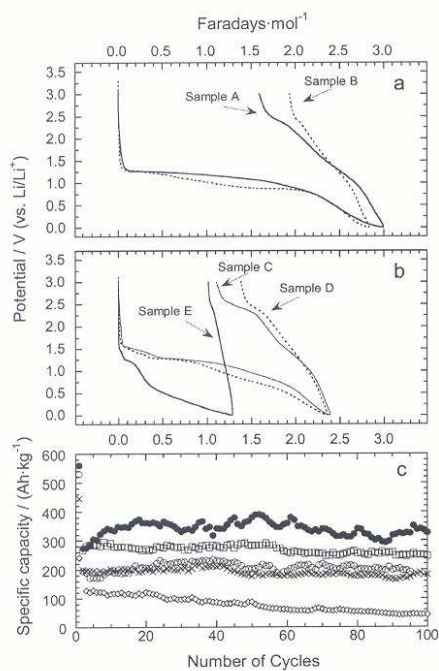


Figure 5. First discharge-charge curves (a and b) and cycling properties for Cu_2O deposits (c) [Sample A (●), Sample B (○), Sample C (□), Sample D (◇), Sample E (×)].

over the next 90. The increase in electrochemical activity of the film over the first few cycles suggests the progressive participation of most particles in Reaction 1, which is facilitated by the small thickness of the deposit; also, the effective contact between Cu_2O particles and the substrate facilitates electron transfer at the active material-substrate interface. Indeed, this is an advantage of these electrodes, which can deliver acceptable capacity on prolonged cycling without the need for electronic conducting additives. The specific capacity delivered by the cell is lower for thicker electrodes. Thus, Sample E, of greater film thickness, only provided $125 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$, which faded to $40 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ after one hundred cycles. However, cell performance was affected not only by film thickness, but also by particle size. The influence of the latter reflected in two

facts. First, although films B and C possessed a similar thickness, the latter, consisting of smaller particles, delivered a higher capacity. Second, the cycling properties of Samples B and D were similar in spite of their differences in thickness, which were small relative to other films (see Table I). Notwithstanding the greater film thickness of Sample D, the deposit was more porous and its grains were smaller and less crystalline, all of which can increase the reactivity of Cu_2O particles towards lithium. These two cells delivered a nearly constant capacity of ca. $210 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ upon successive cycling. Our results depart from those reported by Grugeon *et al.*,⁶ who found capacity retention on cycling to be strongly dependent on particle size and obtained their best results with micronic particles. We have no irrefutable explanation at present for the little influence of particle size on capacity retention in these films. In any case, our films unarguably exhibit good contact between electrodeposited particles and the substrate.

In summary, the electrodeposition technique is an excellent tool for preparing homogeneous cuprous oxide films with a controlled oxidation state and clean surface. The morphology and thickness of the film can be modulated by adjusting the synthesis conditions. Films thus prepared, particularly those of small or intermediate thicknesses, exhibit a good electrochemical response in lithium cells and excellent coulombic efficiency over repeated charge and discharge cycles.

Acknowledgments

This work was supported by Junta de Andalucía (Group FQM-175) and Ministerio de Ciencia y Tecnología (Projects MAT2002-04477-C02-02 and 01).

Universidad de Córdoba assisted in meeting the publication costs of this article.

References

- P. Poizat, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Nature (London)*, **407**, 496 (2000).
- G. X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H. K. Liu, and S. X. Dou, *J. Power Sources*, **109**, 142 (2002).
- F. Badway, I. Plitz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dollé, A. S. Gozdz, and J. M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A115 (2002).
- D. Larcher, M. Masquelier, C. D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J. B. Leriche, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A133 (2003).
- M. N. Orovane, R. A. Donlap, R. J. Sanderson, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A576 (2001).
- S. Grugeon, S. Laruelle, S. R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizat, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A285 (2001).
- Y. Wang and Q. Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A873 (2002).
- Y. Wang, Z. W. Fu, and Q. Z. Qin, *Thin Solid Films*, **441**, 19 (2003).
- J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, and M. Sánchez, *Electrochim. Acta*, **49**, 4589 (2004).
- V. Georgieva and M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73**, 67 (2002).
- E. W. Bohannan, M. G. Shumsky, and J. A. Switzer, *Chem. Mater.*, **11**, 2289 (1999).
- M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999).
- S. D. Beattie and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A894 (2003).
- B. Laik, P. Poizat, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A251 (2002).
- Y. Zhou and J. A. Switzer, *Scr. Mater.*, **38**, 1731 (1998).
- D. Briggs and M. P. Seah, Editors, *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd, New York (1990).
- F. Cano, C. L. Torres, and J. M. Bastidas, *Mater. Corros.*, **52**, 667 (2001).
- C. Drouet, C. Laberty, J. L. G. Fierro, P. Alphonse, and A. Roussel, *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 419 (2000).
- A. Débart, L. Dupont, P. Poizat, J.-B. Leriche, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1266 (2001).

Available online at www.sciencedirect.com

Thin Solid Films 515 (2007) 5505–5511

www.elsevier.com/locate/tsf

Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries

S. Bijani^a, M. Gabás^{a,*}, L. Martínez^a, J.R. Ramos-Barrado^a, J. Morales^b, L. Sánchez^b^a Dpto. de Física Aplicada I, Laboratorio de Materiales y Superficies (Unidad Asociada al C.S.I.C.), Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain^b Dpto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, SpainReceived 20 April 2006; received in revised form 5 December 2006; accepted 10 January 2007
Available online 17 January 2007

Abstract

Uniform films of Cu₂O with thickness below 1 μm were prepared from a Cu(II) lactate solution. The deposits were compact and of high purity with the particle size varying from 60 to 400 nm. They were tested as electrodes in lithium batteries and their electrochemical response was consistent with the Cu₂O+2e⁻+2Li⁺ ↔ 2Cu+Li₂O reaction. Nevertheless, the reversibility of this reaction was dependent on thickness. Kinetic factors associated with the poor electronic conductivity of Cu₂O could account for the relevance of the influence of film thickness. The thinnest film, about 300 nm thick, exhibited the best electrochemical performance by sustaining a specific capacity as high as 350 Ah kg⁻¹. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Li-ion batteries; Electrodeposition; Copper (I) oxide; Thin film

1. Introduction

Oxides of 3d transition metals (Fe, Co, Ni and Cu) have recently been proposed as potential candidates for use as negative electrodes in Li-ion batteries [1–5]. Copper oxides are especially attractive in lithium cells because of their good performance [6]; also, they are non-toxic, abundant and hence inexpensive. In particular, CuO and Cu₂O films were shown to exhibit a good electrochemical response in lithium cells [7,8]. Recently, we have reported about the reactivity of Cu₂O thin films with lithium [9]. These films were prepared using the electrodeposition technique, which provides advantages such as the possibility of using low synthesis temperature, low cost and a high purity in the product yield. In that preliminary report, the results pointed out the improvement in cell performance with decreasing film thickness. The best performance was obtained for the thinnest film formed by highly crystalline micrometric polyhedral-shaped particles. It has been reported that both, the decrease in particle size and crystallinity [10] result in an improved reactivity towards lithium. By modifying the electro-

chemical deposition conditions, it is possible to prepare highly homogeneous and uniform thin film Cu₂O deposits, formed from particles within the range of submicrometric or nanometric size and with scanty crystallinity. In this paper, we report on the study of their electrochemical properties when acting as electrodes in lithium cells and confirm the key role played by the coating thickness, which is more important than that played by particle size and crystallinity. To have a more accurate understanding of the electrochemical reaction that these deposits experience, their structure and microstructure at different steps in the charge and discharge reactions are examined by combining *ex-situ* X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) measurements.

2. Experimental details

Cu₂O electrodeposition was accomplished by using a conventional three-electrode single-compartment electrochemical cell. Cu₂O films were electrodeposited by cathodic reduction of copper (II) lactate, in a potentiostatic mode, on titanium substrates using an AMEL 2053 potentiostat. Substrates were previously polished with emery paper, rinsed with deionized water, immersed in HF solution for 20 s, and then rinsed again with

* Corresponding author. Tel.: +34 952 13 70 57; fax: +34 952 13 23 82.
E-mail address: mgabas@uma.es (M. Gabás).

Table 1
Preparation conditions and characteristics of the films

Film	Applied potential (mV)	Deposited amount (mg/cm ²)	Thickness ^a (nm)	Particle size ^b (nm)
A	−400	0.64	700	150–450
B	−400	0.16	300	60–240

Values estimated from: SEM images^a; AFM images^b.

deionized water. A more detailed description of the electrochemical deposition process is described in Ref. [9].

The structure and phase composition of the electrochemically deposited films were identified by XRD on a Siemens D5000 diffractometer using Cu K α radiation. The surface morphology of the films was examined by using SEM and atomic force microscopy (AFM). SEM images have been obtained on JEOL JSM-5410 and JSM-6400 microscopes, their accelerating voltages were 35 KV and 20 KV respectively. Topographic AFM examinations were performed by using a Nanoscope IIIa contact-mode AFM (Digital Instruments). Type NP cantilevers (Digital Instruments) with Si₃N₄ tips and a spring constant of 0.58 N m^{−1} were employed.

The surface chemical composition was examined with XPS measurements. Spectra were recorded on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer using non-monochromated Mg K α radiation ($h\nu=1253.6$ eV). Binding energies were corrected with the binding energy value for C 1s of adventitious carbon fixed at 284.8 eV. Spectra were processed by using PHI-Access V.6 and Multipak software, both from Physical Electronics.

Electrochemical measurements were made in a two-electrode cell, using lithium as counter-electrode. The electrolyte used was Merck battery electrolyte LP 40, which consists of 1 M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) and diethylene carbonate (DEC) in a 1:1 w/w ratio. Rectangular 8 × 9 mm pieces of titanium coated with the active material were used as working electrodes. The amount of oxide attached to the substrate was determined by weighing the substrate before and after electrodeposition on a Sartorius microbalance sensitive to within ± 1 μ g. Cells were galvanostatically charged and discharged at a C/12 cycling rate, C being defined as 1 Li⁺ exchanged in 1 h. All electrochemical measurements were controlled via a MacPile potentiostat–galvanostat.

3. Results and discussion

Previous works have demonstrated that Cu₂O films can be deposited by the cathodic reduction of copper (II) lactate at different pH and bath temperatures, on various substrates [11–13], according to the electrodeposition reaction:



These studies show that the phase composition, grain size, surface texture, and crystallinity of the films depend strongly on the bath pH and temperature as well as the deposition potential applied. In fact, grain size can be roughly controlled simply by varying these deposition parameters, but low crystallinity films are better achieved when low bath temperatures and pH values around 9 are imposed. Thus, in this work, we fixed the depo-

sition parameters at a temperature of 30 °C and the pH at 9. The preparation of various deposits at different fixed applied potentials showed that single phase cuprous oxide films could be obtained in a potential window between −150 and −575 mV vs. a saturated calomel electrode (SCE). Although at this latter potential, deposited Cu₂O particles were submicronic and of low crystallinity [9], uniform films were only obtained with thickness of over 1 μ m. To study the influence on electrochemical yielding of this latter parameter, intermediate applied potentials were tested to prepare thinner films. The potential selected was −400 mV vs. SCE, appropriate for obtaining thin, homogeneous and uniform deposits. Two deposits of different thicknesses were prepared (A and B), the synthesis conditions and some properties of which are shown in Table 1.

The XRD patterns of the films (Fig. 1) only exhibited sets of reflections consistent with those of the Ti substrate and Cu₂O phase [14]. The Cu₂O reflections for the film B were weaker, consistent with the smaller amount deposited. When comparing the intensity of the reflections observed with the JCPDS pattern, a preferential orientation appears, thus suggesting a habit growth for the crystals along the [h00] direction. For both films, the reflections were very broad, which is indicative of a highly disordered lattice and a low crystallite size.

In Fig. 2, SEM cross-section images of films A and B are shown, displaying both their uniform and reduced thickness. The estimation of particle size in these films was beyond the resolution of our microscope, since SEM images revealed compact and non-porous deposits. AFM images (Fig. 3) confirmed the compactness of these films but also allowed the estimation of particle size. The value increased with the deposition time and varied from 150–450 nm for film A, to 60–240 nm for film B.

The surface chemical composition of the as-deposited films were examined from *ex-situ* XPS spectra. The elements observed on film surface were Cu, O and C, no trace of Ti or

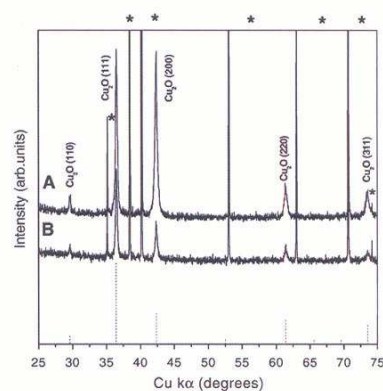


Fig. 1. XRD patterns for Cu₂O films electrochemically deposited under the different experimental conditions shown on Table 1. Ti peaks are marked with an asterisk. Dotted lines are Cu₂O reflections.

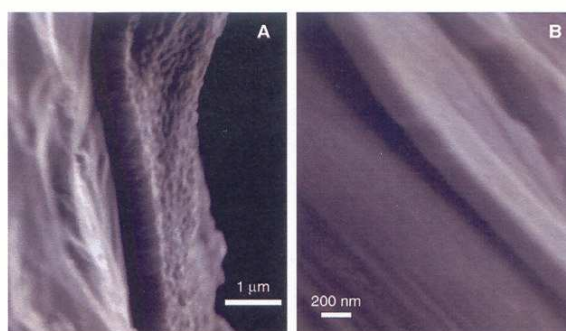


Fig. 2. SEM micrographs of the cross-sectional view for films A (above) and B (below). Film surface is deviated $\sim 15^\circ$ from orthogonality.

another contaminant element were detected. Cu 2p, Cu Auger, O 1s and C 1s signals were recorded. These measurements were performed varying the emission angle to shift the effective electron escape depth. The absence of “shake up” satellites in the Cu 2p signal excludes the presence of Cu²⁺. The Cu 2p_{3/2} photoemission peak fits perfectly with a peak centered at a binding energy of 932.3 ± 0.1 eV and with a full width at half maximum of 1.35 ± 0.1 eV (Fig. 4A). This fact, together with the values of the Auger parameter – between 1848.8 and 1849.5 eV – indicate that the only existing oxidation state in these deposits is Cu⁺. The O 1s signal was very broad, but after a short Ar⁺ sputtering treatment (0.2 min in duration), its width decreased. In addition, the diminution of C 1s signal intensity, both experimental facts confirmed the elimination of an adventitious contamination layer on the as-deposited samples with a mild Ar⁺ etching. Therefore most of the oxygen that remained after sputtering on the film must be that corresponding to Cu₂O. In Fig. 4B, it is possible to see the O 1s signal after Ar⁺ treatment. The data correspond to different escape depths, where emission angles were 15° (for the superficial layer) and 75° (for the deeper layer), and the discontinuous line corresponds to the expected O 1s signal coming from a pure Cu₂O sample. Differences between signals coming from different depths evidence the fact that contamination was restricted to a very superficial layer. The signal coming from the deeper layer is almost coincident with the oxygen in a Cu₂O reference sample, which is indicative of the purity of the deposits. These XPS results corroborate that our electrodes are a single phase Cu₂O.

In what follows, we present the results obtained from the tests of the films as electrodes in Li batteries. Fig. 5 shows the first and fifth galvanostatic discharge–charge curves for the Li/Cu₂O cells. The voltage profiles are similar to those already described for bulk Cu₂O [6], and consistent with the reaction:



However, the Faradaic yield of the deposits exceeds the stoichiometric value for two electrons, 2.6 and 2.9 for films A and B respectively, thus increasing in value as the coating thickness

decreases. This over-discharge is ascribed to the reduction of electrolyte, which forms a solid electrolyte interphase (SEI) layer surrounding the metallic particles [15,16] and accounts for the steeply potential drop below 0.5 V. The amount of electricity

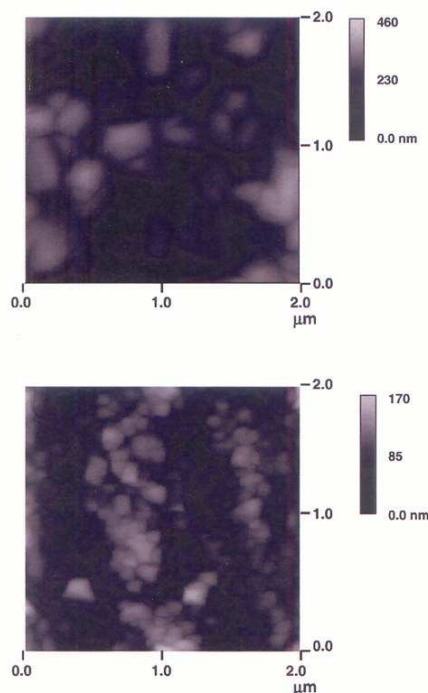


Fig. 3. AFM images corresponding to films A (above) and B (below).

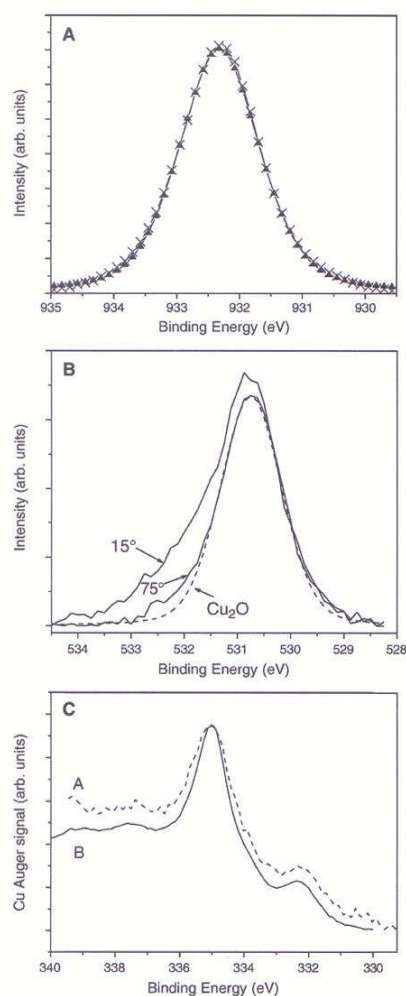


Fig. 4. A) Experimental data -X- and fitted spectrum -▲-, of the Cu $2p_{3/2}$ peak corresponding to film A as-deposited. B) O 1s experimental data corresponding to film A as-deposited, taken after 0.2 min of Ar^+ sputtering at two different depths, together with a reference signal corresponding to oxygen in Cu_2O (discontinuous line). C) Cu Auger signal after the first charge-discharge cycle corresponding to films A (dash line) and B (continuous line).

involved in the first discharge was partially extracted in the subsequent charge process. The amount extracted in terms of Li atoms was 0.8 and 1.1 per formula unit for deposits A and B, respectively. During the charge process Cu_2O was formed, which

is a poor semiconductor compound. An increased thickness restricts the mobility of charge carriers and the cell becomes strongly polarized as a result. One must bear in mind the absence of conducting additives such as carbon black to these electrodes. Thus, the $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ oxidation process will be favoured in particles near to the substrate, which would electronically isolate the outer particles of the film and this would explain the observed irreversibility of the electrochemical process. A decrease in thickness should reduce the distance between the active particles and the substrate, thus enhancing the charge transfer at the substrate-electrode and electrode-electrolyte interfaces. An electrochemical behaviour dependence on thickness has also been reported for LiFePO_4 films [17]. At the fifth cycle, the amount of Li inserted decreased considerably and tended to equalize (1.25 and 1.35 Li^+ ions, respectively, for films A and B). At this point, the amount inserted and removed is virtually equal for both electrodes.

The above considerations can help to explain the evolution of the specific capacity values delivered by the $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{O}$ cells on cycling (Fig. 6). The electrodes successfully maintained the capacity values delivered at the initial stages over more than fifty cycles. An unusual evolution was that repeatedly observed for film B, whereby an increase of the specific capacity after the first twenty cycles has been detected and its subsequent stabilization over the 30th cycle in 350 Ah kg^{-1} , a value close to the theoretical one (375 Ah kg^{-1}), suggesting that most particles of the film are now active in the electrochemical process. So far, we do not have an accurate model to explain that a certain fraction of the deposit should need to undergo more than 20 cycles in order to participate in the lithium reaction. It cannot be only explained on the basis of compactness, since this effect is not observed in the deposit made with film A. Under a similar degree of particle agglomeration, the expansion and shrinkage of the structure caused by the lithium insertion/extraction processes are more

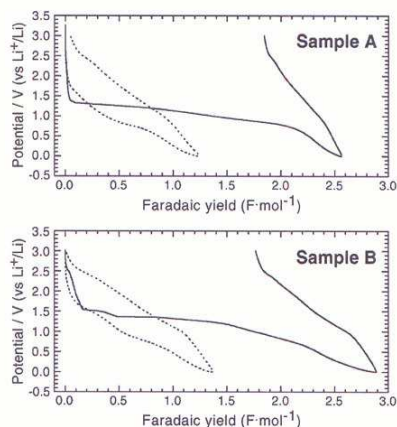


Fig. 5. First (—) and fifth (·····) charge-discharge galvanostatic curves for $\text{Li}/\text{LiPF}_6 \text{ EC-DEC}/\text{Cu}_2\text{O}$ cells.

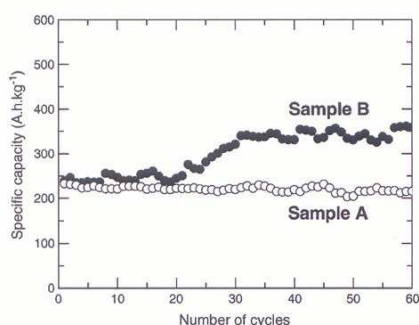


Fig. 6. Variation of the specific capacity with number of cycles for $\text{Li/LiPF}_6\text{EC-DEC/Cu}_2\text{O}$ cells.

difficult to accommodate in a thicker film, leading to strong stresses that may affect the electrode integrity. In fact, as it is shown in the SEM image of Fig. 7, the electrode made from film A after 20 cycles appeared to be fractured, while in electrode B, no cracks are observed after the same number of cycles. The mechanical degradation of the electrode A could not be as determinant for the electrochemical yielding as in bulk electrodes, since there is a good electrical contact between all the isolated islands and the collector substrate (inherent to good electrodeposited electrodes). In fact, our cracked electrode maintains for a large number of cycles its capacity, no changes are observed from cycle 20 to cycle 60 (Fig. 6). On the contrary, the electrochemical response of electrode B improves after the 20th cycle. Thus, if cracks are not a major obstacle for the electrochemical performance of these electrodes, it seems more plausible that the combination of the small particle size and the reduced thickness of film B is an important factor for its improved electrochemical response. On the other hand, the performance of the cell made from film B after prolonged cycling is similar to that of the thinnest film reported in Ref. [9] made from micrometric pseudopolyhedral particles, with a similar deposited mass and thickness. Therefore, regarding electrochemical performance, thickness seems to be the more determinant parameter than the particle morphology and size, and its optimization allows capacities to be obtained that are close to that calculated from Eq. (1). Irrespective of the particle size of Cu_2O , this could be a consequence of the Cu microstructure formed during the discharge process, which is very similar in every electrode, and resulting in a similar reactivity towards lithium. If this is the case, then the kinetic factors related to the coating thickness would be responsible for the better or worse battery performance.

To corroborate some of the above considerations, XRD, XPS and SEM techniques were employed to characterize the electrodes at different stages during the electrochemical cycling. Fig. 8 shows *ex-situ* XRD patterns obtained for film B, the film with the smallest amount deposited. Film A shows similar diffractograms. When the electrode is discharged to 0.0 V

(diffractogram a), the peaks belonging to Cu_2O disappear, whereas the presence of a broad peak at $2\theta=43.3^\circ$ clearly reveals the formation of copper, consistent with reaction (1). On charging the cell at 3.0 V (diffractogram b), the peak corresponding to the Cu phase does not disappear, but rather decreases in intensity, thus suggesting a partial oxidation of Cu. These results are consistent with the specific capacity values obtained, being smaller than that calculated from reaction (1). Similar *in-situ* XRD results were found with electrodes made from bulk Cu_2O , either as micro- or submicrograins [6]. Unfortunately, no peaks assigned to Cu_2O are detected in the patterns of Fig. 8. The reason why this phase is not detected is unclear. Its formation as a highly distorted phase –equivalent to a pseudo-amorphous state –should be consistent with the absence of reflections. Cu is present even after the 60th charge (diffractogram d), although its peak intensity is reduced. As shown above, at this cycling stage an increase of the specific capacity was observed (see Fig. 6), consistent with an increase in the volume fraction of the film involved in the electrochemical reaction. The assignment of the peak observed at $2\theta=35.9^\circ$ is controversial. A mixed oxide of

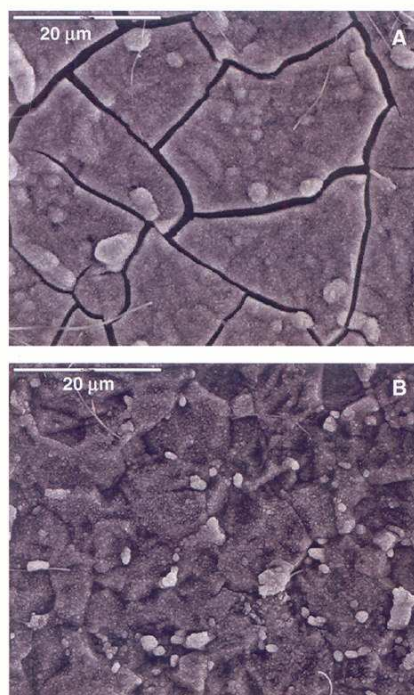


Fig. 7. SEM micrographs of the electrodes corresponding to samples A (above) and B (below) after 20 complete discharge-charge cycles.

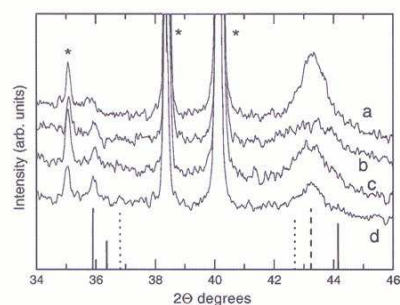


Fig. 8. XRD patterns of film A submitted to different charge/discharge processes; (a) after the first discharge at 0.0 V, (b) after the first, (c) the twentieth and (d) the sixtieth charge at 3.0 V. The following XRD patterns obtained from ICDD cards are included: (—) $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$, (.....) Cu_2O , (---) Cu. [* peaks belonging to the Ti substrate].

composition $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ is described in [18] which possesses a strong reflection at this spacing. However, the absence of other intense lines, together with the electrochemical data, rule out the formation of such phase.

The XPS spectra of the charged electrodes after 1, 20 and 50 cycles are influenced by a thick layer corresponding to the electrolyte, thus hindering the analysis of the peaks belonging to the active material. After a very short Ar^+ sputtering period (0.2 or 0.4 min) the Cu signal is visible in some of these films. Analysis of the Auger spectra shows that most of the Cu found is in the metallic state (Fig. 4C), consistent with the X-ray patterns. In the former figure, data were taken after the first complete cycle. The Auger signal shape is coincident for both electrodes and it probes the presence of metallic Cu on the surface of the electrodes. These results support the hypothesis that the insertion–deinsertion process is not completely reversible in the whole volume of the film. It is worth mentioning that XPS is a surface technique which allows exploring the first layers of the film. The XPS spectra indicate that the volume fraction that remains inactive after the first discharge – as a Cu metallic phase – is found mainly close to the surface of the film. This should be consistent with the model used for describing the charge/discharge values, the more particles that are close to the substrate the better the reversibility of reaction (1).

The surface of the electrodes after the cycling process was examined by SEM. In Fig. 9, three images corresponding to electrode B are shown. Fig. 9A reflects the film surface after the first discharge process. The original film morphology has disappeared and needle-like particles can be observed, which, according to the XRD and XPS results, must be identified as metallic Cu. This peculiar growing habit of metallic particles has also been identified in lithiated NiO films. This observation is considered to be indirect evidence for the nanoparticles agglomeration and the formation of a SEI-like layer upon cycling [19]. Therefore, and taking into account our SEM observations, we must accept that the habit growth of copper particles is modified by the thick SEI layer formed on the

electrode surface and detected by the XPS technique. A similar picture was taken for the electrode after the twentieth charge process (Fig. 9B). The needle-like particles, formed after the first discharge process, are still on the surface of the film.

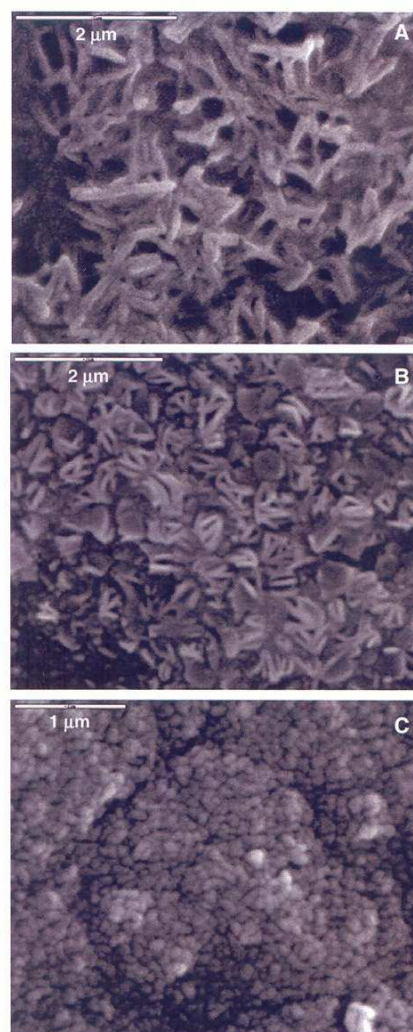


Fig. 9. SEM images of film B submitted to different electrochemical processes; (A) after the first discharge at 0.0 V; (B) after the twentieth and (C) the sixtieth charge at 3.0 V.

Therefore, the electrical isolation of the outer layers during the charge process is confirmed. After the sixtieth charge process the needle-like particles are no longer observed (Fig. 9C). At this stage the delivered specific capacity is near to that calculated from reaction (1) and the metallic Cu XRD peak intensity is notably reduced (see Fig. 8d).

4. Conclusions

The electrodeposition technique is an excellent tool for preparing homogeneous cuprous oxide films with a controlled oxidation state and clean surface. The morphology and thickness of the film can be modulated by adjusting the synthesis conditions. At -400 mV one can obtain compact and dense films of reduced thickness (below $1\ \mu\text{m}$) with particles of small size (in the range of submicronic or nanometric size). Films thus prepared, were tested as electrodes in lithium cells. The discharge capacity delivered by the cell was different for every electrode, the thinnest one showing a capacity value that approaches the one based on the Cu₂O/Cu redox pair on prolonged cycling. These results are consistent with previous reports on the significant role played by thickness for observing a good reversibility towards the lithium reaction. The proximity of particles to the substrate seems to be a key factor for allowing the charge transfer at the interface electrode–substrate, as Cu₂O is a poor conductor and no electronic conductor additives, such as carbon black, were added. Other properties, such as particle size – within a submicrometric or nanometric range – seem to play a minor role. One reason could be that the microstructure adopted by the Cu formed on discharging the cell, highly disordered and with small crystallite size as revealed from the highly broadened X-ray diffraction profiles, is independent of the morphology and particle size of the pristine Cu₂O. This could also explain the good capacity retention on cycling, independent of coating thickness, as observed for every film. XRD, XPS and SEM techniques revealed the formation of copper as needle-like particles on discharging the cell, which confirms the electrical isolation of outer layers during the electrochemical process. This peculiar habit growth of metallic particles has been found in other related systems, i.e. lithiated NiO films. Unfortunately, the presence of Cu₂O on charging the cell could not be detected due to: (i) the formation of a thick layer of the electrolyte coating the

particles that hindered the analysis of the XPS Cu signal – in those spectra where the Cu signal could be identified, it was consistent with metallic Cu –; and (ii) its reduced crystallinity – the pristine material was poorly crystallized as well – being responsible for the lack of peaks in the XRD pattern.

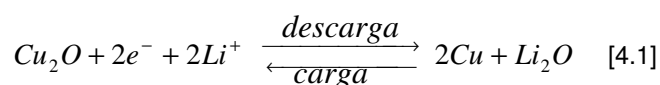
Acknowledgments

This work was supported by Junta de Andalucía (Groups FQM-175 and FQM-192) and Ministerio de Ciencia y Tecnología (Projects MAT2002–04477-C02–01 and 02).

References

- [1] P. Poizat, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature* 407 (2000) 496.
- [2] G.X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Power Sources* 109 (2002) 142.
- [3] F. Badway, I. Plitz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dollé, A.S. Gozdz, J.M. Tarascon, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2002) A115.
- [4] D. Larcher, M. Masquelier, C.D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.B. Leriche, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A133.
- [5] M.N. Obrovae, R.A. Dunlap, R.J. Sanderson, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A576.
- [6] S. Grugeon, S. Laruelle, S.R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizat, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A285.
- [7] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, M. Sánchez, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4589.
- [8] Y.H. Lee, I.C. Leu, S.T. Chang, C.L. Liao, K.Z. Fung, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 553.
- [9] J. Morales, L. Sánchez, S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, J.R. Ramos-Barrado, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (3) (2005) A159.
- [10] C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho, B. Park, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3297.
- [11] Y. Zhou, J.A. Switzer, *Ser. Mater.* 38 (1998) 1731.
- [12] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, P.J. Sebastian, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1802.
- [13] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3512.
- [14] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 78-2076.
- [15] E. Strauss, D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1519.
- [16] A. Débart, L. Dupont, P. Poizat, J.-B. Leriche, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1266.
- [17] F. Sauvage, E. Baudrin, L. Gengembre, J.M. Tarascon, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1869.
- [18] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 03-0879.
- [19] Y. Wang, Q.Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A873.

La respuesta electroquímica de estos electrodos, frente al par Li⁺/Li, se estudió en celdas tipo Li/LiPF₆ (S:DEC)/Cu₂O y en el rango de voltaje comprendido entre 0.0 y 3.0 V. Los perfiles de voltaje obtenidos para esta celda electroquímica de todos los electrodos son similares a los ya descritos por otros autores que emplearon electrodos de Cu₂O masivos. Según datos bibliográficos, la carga y descarga de este tipo de electrodos transcurren según la reacción:



Del rendimiento electroquímico de los electrodos que presentan morfología granular submicrométrica y compacta (electrodos C y D) se observa, en sus correspondientes curvas de descarga a 0 V, un exceso del valor estequiométrico de 2 electrones a 2.9 y 2.6, respectivamente, observándose, igualmente, que estos valores disminuyen conforme aumenta el espesor de la lámina. Esta sobredescarga de estos electrodos, reflejada en la curva de descarga a partir de 0.7 V, está asociada a la reducción del electrolito, lo cual forma una capa interfacial de electrolito sólida, llamada a partir de ahora (SEI: solido electrolite interface), alrededor de las partículas metálicas.

Las curvas de las primeras descargas de los tres electrodos más gruesos, los cuales presentan morfología granular porosa “tipo coliflor” (electrodos E, F y G, según descripción de la tabla 4.1), difieren, entre sí, en la capacidad eléctrica de los mismos. Así, en los electrodos E y F, la cantidad de iones Li⁺ consumidos a 0.7 V es de, aproximadamente, 1.7 Faradays·mol⁻¹ por unidad de fórmula, mientras que para el electrodo G es menor (aproximadamente 0.4). A 0.7 V, la capacidad eléctrica de los electrodos A y B es de 2 Faradays·mol⁻¹, mayor que la obtenida en los electrodos E, F y G. Esa disminución de la capacidad en los electrodos que presentan morfología granular porosa “tipo coliflor”, indica también la influencia del espesor en la respuesta electroquímica de los electrodos; cuanto mayor es el espesor de la lámina menor es la capacidad eléctrica obtenida.

Por tanto, tenemos que, independientemente de las diferencias en la morfología, los electrodos más finos reflejan una capacidad eléctrica mayor en la primera descarga que los electrodos más gruesos. Este primer resultado parece indicar que de las dos diferencias más significativas entre los siete electrodos probados (tipo de morfología y espesor de la muestra), es el espesor el que parece influir más en el comportamiento electroquímico de los mismos en las baterías.

La tabla 4.2 muestra las cantidades, por unidad de fórmula, de Li⁺ extraído en la primera carga de los electrodos. De ella se deduce que el proceso de carga depende también del espesor de las láminas dentro de un mismo tipo de morfología; cuanto más gruesa es la lámina, menor es la cantidad de iones Li⁺ que se extraen.

Morfología	Electrodo	Potencial (mV)	Espesor ^a (μm)	Cantidad de Li ⁺ extraído en la primera carga
GRANULAR MICROMÉTRICA (muy cristalinos)	A	-150	0.3	1.5
	B	-150	1.1	1.0
GRANULAR SUBMICROMÉTRICA Y COMPACTA	C	-400	0.3	1.1
	D	-400	0.7	0.8
GRANULAR POROSA “TIPO COLIFLOR”	E	-575	1.3	1.3
	F	-575	3.5	0.9
	G	-575	13.3	0.3

^a Valores estimados de SEM

Tabla 4.2. Cantidades de Li⁺ extraído en la primera carga de los electrodos por unidad de fórmula

El efecto del espesor en la respuesta electroquímica de los diferentes electrodos lo podemos encontrar igualmente en las gráficas de capacidades específicas en función del número de ciclos. En ella se observa que el electrodo A, que es la lámina más fina, alcanza una capacidad eléctrica prácticamente constante de 350 Ah·kg⁻¹ durante 100 ciclos de carga/descarga a 3 V. Este valor es próximo al valor teórico de 375 Ah·kg⁻¹, dado por la reacción [4.1]. El electrodo C, que posee el mismo espesor, alcanza prácticamente la misma capacidad específica que el electrodo A después de sufrir un aumento significativo de la misma desde los 20 ciclos hasta los 30 ciclos de carga/descarga del electrodo. El estudio detallado de estas gráficas refleja también que los electrodos más finos alcanzan valores de capacidades eléctricas superiores a los alcanzados en los electrodos más gruesos, destacando, por tanto y como hasta ahora, la influencia del espesor en el comportamiento electroquímico de los electrodos.

Sin embargo, el comportamiento del electrodo E nos hace pensar que el comportamiento de la batería está gobernado no sólo por el espesor de la lámina, sino también por otro factor importante e igualmente diferenciable entre los electrodos, que es el tamaño de las partículas que los componen. La influencia de este último parámetro la podemos encontrar en tres hechos descritos a continuación, en base a los resultados de las capacidades específicas registradas:

- El primero se observa entre los electrodos B y E que, aunque poseen espesores similares, el electrodo E, formado por partículas más pequeñas libera una capacidad específica mayor que el electrodo B.
- El segundo se observa entre los electrodos B y F, los cuales presentan propiedades de ciclado similares a pesar de que el espesor del electrodo F

es el triple del correspondiente al electrodo B. El electrodo F posee partículas más pequeñas que el electrodo B.

- La preeminencia de la influencia del espesor sobre el tamaño de partícula en el comportamiento electroquímico de los electrodos la observamos en el electrodo G, el de mayor espesor, que a pesar de presentar características que puedan inducir a incrementar la reactividad del Cu_2O con el litio, como baja cristalinidad, alta porosidad y tamaños de granos pequeños, presenta una capacidad específica constante de, aproximadamente, $210 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$, inferior a la observada en los otros electrodos.

De todo lo anterior se deduce que no sólo el espesor de la lámina influye en la respuesta electroquímica de los electrodos sino que también el tamaño de las partículas juega un papel importante.

Los resultados experimentales expuestos hasta ahora nos han conducido a sugerir una hipótesis que explique la irreversibilidad en el proceso de ciclado de los electrodos que se manifiesta de manera clara ya en el primer ciclo de carga y descarga.

Para entender bien esta hipótesis es necesario saber lo que ocurre en los procesos de carga y descarga de los electrodos. Tal y como se ha comentado anteriormente, de estos procesos sabemos que durante la descarga se forma Cu metálico y durante la carga se forma Cu_2O , que es un material semiconductor. La capacidad faradaica de las gráficas galvanostáticas descritas anteriormente, estaría de acuerdo con el hecho de que en la descarga, todo el Cu_2O se reduce a Cu metálico mientras que durante la carga, no todo el Cu metálico se oxida a Cu_2O . Esto quiere decir que durante el proceso de carga, la transferencia eléctrica debe estar fuertemente condicionada por la formación de las primeras partículas semiconductoras de Cu_2O , que al formarse en las proximidades más cercanas a la superficie del sustrato, impiden el acceso de los portadores de carga eléctrica hacia las partículas de Cu metálico más alejadas de la misma. Teniendo en cuenta la ausencia de aditivos conductores tales como grafito en la composición química de las láminas depositadas, cuanto mayor es el espesor del recubrimiento, más impedida se ve la movilidad de los portadores de carga hacia las partículas más alejadas del sustrato. Si la lámina es lo suficientemente delgada, la pérdida del contacto eléctrico, debido a esta capa semiconductoras de Cu_2O formada, no es muy grande ya que la distancia a recorrer por los portadores de carga hacia las partículas de Cu metálico más alejadas del sustrato es pequeña y la oxidación del Cu metálico a Cu_2O puede suceder en todo el volumen del electrodo. Pero si la lámina es gruesa, sólo las partículas más cercanas al sustrato son las que se oxidan a Cu_2O , mientras que las más alejadas se mantienen como Cu metálico. Se produce, por tanto, a nivel eléctrico, una fuerte polarización del electrodo mientras que a nivel químico se obtendría una mezcla de fases de Cu metálico y Cu_2O en la composición química cristalina de la película depositada.

La figura 4.4 muestra la hipótesis plausible de lo que acontece en el proceso de carga y descarga de los electrodos, explicada anteriormente.

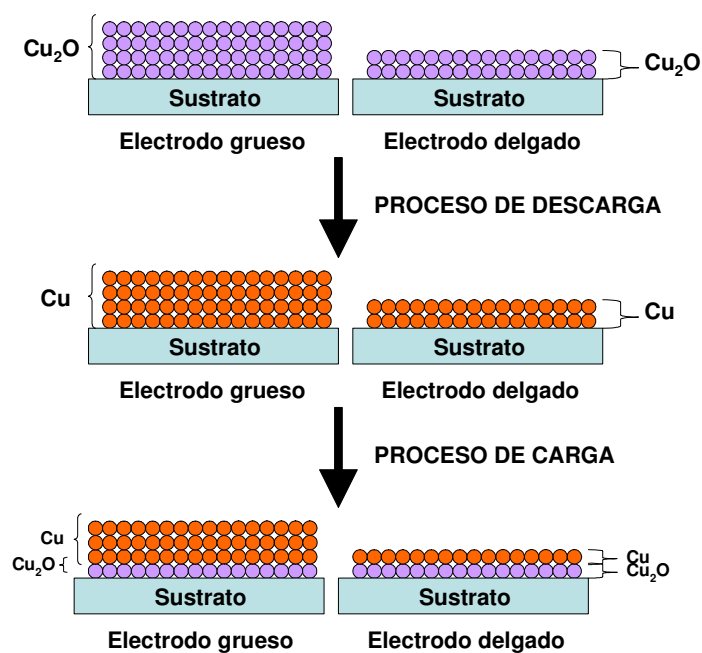


Figura 4.4. Posible hipótesis de carga y descarga del electrodo

Esta hipótesis así propuesta permite suponer una explicación para los datos de capacidad específica liberada de los electrodos C y D en función del número de ciclos. Así, para el electrodo D, estos datos indican una evolución casi constante (en torno a $230 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$) de los valores de la capacidad liberada, a lo largo de los 60 ciclos estudiados. Sin embargo, para el electrodo C, la capacidad liberada en los ciclos iniciales del proceso aumenta entre los 20 y 30 ciclos para luego, a partir del 30º ciclo y hasta los 60, estabilizarse en torno a un valor próximo al teórico de $350 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$. Este aumento de la capacidad específica liberada por el electrodo pasado un número de ciclos puede ser debido a la activación de las partículas inactivas de Cu metálico que no se oxidaron a Cu_2O en el proceso de carga electroquímico. Aunque nosotros no tenemos una explicación clara del porqué ocurre este fenómeno entre la 20ª y 30ª carga/descarga del electrodo C.

Hemos intentado apoyar la hipótesis planteada en las páginas anteriores mediante el análisis estructural y superficial de los electrodos. Para ello se han sometido a los electrodos C y D sólo a 20 ciclos de carga y descarga y se han caracterizado los mismos por SEM, XRD y XPS. En este sentido, los resultados *ex situ* de XPS y XRD confirman la presencia de Cu metálico en los procesos de carga de los electrodos, aunque no se detecta la presencia de Cu_2O en los análisis de XRD debido quizá a una alta distorsión de la fase desde un estado inicialmente cristalino a otro más amorfo.

Del estudio *ex situ* mediante SEM realizado a los dos electrodos después de haber sufrido 20 ciclos se confirma que, partiendo del mismo tipo de partículas, sólo el electrodo D aparece fracturado. Este resultado presenta cierta lógica si tenemos en cuenta que la relajación de una estructura sometida a fuertes tensiones es más difícil en láminas gruesas y de densidad mayor. Sin embargo, a pesar del aspecto craqueado que presenta la superficie del electrodo D, existe un buen contacto eléctrico entre los fragmentos aislados y el sustrato, ya que los datos de la capacidad específica liberada señalan un comportamiento constante a lo largo de los 60 ciclos. Por tanto, el mecanismo de degradación del electrodo no puede ser un factor determinante del rendimiento electroquímico del electrodo en la batería.

El estudio detallado, mediante SEM, de la superficie del electrodo C en distintos puntos del proceso de ciclado muestra una variación de la morfología superficial de la lámina en función del número de ciclos, asociado a su vez al cambio en la composición de fase cristalina descrito anteriormente. En estos estudios se apunta la hipótesis propuesta basada en el aislamiento eléctrico de las capas más alejadas de la superficie del sustrato durante el proceso de carga del electrodo.

4.4. ESTUDIO DEL RENDIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X.

En este punto del trabajo, se hace necesario determinar con más precisión la composición química de los electrodos en las distintas etapas del ciclado, no sólo de la superficie de los mismos, sino en todo el volumen de material activo e independientemente de que esté en forma cristalina o no. El análisis en volumen de la composición de fases de los electrodos nos permite confirmar con más exactitud el modelo descrito en el apartado 4.3 que explica esa pérdida de capacidad eléctrica irreversible en el primer ciclo de estos electrodos en las baterías de ión-litio. La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) ha sido la técnica empleada para llevar a cabo tal finalidad.

El análisis mediante XAS se ha llevado a cabo en láminas de Cu_2O cuya respuesta electroquímica como electrodos en las baterías de ión-litio ha sido estudiada anteriormente. De hecho se han seleccionado para el análisis, electrodos que han sido sometidos a distinto número de ciclos y que a su vez presentan distintos espesores, morfologías y tamaños de partículas con la finalidad de corroborar, mediante esta técnica, la influencia de estos parámetros en la respuesta electroquímica de los mismos.

La selección de estos electrodos y no otros para su análisis mediante XAS se basa en las siguientes premisas:

- Se ha seleccionado el electrodo C para corroborar esa posible activación de las partículas en el proceso electroquímico pasado un determinado número de ciclos, que hace que aumente considerable la capacidad específica del mismo entre los ciclos 20^º y 30^º, alcanzándose, a partir de este ciclo, valores próximos al teórico.
- Se ha seleccionado el electrodo D para comparar los resultados que se obtienen con los del electrodo C, el cual presenta la misma morfología granular pero un espesor menor. De esta forma se estudia la influencia de este parámetro en la respuesta electroquímica.
- Se ha seleccionado el electrodo E para contrastar los resultados obtenidos mediante XAS con aquéllos observados en su respuesta electroquímica. Hay

que recordar que este electrodo presenta valores de capacidades específicas superiores al electrodo D, a pesar de que su espesor es mayor. En este sentido hay que estudiar la influencia del tamaño de partícula en la respuesta electroquímica, puesto que el electrodo E posee una morfología granular porosa “tipo coliflor” compuesta de tamaños de granos nanométricos, mientras que el electrodo D presenta un mayor grado de compactidad y un tamaño de partículas mayor (del orden submicrométrico).

- Por último se ha seleccionado el electrodo F para comparar, en primer lugar, sus resultados con los obtenidos del electrodo E que presenta la misma morfología granular pero un espesor más fino para, de este modo, confirmar la relevancia de la influencia del espesor sobre el tamaño de partícula.

Con el objetivo de estudiar bien el por qué de la evolución electroquímica de los electrodos en función del número de ciclos, se ha realizado un análisis comparativo de los espectros XANES medidos en cuatro puntos clave del proceso de ciclado de los electrodos: primera descarga, primera carga, 10^a carga y 30^a carga.

La tabla 4.3 muestra la nomenclatura empleada en esta sección.

Morfología	Electrodo	Potencial (mV)	Espesor* (μm)	Electrodo no ciclado	1 ^a Descarga	1 ^a Carga	10 ^a carga	30 ^a carga
GRANULAR SUBMICROMÉTRICA Y COMPACTA	C	-400	0.3	C0	C1D	C1C	C10C	C30C
	D	-400	0.7	D0	D1D	D1C	D10C	D30C
GRANULAR POROSA “TIPO COLIFLOR”	E	-575	1.3	E0	E1D	E1C	E10C	E30C
	F	-575	3.5	F0	F1D	F1C	F10C	F30C

(*) Valores estimados por SEM

Tabla 4.3. Nomenclatura empleada

La figura 4.5 muestra los espectros XANES normalizados en función de la energía alrededor del umbral K de absorción del Cu de los patrones de Cu₂O (Cu⁺), CuO (Cu²⁺) y Cu metálico (Cu⁰) empleados para la identificación de las tres posibles fases de cobre que pudieran contener los electrodos en los distintos puntos del ciclado, antes mencionados. Los espectros XANES se han normalizado en la parte de alta energía de cada espectro, unos 100 eV por encima del umbral de absorción, tras la sustracción del fondo, según el procedimiento estándar²⁹. En esta figura se observan diferencias significativas entre los tres espectros de absorción, hecho que facilita bastante la posterior identificación de las distintas fases al comparar los espectros de los electrodos entre sí. Por una parte, la posición en energía del umbral de absorción se desplaza a energías más altas a medida que aumenta el estado de oxidación del

Cu, como se observa en la Fig. 4.5b. Las energías de los respectivos umbrales de absorción se definen a partir del primer punto de inflexión en los espectros derivada.

Por otra parte, un análisis preliminar de la forma de los espectros revela diferencias tanto en la intensidad de los prepicos que aparecen a energías por debajo del umbral de absorción, como en la zona de altas energías del espectro. Así, por ejemplo, el patron Cu₂O presenta un prepico intenso a una energía de 8981.5 eV, típico de las especies Cu⁺ mientras que el CuO se caracteriza por la presencia de una resonancia más intensa a 8997 eV³⁰.

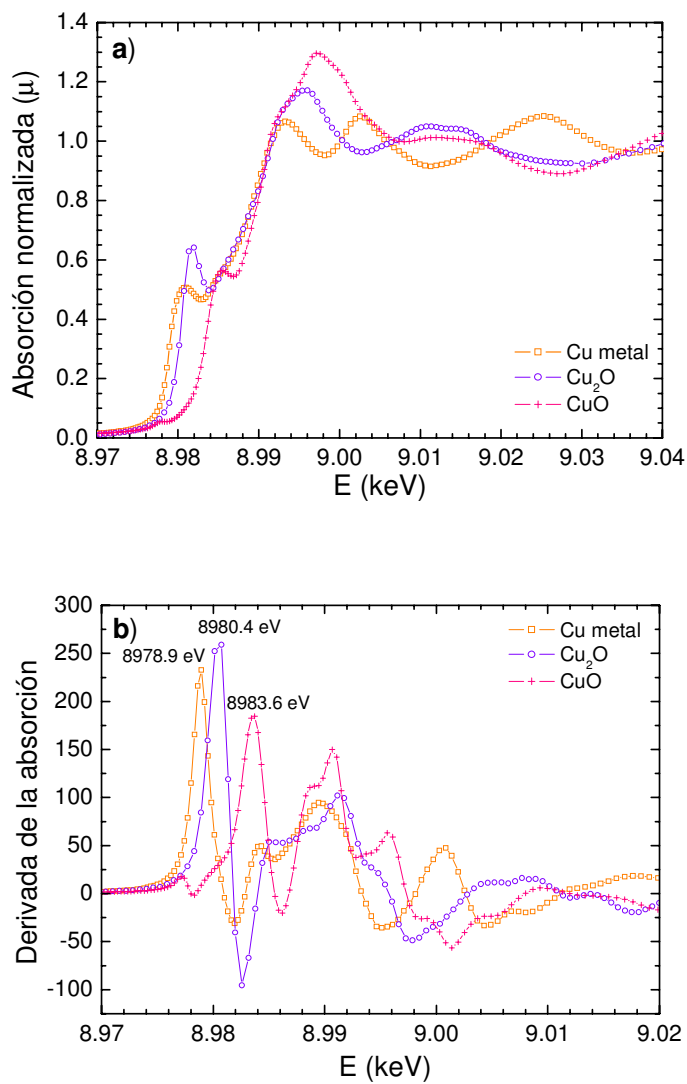


Figura 4.5. (a) Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los patrones de Cu₂O, CuO y Cu metálico. (b) Derivada de la absorción normalizada

En la figura 4.6 se muestran los espectros XANES normalizados de los distintos electrodos sin ciclar. De su comparación con el patrón de Cu_2O se deriva que los cuatro electrodos analizados poseen fase pura de Cu_2O en su estructura química cristalina, descartándose la presencia de CuO y Cu metálico en las láminas depositadas. Este resultado corrobora los resultados obtenidos anteriormente mediante XRD y XPS.

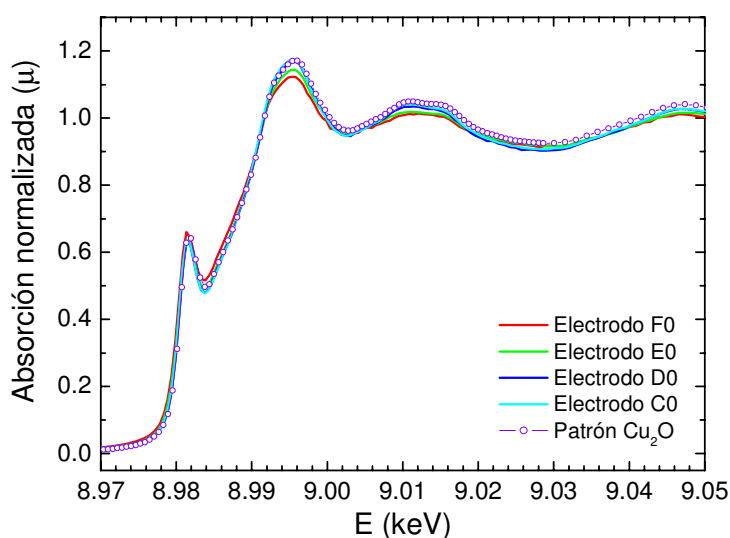
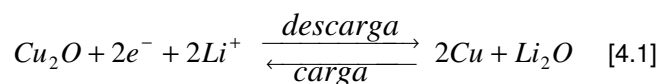


Figura 4.6. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos sin ciclar junto con el correspondiente al patrón de Cu_2O

Los espectros XANES normalizados de los cuatro electrodos después de la 1ª descarga confirman la presencia única de Cu metálico en los recubrimientos (figura 4.7). Este hecho refleja la reducción de fase de los electrodos, de Cu_2O a Cu metálico, siguiendo la reacción química mencionada en los artículos, presentados en el apartado anterior:



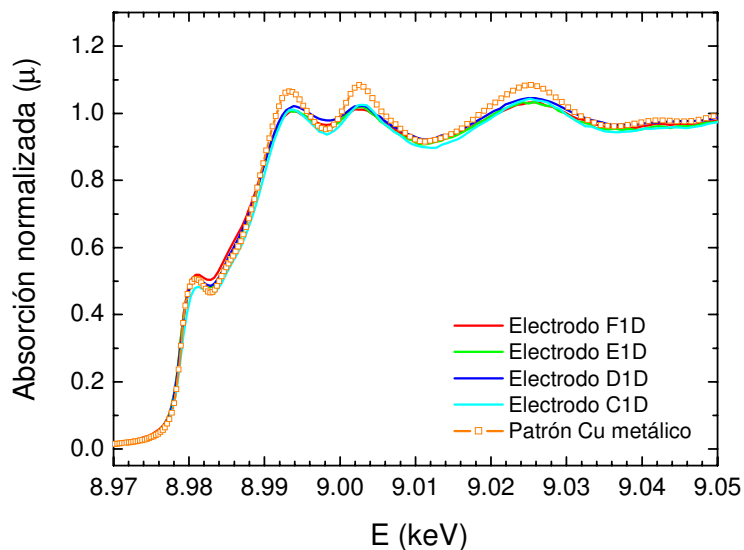


Figura 4.7. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos después de la 1ª descarga junto con el correspondiente al patrón de Cu metálico

La figura 4.8 muestra los espectros XANES normalizados correspondientes a la primera carga de los electrodos D y F, los más gruesos de ambas morfologías. En esta figura se observa que ambos espectros son muy parecidos entre sí y a su respectivo espectro patrón del Cu metálico. Este resultado indica que la fase mayoritaria en la composición química de los electrodos F y D después de la primera carga es Cu metálico. En conclusión, el proceso de ciclado de los electrodos de mayor espesor para ambas morfologías es irreversible desde el primer ciclo de carga. Sin embargo, el prepico en el espectro XANES del electrodo F después de la primera carga (Figura 4.8b) está ligeramente desplazado a energías más altas y su intensidad se incrementa ligeramente al tiempo que las resonancias por encima del umbral de absorción se amortiguan.

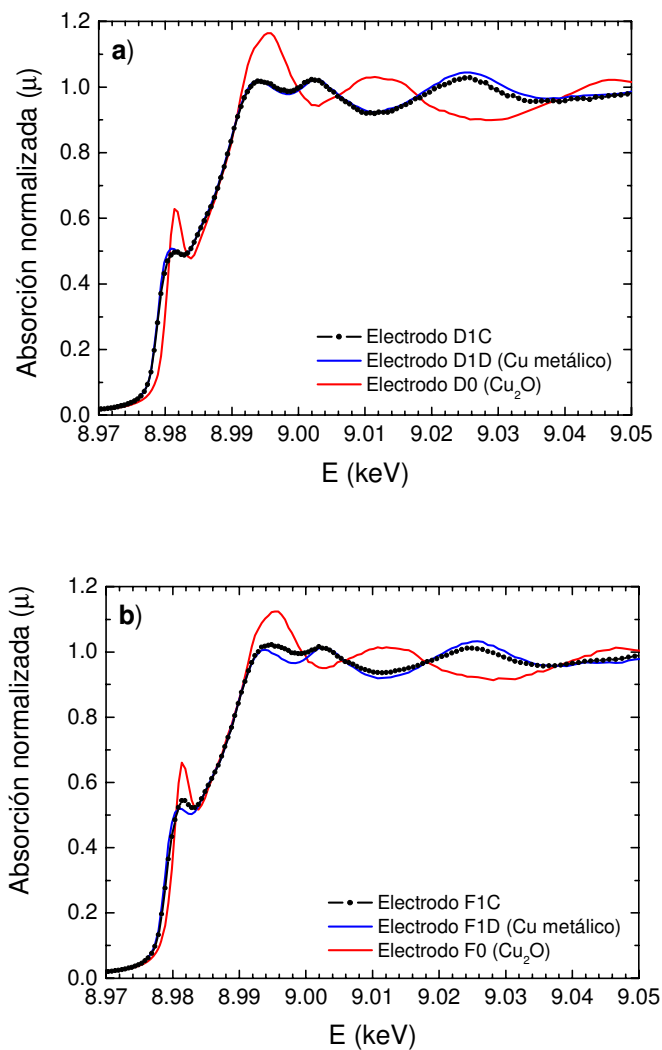


Figura 4.8. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos (a) D y (b) F después de la 1ª carga en comparación con sus respectivos patrones de Cu metálico (1ª descarga) y Cu_2O (sin ciclar)

Para el caso correspondiente de los electrodos E y C (los más finos de ambas morfologías) (figura 4.9), se observa que, a bajas energías, sus espectros de absorción se aproximan más al espectro patrón del Cu₂O que al del Cu metálico. En la zona después del primer máximo se observa que ambas curvas no siguen ninguno de los dos patrones. A altas energías de absorción, el espectro del electrodo E sigue al espectro patrón del Cu₂O mientras que el del electrodo C sigue el espectro patrón del Cu metálico. Este resultado indica la presencia de mezcla de fases de Cu₂O y Cu metálico en la composición química de estos electrodos aunque con menor proporción de Cu metálico que para los electrodos más gruesos de ambas morfologías. Esto confirma, al igual que en las láminas más gruesas, que ya en el primer ciclo de carga, el proceso de ciclado de estos electrodos no es completamente reversible. Sin embargo, existen diferencias entre los espectros de estos dos electrodos. El correspondiente al electrodo E, se acerca mucho al espectro correspondiente al patrón de Cu₂O. Lo cual es indicativo de que otros parámetros, además del espesor, influyen en el comportamiento electroquímico de estos electrodos.

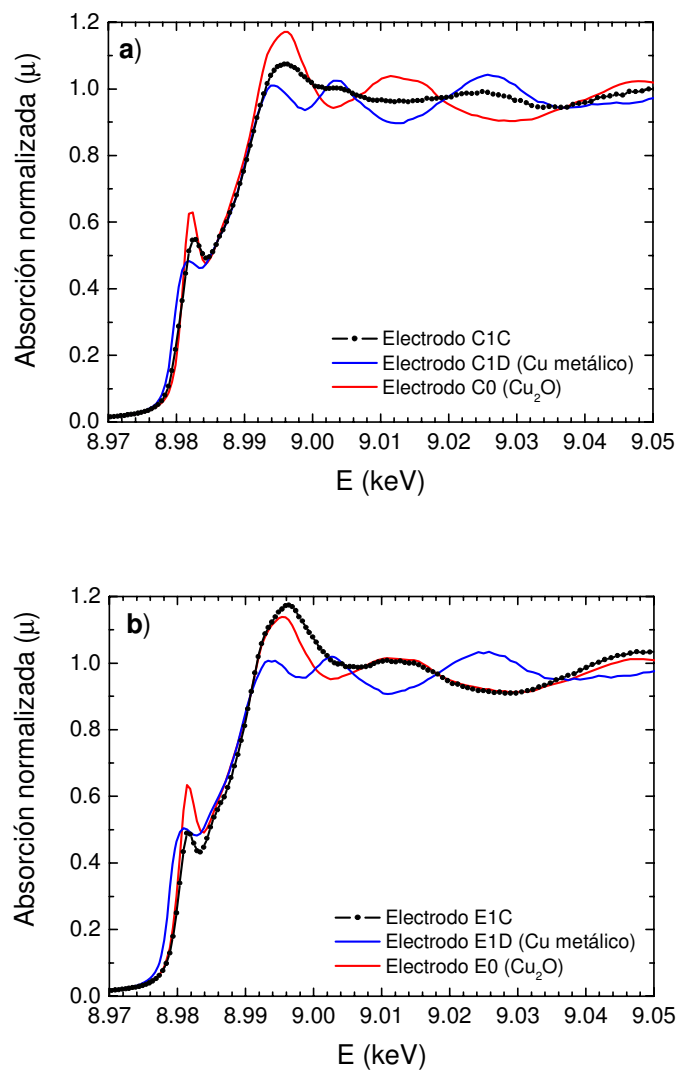


Figura 4.9. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos C (a) y E (b) después de la 1ª carga en comparación con sus respectivos patrones de Cu metálico (1ª descarga) y Cu_2O (sin ciclar)

La evolución, en cuanto a composición química se refiere, de los cuatro electrodos estudiados en función de los procesos de ciclado de los mismos después de 10 y 30 ciclos de carga, se encuentra reflejada en las figuras 4.(10-13). Después de estos ciclos se esperaba obtener Cu₂O en la composición química de todas las láminas. En las gráficas correspondientes a todas las figuras se ha introducido el patrón de fase que más se asemeja a la forma de las curvas experimentales obtenidas de los electrodos. De ahí que para el caso de los electrodos más gruesos (electrodos D y F) se observa que las curvas experimentales correspondientes se asemejan más al patrón del Cu metálico que al patrón del Cu₂O y que por eso se ha comparado los datos obtenidos con el patrón del Cu metálico. Para el caso de los electrodos más finos (electrodos C y E), se ha introducido, por separado, tanto el patrón del Cu₂O como el patrón del Cu metálico ya que la forma de las curvas de absorción experimentales no se asemejan a ninguna en especial.

Los espectros XANES normalizados pertenecientes al electrodo C (figura 4.10) muestran una variación en la composición química del recubrimiento en función del número de ciclos (10 y 30 ciclos).

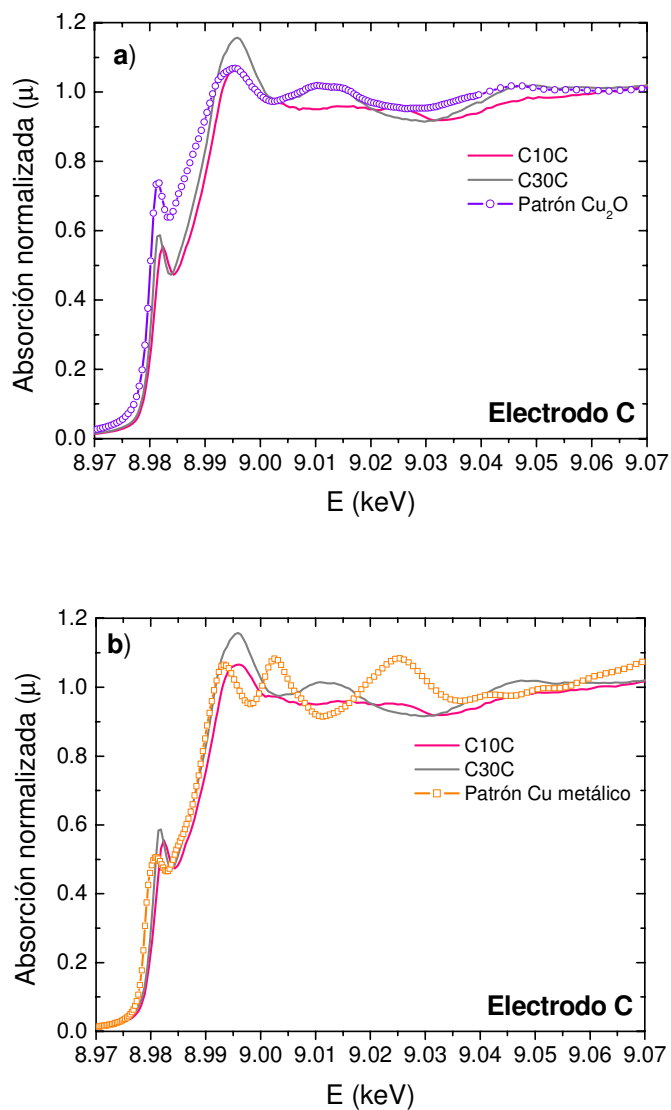


Figura 4.10. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo C en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con a) patrón de Cu_2O (sin ciclar) y b) patrón de Cu metálico

La figura 4.11 muestra los espectros de absorción del electrodo D, después de 10 y 30 ciclos de carga. En ella se observa que los espectros XANES prácticamente no varían en función del número de ciclos y reflejan Cu metálico en la composición química de la lámina. Este resultado está de acuerdo con lo visto en la curva electroquímica de capacidad específica donde se observó un valor prácticamente constante de dicha capacidad conforme aumenta el número de ciclos. Si comparamos este resultado con el obtenido para el electrodo C, el cual posee la misma morfología superficial pero un espesor menor, observamos que la reversibilidad disminuye. Con este resultado también se confirma la influencia del espesor en la reversibilidad del electrodo al comparar los resultados obtenidos del electrodo C con los del electrodo D, de mayor espesor. En este sentido, pensamos que al aumentar el espesor de la lámina aumenta los problemas de conductividad mencionados en los artículos anexados en este capítulo.

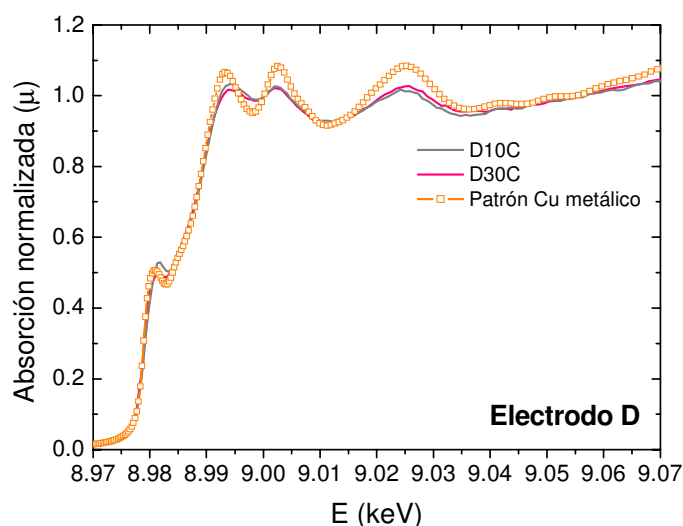


Figura 4.11. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo D en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con su patrón de Cu metálico (1ª descarga)

Los espectros XANES del electrodo E después de 10 y 30 ciclos completos, mostrados en la figura 4.12, reflejan cambios en la composición química con el número de ciclos. Aunque en ambos casos existe una zona del espectro a bajas energías que garantiza la mezcla de fases, conforme aumenta la energía de absorción se observa que el espectro correspondiente a los 10 ciclos de carga se asemeja más al espectro patrón del Cu₂O mientras que a los 30 ciclos de carga/descarga del electrodo, es el espectro patrón del Cu metálico el que se asemeja más a los datos experimentales. Este resultado indica mezcla de fases en ambos ciclos aunque con una evolución creciente de la cantidad de Cu metálico conforme aumenta el número de ciclo, aumentando, por tanto, la irreversibilidad del proceso.

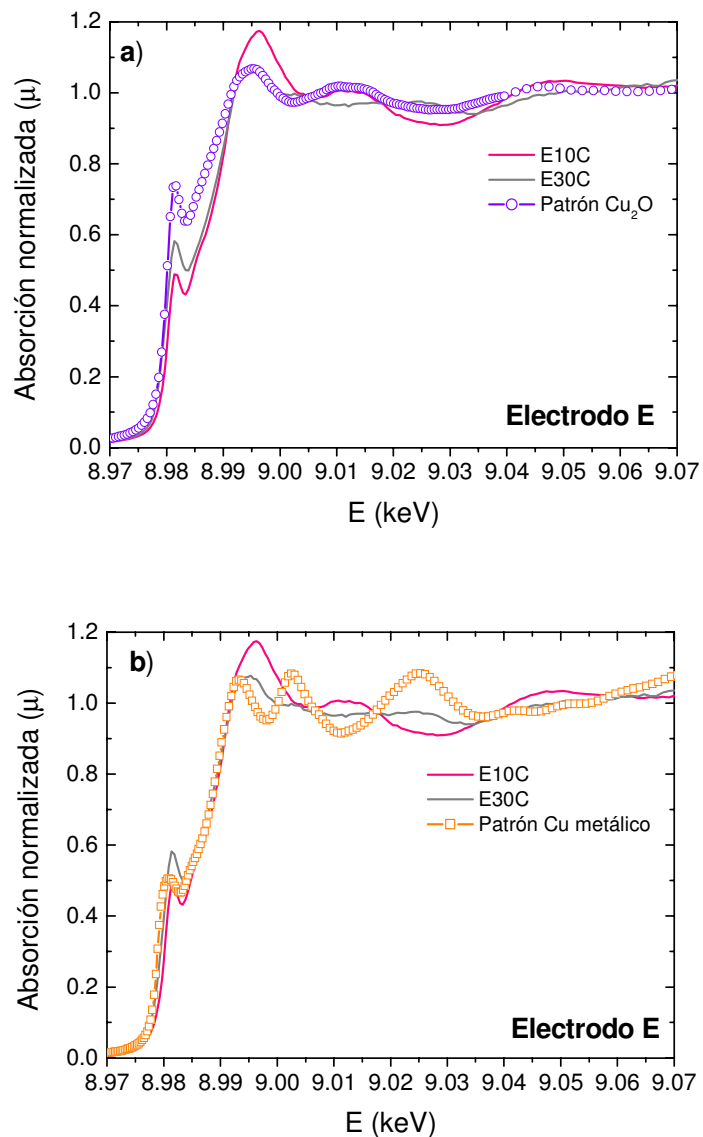


Figura 4.12. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo E en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con a) su patrón de Cu_2O (sin ciclar) y b) patrón de Cu metálico

Los espectros XANES normalizados del electrodo F (figura 4.13) reflejan la presencia de Cu metálico en la 10ª y 30ª carga. En este electrodo el proceso es bastante irreversible desde el principio, ya que en su primera carga (figura 4.8) se observó prácticamente esta fase en su composición química. Este comportamiento es muy similar al observado en el electrodo más grueso de morfología compacta (figura 4.7) lo cual confirma la influencia del espesor en el comportamiento electroquímico de estas láminas, por encima, probablemente, del tamaño de partícula y de la morfología.

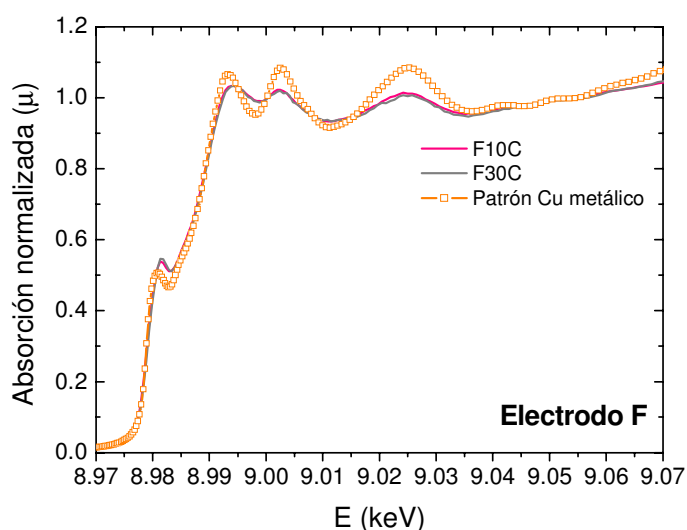


Figura 4.13. Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo F en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con su patrón de Cu metálico

Dada la imposibilidad del ajuste a fases puras de los espectros correspondientes a los electrodos ciclados, se ha optado por intentar ajustarlos a espectros formados por mezclas de los correspondientes a Cu_2O y Cu metálico a diferentes proporciones. En este sentido, el espectro experimental del electrodo C después de la primera carga comparado con otro correspondiente a una mezcla de 60% de Cu metálico y 40% de Cu_2O , presenta bastante similitud, lo cual da una idea de la proporción de fases contenidos en este electrodo después de la primera carga (figura 4.14).

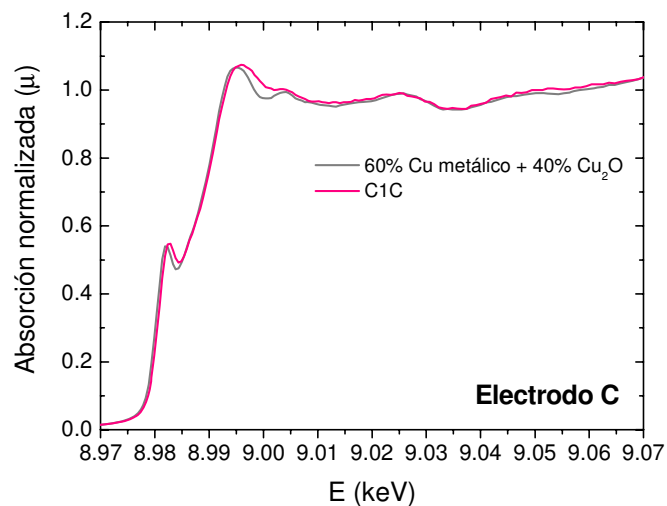


Figura 4.14. Comparación del espectro experimental correspondiente a la 1ª carga del electrodo C con respecto al espectro de una mezcla de 60% de Cu metálico y 40% de Cu_2O

El espectro tomado después de la 10ª carga, indica que el electrodo C sigue conteniendo una mezcla de fases de Cu_2O y Cu metálico, pero la proporción de este último parece haber disminuido, pues este espectro se ajusta más a una mezcla del 50% de ambas fases (figura 4.15).

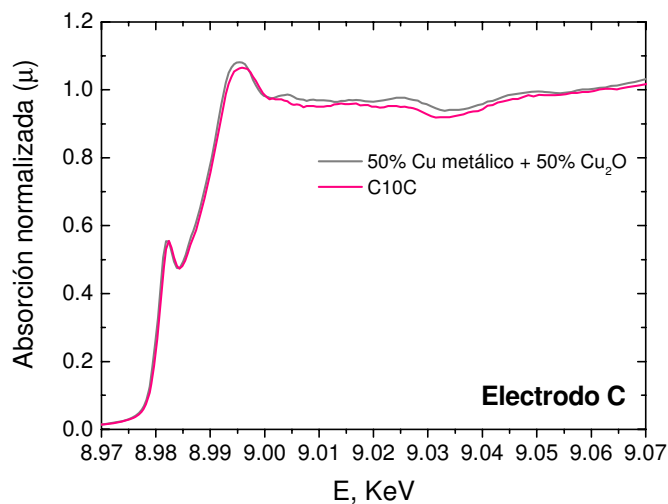


Figura 4.15. Comparación del espectro experimental correspondiente a la 10ª carga del electrodo C con respecto al espectro de una mezcla de 50% de Cu metálico y 50% de Cu_2O

A partir de los 30 ciclos de carga/descarga del electrodo C, al comparar el espectro experimental con uno correspondiente a una mezcla del 10% de Cu metálico y 90% de Cu_2O (figura 4.16), observamos que dichos espectros son muy similares, lo cual nos indica que el electrodo C, después de 30 ciclos de carga y descarga, contiene, en su práctica totalidad, Cu_2O en su composición química.

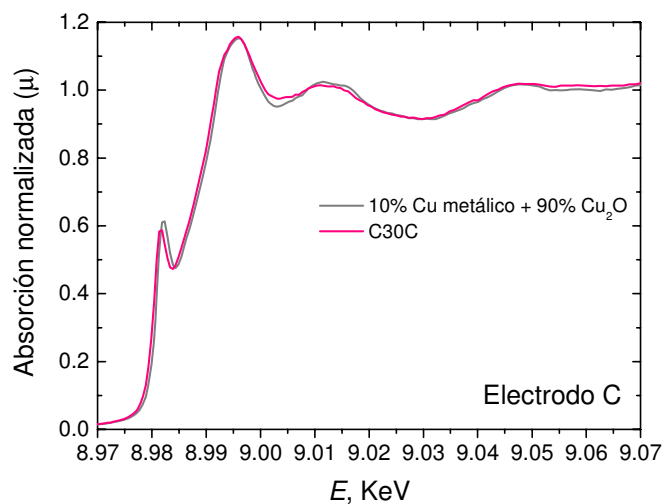


Figura 4.16. Comparación del espectro experimental correspondiente a la 10ª carga del electrodo C con respecto al espectro de una mezcla de 10% de Cu metálico y 90% de Cu_2O

Por tanto, la presencia de Cu metálico en el electrodo C desde la primera carga del electrodo hasta pasados los 10 ciclos y su práctica desaparición después de los 30 ciclos completos justifica el aumento de la capacidad específica del electrodo a partir del 30º ciclo de carga y descarga, como consecuencia de una mejora en la reversibilidad del ciclado debida a la activación de las partículas inactivas de Cu metálico en el proceso de carga electroquímica que hace que éstas reviertan a Cu_2O . Estos resultados corroboran, por tanto, los datos de capacidad específica en función del número de ciclos obtenidos en la respuesta electroquímica de este electrodo, que en principio resultaban un tanto sorprendentes.

A continuación se exponen los ajustes de los datos experimentales a espectros mezcla de Cu metálico y Cu_2O de los electrodos D, E y F después de 30 ciclos de carga y descarga ya que la capacidad específica de estos electrodos no presenta variaciones en función del número de ciclos por lo que no debería haber variaciones significativas en la proporción Cu/ Cu_2O . En las figura 4.(17-18) se comparan los espectros XANES después de la 30ª carga de cada uno de los electrodos mencionados con los espectros XANES correspondientes a las mezclas de Cu metálico y Cu_2O que más asemejan a los mismos.

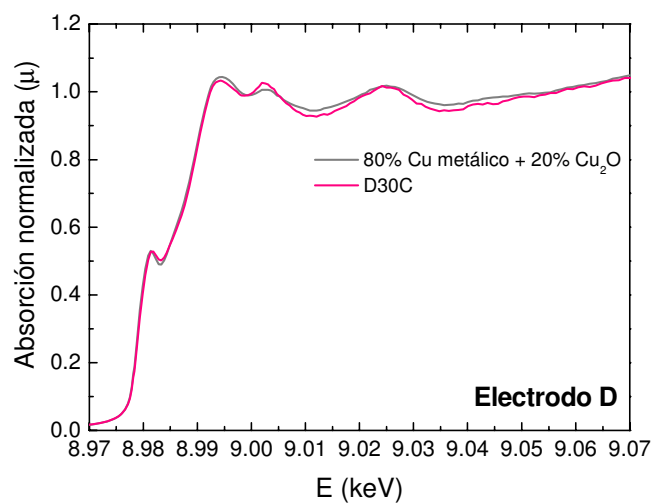


Figura 4.17. Comparación de los espectros experimentales correspondientes a la 30ª carga del electrodo D con respecto al espectro de una mezcla de 80% Cu metálico y de 20% Cu_2O

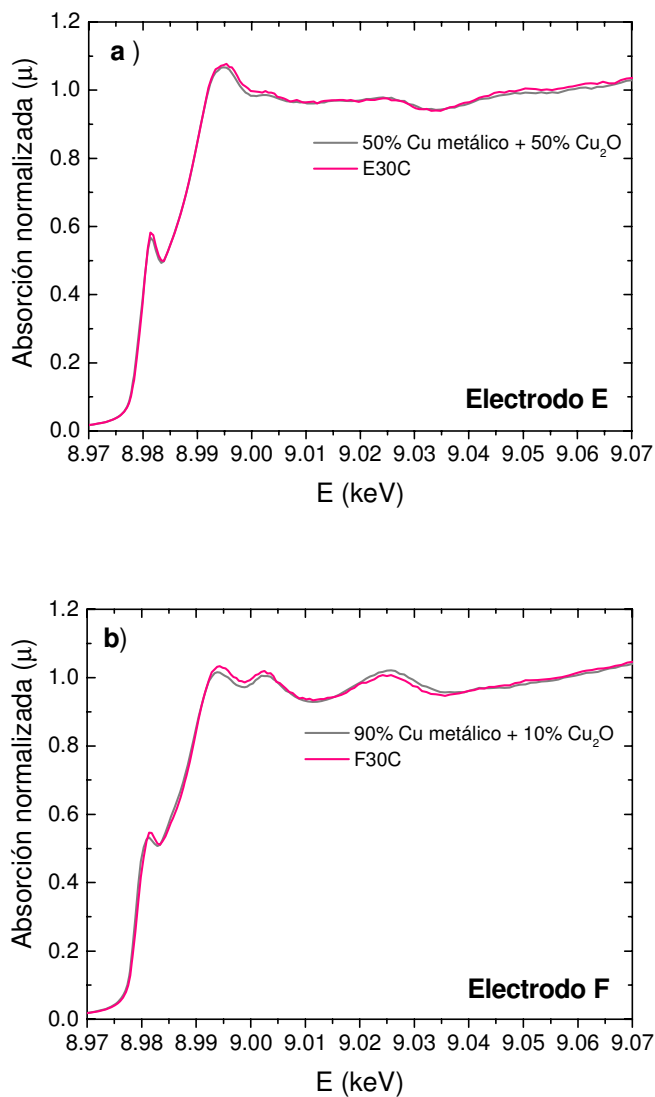


Figura 4.18. Comparación de los espectros experimentales correspondientes a la 30ª carga de los electrodos E y F con respecto a los espectros de una mezcla de Cu metálico y de Cu_2O . a) Electrodo E: 50% Cu metálico y 50% de Cu_2O ; b) Electrodo F: 90% Cu metálico y 10% de Cu_2O

Las proporciones $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obtenidas de la composición química de los electrodos después de 30 ciclos de carga, concuerdan bastante bien con los datos de capacidad específica obtenida de la respuesta electroquímica de estos electrodos en las baterías. En este sentido observamos que para un mismo tipo de morfología superficial, la proporción $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ aumenta conforme aumenta el espesor de la lámina, lo que se refleja en una disminución de la capacidad específica. Este resultado confirma una vez más la influencia del espesor en el comportamiento químico de los electrodos. Por otro lado, se observa que el electrodo E, que posee una capacidad específica superior al electrodo D, contiene menos cantidad de Cu metálico (50%) que éste (80%), el cual posee un espesor menor. Este resultado indica que el tamaño de partícula influye también en el proceso de ciclado de los electrodos aunque siempre depende del espesor de la lámina ya que el electrodo F que está formado por partículas nanométricas, posee la mayor concentración de Cu metálico (90%) en su composición química al poseer el espesor más grueso de todos los estudiados.

Por tanto, el estudio comparativo de los datos de absorción de rayos X nos confirma la hipótesis planteada acerca del mecanismo de reacción del material frente al Li y también el por qué estos electrodos no alcanzan el valor teórico de capacidad específica, confirmándose la presencia de material inactivo en los electrodos, en distinta proporción en función del espesor del electrodo y del número de ciclos al que haya sido sometido.

Por último, debemos recordar que los análisis *ex situ* mediante XRD y XPS realizados a los electrodos cargados, después de que éstos sufrieran un determinado número de ciclos de carga/descarga apuntaban la presencia de Cu metálico en los procesos de carga. Junto a los datos de absorción, estas evidencias experimentales confirman la hipótesis de que el proceso de inserción/extracción no es completamente reversible en todo el volumen del electrodo. Por otro lado al ser XPS una técnica que analiza sólo las primeras capas de lámina, los resultados que se han obtenido indican, a su vez, que la fracción de volumen que permanece inactiva después de la primera descarga del electrodo y cuya composición de fase es Cu metálico, es la más alejada de la superficie del sustrato.

4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] P. Poizot, S. Laurrelle, S. G. L. Dupont and J. M. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496.
- [2] G.X. Wan, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H. K. Liu and S.X. Dou, *J. Power Sources*, **109** (2002) 142.
- [3] F. Badway, I. Plitz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dollé, A.S. Gozdz and J. M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (2002) A115.
- [4] D. Larcher, M. Masquelier, C.D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.B. Leriche and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A133.
- [5] M.N. Obrovac, R.A. Dunlap, R. J. Sanderson and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A576.
- [6] S. Grugeon, S. Laurrelle, S. R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A285.
- [7] Y. Wang and Q.Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A873.
- [8] Y. Wang, Z.W. Fu and Q.Z. Qin, *Thin Solid Films*, **441** (2003) 19.
- [9] J.Morales, L.Sánchez, F.Martín, J.R. Ramos-Barrado and M. Sánchez, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) A459.
- [10] V. Georgieva and M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73** (2002) 67.
- [11] E.W. Bohannon, M.G. Shumsky and J.A. Switzer, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2289.
- [12] M. Winter and J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 31.
- [13] S.D. Beattie and J.R. Dahm, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A894.
- [14] B. Laik, P. Poizot and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A251.
- [15] Y. Zhou and J.A. Switzer, *Scr. Mater.*, **38** (1998) 1731.
- [16] D. Briggs and M.P. Seah, In: “*Practical Surface Analysis*”, 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd., New York (1999).
- [17] E. Cano, C.L. Torres and J. M. Bastidas, *Mater. Corros.*, **52** (2001) 667.
- [18] C. Drouet, C. Laberty, J.L.G. Fierro, P. Alphonse and A. Rousset, *Int. J. Inorg. Mater.*, **2** (2000) 419.
- [19] A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche and J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A1266.
- [20] Y.H. Lee, I.C. Leu, S.T. Chang, C.L. Liao and K.Z. Fung, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 553.
- [21] J. Morales, L. Sánchez, S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás and J.R. Ramos-Barrado, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8(3)** (2005) A159.
- [22] C. Kim, M. Nohn, M. Choi, J. Cho and B. Park, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 3297.
- [23] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu and P.J. Sebastian, *Mater. Lett.*, **58** (2004) 1802.
- [24] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh and J.J. Kelly, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3512.
- [25] Power Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, **Card 78-2076**.
- [26] E. Strauss, D. Golodnitsky and E. Peled, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 1519.
- [27] F. Sauvage, E. Baudrin, L. Gengembre and J.M. Tarascon, *Solid State Ion.*, **176** (2005) 1869.

- [28] Power Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, **Card 03-0879**.
- [29] Koningsberger, D. C. and Prins, R. In: “*X-ray absorption techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*”, Ed. John Wiley, New York, (1988).
- [30] Y. Okamoto, T. Kubota, H. Gotoh, Y. Ohto, H. Aritari, T. Tanaka and S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, **94** (1998) 3743.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

CAPÍTULO 5

"CONCLUSIONES GENERALES"

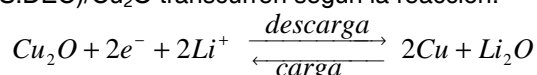
- 1.** Es posible preparar láminas delgadas homogéneas y bien adheridas de Cu_2O sobre un sustrato de titanio mediante reducción de un baño electrolítico de lactato cúprico a diferentes valores de potencial aplicado, temperatura, pH y concentración de precursor.
- 2.** El potencial eléctrico aplicado determina de forma importante la fase depositada. En todos los casos, fijados el pH, la temperatura y la concentración de precursor, se obtiene Cu_2O puro a bajos sobrepotenciales. Al aumentar el sobrepotencial aplicado, se deposita Cu metálico. La ventana de deposición de Cu_2O puro se desplaza hacia valores de potenciales más electronegativos conforme disminuye la temperatura.
- 3.** En todos los casos, la velocidad de crecimiento de las muestras aumenta conforme el potencial aplicado se hace más electronegativo. Por otra parte, la velocidad de crecimiento de las muestras disminuye al disminuir la temperatura y la concentración de precursor, mientras que aumenta al aumentar el pH del baño.
- 4.** El pH y la temperatura influyen en la cristalinidad de las muestras. Al aumentar el pH del baño de 9 a 12, las láminas de Cu_2O resultan más cristalinas. Una disminución de la temperatura de 60°C a 30°C supone una disminución de la cristalinidad de las capas.
- 5.** El potencial eléctrico aplicado influye en la orientación preferencial de las muestras que a su vez está relacionada con la cristalinidad de las muestras. A 30°C y 60°C y pH 9, los cristales de Cu_2O presentan orientación preferencial en la dirección (100) a bajos sobrepotenciales. Conforme usamos potenciales más electronegativos, dicha orientación cambia, en un valor de potencial intermedio, a la dirección (111). En todos los casos, los cristales en la dirección (100) son más cristalinos que los orientados en la dirección (111). Todas las muestras de Cu_2O depositadas a pH 12 y las obtenidas a bajas

concentraciones de precursor están orientadas en la dirección (111), con independencia del valor del potencial aplicado.

- 6.** Trabajando a 30°C y pH 9 se han obtenido tres tipos de morfologías superficiales en función del potencial aplicado: morfología superficial granular muy cristalina, morfología granular compacta y morfología granular porosa “tipo coliflor”. Las dos primeras se caracterizan por la formación de granos y/o cristales poliédricos, siendo la primera menos compacta que la segunda. La morfología granular porosa “tipo coliflor” no se había observado hasta ahora y se caracteriza por la formación de cúmulos de granos muy pequeños agrupados unos con otros. Trabajando bien a 60°C, bien con una concentración de precursor inferior a 0.4 M o bien a pH 12, la morfología porosa “tipo coliflor” no se ha obtenido.
- 7.** Los análisis mediante AFM parecen indicar que los granos de Cu₂O coalescen conforme aumenta el espesor de las láminas. Las imágenes SEM de los cortes transversales de algunas capas parecen indicar un crecimiento columnar del material.
- 8.** La composición química superficial determinada mediante XPS corrobora los resultados obtenidos mediante XRD. Todas las muestras analizadas contienen C adventicio así como restos procedentes del baño electrolítico en la composición química superficial de las láminas. Esta contaminación prácticamente desaparece tras bombardear la superficie con iones Ar⁺ durante 0.2 minutos, lo cual confirma la pureza de los depósitos de Cu₂O obtenidos ya que la contaminación sólo se encuentra presente en una capa muy superficial. Los análisis realizados mediante XPS a dos profundidades distintas de algunas de las muestras sintetizadas reflejan diferencias poco significativas en la composición química superficial de las mismas.
- 9.** Para la determinación de sus propiedades eléctricas, los análisis de EIS realizados al sustrato de titanio tipo C (sin recubrimiento) reflejan valores de impedancia ligeramente superiores a los del sustrato B y A, indicando quizá un mayor carácter resistivo a la transferencia de carga en la electrodeposición de las muestras sobre este tipo de sustrato. Para el caso de las muestras que presentan morfología granular porosa “tipo coliflor”, dichos análisis reflejan que las láminas obtenidas a tiempos de deposición superiores a 5 minutos presentan espectros de impedancia muy similares, independientemente del tiempo de deposición y del tipo de sustrato empleado. Para las muestras sintetizadas a tiempos de deposición más cortos (0.5 y 1 minutos) estas diferencias son más significativas, indicando variaciones en las propiedades eléctricas de estas láminas. En ningún espectro de impedancia se han observado separadas la impedancia interfacial correspondiente al electrolito de la correspondiente al material depositado, indicando quizá un alto grado de porosidad en estas muestras. Este resultado concuerda con el obtenido en el

ajuste de los espectros mediante un circuito equivalente, donde los valores de la resistencia a la porosidad son muy bajos.

- 10.** La carga y descarga de los electrodos de Cu_2O probados en celdas tipo Li/LiPF_6 (S:DEC)/ Cu_2O transcurren según la reacción:



De las dos diferencias más significativas entre los siete electrodos probados (tipo de morfología y espesor de la lámina), es el espesor el que parece influir más en el comportamiento electroquímico de los mismos en las baterías. Este hecho se observa:

- En la primera descarga de los electrodos donde con independencia de las diferencias en la morfología, los electrodos más finos reflejan una capacidad eléctrica mayor que los electrodos más gruesos.
- En la primera carga ya que dentro de un mismo tipo de morfología, cuanto más gruesa es la lámina, menor es la cantidad de iones Li^+ que se extraen.
- En los valores de capacidades específicas en función del número de ciclos, donde los electrodos que presentan valores más cercanos al teórico son los más finos de entre todos los probados.

El tamaño de partícula también influye en el proceso de ciclado de los electrodos aunque en menor grado que el espesor de la lámina.

- 11.** Se plantea una hipótesis que pretende explicar la irreversibilidad del proceso de carga/descarga, observada ya en el primer ciclado de los electrodos, basada en la presencia de partículas inactivas de Cu metálico que no se oxidaron a Cu_2O en el proceso de carga electroquímico ya que la transferencia eléctrica debe estar fuertemente condicionada por la formación de las primeras partículas semiconductoras de Cu_2O , que al formarse en las proximidades más cercanas a la superficie del sustrato, impiden la accesibilidad de los portadores de carga eléctrica hacia las partículas de Cu metálico más alejadas de la misma. Cuanto mayor es el espesor del recubrimiento, más impedida es la movilidad de los portadores de carga hacia las partículas más alejadas del sustrato. Esta hipótesis concuerda muy bien con las diferencias de comportamiento de los electrodos en función del espesor de los mismos.

- 12.** El análisis en volumen de la composición química de los electrodos en las distintas etapas del ciclado mediante XAS nos ha permitido confirmar la hipótesis de irreversibilidad mencionada en la conclusión anterior, quedando probada la presencia de mezcla de fases en el volumen de los electrodos en distintas proporciones, en función de su espesor y del número de ciclos al que hayan sido sometidos.



APÉNDICE 1

RELACIÓN DE FIGURAS

APÉNDICE 1

"RELACIÓN DE FIGURAS"

Figura 1.1. Densidad energética de varios tipos de baterías recargables.

Figura 1.2. Esquema de a) Una batería de litio y b) Una batería de ión-litio.

Figura 1.3. Estructura de una batería de ión-litio.

Figura 1.4. Intervalo de potencial de distintos compuestos de inserción, tomando como referencia el potencial del litio metal.

Figura 1.5. Variables de celda que intervienen en un experimento electroquímico.

Figura 1.6. a) Mineral cuprita, b) Estructura cristalina del Cu_2O .

Figura 2.1. Dispositivo experimental.

Figura 2.2. Celda electroquímica.

Figura 2.3. Potenciostato-Galvanostato.

Figura 2.4. Celda de tipo Swagelok.

Figura 2.5. Cámara de guantes comercial.

Figura 2.6. Potenciostato-galvanostato Mac Pile.

Figura 2.7. Perfil potencial-tiempo usado en una voltametría de barrido lineal.

Figura 2.8. Ejemplo de curva voltametría de barrido lineal.

Figura 2.9. Esquema básico de un experimento típico de difracción de rayos-X.

Figura 2.10. Familias de planos cristalinos de un sólido.

Figura 2.11. Difractómetro D5000.

Figura 2.12. Emisión Auger y XPS de un sólido. Efecto fotoeléctrico.

Figura 2.13. Espectrofotómetro de fotoemisión de rayos X modelo PHI 5700.

Figura 2.14. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410.

Figura 2.15. Dispositivo de AFM.

Figura 2.16. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.

Figura 2.17. Representación en el plano complejo de la impedancia.
(diagrama de Argand)

Figura 2.18. Diagrama de Nyquist.

Figura 2.19. Diagrama de Bode (Ángulo).

Figura 2.20. Diagrama de Bode (Impedancia).

Figura 2.21. Circuito equivalente básico, resistencia del electrolito (Re), doble capa (Cdl) y caja de impedancia (Z).

Figura 2.22. Potenciostato/Galvanostato AutoLab (modelo PG STAT30).

Figura 2.23. Representación esquemática del proceso de emisión de un electrón de un nivel profundo.

Figura 2.24. Representación esquemática del espectro de absorción de rayos X de un átomo aislado.

Figura 2.25. Representación de un espectro de absorción de rayos X de un átomo que forma parte de un sistema condensado. E es la energía del fotón con la que se está irradiando y E_0 , la energía de enlace del electrón excitado.

Figura 2.26. Interferencias de las ondas del fotoelectrón emitido con el fotoelectrón retrodispersado. Interferencias constructivas (A) e interferencias destructivas (B).

Figura 2.27. Representación de los caminos de scattering simple (A) y scattering múltiple (B).

Figura 2.28. Zonas de un espectro de absorción de rayos X típico.

- Figura 2.29.** Representación esquemática de la estación de trabajo BM29 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), mostrando el dispositivo utilizado para realizar las medidas de EXAFS estático en modo transmisión.
- Figura 2.30.** Mecanismo de relajación por fluorescencia de un átomo después de la absorción de un fotón de rayos X.
- Figura 2.31.** Representación esquemática de la estación de trabajo BM29 del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), mostrando el dispositivo utilizado para realizar las medidas de EXAFS estático en modo fluorescencia.
- Figura 2.32.** Mecanismo de relajación por emisión de electrones Auger de un átomo después de la absorción de un fotón de rayos X.
- Figura 3.1.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de la superficie de titanio comercial.
- Figura 3.2.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de superficies de titanio sometidas a distintos tratamientos superficiales.
- Figura 3.3.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de superficies de titanio sometidas a distintos tratamientos superficiales.
- Figura 3.4.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de superficies de titanio sometidas a distintos tratamientos superficiales.
- Figura 3.5.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de la superficie de titanio sometida al tratamiento C.
- Figura 3.6.** Voltametría de barrido lineal realizada a 60 °C, pH 9 y a una velocidad de barrido de 2 mV·s⁻¹.
- Figura 3.7.** Curva potencioestática j , mA·cm⁻² vs t , s de una muestra sintetizada a un valor de potencial aplicado constante de -200 mV vs SCE y depositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.2.
- Figura 3.8.** Difractograma de rayos X del sustrato. (*) Picos de titanio.
- Figura 3.9.** (—) Patrón de difracción JCPDF 78-2076 para la identificación del óxido cuproso Cu₂O, (—) Patrón de difracción JCPDF 78-0428 para el óxido cúprico CuO y (—) Patrón de difracción JCPDF 85-1326 para el Cu metálico.
- Figura 3.10.** Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas a 60° C y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2. a) Rango de potencial entre -150 y -400 mV, b) Rango de potencial entre -500 y -800 mV. (*) Picos de difracción de titanio.

- Figura 3.11.** Diagrama de Pourbaix para un sistema Cu-H₂O a 25°C.
- Figura 3.12.** Diagrama de equilibrio de Pourbaix para un sistema Cu-H₂O con ácido láctico a 25°C.
- Figura 3.13.** Procesos electroquímicos que tienen lugar a 60 °C y pH 9 en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica.
- Figura 3.14.** Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2 y en un rango potencial de -150 y -800 mV. a) Pico de difracción Cu₂O (111), b) Pico de difracción Cu₂O (200) y Cu (111) y c) Pico de difracción Cu (200).
- Figura 3.15.** Relación de intensidades $I(111) / I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (100) de las muestras electrodepositadas a 60°C y rango de potencial aplicado entre -150 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2.
- Figura 3.16.** Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas a 60°C, sobre el rango de potencial entre -150 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.2.
- Figura 3.17.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -150 mV.
- Figura 3.18.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -200 mV.
- Figura 3.19.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -300 mV.
- Figura 3.20.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -400 mV.
- Figura 3.21.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -500 mV.
- Figura 3.22.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -600 mV.
- Figura 3.23.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -800 mV.
- Figura 3.24.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido del corte transversal de algunas de las muestras sintetizadas a T = 60°C y pH 9.

- Figura 3.25.** Voltametrías de barrido lineal realizada a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Figura 3.26.** Curva potenciométrica $j, \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs $t, \text{ s}$ de una muestra sintetizada a un valor de potencial aplicado constante de -200 mV y depositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.7.
- Figura 3.27.** Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7. a) Rango de potencial entre -150 mV y -400 mV , b) Rango de potencial entre -500 mV y -800 mV . (*) Picos de difracción de titanio.
- Figura 3.28.** Procesos electroquímicos que tienen lugar a 30° C y $\text{pH } 9$ en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica.
- Figura 3.29.** Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7 y en un rango de potencial entre -150 y -400 mV . a) Pico de difracción del Cu_2O (111) y b) Pico de difracción del Cu_2O (200).
- Figura 3.30.** Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7 y en un rango de potencial entre -500 y -800 mV . a) Pico de difracción del Cu_2O (111), b) Pico de difracción Cu_2O (200), c) Pico de difracción del Cu (111) y d) Pico de difracción del Cu (200).
- Figura 3.31.** Relación de intensidades $I(111) / I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (100) de las muestras electrodepositadas en el rango de potencial aplicado entre -150 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo indicadas en la tabla 3.7.
- Figura 3.32.** Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas sobre el rango de potencial entre -150 mV y -800 mV , sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.7.
- Figura 3.33.** Valores de FWHM del pico Cu_2O (111) de las muestras electrodepositadas en el rango de potencial estudiado y sintetizadas a dos temperaturas distintas.
- Figura 3.34.** Espectro de fotoemisión de rayos X de barrido general.
- Figura 3.35.** Efecto del bombardeo con iones Ar^+ sobre el pico de fotoemisión O-1s.
- Figura 3.36.** Espectro de deconvolución del pico de fotoemisión C-1s de una muestra sintetizada a -500 mV de potencial aplicado.
- Figura 3.37.** Valores de % de concentraciones normalizadas de los productos derivados del C en función del potencial aplicado calculados a dos profundidades de análisis distintas.

- Figura 3.38.** Valores en % de las cantidades normalizadas de los productos derivados del Cu en función del potencial aplicado, obtenidos a dos profundidades de análisis distintas.
- Figura 3.39.** Deconvolución del pico de fotoemisión Cu-2p_{3/2} de una muestra sintetizada a -500 mV.
- Figura 3.40.** Deconvolución del pico de fotoemisión del O-1s de una muestra sintetizada a -500 mV.
- Figura 3.41.** Valores en % de las cantidades normalizadas de los productos derivados del O en función del potencial aplicado y obtenidos a dos profundidades de análisis distintas.
- Figura 3.42.** Comparación entre el pico de fotoemisión O-1s de una muestra sintetizada a -400 mV y analizada a dos profundidades distintas con una señal de referencia.
- Figura 3.43.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -150 mV.
- Figura 3.44.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de dos muestras sintetizadas a dos potenciales distintos. a) -200 mV y b) -300 mV.
- Figura 3.45.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -400 mV.
- Figura 3.46.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -500 mV.
- Figura 3.47.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -575 mV.
- Figura 3.48.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -600 mV.
- Figura 3.49.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -800 mV.
- Figura 3.50.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -300 mV y a dos temperaturas distintas: (a) 60°C y (b) 30°C.
- Figura 3.51.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una muestra sintetizada a -600 mV y a dos temperaturas distintas: (a) 60°C y (b) 30°C.
- Figura 3.52.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido del corte transversal de algunas de las muestras sintetizadas a T = 30° C.

- Figura 3.53.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido del corte transversal de algunas de las muestras sintetizadas a $T = 30^{\circ} \text{C}$.
- Figura 3.54a.** Imágenes de microscopia de fuerzas atómicas de una muestra sintetizada a -400 mV y a dos espesores distintos: a) 270 nm y b) 460 nm .
- Figura 3.54b.** Picos de difracción de rayos X de dos muestras sintetizadas a -400 mV y a dos espesores distintos (270 y 460 nm). a) Pico de difracción del Cu_2O (111) y b) Pico de difracción del Cu_2O (200).
- Figura 3.55.** Voltametría de barrido lineal realizada a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20.
- Figura 3.56.** Curva potencioestática $j, \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs $t, \text{ s}$ de una muestra electrodepositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.20 y a un potencial aplicado de -400 mV .
- Figura 3.57.** Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas a $\text{pH } 12$ bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20. (*) Picos de difracción de titanio.
- Figura 3.58.** Procesos electroquímicos que tienen lugar a 30°C y $\text{pH } 12$ en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica.
- Figura 3.59.** Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas a $\text{pH } 12$ y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20. a) Pico de difracción del Cu_2O (111), b) Pico de difracción del Cu_2O (200) y c) Pico de difracción del Cu_2O (220).
- Figura 3.60.** Relación de intensidades $I(111) / I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (100) de las muestras electrodepositadas a $\text{pH } 12$ y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20.
- Figura 3.61.** Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas a $\text{pH } 12$ y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.20.
- Figura 3.62.** Valores de FWHM del pico Cu_2O (111) de las muestras electrodepositadas a distintos pH del baño electrolítico.
- Figura 3.63.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de muestras sintetizadas a $\text{pH } 12$ y a dos valores de potenciales aplicados.
- Figura 3.64.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de muestras sintetizadas a -400 mV y a $\text{pH } 12$ y 9 .

- Figura 3.65.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido del corte transversal de dos muestras sintetizadas a pH 12.
- Figura 3.66.** Voltametría de barrido lineal realizada a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidad de barrido y según las condiciones especificadas en la tabla 3.25.
- Figura 3.67.** Curva potenciométrica j , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs t , s de una muestra electrodepositada a un valor de potencial aplicado constante de -400 mV y depositada bajo las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.25.
- Figura 3.68.** Difracción de rayos X de muestras sintetizadas a $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$ y bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25 y a varios potenciales de aplicación. (*) Picos de difracción del titanio.
- Figura 3.69.** Procesos electroquímicos que tienen lugar a 30°C , pH 9 y concentración de precursor de 0.04 M , en función del potencial aplicado y la densidad de corriente eléctrica
- Figura 3.70.** Picos de difracción de rayos X de muestras sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25. a) Pico de difracción de Cu_2O (111), b) Pico de difracción Cu_2O (200), c) Pico de difracción de Cu (111) y d) Pico de difracción Cu (200).
- Figura 3.71.** Relación de intensidades $I(111) / I(200)$ de los picos de difracción pertenecientes a la familia de planos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas en el rango de potencial aplicado entre -200 y -800 mV y sintetizadas bajo las condiciones de trabajo indicadas en la tabla 3.25.
- Figura 3.72.** Valores de FWHM de los picos (111) y (200) de las muestras electrodepositadas sobre el rango de potencial entre -200 mV y -800 mV , sintetizadas bajo las condiciones de trabajo especificadas en la tabla 3.25.
- Figura 3.73.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de dos muestras sintetizadas a -200 y -400 mV , empleando un baño electrolítico de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$.
- Figura 3.74.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de dos muestras sintetizadas a -600 y -800 mV , empleando un baño electrolítico de $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$.
- Figura 3.75.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la superficie de dos muestras sintetizadas a -400 mV . (a) $[\text{Cu}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$ y (b) $[\text{Cu}^{2+}] = 0.4 \text{ M}$.
- Figura A.1.** Morfología granular porosa "tipo coliflor".
- Figura A.2.** Diagramas de Nyquist, Bode en función del ángulo y Bode en función del módulo de la impedancia de los tres tipos de sustrato de titanio A, B y C sin recubrimiento.

- Figura A.3.** Diagramas de Nyquist de muestras electrodepositadas a -575 mV de potencial aplicado, a diferentes tiempos de deposición y sobre los tres tipos de sustratos A, B y C.
- Figura A.4.** Diagramas de Nyquist de muestras electrodepositadas a -575 mV de potencial aplicado, a diferentes tiempos de deposición y sobre los tres tipos de sustratos A, B y C.
- Figura A.5.** Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato A y tiempos de deposición de 30, 15 y 10 minutos.
- Figura A.6.** Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato A y tiempos de deposición de 5, 1 y 0.5 minutos.
- Figura A.7.** Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato B y tiempos de deposición de 30, 15 y 10 minutos.
- Figura A.8.** Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato B y tiempos de deposición de 5, 1 y 0.5 minutos.
- Figura A.9.** Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato C y tiempos de deposición de 30, 15 y 10 minutos.
- Figura A.10.** Diagramas de Nyquist, Bode en función de θ y Bode en función de $\text{Log } |Z|$ de muestras electrodepositadas a -575 mV sobre sustrato C y tiempos de deposición de 5, 1 y 0.5 minutos.
- Figura A.11.** Simulación de los fenómenos que ocurren en la medida.
- Figura A.12.** Valores de R_{ct} , Q_{dl} y Q_c en función del tipo de sustrato empleado y del tiempo de deposición de las muestras sintetizadas a -575 mV.
- Figura A.13.** Imágenes de microscopia de barrido electrónico de muestras sintetizadas a -575 mV, sobre los tres sustratos de titanio (A, B y C) y a tiempos de deposición de 0.5, 1 y 5 minutos.
- Figura A.14.** Imágenes de microscopia de barrido electrónico de muestras sintetizadas a -575 mV, sobre los tres sustratos de titanio (A, B y C) y a tiempos de deposición de 10, 15 y 30 minutos.
- Figura 4.1.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de la superficie de una muestra electrodepositada a -150 mV.

- Figura 4.2.** Imágenes de microscopia de fuerzas atómicas de la superficie de dos muestras electrodepositadas a -400 mV y sintetizadas a dos espesores distintos; a) 270 nm y b) 460 nm.
- Figura 4.3.** Imagen de microscopia electrónica de barrido de la superficie de una muestra electrodepositada a -575 mV.
- Figura 4.4.** Posible hipótesis de carga y descarga del electrodo.
- Figura 4.5.** (a) Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los patrones de Cu_2O , CuO y Cu metálico. (b) Derivada de la absorción normalizada.
- Figura 4.6.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos sin ciclar junto con el correspondiente al patrón de Cu_2O .
- Figura 4.7.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos después de la 1ª descarga junto con el correspondiente al patrón de Cu metálico.
- Figura 4.8.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos (a) D y (b) F después de la 1ª carga en comparación con sus respectivos patrones de Cu metálico (1ª descarga) y Cu_2O (sin ciclar).
- Figura 4.9.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu de los electrodos C (a) y E (b) después de la 1ª carga en comparación con sus respectivos patrones de Cu metálico (1ª descarga) y Cu_2O (sin ciclar).
- Figura 4.10.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo C en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con a) patrón de Cu_2O (sin ciclar) y b) patrón de Cu metálico.
- Figura 4.11.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo D en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con su patrón de Cu metálico (1ª descarga).
- Figura 4.12.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo E en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con a) su patrón de Cu_2O (sin ciclar) y b) patrón de Cu metálico.
- Figura 4.13.** Espectros XANES normalizados al umbral K del Cu del electrodo F en función del número de ciclos de carga/descarga en comparación con su patrón de Cu metálico.
- Figura 4.14.** Comparación del espectro experimental correspondiente a la 1ª carga del electrodo C con respecto al espectro de una mezcla de 60% de Cu metálico y 40% de Cu_2O

- Figura 4.15.** Comparación del espectro experimental correspondiente a la 10^a carga del electrodo C con respecto al espectro de una mezcla de 50% de Cu metálico y 50% de Cu₂O.
- Figura 4.16.** Comparación del espectro experimental correspondiente a la 10^a carga del electrodo C con respecto al espectro de una mezcla de 10% de Cu metálico y 90% de Cu₂O.
- Figura 4.17.** Comparación de los espectros experimentales correspondientes a la 30^a carga del electrodo D con respecto al espectro de una mezcla de 80% Cu metálico y de 20% Cu₂O.
- Figura 4.18.** Comparación de los espectros experimentales correspondientes a la 30^a carga de los electrodos E y F con respecto a los espectros de una mezcla de Cu metálico y de Cu₂O. a) Electrodo E: 50% Cu metálico y 50% de Cu₂O; b) Electrodo F: 90% Cu metálico y 10% de Cu₂O.



APÉNDICE 2

RELACIÓN DE TABLAS

APÉNDICE 2

“RELACIÓN DE TABLAS”

Tabla 1.1. Propiedades energéticas y de ciclabilidad de algunas baterías.

Tabla 1.2. Algunas aplicaciones de las láminas delgadas.

Tabla 1.3. Técnicas de electrodeposición empleadas en la síntesis de óxidos metálicos.

Tabla 2.1. Resumen de algunos de los fenómenos electroquímicos estudiados por EIS.

Tabla 3.1. Denominación y descripción de los tres tratamientos superficiales del sustrato de titanio estudiado.

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis (Influencia del potencial aplicado).

Tabla 3.3. Valores de cantidad de carga transferida, tiempos de deposición y densidades de corriente media en función del potencial aplicado.

Tabla 3.4. Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu_2O en función del potencial aplicado.

Tabla 3.5. Correlación entre el tamaño de cristal d en nm del Cu_2O y del Cu metálico con el potencial aplicado E en mV.

Tabla 3.6. Valores de espesores estimados por SEM de muestras sintetizadas a 60°C y a varios potenciales aplicados.

Tabla 3.7. Condiciones de síntesis (Influencia de la temperatura).

Tabla 3.8. Valores de cantidad de carga transferida y tiempos de deposición en función del potencial aplicado.

- Tabla 3.9.** Correlación entre tiempos de deposición y valores de densidad de corriente en función del potencial aplicado y de la temperatura de síntesis.
- Tabla 3.10.** Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu₂O en función del potencial aplicado.
- Tabla 3.11.** Correlación entre el tamaño de cristal *d* en nm y el potencial aplicado *E* en mV.
- Tabla 3.12.** Valores de concentraciones atómicas en (%) deducidas de las líneas de fotoemisión para las muestras sintetizadas según las condiciones de trabajo descritas en la tabla 3.7. y bajo distintos valores de potencial aplicado.
- Tabla 3.13.** Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico C-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.
- Tabla 3.14.** Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico C-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.
- Tabla 3.15.** Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico Cu-2p en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.
- Tabla 3.16.** Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico Cu-2p en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.
- Tabla 3.17.** Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico O-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.(**).
- Tabla 3.18.** Energías de enlace (BE) en eV y concentraciones en (%) de las contribuciones al pico O-1s en muestras depositadas a diferentes potenciales aplicados y bajo las condiciones descritas en la tabla 3.7.
- Tabla 3.19.** Valores de espesores estimados por SEM de muestras sintetizadas a 30°C y a varios potenciales aplicados.
- Tabla 3.20.** Condiciones de síntesis (Influencia del pH).
- Tabla 3.21.** Valores de cantidad de carga transferida, densidades de corriente medias y tiempos de deposición en función del potencial aplicado.
- Tabla 3.22.** Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu₂O en función del potencial aplicado.

- Tabla 3.23.** Correlación entre el tamaño de cristal d en nm con el potencial aplicado E en mV.
- Tabla 3.24.** Valores de espesores estimados por SEM de muestras sintetizadas a pH 12 y a los dos potenciales aplicados.
- Tabla 3.25.** Condiciones de síntesis (Influencia de la concentración de precursor).
- Tabla 3.26.** Valores de cantidad de carga transferida y tiempos de deposición en función del potencial aplicado.
- Tabla 3.27.** Correlación entre tiempos de deposición y valores promedios de densidad de corriente en función del potencial aplicado y de la variación de la concentración de iones Cu^{2+} en el baño electrolítico.
- Tabla 3.28.** Valores de velocidades medias de crecimiento de Cu_2O en función del potencial aplicado.
- Tabla 3.29.** Correlación entre el tamaño de cristal d en nm y el potencial aplicado E en mV .
- Tabla A.1.** Circuitos equivalentes empleados en el ajuste de los espectros de impedancia correspondientes a las muestras electrodepositadas a -575 mV.
- Tabla A.2.** Valores de los elementos del circuito 1 para la muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 30 minutos de tiempo de deposición.
- Tabla A.3.** Valores de los elementos del circuito 1 para la muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 15 minutos de tiempo de deposición.
- Tabla A.4.** Valores de los elementos del circuito 1 para la muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 10 minutos de tiempo de deposición.
- Tabla A.5.** Valores de los elementos del circuito 1 para la muestras electrodepositada a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 5 minutos de tiempo de deposición.
- Tabla A.6.** Valores de los elementos del circuito 1 y 2 para las muestras electrodepositadas a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 1 minutos de tiempo de deposición.
- Tabla A.7.** Valores de los elementos del circuito 1 y 2 para las muestras electrodepositadas a -575 mV sobre los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C) y a 0.5 minutos de tiempo de deposición.

Tabla A.8. Valores de los elementos del circuito 3 para los tres tipos de sustratos de titanio (A, B y C).

Tabla 4.1. Condiciones de preparación y características de los electrodos de Cu_2O .

Tabla 4.2. Cantidades de Li^+ extraído en la primera carga de los electrodos por unidad de fórmula.

Tabla 4.3. Nomenclatura empleada.

