



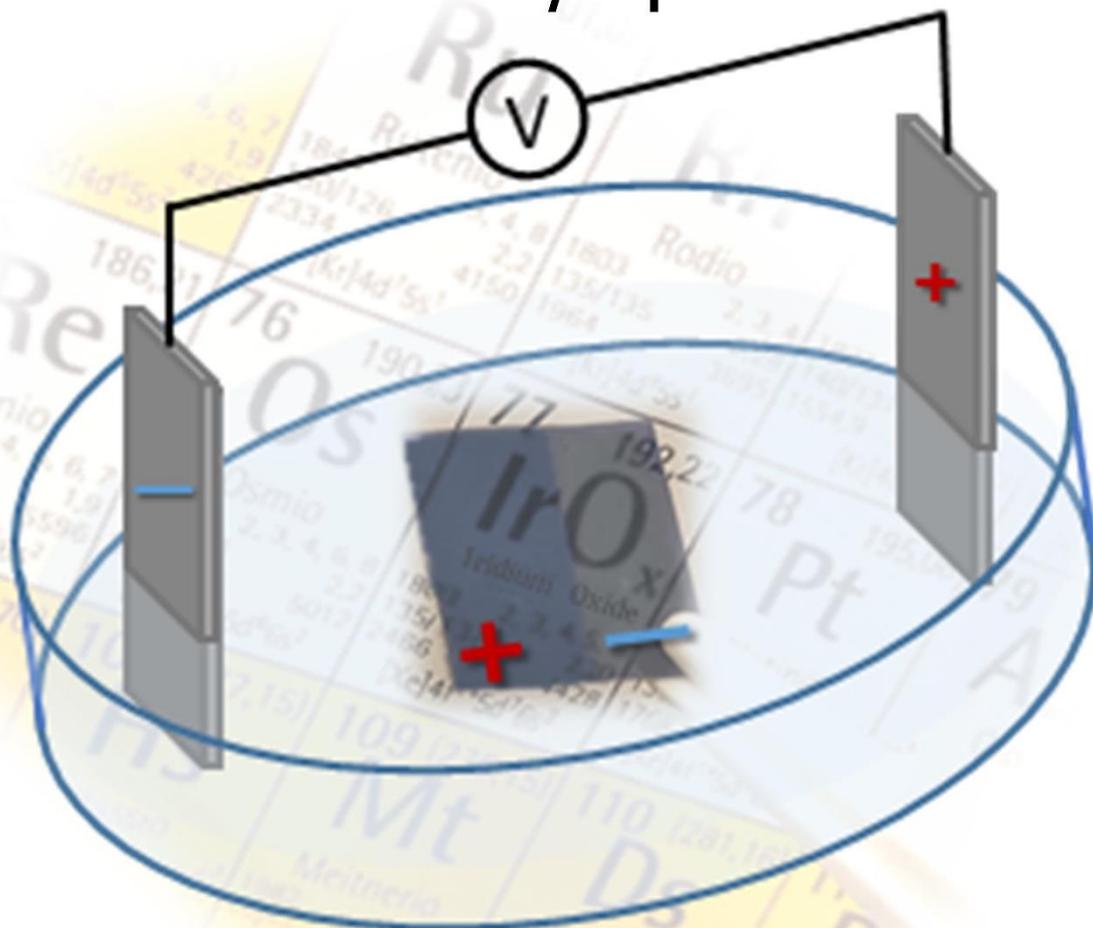
Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

Electroquímica inalámbrica bipolar: Nuevos hitos y aplicaciones



Laura Fuentes Rodríguez

Directores de Tesis: Nieves Casañ-Pastor — Libertad Abad Muñoz
Tutor académico: Aitor Lopeandia Fernández

Tesis doctoral
Programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales

2022



Electroquímica inalámbrica bipolar: Nuevos hitos y aplicaciones

Laura Fuentes Rodriguez

Programa de doctorado: Ciencias de los Materiales

Directores de tesis: Nieves Casañ-Pastor y Libertad Abad Muñoz

Tutor académico: Aitor Lopeandia Fernández

**Memoria presentada para la obtención del grado de doctor en
Ciencias de los Materiales**

Bellaterra, 2022

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB)
Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC)
Campus UAB
08193 Bellaterra (Barcelona)

Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CNM)
Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC)
Campus UAB
08193 Bellaterra (Barcelona)

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)
Facultat de Ciències
Departament de Física
08193 Bellaterra (Barcelona)



La Prof. Nieves Casañ Pastor, Profesora de investigación del CSIC en Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) en calidad de directora de tesis.

La Dr. Libertad Abad Muñoz, Científica titular del CSIC en el Institut de Microelectrònica de Barcelona (CSIC) en calidad de directora de tesis

El Dr. Aitor Lopeandia Fernández, Profesor agregado de la Universidad Autónoma de Barcelona y en calidad de tutor académico.

CERTIFICAN:

Que **Laura Fuentes Rodríguez**, química, ha realizado bajo su dirección el trabajo que lleva por título “**Electroquímica inalámbrica bipolar: Nuevos hitos y aplicaciones**”, el cual se presenta en esta memoria para optar al grado de Doctor por la Universitat Autònoma de Barcelona.

Nieves Casañ-Pastor

Libertad Abad Muñoz

Aitor Lopeandia Fernández

A mi familia

“No hay nada más maravilloso que ser científico, en ninguna parte preferiría estar más que en mi laboratorio, manchando mi ropa y cobrando por jugar”

–Marie Curie–

Agradecimientos

Como en toda tesis doctoral, para garantizar el éxito de esta se requiere la colaboración de muchas personas, por lo que espero poder darles el reconocimiento y la gratitud que se merecen.

Primero, quiero agradecer a mis directoras de tesis la Prof. Nieves Casañ y la Dra. Libertad Abad por ofrecerme la oportunidad de trabajar con ellas hace tres años, con vosotras he crecido no solo en el ámbito profesional sino también en el personal.

A continuación, al Dr. Aitor Lopeandia por su tutoría y ayuda en el tratamiento de datos de los más de 3000 espectros del sincrotrón, ya que sin ti seguiría analizando esos datos. Pero sobre todo por tu delicioso arroz negro y, junto con Liber, por el cálido recibimiento de vuestra familia en Olite. Gracias porque a pesar del Covid-19 habéis buscado la forma de acogerme.

Al Dr. Dino Tonti del ICMAB y a la Dra. Laura Simonelli del ALBA por su colaboración en la adquisición de espectros en el sincrotrón ALBA y en la discusión de ideas. Al Dr. Pedro Gómez del ICN2 por su ayuda en la redacción de uno de los artículos que componen esta tesis.

Al Dr. Guillaume Sauthier del ICN2 por la adquisición de los espectros XPS y al Dr. Jordi Fraxedas del ICN2 por su inestimable ayuda para su interpretación. Además, al Dr. Loranzo Calvo de la UB también por la adquisición de otros espectros XPS.

A la Dra. Anna Crespi y al Dr. Xavier Torrelles del ICMAB por su colaboración en la adquisición y la comprensión de los XRD2.

Agradecer también la ayuda y la colaboración del Dr. Jordi Sort, Dr. Enric Menéndez, Dra. Eva Pellicer y con mención especial al Dr. Zeng Ma con el que he compartido muchas horas de laboratorio en mi etapa final de la tesis.

A todos los compañeros de los servicios científico-técnicos y de administración de IMB-CNM-CSIC e ICMAB por su disponibilidad, ayuda y apoyo durante este tiempo.

Un especial agradecimiento les quiero otorgar a los compañeros Eulalia Pujades, la Dra. Cristina Flox y a Víctor Vallejo con los que he compartido laboratorio a lo largo de estos tres años y que han resultado un apoyo para que yo haya llegado hasta aquí.

A mis compañeros de máster en Córdoba, en especial a Alex, por esas risas y por enseñarme que se puede vivir a otro ritmo. A mis queridas África y Lorena por ser siempre alegría, aunque sea a través de la pantalla. También quiero agradecerle a mi teórico favorito Albert Masip por tener siempre un meme preparado para cualquier situación. Y finalmente, a Kale, Albert y Carlos por transportarnos los fines de semana a otros mundos, ¡a por ellos que son pocos y cobardes!

Y, por último y por ello más importante., a mi familia. A mis padres, Manuel y Conchi, por todo el apoyo que me han dado durante mi vida y por darme el impulso necesario para llegar tan lejos como quisiera. Y a mi pareja, Javier, la persona que me ha dado su paciencia, su consejo y hasta ha arrimado el hombro más de una vez para ayudarme en alguna que otra figura 3D de esta tesis.

Gracias, por tanto.

Resumen

Esta tesis se enfoca en nuevos aspectos de electroquímica inalámbrica bipolar no desarrollados previamente. La electroquímica bipolar hace posible la generación de un potencial inducido en un material conductor inmerso (electrodo bipolar). Todo ello sin que exista contacto directo por cable, gracias a la inducción de un dipolo opuesto al campo externo impuesto entre los bordes del material. Ello hace posible generar reacciones electroquímicas en el ánodo y cátodo inducidos del material inmerso y, además, abre una puerta a una gran variedad de aplicaciones electroquímicas inalámbricas.

La generación de polos opuestos y la electroquímica que se asocia a ellos da lugar a cambios tanto en las propiedades de la celda global, así como en los materiales inmersos. Esto a su vez puede dar lugar a cambios en las propiedades del material o inducir, como se reportó anteriormente, fenómenos de electroestimulación neuronal. En ese sentido, en este trabajo se han observado varios puntos esenciales.

La presencia de uno o varias piezas conductoras en el electrolito genera una disminución notable de la resistencia de la celda electroquímica incluso sin percolación posible, debido a la reorganización iónica generada por los dipolos formados. Asimismo, disminuye la resistencia de transferencia de carga y permite una mediación redox gracias a la conversión química de especies reducidas en el ánodo contiguo adyacente o viceversa, en lo que se puede definir como un efecto en cascada.

Las reacciones presentes en el electrodo bipolar sin contacto dependen del voltaje externo aplicado, de la configuración geométrica (incluyendo posición en el campo, forma y volumen de ocupación del material), del electrolito y de la propia reactividad del material. Así un metal noble resulta inerte mientras que en sus polos se oxida y reduce respectivamente el disolvente o las especies que contiene. Un metal como el cobre, en medio alcalino, sufre una anodización inducida que, tal como hemos observado, da lugar a franjas de óxidos e hidróxidos con estados de oxidación oscilantes debido a los cambios de resistencia que modifican los dipolos inducidos.

Si el material permite intercalación redox, siendo un conductor mixto iónico-electrónico, las observaciones con resolución espacial u *operando* muestran la intercalación de iones Na^+ presentes en el medio en el cátodo inducido y su propagación hacia el ánodo, debido a cambios de resistencia, lo que genera un material en gradiente redox. Este gradiente puede ser el responsable del gran efecto que los electrodos bipolares, el IrO_x y el PEDOT:PSS, tienen en el crecimiento neuronal. En ambos casos existe una relajación del gradiente de distintas escalas de tiempo.

La movilidad aniónica en CoN permite, asimismo, la reacción de reducción a Co metálico y, por tanto, la generación de ferromagnetismo de magnitud notable a bajos potenciales. Dependiendo de la posición geométrica del material en el campo eléctrico, se forma un material en gradiente o homogéneo y, por tanto, el ferromagnetismo es volátil o permanente.

Cada uno de los resultados ofrece un nuevo paradigma en diversos campos de aplicación, desde la electroestimulación ya ensayada, a sistemas de almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos o magneto-iónicos, entre otros. Pero sobre todo como línea base, se ha aumentado la comprensión de los fenómenos implicados, a veces muy complejos como el caso de la oxidación del cobre.

Abstract

This thesis focusses on new aspects of bipolar wireless electrochemistry not previously developed. Bipolar electrochemistry occurs when an induced potential is generated among poles on an immersed conducting material (bipolar electrode) using driving external electrodes. This without a cable connection with the bipolar electrode, thanks to the induction of a dipole opposite to the external field imposed between the edges of the material. This makes it possible to generate electrochemical reactions in the induced anode and cathode of the immersed material, and opens the door to a wide variety of wireless electrochemical applications.

The creation of opposing poles in the immersed material and the associated electrochemistry cause changes both in the global cell and in the material, which in turn may change the final phases and properties, and induce phenomena like previously observed wireless neural electrostimulation. In this work, several essential highlights have been observed and studied.

The presence of one or several conducting pieces immersed in the electrolyte decreases substantially the resistance of the electrochemical cell, even without electron percolation. This is due to the dipole formation and ionic redistribution in the cell. In addition, a decrease in charge transfer resistance is observed, and additional pathways found for redox mediation, thanks to the possible conversion of reduced species on the adjacent induced anode, or vice versa, in what may be described as a cascade effect.

The electrochemical reactions at the bipolar electrode depend on the external applied voltage, geometrical configuration (including the position within the field forces, shape and volume of occupation of the material), the electrolyte and the materials chemical reactivity. Thus, a noble metal is inert and at its induced poles reactions occurring correspond to the solvent and redox species present in it. A metal like copper, in alkaline media, undergoes an induced anodization that, as we have observed, yields a number of oxide and hydroxide stripes perpendicular to the field, with oscillating oxidation states due to the evolution of resistance of the metal surface, which in turn modify the induced dipoles.

If the material allows redox intercalation processes (being a mixed ionic electronic conductor), the local resolution studies *ex situ* or *in operando* modes show intercalation of Na^+ present in the media, at the induced cathode, and its propagation towards the induced anode, due to changes in resistance. That renders eventually a redox gradient material. This gradient maybe responsible of the great effect that IrO_x PEDOT:PSS, bipolar electrode, have on neuronal wireless stimulation. In both cases, a relaxation of the gradient exists at different time scales.

The anionic mobility in CoN allows also the reduction reaction to metallic Co at the induced cathode and, therefore, the generation of ferromagnetism with a significant magnetization, at low potentials in Wireless conditions. Depending on the geometry position of the material vs the electric field, a gradient material or a homogeneous one is formed and, therefore, such ferromagnetism may be volatile or permanent.

Each of the results found offer a new paradigm related Wireless applications, from electrostimulation already described to energy storage systems, electronics and magneto-ionic devices and others. And above all, a new comprehension of the phenomena involved has evolved, even in very complex systems like copper oxidation, and will continue opening possibilities.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	21
1. Introducción	21
2. Electrostática	23
2.1. Carga por inducción.....	23
2.2. Campo eléctrico.....	24
2.3. Equilibrio electrostático.....	25
3. Fundamentos de la electroquímica bipolar	26
3.1. Relación entre los electrodos externos y el electrodo bipolar	26
3.2. Potencial en electroquímica bipolar	27
3.3. Electroquímica bipolar cerrada	29
4. Aplicaciones.....	30
4.1. Modificación inalámbrica de nano-materiales.....	30
4.2. Aplicaciones de cribado y detección.....	31
4.3. Generación de movimiento inalámbrica	32
4.4. Síntesis de polímeros con gradiente óptico.....	32
5. Motivación de esta tesis.....	33
6. Organización de esta tesis.....	34
Capítulo 2. Técnicas experimentales y de modelado.....	39
1. Técnicas electroquímicas	39
1.1. Cronoamperometría.....	39
1.2. Voltametría cíclica (CV)	40
1.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	41
1.4. Configuraciones de celda de electroquímica bipolar	44
2. Técnicas de caracterización con resolución espacial	45
2.1. Difracción de rayos X bidimensional (XRD2).....	45
2.2. Imagen por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX)	48
2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	48
2.4. Raman	49
2.5. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).....	50
3. Técnica de caracterización sin resolución espacial	52
3.1. Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	52
4. Modelado con COMSOL.....	53

Capítulo 3. Disminución de la resistencia debida a la inducción de dipolos	57
1. Materiales y métodos.....	58
1.1. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar	58
1.2. Materiales de las piezas inmersas.....	59
1.3. Indicadores visuales	59
1.4. Evaluación semicuantitativa del voltaje entre polos inducidos	60
1.5. Espectroscopía de impedancia: EIS.....	61
1.6. Voltametría cíclica: CV	61
2. Evaluación de dipolos inducidos para piezas conductoras sumergidas	62
2.1. Distribución de las líneas de campo equipotenciales	62
2.2. Indicadores visuales	64
2.3. Evaluación semicuantitativa del voltaje entre polos inducidos	66
3. Cambios de impedancia debidos a la inducción de dipolos	67
3.1. Análisis cualitativo de EIS.....	67
3.2. Análisis cuantitativo de EIS	69
4. Cambios en la voltametría cíclica para especies redox debidos a la inducción de dipolos.....	79
5. Conclusiones	81
Capítulo 4. Patrones oscilatorios en materiales de gradiente RedOx.....	85
1. Materiales y métodos.....	86
1.1. Preparación de muestras.....	86
1.2. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar	87
1.3. Medidas de resistencia	88
1.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis de dispersión de rayos X	88
1.5. Voltametría cíclica: CV	88
1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	89
1.7. Difracción de rayos X bidimensional.....	89
1.8. Raman	89
2. Proceso de formación de patrones oscilatorios	90
3. Modelado teórico del proceso.....	92
3.1. Parámetros límite de la formación de patrones oscilatorios	92
3.2. El caso dinámico en forma de olas de la oxidación bipolar del cobre	94
4. Caracterización de las fases formadas para el caso del Cu.....	99
4.1. SEM/EDX.....	99
4.2. Voltametría cíclica: CV	100
4.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	103
4.4. Difracción de rayos X bidimensional.....	109

4.5.	Raman	110
5.	Conclusiones	111
Capítulo 5.	Gradientes RedOx en materiales de intercalación.....	115
1.	Materiales y métodos.....	116
1.1.	Preparación del IrO _x	116
1.2.	Preparación del PEDOT:PSS	118
1.3.	Análisis Ex Situ del gradiente inducido.....	118
1.4.	In operando XAS Ir LIII	120
1.5.	Métodos computacionales	122
2.	Análisis Ex Situ del gradiente inducido	123
2.1.	Cambios ópticos debidos a la valencia mixta	123
2.2.	Estimación de los dipolos inducidos	125
2.3.	Evolución de la variación de la resistencia	126
2.4.	Voltametría cíclica tras tratamiento bipolar.....	127
2.5.	Caracterización por EDX del gradiente iónico	130
3.	In operando XAS Ir LIII	132
3.1.	Rampa de potencial.....	135
3.2.	Pulsos de potencial de 1V-5V.....	139
3.3.	Pulsos de potencial de 7V-30V.....	141
3.4.	Pulsos de potencial constante a diferentes tiempos.....	144
3.5.	Resumen de los experimentos XAS	145
4.	Conclusiones	147
Capítulo 6.	Efecto magneto-iónico inalámbrico	151
1.	Materiales y métodos.....	153
1.1.	Preparación de muestras.....	153
1.2.	Medidas magnéticas.....	155
1.3.	Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar	155
1.4.	Voltametría de barrido lineal (LSV).....	156
1.5.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	156
2.	Electroquímica bipolar de CoN: Configuración <i>horizontal</i>	157
3.	Electroquímica bipolar de CoN: Configuración <i>vertical</i>	159
3.1.	Medidas magnéticas.....	159
4.	Caracterización de los procesos electroquímicos y de las fases formadas.....	162
4.1.	Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar	162
4.2.	Voltametría de barrido lineal.....	164
4.3.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	166
5.	Conclusiones	169

Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas.....	173
1. Conclusiones	173
1.1. Conclusiones generales	173
1.2. Conclusiones específicas	174
2. Perspectivas	176
2.1. Perspectivas a corto plazo.....	176
2.2. Perspectivas a largo plazo.....	176
Bibliografía.....	179
Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics®	197
Capítulo 3. Disminución de la resistencia debida a la inducción de dipolos	197
Capítulo 4. Patrones oscilatorios en materiales de gradiente RedOx.....	200
Capítulo 5. Gradientes RedOx en materiales de intercalación	202
Capítulo 6. Efecto magneto-iónico inalámbrico.....	204
Anexo II. Código de Matlab	209
1. Para espectros con menor rango de energía:	209
2. Para espectros con mayor rango de energía.....	211
Anexo III. Publicaciones y proyectos relacionados.....	215
1. Publicaciones.....	215
2. Proyectos	215
3. ICTS.....	216
4. Congresos y premios	216

Índice de abreviaturas

A		I	
AC.....	Corriente alterna	I_0	Amplitud de corriente saliente
B		I_p	Corriente de pico
BPE.....	Electrodo bipolar	IrO_x	Óxido de Iridio
C		L	
CABEB.....	Electrodeposición bipolar asistida por capilaridad	l	Separación entre ánodo y cátodo
CC.....	Corriente continua	M	
C_{dl}	Condensador de doble capa	M_s	Magnetización de saturación
CE.....	Contraelectrodo	M_w	Peso molecular promedio en peso
COP.....	Polímero Ciclo-olefínico	P	
CPE.....	Elemento de fase contante	P3MT.....	Poli(3-hexitiofeno-2,5-diil)
CPE_{dl}	Elemento de fase contante de la doble capa	PANI.....	Polianilina
CPE_p	Elemento de fase contante de la polarización	PC.....	Policarbonato de propileno
CV.....	Voltametría cíclica	PEDOT:PSS.....	Poli(3,4-etilen dioxitiofeno):Poli(estireno sulfonato)
D		POM.....	Polioxometalato
d.....	Distancia	Q	
L		Q.....	Elemento de fase constante
LSV.....	Voltametría lineal de barrido	Q/m.....	Relación carga/masa
E		R	
E.....	Campo eléctrico	R-C.....	Resistencia-Condensador
E^0	Amplitud de potencial aplicado	R_{celda}	Resistencia de celda
E_a	Potencial del ánodo	R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga
E_c	Potencial del cátodo	REF/RE.....	Electrodo de referencia
ECL.....	Electroquimioluminiscencia	R_p	Resistencia de polarización
ECQM.....	Microbalanza de cuarzo electroquímica	R_s	Resistencia de la disolución
EDL.....	Doble capa eléctrica	S	
EDOT.....	3,4-etilendioxitiofeno	SEM.....	Microscopio electrónico de barrido
EDX.....	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X	V	
E_{elec}	Potencial del electrolito	VSM.....	Magnetómetro de muestra vibrante
E_{ext}	Potencial externo	W	
EIS.....	Espectroscopía de impedancia electroquímica	W.....	Impedancia de Warburg
E_{mat}	Potencial del material inmerso	WE.....	Electrodo de trabajo
E_{max}	Energía máxima	X	
E_{ox}	Potencial de oxidación	X.....	Longitud del material inmerso
E_p	Potencial de polarización	X_0	Punto de carga cero
E_{red}	Potencial de reducción	XANES.....	X-Ray absorption near edge structure
EXAFS.....	Extended X-ray absorption fine structure	XAS.....	Espectroscopía de absorción de rayos X
F		XPS.....	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
FWMH.....	Anchura de pico a media altura	XRD.....	Difracción de rayos X
G		XRD2.....	Difracción de rayos X bidimensional
GADDS.....	General Área detector diffraction system		

Z	
Z_0	Impedancia inicial
α	
α	Ángulo de oscilación del detector
θ	
θ	
Ángulo de Bragg	
λ	
λ	Longitud de onda
ϕ	
ϕ	Ángulo de fase
ω	
ω	Frecuencia
χ	
$\chi^2/ Z $	Relación chi cuadrado con el módulo de la impedancia
Δ	
Δm	Incremento de masa
ΔV	Potencial de polarización
ΔV_{\min}	Potencial de polarización mínimo

Índice de tablas

TABLA 1. VALORES DE $\chi^2 / Z $ UTILIZANDO MÉTODOS ZFIT EC-LAB RANDOM-SIMPLEX PARA AJUSTES DE IMPEDANCIA A VARIOS CIRCUITOS POSIBLES. LOS AJUSTES ÓPTIMOS PARA CELDAS CON PIEZAS SUMERGIDAS CORRESPONDEN A LA SEGUNDA COLUMNA.	70
TABLA 2. VALORES DE R_s USANDO MÉTODOS ZFIT EC-LAB PARA AJUSTES DE IMPEDANCIA A VARIOS CIRCUITOS POSIBLES.	70
TABLA 3. COMPONENTES DE CPE PARA VARIAS DISOLUCIONES QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 PIEZAS DE CU SUMERGIDAS (UN EXPONENTE REFLEJA LA DESVIACIÓN DEL COMPORTAMIENTO SIMILAR AL DE UN CAPACITOR Y CAMBIA LAS UNIDADES FINALES)..	75
TABLA 4. PROPORCIONES ATÓMICAS NA/IR ENCONTRADAS EN EL ANÁLISIS EDX EX SITU DE LOS RECUBRIMIENTOS IRO_x DESPUÉS DEL TRATAMIENTO BIPOLAR	131
TABLA 5. PROPORCIONES ATÓMICAS NA/S ENCONTRADAS EN EL ANÁLISIS EDX EX SITU DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PEDOT:PSS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO BIPOLAR	132
TABLA 6. CALCULO 3D DE CONDUCTANCIA	197
TABLA 7. CALCULO 2D DE CONDUCTANCIA PARA SUSPENSIONES DE CARBONES	199
TABLA 8. CALCULO 3D DE PATRONES OSCILATORIOS DEL CU.....	200
TABLA 9. CALCULO 3D PARA LA ESTIMACIÓN DEL DIPOLO DE IRO_x Y PEDOT:PSS.....	202
TABLA 10. CALCULO 3D PARA LA ESTIMACIÓN DEL DIPOLO DE CO _N EN CONFIGURACIÓN HORIZONTAL Y VERTICAL.....	204

Índice de figuras

FIGURA 1. CARGA DE UN OBJETO CONDUCTOR EN EL VACÍO MEDIANTE INDUCCIÓN.	23
FIGURA 2. LÍNEAS DE CAMPO ELÉCTRICO PARA A) UNA CARGA, B) DOS CARGAS DE IGUAL MAGNITUD Y SIGNO CONTRARIO Y C) DOS CARGAS DE IGUAL MAGNITUD Y SIGNO.	25
FIGURA 3. CONDUCTOR EN UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO.	25
FIGURA 4. ESQUEMA DE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR DE CONFIGURACIÓN ABIERTA. LAS FLECHAS ROJA Y AZUL REPRESENTAN POSIBLES REACCIONES REDOX DEL POLO CATÓDICO Y ANÓDICO INDUCIDOS RESPECTIVAMENTE.	27
FIGURA 5. ESQUEMA DE PERFILES DE VOLTAJE PARA EL ELECTROLITO (NEGRO) Y PARA UNA CELDA CON UNA PIEZA CONDUCTORA DE LONGITUD X , SUMERGIDA BAJO UN CAMPO EXTERNO APLICADO (AMARILLA). LOS VALORES DE Δ EXPRESAN LA DESVIACIÓN DEL POTENCIAL RESPECTO AL ELECTROLITO Y CONTRIBUYEN AL DIPOLO INDUCIDO.	28
FIGURA 6. ESQUEMA DE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR DE CONFIGURACIÓN CERRADA.	29
FIGURA 7. A) ESQUEMA DE UNA PARTÍCULA JANUS, B) ESQUEMA DE LA FORMACIÓN DE CABLES DE CU ENTRE PARTÍCULAS DE COBRE MEDIANTE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR Y C) ESQUEMA DE UN CNT CON DEPOSICIÓN ASIMÉTRICA DE AU POR CABED.	30
FIGURA 8. A) ESQUEMA DE LA PROPULSIÓN DE UNA PARTÍCULA MEDIANTE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR POR FORMACIÓN DE UN GAS (O_2) A PARTIR DE H_2O_2 Y B) ESQUEMA DEL FUNCIONAMIENTO DEL MOVIMIENTO DE POLÍMEROS PARA LA DETECCIÓN DE ENANTIÓMEROS MEDIANTE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR.	32
FIGURA 9. ESQUEMA DE LOS CAMBIOS ÓPTICOS QUE SE CREAN EN POLÍMEROS DE P3MT, PEDOT-X Y PANI TRAS UN TRATAMIENTO BIPOLAR.	33
FIGURA 10. ESQUEMA DE UN POTENCIOSTATO CON UN SISTEMA DE TRES ELECTRODOS. SIENDO; WE EL ELECTRODO DE TRABAJO, REF EL ELECTRODO DE REFERENCIA Y CE EL CONTRAELECTRODO.	40
FIGURA 11. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE: A) UNA FORMA DE ONDA DEL POTENCIAL APLICADO CON EL TIEMPO EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y B) LA RESPUESTA DE CORRIENTE VS POTENCIAL APLICADO RESULTANTE PARA UN PROCESO REDOX REVERSIBLE, CON RESPECTO AL ELECTRODO DE REFERENCIA.	40
FIGURA 12. SEÑAL POTENCIAL SINUSOIDAL APLICADA EN EL SISTEMA E_T Y LA RESPUESTA DE CORRIENTE I_T DESPLAZADA ϕ	42
FIGURA 13. CORRIENTE VS. VOLTAJE QUE MUESTRA LA PSEUDO-LINEALIDAD.	42
FIGURA 14. EJEMPLOS DE GRAFICAS CARACTERÍSTICAS DE EIS: A) DIAGRAMA DE NYQUIST Y B) DIAGRAMA DE BODE (ROJO) Y DIAGRAMA DE ÁNGULO DE FASE (ϕ) (AZUL).	43
FIGURA 15. A) PIEZA BIPOLAR HORIZONTAL Y PARALELA A LAS LÍNEAS DE CAMPO. B) PIEZA BIPOLAR VERTICAL Y PARALELA A LAS LÍNEAS DE CAMPO. C) PIEZA BIPOLAR VERTICAL Y PERPENDICULAR A LAS LÍNEAS DE CAMPO.	45
FIGURA 16. PATRONES DE DIFRACCIÓN EN EL ESPACIO 3D A PARTIR DE UNA MUESTRA DE POLVO Y EL PLANO DEL DIFRACTÓMETRO.	46
FIGURA 17. A) RELACIÓN ENTRE LOS EJES DE ROTACIÓN (Ω , X_G , Ψ , Φ) Y LOS EJES DE TRASLACIÓN XYZ. EL ÁNGULO X_G REPRESENTA LA DIRECCIÓN DEL HAZ DIFRACTADO SOBRE EL CONO DE DIRECCIÓN. B) POSICIÓN DEL DETECTOR EN EL SISTEMA DE LABORATORIO $X_L Y_L Z_L$; D ES LA DISTANCIA DE LA MUESTRA AL DETECTOR; A ES EL ÁNGULO DE BARRIDO DEL DETECTOR. C) ESQUEMA DE UN DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X DE MICRO-HAZ COMPUESTO POR UNA FUENTE DE RADIACIÓN DE RAYOS X Y SISTEMA DE DETECCIÓN 2D (GADDS).	47
FIGURA 18. DIAGRAMA DE UMBRALES DE ABSORCIÓN DEL XAS.	50
FIGURA 19. ESQUEMA DEL PORTA-MUESTRAS UTILIZADO PARA SOPORTAR LA CELDA BIPOLAR. EL HAZ DE RAYOS X INCIDENTE SE AJUSTA PARA PASAR POR CUALQUIERA DE	

<p>LAS TRES RANURAS DEL SOPORTE Y LA CÁMARA SE MUEVE CON RESPECTO AL HAZ COMO INDICA LA FLECHA NARANJA DISCONTINUA. LAS RENDIJAS SE SELLAN CON UNA PELÍCULA DE MYLAR. LA DETECCIÓN EN MODO DE FLUORESCENCIA SE REALIZA A 45° DEL HAZ INCIDENTE PARA EVITAR EL EFECTO DE ABSORCIÓN DE LAS PARTES ACUOSA Y DE VIDRIO DE LA CELDA.....</p>	51
FIGURA 20. ESQUEMA DE UN MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).....	52
FIGURA 21. MAGNETIZACIÓN OBTENIDA POR VSM DE UN MATERIAL: OFF – NO FERROMAGNÉTICO Y ON – FERROMAGNÉTICO VS CAMPO MAGNÉTICO APLICADO.	53
FIGURA 22. GEOMETRÍA DE UN CÁLCULO 2D RANDOM DE LA SIMULACIÓN DE CONDUCTANCIA PARA UN SISTEMA DE SUSPENSIONES DE CARBONO.	58
FIGURA 23. ESQUEMA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL DE LA CELDA BIPOLAR PARA LOS INDICADORES VISUALES.....	59
FIGURA 24. ESQUEMA DEL MONTAJE A) PARA UN MULTÍMETRO Y B) PARA EL POTENCIOSTATO.	60
FIGURA 25. ESQUEMA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL DE LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA. INSET: VISTA EN PLANTA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.	62
FIGURA 26. A) ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN ELECTROQUÍMICA UTILIZADA Y LOS SIGNOS DE LOS DIPOLOS ESPERADOS QUE SE FORMAN CUANDO UNA PIEZA SE SUMERGE EN UN ELECTROLITO EN PRESENCIA DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO APLICADO ENTRE DOS ELECTRODOS CONDUCTORES DE PT, B) ESQUEMA DE LA DESVIACIÓN ESPERADA DEL PERFIL POTENCIAL (NEGRO) CON RESPECTO A LA CAÍDA DE VOLTAJE DEL ELECTROLITO (VERDE). EL DIPOLO TOTAL INDUCIDO ES 2Δ	63
FIGURA 27. LÍNEAS EQUIPOTENCIALES EN VISTA PLANAR PROYECTADA CALCULADA MEDIANTE COMSOL PARA LA MISMA CONFIGURACIÓN QUE SE MUESTRA EN LA FIGURA 26: A) TRES PIEZAS SUMERGIDAS EN EL ELECTROLITO, ALINEADAS ENTRE ELECTRODOS CONDUCTORES DE PT. (TENSIÓN EXTERNA APLICADA 7V). ZOOM MUESTRA LA SECCIÓN TRANSVERSAL EN EL BORDE DEL MATERIAL. B) PARA TRES PIEZAS DE COBRE SUMERGIDAS EQUIDISTANTES DESALINEADAS FRENTE AL CAMPO ELÉCTRICO. C) ESQUEMA DE LA CAÍDA DE VOLTAJE A TRAVÉS DE LA CELDA PARA TRES PIEZAS DE CU ALINEADAS (LA FALTA DE HOMOGENEIDAD DE LOS POLOS SE HA AMPLIADO PARA MAYOR CLARIDAD Y REPRESENTA LA DESVIACIÓN CON RESPECTO A LA CAÍDA DE ELECTROLITO). OBSÉRVESE QUE LAS LÍNEAS EQUIPOTENCIALES SE MODIFICAN EN PRESENCIA DE PIEZAS CONDUCTORAS SUMERGIDAS DE ACUERDO CON TRABAJOS ANTERIORES, Y QUE LAS LÍNEAS EQUIPOTENCIALES SE CONCENTRAN ENTRE PIEZAS.....	64
FIGURA 28. IMAGEN ÓPTICA DE UNA DEMOSTRACIÓN VISUAL DE LOS EFECTOS BIPOLARES UTILIZANDO TRES PIEZAS DE CU DE 6X8 MM ² SUMERGIDAS EN ELECTROLITO DE ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M CON UN CAMPO EXTERNO APLICADO DE 7 V ENTRE DOS ELECTRODOS DE CONDUCCIÓN DE PT SEPARADOS POR 35 MM. SE USÓ UN INDICADOR REDOX SOLUBLE, QUE CONSISTE EN $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{-4}$ INCOLORO, QUE AL REDUCIRSE SE CONVIERTE EN $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{-6}$ AZUL OSCURO EN CADA CÁTODO INDUCIDO POR CU. SIMULTÁNEAMENTE, LA OXIDACIÓN EN EL ÁNODO INDUCIDO POR CU PRODUCE UN GEL AZULADO, OXALATO DE COBRE Y TAMBIÉN OSCURECIMIENTO DEL COBRE.....	65
FIGURA 29. MEDIDAS DE VOLTAJE CERCA DE LA PIEZA DE COBRE FRENTE AL CAMBIO ESPACIAL DESDE UN ORIGEN ARBITRARIO (EL CENTRO DE LA MUESTRA). A) SE APLICAN DIFERENTES VOLTAJES CON LA FUENTE DE ALIMENTACIÓN: 15 V (▲), 20 V (●), 25 V (★), AND 30 V (◆) SIENDO MEDIDA POR UN MULTÍMETRO. B) SE APLICA 10V CON LA FUENTE DE ALIMENTACIÓN SIENDO MEDIDA POR UN POTENCIOSTATO. EN EL INSET SE MUESTRA EL CAMPO ELÉCTRICO TRAS RESTAR LA CONTRIBUCIÓN DEL ELECTROLITO.	67
FIGURA 30. A) DIAGRAMA DE NYQUIST, PARA UNA PERTURBACIÓN DE 10 mV EN DISOLUCIONES DE ÁCIDO OXÁLICO, EN PRESENCIA DE O ₂ (O) Y AR (Δ), QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 PIEZAS CIRCULARES DE CU B) DIAGRAMA DE BODE Y DIAGRAMA DE FASE	

PARA DISOLUCIONES DE ÁCIDO OXÁLICO, EN PRESENCIA DE O ₂ (O) Y AR (Δ) QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 CÍRCULOS DE CU c) DIAGRAMA DE NYQUIST, PARA DISOLUCIONES DE POM-ÁCIDO OXÁLICO, EN PRESENCIA DE O ₂ (O) Y AR (Δ), QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 PIEZAS CIRCULARES DE CU. d) DIAGRAMA DE BODE Y DIAGRAMA DE FASE PARA DISOLUCIONES DE POM-ÁCIDO OXÁLICO EN PRESENCIA DE O ₂ (O) Y AR (Δ) QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 PIEZAS CIRCULARES DE CU. EL CÓDIGO DE COLOR PARA TODAS LAS PARCELAS ES NEGRO PARA UNA DISOLUCIÓN EN BLANCO, ROJO PARA UNA PIEZA, NARANJA PARA DOS PIEZAS Y VERDE PARA TRES PIEZAS DE CU Ø6MM ALINEADAS EN EL MEDIO, ENTRE DOS ELECTRODOS CONDUCTORES DE PT EN UNA CELDA DE TRES ELECTRODOS CON REF. AG/AGCL. LAS DESVIACIONES ESTÁNDAR PARA LOG/Z/ ESTÁN EN EL RANGO DE ±0.15 A ±0.04 A FRECUENCIAS BAJAS Y ALTAS, RESPECTIVAMENTE. PARA ÁNGULOS DE FASE, LA DESVIACIÓN OBSERVADA ES DE 0.2 A 5 GRADOS DEPENDIENDO DE LA FRECUENCIA.	68
FIGURA 31. CIRCUITO EQUIVALENTE a) PARA DISOLUCIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M, TAMPÓN FOSFATO PH = 7.5 Y ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M + POM 0.01 M b) PARA LOS MISMOS CASOS INCLUYENDO PIEZAS CONDUCTORAS SUMERGIDAS. EN TODOS LOS CASOS R _s ES LA RESISTENCIA DE LA DISOLUCIÓN, CPE _{DL} ES UN ELEMENTO DE FASE CONSTANTE DE LA DOBLE CAPA DEL WE, R _{CT} ES LA RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE ELECTROLITO Y EL WE, CPE _p ES UN ELEMENTO DE FASE CONSTANTE DE LA DOBLE CAPA DE LAS PIEZAS SUMERGIDAS Y R _p ES LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN Y TRANSFERENCIA DE CARGA DE LAS PIEZAS SUMERGIDAS.....	71
FIGURA 32. a) R _s Y b) R _s NORMALIZADOS PARA DISOLUCIONES QUE CONTIENEN 0, 1, 2, 3 PIEZAS CIRCULARES DE CU DE Ø6 MM Y COMPARACIÓN CON R _{CELDA} CALCULADO UTILIZANDO VALORES 3D COMSOL, TODOS CON VOLUMEN DE ELECTROLITO CONSTANTE. (▲ PARA ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M EN AR, ■ PARA ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M EN O ₂ , ◆ PARA TAMPÓN DE FOSFATO PH = 7.4 EN O ₂ , ○ ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M + O ₂ + POM 0.01 M), LAS BARRAS REPRESENTAN LA R _{CELDA} TEÓRICA (BEIGE: DISOLUCIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO 0.18 S/M, AZUL: ÁCIDO OXÁLICO + DISOLUCIÓN DE POM 0.23 S/M) RELATIVA AL ELECTROLITO BLANCO.....	72
FIGURA 33. RESISTENCIA OBTENIDA UTILIZANDO CÁLCULOS 2D ELECTROSTÁTICOS (COMSOL) PARA SUSPENSIONES DE CARBONO (SUPER P CARBÓN)	73
FIGURA 34. a) R _{CT} PARA DISOLUCIONES QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 PIEZAS. b) R _p PARA DISOLUCIONES QUE CONTIENEN 0, 1, 2 Y 3 PIEZAS. LAS DISOLUCIONES SON ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M EN O ₂ (■), ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M EN AR (▲) Y ÁCIDO OXÁLICO 0.1 M + O ₂ + POM 0.01 M (◆).....	74
FIGURA 35. ESQUEMA DE MEDIACIÓN REDOX ENTRE LOS DIPOLOS INDUCIDOS EXISTENTES SUMADO A UN EFECTO DE POTENCIAL EN CASCADA QUE INCLUYE CAÍDA DE VOLTAJE DEL ELECTROLITO Y VOLTAJES BIPOLARES (ROJO).....	76
FIGURA 36. LA R _s RELATIVA CAMBIA PARA DISOLUCIONES DE ÁCIDO OXÁLICO (O ₂) SUMERGIENDO PIEZAS CIRCULARES DE a) CU (■), AG (○) Y PT (▲) PIEZAS DE Ø8MM SUMERGIDAS, b) R _s CAMBIA CON CU SUMERGIDAS PIEZAS DE DOS TAMAÑOS (Ø6 MM Y Ø8 MM) Y DIFERENTES RELACIONES DE OCUPACIÓN, c) CON PIEZAS DE PT DE Ø8 MM (■) Y 6 × 8 MM ² (▲), d) POSICIONES INVARIABLES DE DOS PIEZAS DE CU DE Ø6MM....	77
FIGURA 37. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LA CELDA QUE CONTIENE 0.1 M DE ÁCIDO OXÁLICO + 0.01 M DE POM EN EL ELECTROLITO, CON NINGUNA O VARIAS PIEZAS DE COBRE SUMERGIDAS. (I FRENTE A E CON ELECTRODO DE REFERENCIA AG/AGCL, ELECTRODO DE TRABAJO GLASSY-CARBON Y CONTRAELECTRODO DE PT. LA VELOCIDAD UTILIZADA ES DE 20 mV/s. ATMÓSFERA DE AR). EL CÓDIGO DE COLOR ES NEGRO PARA LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO, ROJO PARA UNA PIEZA, NARANJA PARA DOS PIEZAS Y VERDE PARA TRES PIEZAS DE CU Ø6MM ALINEADAS EN EL MEDIO, ENTRE DOS	

ELECTRODOS CONDUCTORES DE PT. INSET: LÍNEA DE BASE PARA EL ELECTROLITO DE ÁCIDO OXÁLICO ENTRE LOS LÍMITES DE LAS REACCIONES REDOX DEL AGUA.	80
FIGURA 38. GEOMETRÍA DE CELDA PARA UNA PIEZA CENTRADA SUMERGIDA ENTRE DOS ELECTRODOS DE PT PARALELOS.	86
FIGURA 39. A) ESQUEMA DE PERFILES DE VOLTAJE PARA EL ELECTROLITO (NEGRO) Y PARA UNA CELDA CON UNA PIEZA CONDUCTORA SUMERGIDA BAJO UN CAMPO EXTERNO APLICADO (AMARILLA). B) ESQUEMA DE PERFILES DE VOLTAJE PARA EL ELECTROLITO (NEGRO), Y PARA UNA CELDA CON UNA PIEZA AISLANTE SUMERGIDA BAJO UN CAMPO EXTERNO APLICADO (AMARILLA). LOS VALORES DE Δ EXPRESAN LA DESVIACIÓN DE LA CAÍDA DE ELECTROLITO Y CONTRIBUYEN AL DIPOLO INDUCIDO.	90
FIGURA 40. FRENTE BIPOLAR PARA LA OXIDACIÓN DE CU EN EL ÁNODO INDUCIDO (LADO DERECHO DE LA IMAGEN) CON UN VOLTAJE EXTERNO DE 10V APLICADO. A) PIEZA DE COBRE A GRANEL, B) REJILLA TEM DE CU EN DISOLUCIONES DE KOH 1M.	90
FIGURA 41. EVOLUCIÓN DE (6 MIN) DE LA OXIDACIÓN DEL COBRE INDUCIDA A 6, 8 Y 10 V ENTRE ELECTRODOS CONDUCTORES DE PT, SIENDO EL PT IZQUIERDO NEGATIVO Y EL PT DERECHO POSITIVO. LA IMAGEN INICIAL EN CADA VOLTAJE CORRESPONDE AL TIEMPO CERO Y SIN POTENCIAL APLICADO. LA ÚLTIMA IMAGEN DE CADA SERIE CORRESPONDE A LA PIEZA UNA VEZ EXTRAÍDA DE LA DISOLUCIÓN.	91
FIGURA 42. SIMULACIÓN DE PERFILES DE POTENCIAL (VOLTAJE INDUCIDO-VOLTAJE DE ELECTROLITO) A TRAVÉS DE LA CELDA (MUESTRA SOMBREADA EN EL CENTRO) PARA: A) VARIAS CONDUCTIVIDADES DE LA FASE OXIDADA FORMADA VS. UNA MISMA CONDUCTIVIDAD PARA UNA PIEZA CONDUCTORA Y B) DISTINTAS FASES REDUCIDAS FORMADAS VS. UNA MISMA FASE AISLANTE.	92
FIGURA 43. SIMULACIÓN DE PERFILES DE POTENCIAL (VOLTAJE INDUCIDO-VOLTAJE DE ELECTROLITO) A TRAVÉS DE LA CELDA (MUESTRA SOMBREADA EN EL CENTRO) PARA DISTINTAS CONDUCTIVIDADES DEL ELECTROLITO VS. UNA PIEZA CON UNA MITAD SEMICONDUCTORA (5 S/M) Y OTRA CONDUCTORA (58.1·10 ⁶ S/M)	93
FIGURA 44. MODELADO DE ELEMENTOS FINITOS POR COMSOL DE CADA UNA DE LAS ZONAS DETECTADAS, ASUMIENDO QUE LAS FASES MÁS AISLANTES SE FORMAN EN DIFERENTES ETAPAS. LAS FILAS CORRESPONDEN AL 1) ESQUEMA VISUAL, 2) LÍNEAS ISOPOTENCIALES, 3) DISTRIBUCIÓN DE CARGA Y 4) PERFIL DE VOLTAJE LINEAL A LO LARGO DEL EJE PRINCIPAL DEL CAMPO ELÉCTRICO.	95
FIGURA 45. A T ₀ : PERFIL DE POTENCIAL, DISTRIBUCIÓN DE CARGA (ARRIBA A LA DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA). DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA).	96
FIGURA 46. A T ₁ : PERFIL DE POTENCIAL, DISTRIBUCIÓN DE CARGA (ARRIBA A LA DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA).	96
FIGURA 47. A T ₂ : PERFIL DE POTENCIAL, DISTRIBUCIÓN DE CARGA (ARRIBA A LA DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA).	96
FIGURA 48. A T ₃ : PERFIL DE POTENCIAL, DISTRIBUCIÓN DE CARGA (ARRIBA A LA DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA).	97
FIGURA 49. A T ₄ : PERFIL DE POTENCIAL, DISTRIBUCIÓN DE CARGA (ARRIBA A LA DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA).	97
FIGURA 50. A T ₅ : PERFIL DE POTENCIAL, DISTRIBUCIÓN DE CARGA (ARRIBA A LA DERECHA) Y LAS LÍNEAS ISOPOTENCIALES (ABAJO A LA IZQUIERDA).	97
FIGURA 51. EVOLUCIÓN TEMPORAL Y ESPACIAL DEL PERFIL DE POTENCIAL SIMULADO EN LA SUPERFICIE DE COBRE, A MEDIDA QUE SE FORMAN FASES AISLANTES OXIDADAS. CADA PASO DE TIEMPO, T ₀ A T ₅ , SE RELACIONA CON LAS IMÁGENES COLOCADAS EN EL LADO IZQUIERDO. TENGA EN CUENTA QUE LAS DIMENSIONES ESPACIALES DE LA MUESTRA ESTÁN DELIMITADAS POR T ₀ MÁXIMOS LÍNEAS GUÍA DE LA DISTANCIA.	98

FIGURA 52. A) IMÁGENES SEM CON RESOLUCIÓN ESPACIAL CORRESPONDIENTES A LAS DIFERENTES ZONAS MARCADAS EN LA IMAGEN ÓPTICA PARA UNA MUESTRA DE COBRE TRATADA CON UN VOLTAJE EXTERNO DE 8V. B) IMÁGENES SEM DE DETALLE CON MENOR RESOLUCIÓN QUE MUESTRAN FRANJAS INTERNAS EN LA ZONA Z4. C) CAMBIO RELATIVO (EDX) EN EL CONTENIDO ATÓMICO RELATIVO DE O, K Y CU. (TÉNGASE EN CUENTA QUE LA SEÑAL DEL COBRE METÁLICO SUBYACENTE CAMBIA EL % DE COBRE GLOBAL Y, POR LO TANTO, EL EJE ES ARBITRARIO).....	100
FIGURA 53. CV DEL COBRE EN 1M KOH, COMENZANDO TANTO EN LA DIRECCIÓN DE OXIDACIÓN (NEGRO) COMO EN LA DIRECCIÓN DE REDUCCIÓN (ROJO) EN EL RANGO DISPONIBLE DESDE EL POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (-0,5 V FRENTE A AG/AGCL) UTILIZANDO UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 20 mV/s.....	101
FIGURA 54. CV SECUENCIAL EN UN RANGO MÁS PEQUEÑO QUE NO ALCANZA LAS ONDAS CORRESPONDIENTES A LA EVOLUCIÓN DE O ₂ Y H ₂ . LOS BARRIDOS COMIENZAN EN EL POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO Y SE REALIZAN EN DIRECCIÓN ANÓDICA A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 20 mV/s.	102
FIGURA 55. ESQUEMA DE LAS ZONAS ESTUDIADAS POR XPS EN LA MUESTRA DE CU TRATADA CON UN POTENCIAL EXTERNO DE 8V.....	103
FIGURA 56. ESPECTROS GENERALES DE XPS DE LAS REGIONES Z1, Z2', Z4', Z5, Z6 Y Z8 Y DE UNA REFERENCIA DE SUPERFICIE MONOCRISTALINA DE Cu(111) LIMPIA. LAS PRINCIPALES LÍNEAS XPS Y AUGER SE IDENTIFICAN EN LOS ESPECTROS. ADEMÁS DE LAS LÍNEAS ASOCIADAS AL COBRE, SE INDICA LA PRESENCIA DE CARBONO, OXÍGENO, POTASIO, ASÍ COMO PEQUEÑAS TRAZAS DE SILICIO Y NITRÓGENO.....	104
FIGURA 57. ESPECTROS DE ALTA RESOLUCIÓN A) C1s, B) O1s, C) Cu2P Y D) CULMM PARA LAS DIVERSAS ZONAS DESCRITAS EN LA FIGURA 55. OTROS VOLTAJES REPRODUCEN RESULTADOS. TENGA EN CUENTA QUE LAS ZONAS 2 Y 4 PUEDEN CONTENER LAS ZONAS 4 Y 2 RESPECTIVAMENTE, YA QUE EL HAZ INCIDENTE (0,8-1 mm) ES MÁS ANCHO QUE LAS FRANJAS (CASI O MENOS DE 5 mm).....	105
FIGURA 58. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUCIÓN CORRESPONDIENTES A LOS NIVELES C1s DE LAS REGIONES Z1, Z2', Z4', Z5, Z6 Y Z8. LOS AJUSTES DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES (LÍNEA NEGRA) DESPUÉS DE UNA RESTA DE FONDO DE TIPO SHIRLEY (LÍNEA GRIS) SE MUESTRAN USANDO UNA COMBINACIÓN DE FUNCIONES GAUSSIANAS Y LORENTZIANAS BAJO LA RESTRICCIÓN DE ANCHO COMPLETO IDÉNTICO A LA MITAD DEL MÁXIMO (FWHM) PARA TODOS LOS COMPONENTES. LA ENVOLVENTE DEL AJUSTE ESTÁ REPRESENTADA POR UNA LÍNEA NARANJA Y LOS CINCO COMPONENTES POR LÍNEAS AZUL, ROJA, OLIVA, VIOLETA Y MAGENTA, RESPECTIVAMENTE.....	107
FIGURA 59. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUCIÓN CORRESPONDIENTES A LOS NIVELES O1s DE LAS REGIONES Z1, Z2', Z4', Z5, Z6 Y Z8. LOS AJUSTES DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES (LÍNEA NEGRA) DESPUÉS DE UNA RESTA DE FONDO DE TIPO SHIRLEY (LÍNEA GRIS) SE MUESTRAN USANDO UNA COMBINACIÓN DE FUNCIONES GAUSSIANAS Y LORENTZIANAS BAJO LA RESTRICCIÓN DE ANCHO COMPLETO IDÉNTICO A LA MITAD DEL MÁXIMO (FWHM) PARA TODOS LOS COMPONENTES. LA ENVOLVENTE DEL AJUSTE ESTÁ REPRESENTADA POR UNA LÍNEA NARANJA Y LOS CINCO COMPONENTES POR LÍNEAS AZUL, ROJA, OLIVA, VIOLETA Y MAGENTA, RESPECTIVAMENTE.....	108
FIGURA 60. PATRONES DE DIFRACCIÓN GENERAL DE RAYOS X EXTRAÍDOS DEL DETECTOR GADD PARA CADA ZONA ETIQUETADA EN LA IMAGEN. LOS ESPECTROS CORRESPONDEN A UNA MUESTRA TRATADA A UN VOLTAJE EXTERNO DE 8V. OTROS VOLTAJES REPRODUCEN RESULTADOS. CON LÍNEAS DISCONTINUAS SE MUESTRAN LAS FASES INDEXADAS. (CuO: PDF 00-001-1117; Cu ₂ O: PDF 01-077-0199; Cu: PDF 00- 004-0836; Cu(OH) ₂ : PDF 00- 35-0505, ICDD PDF4+ 2022 BASE DE DATOS).....	109

FIGURA 61. ESPECTROS RAMAN PARA CADA ZONA ETIQUETADA EN LA IMAGEN. LOS ESPECTROS CORRESPONDEN A UNA MUESTRA TRATADA A UN VOLTAJE EXTERNO DE 8V. OTROS VOLTAJES REPRODUCEN RESULTADOS. CON LÍNEAS DISCONTINUAS SE MUESTRAN LAS FASES INDEXADAS.	110
FIGURA 62. DISEÑOS DE MÁSCARAS DE VINILO PARA LA EVAPORACIÓN DE Pt Y EL DEPÓSITO POSTERIOR DE IrO_x , PARA SU POSTERIOR USO EN XAS. EN NEGRITA LA ZONA LIBRE DONDE SE DEPOSITA EL Pt.	117
FIGURA 63. ESQUEMA DEL MONTAJE PARA EL CV CON PIEZAS TRATADAS PREVIAMENTE EN CONDICIONES BIPOLARES. INSET: VISTA EN PLANTA DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.	120
FIGURA 64. A) COP Y PIEZAS DE VIDRIO QUE FORMAN EL CONJUNTO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA. B) CELDA ELECTROQUÍMICA INSERTADA EN EL SOPORTE DE LA CÁMARA (VACÍO INVERTIDO, EL SOPORTE TIENE VACÍO EN EL LADO EXTERIOR). LA CELDA SE CONSTRUYE CON UNA PIEZA DE COP IMPRESA CON Pt E IrO_x EN UNA, DOS O TRES PISTAS VERTICALES, PREVIO CORTE DEL CONTACTO ELÉCTRICO DIRECTO UTILIZADO PARA LA DEPOSICIÓN DE IrO_x , DOS ELECTRODOS LATERALES DE VIDRIO Pt SOBRE Ti Y PAREDES FRONTAL E INFERIOR DE VIDRIO.....	121
FIGURA 65. A) PORTA- MUESTRAS CON VENTANAS DE KAPTON Y LA CELDA ELECTROQUÍMICA EN SU INTERIOR, B) CÁMARA DE VACÍO INVERSA CON PASAMUROS KF40 QUE PERMITE LAS CONEXIONES EXTERNAS CON EL POTENCIOSTATO. TAMBIÉN SE VISUALIZA LA ENTRADA Y SALIDA DEL FLUJO DE He , C) CONECTOR INTERNO DE FABRICACIÓN CASERA PARA LA CONEXIÓN DENTRO DEL PORTA-MUESTRAS DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA, D) CONECTOR INTERNO ACOPLADO A LA CELDA CON UNA U DE Pt A CADA LADO PARA FACILITAR UNA BUENA CONEXIÓN ENTRE LA CELDA Y EL POTENCIOSTATO.	122
FIGURA 66. IMÁGENES MACROSCÓPICAS DE RECUBRIMIENTOS IrO_x EN Pt-COP ANTES, DURANTE Y DESPUÉS DE UN EXPERIMENTO BIPOLAR A VARIOS POTENCIALES. A) POTENCIAL EXTERNO APLICADO DE 5 V A pH NEUTRO, B) POTENCIAL APLICADO DE 7 V A pH NEUTRO Y C) 7 Y 10 V A pH ÁCIDO.	123
FIGURA 67. IMÁGENES MACROSCÓPICAS DE RECUBRIMIENTOS DE PEDOT:PSS EN Pt-COP DURANTE LA APLICACIÓN DE UN POTENCIAL DE 7V, CON TAMPÓN FOSFATO COMO ELECTROLITO. A) OBSERVADA POR REFLEXIÓN Y B) OBSERVADA POR TRANSMISIÓN.	124
FIGURA 68. SIMULACIÓN DEL PERFIL DE POTENCIAL (VOLTAJE INDUCIDO – VOLTAJE DEL ELECTROLITO) A TRAVÉS DE LA CELDA (ESTANDO CENTRADA LA MUESTRA EN EL CENTRO) PARA IrO_x DEPOSITADO (LÍNEA MORADA) Y PARA CUANDO EL MATERIAL CAMBIA DE CONDUCTIVIDAD, SIENDO LA MITAD OXIDADO Y LA OTRA MITAD REDUCIDO (LÍNEA NARANJA).	125
FIGURA 69. SIMULACIÓN DEL PERFIL DE POTENCIAL (VOLTAJE INDUCIDO – VOLTAJE DEL ELECTROLITO) A TRAVÉS DE LA CELDA (ESTANDO CENTRADA LA MUESTRA EN EL CENTRO) PARA PEDOT:PSS DEPOSITADO (LÍNEA MORADA) Y PARA CUANDO EL MATERIAL CAMBIA DE CONDUCTIVIDAD, SIENDO LA MITAD OXIDADO Y LA OTRA MITAD REDUCIDO (LÍNEA NARANJA).....	126
FIGURA 70. MEDIDAS DE CONDUCTANCIA REALIZADAS A DOS PUNTAS ANTES Y DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO BIPOLAR CON UN POTENCIAL EXTERNO APLICADO DE 7V A; A) PEDOT:PSS Y B) IrO_x	127
FIGURA 71. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (SEGUNDO CICLO) DEL RECUBRIMIENTO IrO_x PRECURSOR (LÍNEA DISCONTINUA NEGRA) SOBRE Pt-COP E IrO_x SOBRE Pt-COP TRATADO EN CONDICIONES BIPOLARES A 5 V DURANTE 1 MIN (LÍNEA ROJA). (AMBAS PARTES CORRESPONDIENTES A LOS POLOS Ir^+ E Ir^- SUMERGIDOS PARA EL GRADIENTE IrO_x)	128
FIGURA 72. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (PRIMER CICLO) DEL RECUBRIMIENTO PEDOT:PSS (LÍNEA NEGRA) SOBRE Pt-COP Y PEDOT:PSS SOBRE Pt-COP	

TRATADO EN CONDICIONES BIPOLARES A 7.7 V DURANTE 1 MIN (LÍNEA ROJA). (LOS POLOS + Y – SUMERGIDOS PARA EL GRADIENTE DE PEDOT:PSS).	129
FIGURA 73. EL HAZ INCIDENTE SE AJUSTA PARA PASAR POR CUALQUIERA DE LAS TRES RANURAS DEL SOPORTE Y LA CÁMARA SE MUEVE CON RESPECTO AL HAZ COMO INDICA LA FLECHA NARANJA. LAS RENDIJAS SE SELLAN CON UNA PELÍCULA DE MYLAR. LA DETECCIÓN EN MODO DE FLUORESCENCIA SE REALIZA A 45° DEL HAZ INCIDENTE PARA EVITAR EL EFECTO DE ABSORCIÓN DE LAS PARTES ACUOSA Y DE VIDRIO DE LA CELDA.	133
FIGURA 74. A) XAS DEL LIII DE IR DESPUÉS DE UN PULSO DE 1 MIN A 7 V EN POSICIONES OPUESTAS DE LA PISTA (ÁNODO INDUCIDO POR IR (+) Y CÁTODO INDUCIDO POR IR (-), A VARIOS POTENCIALES CONSECUTIVOS (QUE IMPLICAN CARGA ACUMULATIVA). IR _{O₂} TAMBIÉN SE MUESTRA PARA B) PRINCIPALES PICOS DE ABSORCIÓN QUE MUESTRAN LOS CAMBIOS DE ENERGÍA PARA LOS MISMOS CASOS.....	134
FIGURA 75. ESQUEMA DE DOS PISTAS DE IR _{O_x}	135
FIGURA 76. A) MÁXIMOS DE ENERGÍA EN EL PICO DE IRIDIO LIII OBSERVADOS EN LOS POLOS NEGATIVO (AZUL) Y POSITIVO (ROJO) EXTREMOS PARA EL RECUBRIMIENTO IR _{O_x} DURANTE UNA RAMPA DE 0-5 V (1.9 V/CM) Y RELAJACIÓN ADICIONAL (MOSTRADO POR EL LÍMITE VERTICAL). B) LOS TIEMPOS DE RELAJACIÓN MÁS LARGOS EVIDENCIAN UNA DIFERENCIA CASI ESTABLE EN LA ENERGÍA ENTRE LOS POLOS POSITIVO Y NEGATIVO HASTA 5000 S, MIENTRAS QUE LOS TIEMPOS MÁS LARGOS MUESTRAN OXIDACIÓN DE TODA LA MUESTRA POR EL O ₂ ATMOSFÉRICO. HAY QUE TENER EN CUENTA QUE LOS PUNTOS EN LOS TRES GRÁFICOS CORRESPONDEN A LA EVOLUCIÓN DE LA MEDICIÓN CON EL TIEMPO EN LA MISMA POSICIÓN (A DIFERENCIA DE LOS GRÁFICOS A CONTINUACIÓN DONDE SE MUESTRAN EXPLORACIONES ESPACIALES, DE HECHO, LA PRIMERA EXPLORACIÓN ESPACIAL). LA CARGA QUE APORTAN LOS ELECTRODOS EXTERNOS, Q (NO RELACIONADA CON LAS CONDICIONES BIPOLARES), A TRAVÉS DE LOS ELECTRODOS IMPULSORES Y EL PERFIL DE VOLTAJE SE MUESTRAN EN (A) Y (B), RESPECTIVAMENTE, PARA ACLARAR LAS CONDICIONES DEL CAMPO ELÉCTRICO.	136
FIGURA 77. MÁXIMO DE ENERGÍA EN EL PICO IR LIII OBSERVADO EN LOS POLOS NEGATIVO (AZUL) Y POSITIVO (ROJO) EXTREMOS EN AMBAS PISTAS, A (SÍMBOLOS COMPLETOS) Y B (SÍMBOLOS VACÍOS) EN UNA MEDICIÓN DE DOS PISTAS, PARA EL RECUBRIMIENTO DE IR _{O_x} DURANTE UNA RAMPA DE 0 A 5 V (1.9 V/CM) Y LA RELAJACIÓN. TENGA EN CUENTA QUE LA COINCIDENCIA SE PRODUCE HASTA 10000S. DESPUÉS DE ESE TIEMPO, LA PISTA B (MÁS CERCANA AL ELECTRODO CONDUCTOR DE Pt+) SE OXIDA MÁS RÁPIDO.....	137
FIGURA 78. ANCHO TOTAL A VALORES DE ALTURA MEDIA CON RESPECTO A LA ENERGÍA DE ABSORCIÓN PARA POLOS IR _{O_x} NEGATIVOS (AZULES) Y POSITIVOS (ROJOS) EN LA PISTA A EN UN EXPERIMENTO DE DOS PISTAS. LOS COLORES SE VUELVEN MÁS INTENSOS A MEDIDA QUE AUMENTA EL EFECTO. TENGA EN CUENTA QUE EL ANCHO Y LA ENERGÍA DISMINUYEN PARA AMBOS POLOS, PERO LA DISMINUCIÓN ES MAYOR PARA EL POLO NEGATIVO.	138
FIGURA 79. ENERGÍAS OBSERVADAS PARA EL PICO IR LIII DURANTE UN BARRIDO DE VOLTAJE 0 A -5 V DESPUÉS DEL 0 A 5 V ANTERIOR Y RELAJACIÓN, CORRESPONDIENTE A LA INVERSIÓN DE CAMPO EN LA MISMA MUESTRA (CASO DE 2 PISTAS)	139
FIGURA 80. ESQUEMA DE UNA PISTA DE IR _{O_x}	140
FIGURA 81. A) E _{MAX} PARA EL PICO DE IRIDIO LIII DESPUÉS DE PULSOS DE 1 MIN EN EL CASO DE UNA PISTA A LOS VOLTIOS INDICADOS Y 1 H DE RELAJACIÓN ANTES DEL SIGUIENTE POTENCIAL. B) REPRESENTANTE 1 H DE RELAJACIÓN DESPUÉS DE UN PULSO DE 3.5 V 1 MIN EN EL CASO DE UNA PISTA.	140
FIGURA 82. ESQUEMA DE UNA PISTA DE IR _{O_x}	141
FIGURA 83. E _{MAX} PARA LOS MÁXIMOS DE ABSORCIÓN EN EL PICO DE IRIDIO LIII EN EL CASO DE UNA PISTA A LOS VOLTAJES INDICADOS. HAY QUE TENER EN CUENTA QUE CADA	

COLOR ES UN BARRIDO ESPACIAL (EL PRIMER BARRIDO) A TRAVÉS DE UNA PISTA PARA CADA PULSO DE VOLTAJE Y QUE ES MEDIDO DESPUÉS DEL PULSO. (A) 0, 7 Y 8 V Y (B) 0, 12, 20 Y 30 V.....	142
FIGURA 84. ESQUEMA QUE MUESTRA LAS POSIBLES REACCIONES QUE OCURREN EN LA CELDA EN UNA CONFIGURACIÓN DE DOS PISTAS TANTO EN LOS RECUBRIMIENTOS IrO_x COMO EN LOS ELECTRODOS IMPULSORES DE PT Y EL PERFIL DE VOLTAJE (ROJO) EN A) POTENCIAL BAJO Y B) ALTO. HAY QUE TENER EN CUENTA QUE PODRÍA HABER UN RÉGIMEN EN EL QUE A) Y B) PUEDEN SUPERPONERSE. EL PERFIL REPRESENTA UN CASO SIMPLIFICADO DE CONDUCTIVIDAD CONSTANTE DE IrO_x . ADEMÁS, LA PARTE REDUCIDA (Ir^-) DONDE SE INTERCALA Na^+ TAMBIÉN SE VUELVE MENOS CONDUCTORA, LO QUE MODIFICA EL FRENTE DE CARGA CERO EN IrO_x . TAMBIÉN A POTENCIALES MÁS ALTOS, SE FORMA H_2 EN ESTE POLO INDUCIDO.....	143
FIGURA 85. ESQUEMA DE TRES PISTAS DE IrO_x	144
FIGURA 86. ENERGÍA VS TIEMPO BARRIENDO LAS TRES PISTAS A UN VOLTAJE CONSTANTE (5 V). CADA GRUPO CORRESPONDE A UN BARRIDO EN PISTAS A (IZQUIERDA), B (CENTRO) Y C (DERECHA) DESDE EL POLO Ir^+ AL POLO Ir^- . TENGA EN CUENTA QUE EN EL LADO DERECHO (DELANTE DEL POLO Ir^- EN LA PISTA C) HAY UN ELECTRODO CONDUCTOR DE Pt^+ QUE GENERA O_2 Y QUE, EN EL LADO IZQUIERDO, FRENTE AL POLO Ir^+ EN LA PISTA A, HAY UN ELECTRODO CONDUCTOR DE Pt^- . EL EXPERIMENTO DE LAS TRES PISTAS TIENE DOS PISTAS MÁS CERCA DE LOS ELECTRODOS DE PLATINO.	145
FIGURA 87. A) PIEZA BIPOLAR HORIZONTAL Y PARALELA A LAS LÍNEAS DE CAMPO. B) PIEZA BIPOLAR VERTICAL Y PERPENDICULAR A LAS LÍNEAS DE CAMPO. LAS LÍNEAS DE CAMPO ELÉCTRICO ESTÁN REPRESENTADAS EN AMARILLO.....	153
FIGURA 88. A) CAPAS DEPOSITADAS POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA, B) MONTAJE DE LA CONFIGURACIÓN VERTICAL	154
FIGURA 89. IMÁGENES MACROSCÓPICAS DE RECUBRIMIENTOS DE CoN EN $Au/Ti/Si$ DURANTE UN EXPERIMENTO BIPOLAR A 0.1M KI EN PC A DIFERENTES TIEMPOS. A) POTENCIAL EXTERNO APLICADO DE 10 V, B) POTENCIAL APLICADO DE 20 V. EL COLOR NARANJA CORRESPONDE A LA OXIDACIÓN DE I^- A I_2 Y OCURRE EN EL ÁNODO CONECTADO Y EN EL ÁNODO INDUCIDO.....	157
FIGURA 90. A) CICLOS DE HISTÉRESIS MAGNÉTICA A TEMPERATURA AMBIENTE PARA LAS PELÍCULAS SIN TRATAR CON VOLTAJE (NEGRO) Y TRAS TRATAMIENTO DE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR A 10 V DURANTE 5 MIN (ROJO) Y TRAS 5 DÍAS (AZUL). B) EVOLUCIÓN DEL PRIMER BARRIDO INICIAL DE M VS. H A TEMPERATURA AMBIENTE PARA LAS PELÍCULAS TRAS TRATAMIENTO DE ELECTROQUÍMICA BIPOLAR A 10 V DURANTE 5 MIN (NEGRO) Y SU CAMBIO TRAS VARIAS HORAS (ROJO Y AZUL).....	158
FIGURA 91. A) ESQUEMA DEL MONTAJE PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE CoN EN $Au/Ti/Si$ EN EL SISTEMA BIPOLAR VERTICAL EN QUE LAS LÍNEAS DE CAMPO SON PERPENDICULARES AL PLANO DE LA MUESTRA, B) IMÁGENES MACROSCÓPICAS DE LA CELDA VERTICAL DURANTE UN EXPERIMENTO BIPOLAR CON UN POTENCIAL EXTERNO APLICADO DE 15 V DURANTE 5 MIN.	159
FIGURA 92. CICLOS DE HISTÉRESIS (CADA UNO DE 25 MIN DE DURACIÓN) DE LA PELÍCULA DE CoN ANTES (NEGRA) Y PARA VARIAS MUESTRAS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO BIPOLAR EN CONFIGURACIÓN HORIZONTAL A DIFERENTES VOLTAJES EXTERNOS APLICADOS DURANTE A) 5MIN Y B) 15MIN, OBTENIDOS CON UN MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).....	160
FIGURA 93. CICLOS DE HISTÉRESIS (CADA UNO DE 25 MIN DE DURACIÓN) DE LA PELÍCULA ANTES (NEGRA) Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO BIPOLAR EN CONFIGURACIÓN VERTICAL DE 15V (7.5V/CM) EXTERNOS APLICADOS DURANTE DIFERENTES TIEMPOS, OBTENIDOS CON UN MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).	160

FIGURA 94. MAGNETIZACIÓN DE SATURACIÓN (Ms) VERSUS A) TIEMPO DE POLARIZACIÓN AL APLICAR 15 V. B) VOLTAJE DE POLARIZACIÓN PARA DIFERENTES TIEMPOS DE APLICACIÓN DE VOLTAJE: 5 MIN (CÍRCULOS ROJOS ABIERTOS) Y 15 MIN (TRIÁNGULOS AZULES ABIERTOS). LAS LÍNEAS DISCONTINUAS EN A Y B SON GUÍAS VISUALES.....	161
FIGURA 95. SIMULACIÓN DEL PERFIL DE POTENCIAL (VOLTAJE INDUCIDO – VOLTAJE DEL ELECTROLITO) A TRAVÉS DE LA CELDA (ESTANDO CENTRADA LA MUESTRA EN EL CENTRO) PARA CoN EN CONFIGURACIÓN HORIZONTAL (LÍNEA MORADA) Y EN CONFIGURACIÓN VERTICAL (LÍNEA NARANJA).	163
FIGURA 96. SIMULACIÓN DEL PERFIL DE POTENCIAL (VOLTAJE INDUCIDO – VOLTAJE DEL ELECTROLITO) A TRAVÉS DE LA CELDA (ESTANDO CENTRADA LA MUESTRA EN EL CENTRO) PARA CoN EN CONFIGURACIÓN HORIZONTAL EN PC CON 0.1M DE KI (LÍNEA MORADA) Y TAMPÓN FOSFATO PH 7.4 (LÍNEA NARANJA).	163
FIGURA 97. VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL DE PC CON 0.1M DE KI Y DIFERENTES CONTENIDOS DE AGUA, CON UN ELECTRODO DE CARBÓN VITREO VS. PT.	164
FIGURA 98. VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL DE UN SUSTRATO Au/Ti/Si (LÍNEA ROJA) Y CoN, AMBOS EN UN ELECTROLITO DE PC CON 0.1M DE KI	165
FIGURA 99. ESTUDIO DE LOS ESPECTROS GENERALES DE XPS PARA CAPAS DE CoN ANTES Y DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO BIPOLAR DE 15V Y 20V DURANTE 15 MIN.	166
FIGURA 100. ESPECTROS DE ALTA RESOLUCIÓN A) Co2P, B) N1S Y C) C1S PARA CAPAS DE CoN ANTES Y DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO BIPOLAR DE 15V Y 20V DURANTE 15MIN.	167
FIGURA 101. ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUCIÓN CORRESPONDIENTES A LOS NIVELES Co2P PARA CAPAS DE CoN ANTES Y DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO BIPOLAR DE 20V DURANTE 15MIN. LOS DATOS EXPERIMENTALES (LÍNEA AZUL) DESPUÉS DE UNA CORRECCIÓN DE FONDO (LÍNEA DISCONTINUA MORADA), Y LOS AJUSTES DE LA DECONVOLUCIÓN, UNA COMBINACIÓN DE FUNCIONES LORENTZIANA Y UN 10% GAUSSIANA PARA TODOS LOS COMPONENTES, EN VERDE Y NARANJA. LA ENVOLVENTE DEL AJUSTE ESTÁ REPRESENTADA POR UNA LÍNEA DISCONTINUA ROJA.	168
FIGURA 102 ESPECTROS XPS DE ALTA RESOLUCIÓN CORRESPONDIENTES A LOS NIVELES N1S PARA CAPAS DE CoN ANTES Y DESPUÉS DE UN TRATAMIENTO BIPOLAR DE 15V Y 20V DURANTE 15MIN. LOS DATOS EXPERIMENTALES (LÍNEA AZUL) DESPUÉS DE UNA CORRECCIÓN DE FONDO (LÍNEA MORADA), Y LOS AJUSTES DE LA DECONVOLUCIÓN, UNA COMBINACIÓN DE FUNCIONES LORENTZIANA Y UN 10% GAUSSIANA PARA TODOS LOS COMPONENTES, EN VERDE Y NARANJA. LA ENVOLVENTE DEL AJUSTE ESTÁ REPRESENTADA POR UNA LÍNEA DISCONTINUA ROJA.	169
FIGURA 103. MAPA DE LOS ELEMENTOS FINITOS EN LA CONFIGURACIÓN DE LA CELDA PRINCIPAL DE COMSOL SEGÚN LOS DOS TAMAÑOS DE MALLA DESCRITOS. A) CELDA GENERAL, B) TRES PIEZAS DE COBRE SUMERGIDAS DENTRO DE LA CELDA.....	198
FIGURA 104. MAPA DE LOS ELEMENTOS FINITOS EN LA CONFIGURACIÓN DE LA CELDA PRINCIPAL DE COMSOL.....	199
FIGURA 105. MAPA DE LOS ELEMENTOS FINITOS EN LA CONFIGURACIÓN DE LA CELDA PRINCIPAL DE COMSOL SEGÚN LOS DOS TAMAÑOS DE MALLA DESCRITOS. A) CELDA GENERAL, B) PIEZA DE COBRE SUMERGIDA DENTRO DE LA CELDA.	201
FIGURA 106. MAPA DE LOS ELEMENTOS FINITOS EN LA CONFIGURACIÓN DE LA CELDA PRINCIPAL DE COMSOL SEGÚN LOS DOS TAMAÑOS DE MALLA DESCRITOS. A) CELDA GENERAL, B) PIEZA DIVIDIDA POR EL CENTRO SUMERGIDA DENTRO DE LA CELDA.	203
FIGURA 107. MAPA DE LOS ELEMENTOS FINITOS EN LA CONFIGURACIÓN DE LA CELDA PRINCIPAL DE COMSOL SEGÚN LOS DOS TAMAÑOS DE MALLA DESCRITOS. PARA UNA CONFIGURACIÓN HORIZONTAL: A) CELDA GENERAL Y B) PIEZA SUMERGIDA DENTRO DE LA CELDA	205

FIGURA 108. MAPA DE LOS ELEMENTOS FINITOS EN LA CONFIGURACIÓN DE LA CELDA PRINCIPAL DE COMSOL SEGÚN LOS DOS TAMAÑOS DE MALLA DESCRITOS. PARA UNA CONFIGURACIÓN HORIZONTAL: A) CELDA GENERAL Y B) PIEZA SUMERGIDA DENTRO DE LA CELDA 206

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1. Introducción

1. Introducción

La presente tesis se origina en la línea de estudio llevado a cabo en nuestro laboratorio, ICMAB, sobre la posible reparación neuronal utilizando electrodos de electroestimulación basados en materiales de alta capacidad de carga, un trabajo que ha dado lugar a resultados pioneros en varios ámbitos, y que a su vez ha originado una nueva aproximación en dicho campo. Aunque la electroestimulación se usa clínicamente para el tratamiento de síntomas en enfermedades como Parkinson, depresión, epilepsia etc^{1,2}, la posibilidad de inducir reparación de lesiones se ha estado investigando con énfasis en las dos últimas décadas³. Sin embargo, el uso de metales nobles, como Pt, sus aleaciones o nitruros, con una electroquímica mayormente capacitiva dan lugar a radicales de oxígeno y a fenómenos inflamatorios que fuerzan a eliminar el implante tras tiempos cortos de estimulación, incluso en los tratamientos funcionales dirigidos a paliar síntomas⁴. La búsqueda de nuevos materiales biocompatibles incluso durante la aplicación del campo ha sido un foco clave en estos años. Utilizando un contacto directo de nuevos materiales híbridos de grafeno e IrO_x se ha llegado a conseguir una reparación neuronal mayor a la espontánea, mientras que en metales como el Pt, tal reparación disminuye^{3,5-8}. Por otro lado, los protocolos de estimulación dependen en gran medida del material utilizado como electrodo. Y por ello, no solo el material sino el proceso en sí requiere de una nueva visión⁶.

Recientemente, nuestro grupo observó que la reparación neuronal es superior a la espontánea mediante electroestimulación in vitro utilizando bioelectrodos conectados con alta capacidad de carga⁶, como se ha mencionado anteriormente. En el proceso de entender la contribución del material, Casañ-Pastor, Rajnicek et al. observaron también cambios en el crecimiento neuronal en cultivos realizados sobre sustratos conductores no conectados de una variedad de materiales incluyendo óxidos de iridio y titanio, o PEDOT:PSS⁹, en presencia de campos eléctricos, lo que en sí resulta un descubrimiento único a nivel internacional, que ha sido corroborado tras varios años también por la universidad de Wolongong (Australia) utilizando PEDOT:X⁵.

El estudio realizado en nuestro laboratorio en colaboración con la Universidad de Aberdeen trató de ver el efecto de la conductividad del material y el gradiente iónico en la respuesta de las neuronas en varios materiales⁹ comparando metales nobles, óxidos aislantes, óxidos conductores y polímeros conductores con o sin capacidad de intercalación redox, todos ellos evaluados previamente en cultivos neuronales sin campo eléctrico¹⁰⁻¹⁷. Más allá de los gradientes de carga esperados en el electrolito, el descubrimiento de que las neuronas se dirigen hacia el cátodo y aumentan su velocidad de crecimiento o cambia la dirección de su crecimiento cuando el material del sustrato es conductor, mucho más allá de lo observado para sustratos aislantes, ofreció una nueva perspectiva sobre las interacciones entre los materiales de los electrodos y las células neuronales, incluyendo la autoestimulación neuronal en presencia de un material conductor⁵. Y mucho más allá, ofreció nuevas posibilidades de electroestimulación sin contacto directo⁹, abriendo un nuevo campo en aplicaciones biomédicas, incluyendo sistemas donde se requieren electrodos transparentes, como retina, o con efectos electroópticos.

Sin embargo, los efectos sobre la evolución neuronal observados fueron diferentes según el material conductor utilizado, lo que implica que no solo influye la conductividad electrónica, sino que la química del proceso es característica en el

fenómeno inducido. Además, los experimentos demostraron que, en el material conductor, el efecto celular se observa a potenciales inferiores a los requeridos cuando el substrato es aislante. Simultáneamente, en el caso de materiales conductores de usarse potenciales equivalentes a los utilizados con anterioridad para substratos aislantes, se podía observar la formación de H_2 y O_2 en los extremos del material y su correspondiente cambio de pH (más alcalino o más ácido respectivamente). La existencia de estas reacciones a 100 y 150 mV/mm, sugirió la primera explicación. La posible polarización del material conductor podría inducir un dipolo que se opone al campo eléctrico impuesto, y un gradiente de carga en el material, puramente electrostático. Esto fue confirmado en unas simulaciones puramente electrostáticas ¹⁸. Sin embargo, la existencia de reacciones químicas en los polos del material es un fenómeno que estas simulaciones no explican y donde las reacciones electroquímicas son posibles en la interfaz del material conductor.

En este caso, la superficie activa y los procesos electroquímicos asociados son muy diferentes dependiendo del material utilizado inmerso en el electrolito, de modo similar a cuando se utiliza el material conectado. En un metal noble como el Au o el Pt, la existencia de un dipolo debido a la polarización impuesta por el campo externo daría lugar a reacciones del electrolito en la superficie del metal ¹⁹. Por otro lado, en un material que permita valencia mixta y procesos de intercalación redox en la estructura, la superficie efectiva del proceso electroquímico podría afectar a todo el material, en cuanto que cationes o aniones podrían intercalarse dependiendo de la carga inducida en cada polo, que ahora, iría más allá de la superficie física del material macroscópico. Por otro lado, cada material tendría procesos de intercalación únicos en cada caso. Por ello, se concluyó que el fenómeno que podría afectar al crecimiento celular incluiría una polarización y una modificación electroquímica distinta en cada material, en todos los casos donde es posible un cambio redox o valencia mixta.

La consecuencia inmediata de estas observaciones puede conducir a la posibilidad de implantes de electroestimulación seguros con control remoto, mediante el uso de campos inducidos y efectos de crecimiento seleccionados, mediante el uso de materiales específicos diseñados en función de la capacidad de carga o el efecto obtenido en las células.

Por ello, un estudio fundamental de los fenómenos implicados era necesario, incluyendo el efecto de la aplicación del campo en el material conductor, en las propiedades de la celda electroquímica, así como el efecto de la intensidad de los campos eléctricos creados y su geometría. Este estudio se enfoca tanto en el material conductor utilizado que podría generar un gradiente electrónico e iónico concretos que favorezca la dirección o velocidad de crecimiento neuronal, como en los cambios de la celda electroquímica que siempre resultan cuando se utilizan electrodos en un medio iónico acuoso como es el del sistema nervioso, y tiene en cuenta tanto los efectos de polarización (electrostática) como la química asociada a ello (electroquímica bipolar)

La electroquímica bipolar se define como un fenómeno electroquímico basado la transferencia de carga en la superficie, debida a la polarización de materiales conductores y semiconductores en presencia de un campo eléctrico y sin contacto eléctrico directo, en presencia de un medio iónico o electrolito que va a actuar polarizándose a su vez, y permitiendo la existencia de reacciones electroquímicas en los polos inducidos en el material conductor, que actuará como si fuera un electrodo conectado.

Aunque los fenómenos de electroquímica bipolar han sido redescubiertos en los últimos años, como se muestra más adelante, fue sorprendente observar en una búsqueda bibliográfica que no existía ningún estudio en sistemas biológicos. Tampoco se hallaron estudios que se relacionaran con celdas electroquímicas de almacenamiento de energía, ni con sistemas de mediación redox, o cambios en propiedades físicas, o el efecto de la asimetría del material en fenómenos físicos o químicos concretos. Existen varios campos significativos donde un gradiente redox se considera el origen de la síntesis de sistemas químicos, como las proteínas ²⁰, o donde el gradiente favorecería la separación de cargas (fotoelectroquímica y fotovoltaica), sistemas pn complejos (incluyendo transistores pn), o la direccionalidad de ciertas propiedades (efectos de propagación de efectos térmicos, por ejemplo).

Por ello, aunque la motivación original del trabajo estaba originada por una observación en sistemas neuronales, los resultados obtenidos son de gran calado y tienen implicaciones en general en sistemas de síntesis electroquímica, sistemas donde la celda electroquímica es un modo de almacenamiento de energía o sistemas con procesos catalíticos o de mediación, así como de cambio de propiedades físicas.

2. Electrostática

El primer paso en la observación de los efectos de un campo eléctrico en un material conductor resulta obviamente la distribución de cargas en la superficie del conductor, impuesto por el propio campo. Por ello, tras la observación de crecimiento celular inalámbrico descrita en 2018 ⁹, el primer paso fue un estudio básico de la distribución de cargas y potencial cuando un substrato de crecimiento neuronal está inmerso en un medio iónico similar al del sistema nervioso ¹⁸, incluso sabiendo que dicho campo podría inducir reacciones electroquímicas dependiendo de su magnitud. Parte de los fenómenos observados a través de la electroquímica bipolar se basan en la física clásica, más concretamente en la electrostática. La electrostática es la rama de la física que estudia los sistemas de cuerpos electrizados o con carga inducida en equilibrio. En ello, varios parámetros resultan esenciales:

2.1. Carga por inducción

Una de las leyes fundamentales de la naturaleza es la ley de la conservación de carga, que es la clave para todo sistema electroquímico y de la electrostática. Además, todos los objetos son susceptibles de electrizarse, adquiriendo carga negativa o positiva.^{21,22}

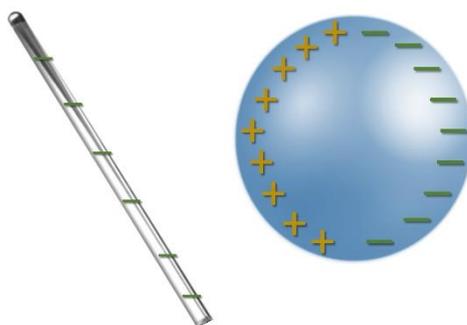


Figura 1. Carga de un objeto conductor en el vacío mediante inducción.

El estado de electrificación o carga por inducción resulta evidente incluso en vacío, debido a las fuerzas de atracción – repulsión, incluso sin transferencia de carga, lo que da lugar es a un fenómeno capacitivo, como en los condensadores.

Además, la Figura 1 muestra como una esfera conductora tiene un exceso de carga superficial positivo a un lado y negativo al otro, estas cargas excedentes a cada lado se denominan cargas inducidas.

Cuando un material se carga por inducción, estos se pueden dividir en dos grupos:

- **Conductores:** los electrones del material se pueden mover libremente por el seno de este, de modo que la distribución de cargas inducidas se modula en cierto grado.
- **Aislantes:** son materiales que tienen los electrones fuertemente unidos a cada átomo y no se pueden mover libremente en el material, por lo que la carga permanecerá hasta que un contacto permita descargarlos.

Además, se podría añadir a esta clasificación los materiales semiconductores. Las propiedades eléctricas de los semiconductores están entre los conductores y los aislantes. Dependiendo del grado de conductividad iónico o electrónico, su comportamiento puede emular tanto a un conductor como a un aislante.

En base a ello, existen los condensadores, que retienen la carga de modo puramente físico. Una vez existen procesos químicos asociados, como es el caso de intercalación redox y movilidad iónica, surgen los supercondensadores electroquímicos.

Así pues, ambos aspectos, físicos y químicos, están ampliamente relacionados, y aunque aquí los separemos por simplicidad en este esquema, contribuyen en diferente grado, a veces con denominaciones diferentes dependiendo del campo en que se estudien.

2.2. Campo eléctrico

Un concepto importante es el campo eléctrico, así como su distribución espacial. El campo eléctrico es la perturbación del entorno que se crea en todo objeto cargado y se representa a través de las denominadas líneas de campo eléctrico. (Figura 2)

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q_0} \quad S.I. \rightarrow \frac{N}{C} \quad (1)$$

Siendo, (\vec{E}) el campo eléctrico, (\vec{F}) la fuerza que se ejerce y (q_0) carga exageradamente pequeña (1).

2.2.1. Líneas de campo eléctrico

Las líneas de campo eléctrico son una representación espacial del vector (\vec{E}). Por lo tanto, son unas líneas que marcan su dirección y sentido. Estas líneas de campo eléctrico siempre cumplen:

- El vector del campo eléctrico en un punto es tangente a las líneas de campo.
- Parten de las cargas positivas y llegan hasta las cargas negativas, por convención.
- El número de líneas que salen de una carga es proporcional a la misma.
- La densidad de las líneas en un punto es proporcional al valor del campo eléctrico en dicho punto.

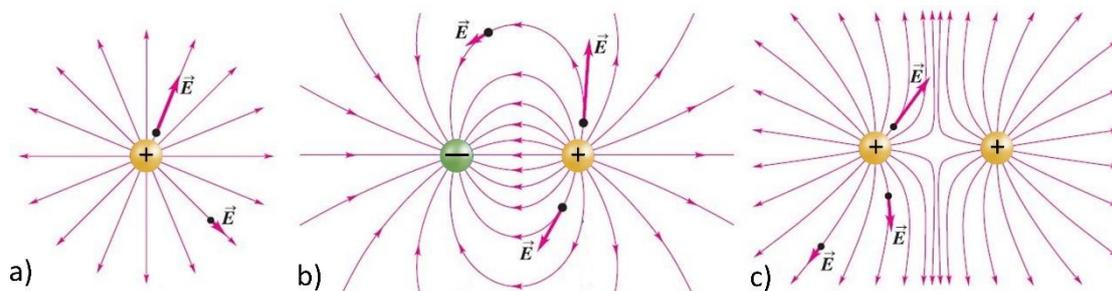


Figura 2. Líneas de campo eléctrico para a) una carga, b) dos cargas de igual magnitud y signo contrario y c) dos cargas de igual magnitud y signo.

Sin duda, la geometría derivada de este campo eléctrico puede afectar a cualquier sistema inmerso en él. Tal es el caso de neuronas, que a su vez presentan propiedades eléctricas estáticas y dinámicas, como podría ser la movilidad iónica del electrolito en un sistema biológico, o en una celda de almacenamiento electroquímico por poner ejemplos. Por ello, la geometría del campo eléctrico aplicado siempre será un factor de estudio.

2.2.2. Relación campo eléctrico – potencial eléctrico

El módulo y la dirección del campo eléctrico (\vec{E}) queda determinado por el valor de la máxima variación espacial del potencial eléctrico (∇V) (2). Además, el campo eléctrico lleva el sentido de potenciales eléctricos decrecientes. Por lo tanto, las líneas de campo eléctrico siempre son perpendiculares a las superficies equipotenciales.

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla V(r) \quad S.I. \rightarrow V \quad (2)$$

2.3. Equilibrio electrostático

Para el estudio de la electroquímica bipolar es fundamental conocer las propiedades asociadas al equilibrio electrostático de un conductor, como un punto de partida del proceso electroquímico. Como se mencionó en el apartado 2.1, los electrones de un material conductor se pueden mover libremente en el seno de este. Cuando en este material conductor no existe movimiento neto de cargas, este está en equilibrio electrostático cumpliendo con las siguientes propiedades.

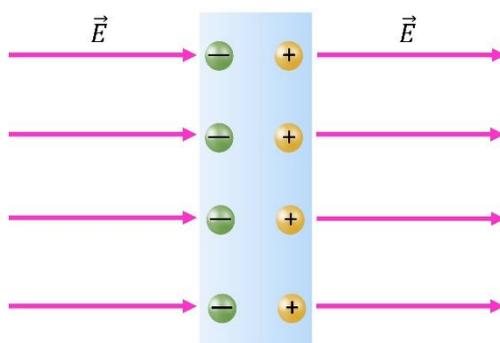


Figura 3. Conductor en un campo eléctrico externo.

- En el interior del conductor el campo eléctrico es cero, tanto si el conductor es sólido o está hueco.
- Si un conductor tiene carga en un sistema aislado, esta se sitúa en su superficie.

- El campo eléctrico fuera del conductor cargado es perpendicular a la superficie (Figura 3) y depende de la densidad de carga superficial en ese punto.
- En un material conductor con forma irregular, la densidad de carga es mayor donde su curvatura sea menor.

Un cálculo prospectivo de elementos finitos (COMSOL) realizado en 2019 ¹⁸, basado en el aspecto electrostático, permitió confirmar la existencia de un dipolo en estado estacionario, en la configuración utilizada para los cultivos celulares ⁹, cuando existía un material conductor como sustrato del crecimiento celular. La magnitud del dipolo formado era similar para varios materiales que incluían metales nobles o grafito como modelo de material de intercalación, y tan solo el perfil de campo en los extremos se suavizaba cuando era posible la difusión de iones en el material (grafito). La confirmación del aspecto más básico de la aplicación de campos eléctricos motivó en sí mismo la necesidad de profundizar más allá en el estudio de los cambios de la celda y de los materiales involucrados.

3. Fundamentos de la electroquímica bipolar

La electroquímica bipolar es un área de estudio que aborda el comportamiento de objetos sin contacto eléctrico directo en presencia de un campo eléctrico externo. Aunque la electroquímica bipolar es conocida desde la década de los 60s no ha sido hasta el 2000 donde ha resurgido el interés de esta área para otras aplicaciones.

En la década de 1960, Fleischmann, Goodridge, Wright, et al. describieron los electrodos de lechos fluidizados ²³⁻²⁸. Estos estudios se basaban en la aplicación de potencial en dos electrodos conductores que provocaban reacciones electroquímicas en las partículas discretas que componían el lecho fluidizado. Este fenómeno se aplicó en la industria durante años para mejorar algunas electrosíntesis, el splitting del agua, celdas fotovoltaicas o para aumentar el rendimiento en las celdas de combustible ²⁸⁻³³.

Como se ha mencionado con anterioridad, hace 20 años se comenzó una renovación del campo de la electroquímica bipolar de la mano de Bradley ³⁴⁻³⁸. Las nuevas aplicaciones exploradas fueron amplias abarcando desde la preparación y fabricación de materiales para diversas aplicaciones, como detector de especies químicas como electrocatalizadores, electrodo para su utilización como técnica de preconcentración o separación, hasta su aplicación en nanomotores.

Sin embargo, y como se ha mencionado anteriormente, es sorprendente que solo se ha reportado su aplicación en algunos campos significativos.

3.1. Relación entre los electrodos externos y el electrodo bipolar

La electroquímica bipolar se define como un fenómeno electroquímico basado en la transferencia de carga sobre la superficie, debida a la polarización de materiales conductores y semiconductores en presencia de un campo eléctrico y sin contacto eléctrico directo, en presencia de un medio iónico o electrolito que va a actuar polarizándose a su vez, y permitiendo la existencia de reacciones electroquímicas en los polos inducidos en el material conductor.

Así pues, se puede considerar que los fenómenos electrostáticos descritos antes, son el origen de la electroquímica resultante en los polos inducidos del material conductor, cuando existe un electrolito donde la formación del gradiente iónico fuerza la transferencia de carga electrón-ion en la superficie del electrodo (en este caso, al electrodo bipolar).

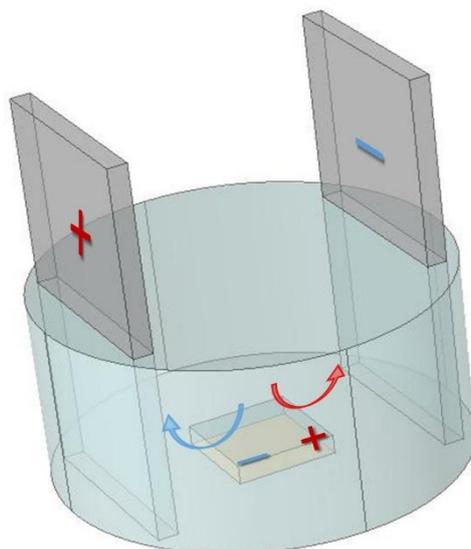


Figura 4. Esquema de electroquímica bipolar de configuración abierta. Las flechas roja y azul representan posibles reacciones redox del polo catódico y anódico inducidos respectivamente.

En la Figura 4 se muestra la configuración típica utilizada en la electroquímica bipolar, utilizada en esta tesis doctoral. En ella se observan unos electrodos externos que aplican el campo eléctrico a través de un electrolito y que provocan una polarización en el material inmerso. Este material inmerso recibe el nombre de electrodo bipolar (BPE). Esta polarización puede provocar reacciones redox en la interfaz material/electrolito como indican la flecha azul en el polo anódico y la flecha roja en el polo catódico. Un punto clave es la polarización inversa del BPE frente a los electrodos externos ¹⁹.

3.2. Potencial en electroquímica bipolar

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos el campo eléctrico total (E) viene dado por la diferencia de potencial entre el ánodo (E_a) y el cátodo (E_c) en función de la separación de los mismos (L).

$$E = \frac{E_a - E_c}{L} \quad (3)$$

En una primera aproximación, cuando se impone un campo eléctrico entre los electrodos externos el potencial impuesto cae linealmente a través del electrolito en función de la distancia de los electrodos, obviando de esta forma la zona de formación de la doble capa cerca de los electrodos externos y el material inmerso. Como se ha mencionado con anterioridad en presencia de este campo eléctrico se produce una polarización en la pieza inmersa. Los valores del potencial eléctrico varían a lo largo del electrolito mientras que el potencial se mantiene uniforme a lo largo de la pieza conductora. El potencial de polarización (E_p), viene dado por la diferencia de la caída de potencial del electrolito (E_{elec}) con respecto a la caída del material inverso (E_{mat}).

$$E_p = E_{elec} - E_{mat} \quad (4)$$

Dicho potencial de polarización (E_p) alcanza su máximo en los extremos del material sumergido, por lo que la diferencia de potencial máxima (ΔV) es dependiente de la longitud del material (X) y del campo al que esté sometido:

$$\Delta V = E \cdot X \quad (5)$$

Además, como se observa en la Figura 5 este potencial de polarización en un punto se hace cero, respecto al electrolito, esto es denominado punto de carga cero (X_0). Dicho punto está situado inicialmente en el centro del material. Su ubicación real a lo largo del proceso electroquímico bipolar, sin embargo, dependerá de los procesos electroquímicos involucrados del ánodo y el cátodo inducidos.

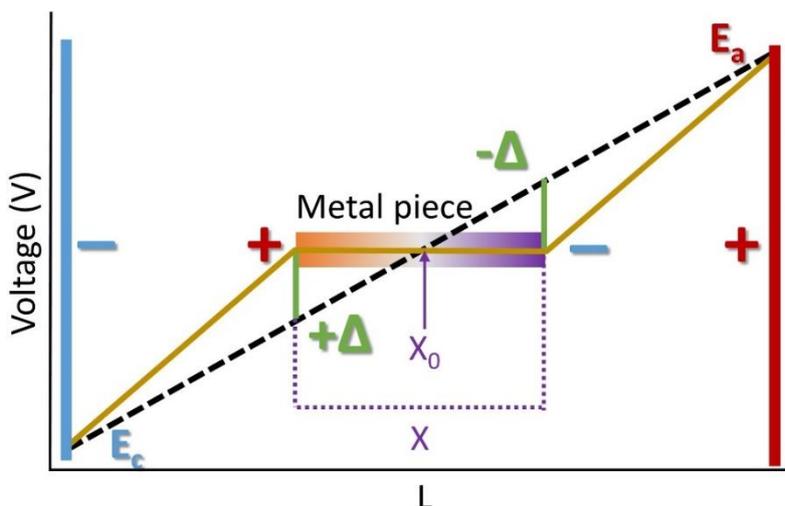


Figura 5. Esquema de perfiles de voltaje para el electrolito (negro) y para una celda con una pieza conductora de longitud X , sumergida bajo un campo externo aplicado (amarilla). Los valores de Δ expresan la desviación del potencial respecto al electrolito y contribuyen al dipolo inducido.

Los procesos electroquímicos posibles en el material o su interfase con el electrolito están directamente relacionados con dicho potencial de polarización, de modo equivalente a lo que ocurre con un electrodo directamente conectado donde una reacción concreta solo se da por encima de cierto potencial. Por ejemplo, en presencia de especies electroactivas con potenciales E_1 y E_2 es necesario un potencial de polarización mínimo (ΔV_{\min}) entre los polos inducidos para que se produzcan las respectivas reacciones redox a cada lado correspondientes a dichos potenciales.

Por lo tanto, si el sistema con un material inverso de una cierta longitud cumple la condición $\Delta V \geq \Delta V_{\min}$, el potencial externo (E_{ext}) tiene la suficiente magnitud como para

$$\Delta V_{\min} = E_1^0 - E_2^0 \quad (6)$$

provocar las reacciones redox de las especies electroactivas. Esto implica que electrodos bipolares de menor tamaño necesiten mayores voltajes externos aplicados para poder inducir el potencial requerido para las mismas reacciones redox, ya que el E_p es directamente proporcional a la longitud del material polarizado.

Esto significa que, dado que la fuerza que impulsa la reacción electroquímica es la diferencia de potencial entre los extremos del material inmerso y no el valor absoluto del potencial, la posición exacta del electrodo en el campo eléctrico no importa desde un punto de vista electroquímico. Esta propiedad de la electroquímica bipolar permite que pueda haber varias piezas en disolución al mismo tiempo y reaccionen de manera idéntica³⁹.

3.3. Electroquímica bipolar cerrada

Los fundamentos descritos hasta ahora son para una configuración de celda “abierta” de electroquímica bipolar. Aunque esta tesis se centra en el desarrollo de nuevas aplicaciones para el tipo de configuración abierta, no es la única configuración que se ha desarrollado en los últimos años.

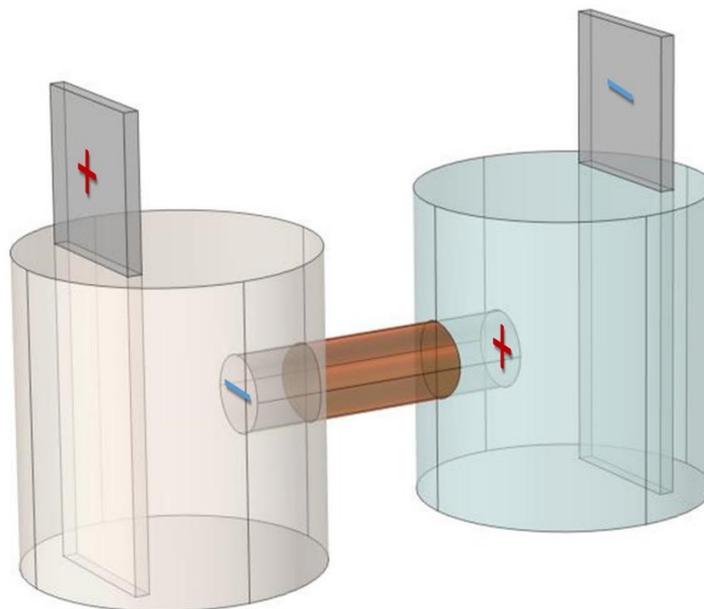


Figura 6. Esquema de electroquímica bipolar de configuración cerrada.

Otra configuración, en la que existe un electrodo bipolar, es la denominada configuración “cerrada” donde el cátodo y el ánodo inducidos están en contacto con dos electrolitos diferentes, como muestra la Figura 6. En este caso, la corriente pasa de una disolución a otra únicamente a través del electrodo bipolar. Aunque no es esencialmente el mismo proceso, vale la pena mencionar sus distintas características.

En una configuración “abierta” parte de la corriente fluirá por el electrolito y otra parte por el electrodo bipolar. La proporción en la que se distribuye ese paso de corriente es dependiente de la longitud y de la sección por la que pasa dicha corriente a través del electrodo bipolar ¹⁹.

En cambio, para una configuración “cerrada” la fuerza motriz no es el gradiente de potencial respecto al electrolito alrededor de la pieza sumergida si no la diferencia de potencial entre disoluciones. Esto implica que no es dependiente de la longitud del electrodo bipolar, sino que casi toda la caída de potencial del electrolito se concentra en la superficie del polo inducido (Figura 6) ¹⁹. La configuración “cerrada” permite aplicar un potencial externo menor y separar las semirreacciones, lo cual permite aplicaciones como micro/nanoelectrodos o sensores ^{40–42}.

4. Aplicaciones

Como se ha comentado anteriormente la electroquímica bipolar se ha conocido desde el inicio de la electroquímica, pero ha resurgido en los últimos años, principalmente por las aplicaciones desarrolladas. Aunque los lechos fluidizados o suspensiones son conocidos desde hace tiempo ²³⁻²⁶ para expandir el área efectiva de los electrodos, o para homogeneizar el medio fluido, como se discutirá en esta tesis, hay aspectos en ello relacionados con efectos bipolares si la suspensión es de materiales conductores. En este apartado, además, mostramos algunos ejemplos de la versatilidad y la importancia de las aplicaciones que está mostrando la electroquímica bipolar recientemente.

4.1. Modificación inalámbrica de nano-materiales

Una de las aplicaciones más inmediatas para este tipo de electroquímica es la formación de materiales anisótropos, rompiendo con la formación de fases homogéneas típica de la electroquímica clásica y creando materiales completamente asimétricos.

La mayoría de estas aplicaciones de síntesis de materiales anisótropos se centran en la creación de partículas de Janus (Figura 7a). Estas partículas son nanopartículas anisotrópicas en las que parte del nanomaterial tiene una composición y comportamiento diferente. Hasta la incorporación de métodos de síntesis basados en la electroquímica bipolar las partículas de Janus se sintetizaban a través del uso de interfaces. Este hecho dificultaba su producción a gran escala ya que todo ocurre necesariamente en un espacio bidimensional. Sin embargo, la electroquímica bipolar ofrece una solución a este problema ofreciendo un espacio 3D. Este tipo de partículas ofrece aplicaciones importantes desde el punto de vista biológico y aplicaciones en catálisis ³⁷.

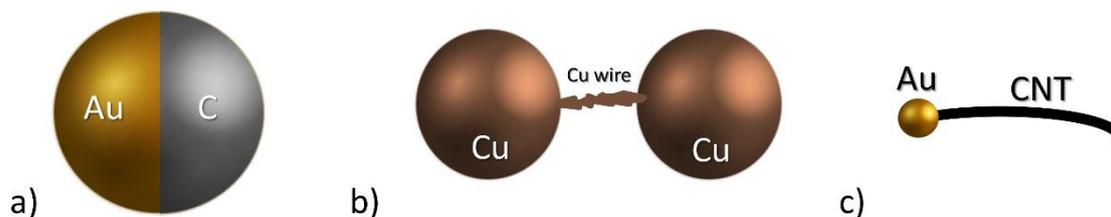


Figura 7. a) Esquema de una partícula Janus, b) Esquema de la formación de cables de Cu entre partículas de cobre mediante electroquímica bipolar y c) Esquema de un CNT con deposición asimétrica de Au por CABED.

Bradley y su equipo fueron de los primeros en aplicar la electroquímica bipolar para modificar partículas de tamaño micrométrico. Sus estudios consistieron en utilizar capas de partículas absorbidas sobre algún tipo de superficie para aplicar un campo eléctrico externo perpendicular a la superficie de partículas retenidas, obteniendo de esta forma partículas Janus. Este concepto se utilizó por primera vez para modificar partículas de grafito con Pd ⁴³ y se aplicaron para mejorar el rendimiento de catalizadores C/Pd. También utilizó la misma técnica para crear recubrimientos asimétricos de Au/C/Pd ⁴⁴.

En base a estos estudios, Kuhn y colaboradores consiguieron realizar procesos de electrodeposición, pero en escala nano. Teniendo en cuenta que el dipolo generado depende en gran medida del tamaño de la partícula, es necesario un potencial externo elevado para el caso de nanopartículas. Para poder solucionar este problema utilizaron

una electrodeposición bipolar asistida por capilaridad (CABED) ⁴¹, que consiste en un capilar con una disolución acuosa que contiene nanotubos de carbono y la sal del metal a depositar. Cuando este capilar es sometido a un campo eléctrico externo el campo crea un flujo desde el compartimento anódico al catódico, con un área efectiva que concentra las líneas de campo eléctrico. Este método fue utilizado para depositar Au (Figura 7c), Ni o Co en el extremo catódico inducido de los nanotubos de carbono ⁴², también se ha utilizado con polímeros como el poli-(pirrol) ⁴⁵. La limitación del tamaño del capilar se solventó con un rediseño de la celda con separadores como membranas o vidrio sinterizado.

Otra aplicación en nanomateriales es la creación de conexiones de forma inalámbrica entre electrodos bipolares. Se demostró que dos partículas de Cu separadas pueden ponerse en contacto a través de microcables de Cu cuando se aplicó un potencial externo (Figura 7b). Esto se debe a la disolución en el ánodo inducido del Cu y deposición del cobre en el cátodo inducido de otra partícula ⁴⁶⁻⁴⁹. En estudios posteriores se logró obtener contactos eléctricos entre una placa semiconductor de Si con dos anillos de Cu intercalados creando estructuras de diodos ⁵⁰.

4.2. Aplicaciones de cribado y detección

Una aplicación en un campo innovador de la electroquímica bipolar es el de la detección y cribado de analitos. Esta aplicación no es trivial debido a la dificultad en la medida de la corriente que fluye a través de los electrodos bipolares, sin embargo, presenta ventajas también ya que no requiere conexión eléctrica directa. A su vez permite el control de varios electrodos con una sola fuente de potencial o que el detector tenga dimensiones micro o nano ¹⁹.

Para poder utilizar la electroquímica bipolar en el campo de la detección se resolvió el problema de medida de la corriente proponiendo una interesante alternativa. Uno de los polos inducidos sufría la reacción a detectar, mientras que el sistema químico se definía para que la reacción necesaria en el polo opuesto fuera medible con lecturas ópticas como electroquimioluminiscencia (ECL), fluorescencia o un cambio en el índice de refracción ¹⁹.

Manz y colaboradores introdujeron en concreto la ECL como método de transducción de la señal. La ECL se basa en la respuesta de una molécula en un estado excitado, generada por reacciones de transferencia de carga, que se relaja hasta el estado fundamental y emita un electrón. Manz y su equipo utilizaron una reacción ampliamente conocida del ECL para detectar un analito deseado ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$) ⁵¹. En este caso tanto el analito como la reacción de detección participaban en la lectura, lo cual limita mucho su aplicabilidad, aun así, recientemente demostró su utilidad en un ensayo de cáncer de mama ⁵².

En cambio, el grupo de Crooks introdujo un modelo de detección que desacoplaba la reacción de detección de la de observación, aunque la relación entre ambos polos inducidos se conserva a través del principio de conservación de carga. Además de utilizar el ECL también han utilizado la disolución anódica de películas metálicas de plata, acoplada a la reducción de analito que se desea detectar ⁵². Esta técnica ofrece la ventaja de la simplicidad de la detección, ya que solo se mide la disminución de la película metálica, se eliminan reactivos intermediarios y al depender del grosor de la película tiene un gran rango de sensibilidades ⁵¹.

4.3. Generación de movimiento inalámbrica

La fabricación y el estudio de objetos que pueden moverse de forma controlada y realizar tareas en escalas nano y micro resulta de interés en muchos campos de la ciencia. Se han realizado estudios recientes, especialmente por los grupos de Mallouk, Sen, Wang y Schmidt para simular biomotores mediante el desarrollo de micro y nanomotores sintéticos⁵³⁻⁵⁶. Puesto que el proceso de electroquímica bipolar no necesita una conexión directa se puede inducir movimiento del electrodo bipolar a distancia, lo que hace que sea de gran interés.

Así, se ha reportado el movimiento de partículas de Janus mediante electrodeposición asimétrica en uno de sus polos con materiales magnéticos o catalíticos. Un ejemplo de ello es la electrodeposición de Pt en un extremo del BPE, que actúa como catalizador de la descomposición de H_2O_2 a O_2 gas, lo que genera una propulsión (Figura 8a)⁴⁴. La reactividad asimétrica que ofrece la electroquímica bipolar también se puede utilizar directamente para generar movimiento de partículas isotrópicas.

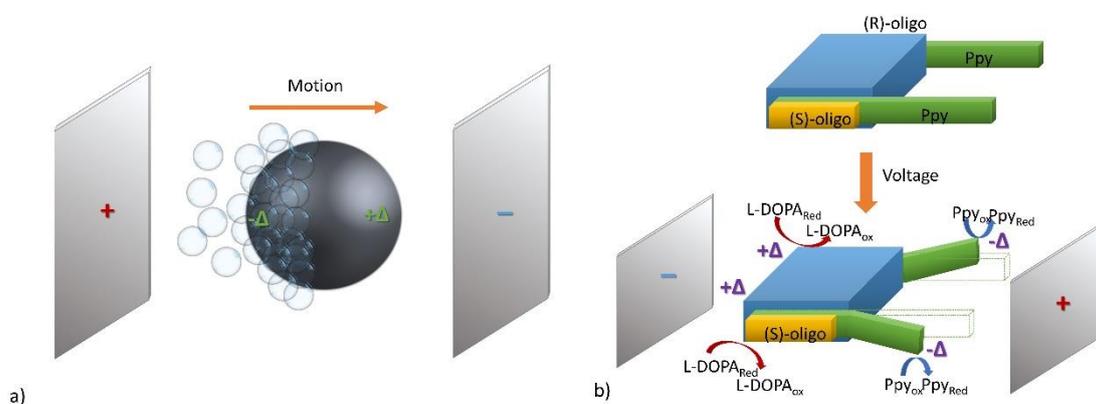


Figura 8. a) Esquema de la propulsión de una partícula mediante electroquímica bipolar por formación de un gas (O_2) a partir de H_2O_2 y b) esquema del funcionamiento del movimiento de polímeros para la detección de enantiómeros mediante electroquímica bipolar.

Otra forma de provocar movimiento a otra escala es la utilización de polímeros conductores. Un polímero conductor cuando se carga puede adoptar cuatro cambios conformacionales hinchazón, contracción, compactación y relajación, es decir, durante el proceso de carga/descarga del polímero puede introducir o liberar tanto iones como moléculas de disolvente lo que provoca cambios estructurales y volumétricos⁵⁷⁻⁵⁹.

Esta generación de movimiento es principalmente utilizada como detector. Este método ha permitido la detección de oligómeros quirales, ya que se ha podido detectar las diferencias en el potencial de oxidación entre enantiómeros (Figura 8b). Asimismo, su paralelismo con los dispositivos de músculos artificiales cuando se usa contacto directo podría inducir aplicaciones adicionales en el futuro dado el cambio volumétrico en polímeros.

4.4. Síntesis de polímeros con gradiente óptico

Como se mencionó anteriormente en la Figura 5 el potencial inducido sobre el electrodo bipolar cae de forma aproximadamente lineal a través de la superficie del electrodo bipolar en contacto con el electrolito. En el caso de existir intercalación redox

posible, se puede considerar que la superficie activa se expande a todo el material. Este fenómeno provoca que en presencia de polímeros conductores conjugados se pueda generar una modificación in situ y con gradientes redox de la superficie del electrodo bipolar. Este tipo de gradientes pueden ser utilizados en dispositivos ópticos, electrocrómicos, para equipos analíticos de alto rendimiento o materiales biomiméticos.⁶⁰

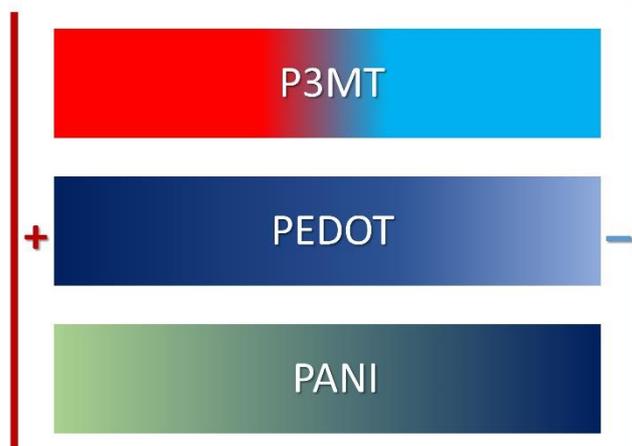


Figura 9. Esquema de los cambios ópticos que se crean en polímeros de P3Mt, PEDOT-X y PANI tras un tratamiento bipolar.

El equipo pionero en este tipo de materiales fue Inagi *et al.* que utilizó P3MT, provocando la oxidación en el polo anódico de una capa en presencia de campo externo, lo que da lugar a un cambio de color de rojo a azul (dopaje tipo p) (Figura 9)⁶¹. Muchos otros autores han explorado también este fenómeno electrocrómico con polímeros como el PANI:X o el PEDOT:X (Figura 9)⁶² (siendo X un contraión específico). Asimismo, en lugar de una geometría simple de electrodos paralelos como la descrita con anterioridad, también se ha utilizado una configuración tubular lo que genera intensidades de campo superiores y gradientes más pronunciados. Por otro lado, Además, estos polímeros han sido funcionalizados tras la creación del gradiente, lo que da como resultado una funcionalización en gradiente^{60,63}.

5. Motivación de esta tesis

En base a las observaciones pioneras descritas en sistemas neuronales anteriormente mencionadas de Casañ-Pastor, Rajnicek *et al.*⁹ se consideró esencial el estudio de la modificación que ocurre en los materiales que actúan como electrodo bipolar en ensayos biológicos, las diferencias entre ellos, así como los cambios en las propiedades de la celda electroquímica a la que da lugar, en un intento de elucidar que parámetros pueden afectar al crecimiento celular.

La naturaleza conductora de los materiales utilizados mejora la respuesta de crecimiento neuronal y reparación, pero, como se ha mencionado, todo esto sucede en diferente forma dependiendo del material. En particular donde se observan los mejores resultados es entre los materiales de mayor capacidad de carga, IrO_x y los polímeros conductores como Polipirrol:X y PEDOT:X, además, de los híbridos que forman con nano carbonos. Todos estos materiales son materiales conductores mixtos (iónicos-electrónicos) de valencia mixta. En ambos tipos de material, óxidos y sus híbridos o polímeros conductores, se ha demostrado la intercalación catiónica previamente en electrodos con contacto directo⁶⁰. Pero los procesos de intercalación que se esperan en

ellos, a través de la electroquímica bipolar, son diferentes para el ánodo y el cátodo inducido. Pueden crear en principio un material en gradiente tanto iónico como en estados electrónicos, que requiere un estudio básico.

Las implicaciones de dicho estudio, considerando la posible complejidad del sistema electroquímico bipolar, contiene un gran potencial en aplicaciones adicionales a la electroestimulación neuronal, tales como síntesis de nuevos materiales, creación de nanoestructuras, almacenamiento de energía, micro dispositivos, uniones pn y otros.

Diversas posibilidades pueden ampliar el campo de aplicación mediante:

- Modificación de la geometría del campo eléctrico.
- Variación del número de electrodos de conducción adicionales en otras direcciones.
- Introducción de varios (n) materiales conductores en cada eje del campo.

En todos los casos, la distribución del potencial esperada seguiría la geometría del campo externo impuesto, y para varias piezas conductoras se generarían varios dipolos inducidos y, por tanto, es de esperar situaciones complejas como un efecto en cascada del voltaje junto con un reordenamiento del electrolito que se encuentra alrededor.

Los efectos en cascada, generados por la electroquímica bipolar en caso de tener varios materiales inmersos, pueden implicar una pérdida de energía, pero también un camino adicional para procesos eléctricos y electroquímicos, que podrían contribuir en la cinética de cualquier proceso iónico/electrónico necesario en una celda electroquímica, ya sea síntesis, almacenamiento de energía electroquímica o interacción eléctrica en implantes para sistemas biológicos. Una caída de potencial escalonada dentro de la celda electroquímica puede permitir sistemas más cercanos al equilibrio, con ΔV pequeños en cada dipolo, y disminuir, por ejemplo, la formación de dendritas, o también minimizar los sobrepotenciales que pueden favorecer la oxidación de H_2O formando de radicales que pueden destruir un medio biológico.

Estos mismos efectos de cascada emularían el transporte de señales neuronales, y una secuencia de dipolos puede interactuar de manera diferente con las células neuronales que con la utilización de un solo sustrato y dipolo como se ha referenciado en el trabajo recientemente citado⁶. En cuanto a los sensores, se ha descrito el efecto multiplicador de los microdispositivos ⁶⁴, con ejemplos claros de resolución adicional de las ondas de voltamperometría y mejora de la intensidad de la señal. Una secuencia de dipolos contendría este mismo efecto con las microceldas inducidas.

Esta tesis aborda las posibilidades mencionadas, para las que no existen estudios previos.

6. Organización de esta tesis

Una mayor comprensión sobre los procesos básicos que se dan cuando un material conductor es inmerso en un electrolito es necesaria para poder entender con mayor facilidad las diferencias presentadas entre materiales sustrato de crecimiento neuronal en el trabajo de Casañ-Pastor, Rajnicek et al. ⁹, pero también para explorar nuevas implicaciones de la electroquímica debida a campos inducidos. Por este motivo

en la primera parte de esta tesis se explora los parámetros que influyen en la electroquímica bipolar.

Para ello, se ha estudiado en primer lugar la influencia de varias piezas conductoras macroscópicas, dilucidando parámetros críticos como los materiales utilizados, geometrías, posición frente al campo, etc. Cabe destacar que también se ha podido estudiar las interacciones de los dipolos con su entorno como el electrolito o especies redox. Además, se ha observado como estos dipolos afectan al rendimiento de la celda completa, abriendo la posibilidad de otras aplicaciones, como su uso en baterías.

Una segunda parte se centra en como los procesos producidos por la electroquímica bipolar afectan a los materiales conductores inmersos, es decir, a la creación de materiales en gradiente redox e iónico. En un primer lugar se estudió como afecta la electroquímica bipolar a un metal conductor con la posibilidad de formar fases con diferentes conductividades. Esto produce una distorsión en el campo que podría explicar las diferencias entre los crecimientos neuronales, además de poder ser útil para otras aplicaciones de síntesis o para prevenir problemas de corrosión. En segundo lugar, se estudiaron varios materiales utilizados para el crecimiento celular, en los que la intercalación catiónica es posible. Se han buscado en concreto posibles diferencias en los gradientes redox e iónicos que puedan explicar los diferentes crecimientos celulares.

Por último, se exploró una nueva aplicación de la electroquímica bipolar para procesos magneto-iónicos, en un caso en que la reacción modifica el material totalmente gracias a la movilidad iónica de uno de sus elementos, dando lugar a un cambio magnético substancial. En este caso, también se muestra como la configuración de la celda electroquímica bipolar es crucial para obtener el resultado deseado para la aplicación final del material.

Capítulo 2.
TÉCNICAS
EXPERIMENTALES

Capítulo 2. Técnicas experimentales y de modelado

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales más relevantes utilizadas a lo largo de esta tesis y los principios físico/ químicos fundamentales en las que se basan. También se presenta el modelado por elementos finitos que se utilizará en capítulos posteriores para el estudio electrostático de procesos de electroquímica bipolar. En su mayoría son técnicas de caracterización, mientras que la preparación de fases, recubrimientos y otros procesos se han descrito en cada capítulo concreto debido a la especificidad de cada caso.

Este capítulo se divide en cuatro bloques:

- Técnicas electroquímicas, donde se describen de forma genérica tanto las técnicas clásicas con contacto directo de electrodos como las configuraciones de celdas electroquímicas bipolares.
- Técnicas que permiten resolución espacial en la caracterización de zonas diferenciadas dentro de una misma muestra.
- Técnicas que no incluyen una resolución espacial y por tanto la respuesta se debe a toda la muestra.
- El último apartado es un resumen del modelado electrostático basado en elementos finitos de COMSOL Multiphysics® Software, que representa un estado estacionario de la situación física previo a sus implicaciones electroquímicas. Los detalles de los parámetros utilizados se encuentran en el Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics®. Algunos de ellos son extraídos de medidas experimentales y otros de la literatura.

1. Técnicas electroquímicas

1.1. Cronoamperometría

En esta tesis se ha utilizado la cronoamperometría como método de reducción en procesos de intercalación de cationes y en electrodeposición anódica (recubrimientos de PEDOT:PSS).

Esta técnica se aplicó utilizando un potenciostato Biologic VSP multicanal situado en el ICMAB acoplado a un ordenador para controlar y monitorear los resultados con el software Ec-Lab. Tanto los electrodos utilizados como la configuración de tres electrodos específica para cada experimento esta descrita con mayor detalle en cada uno de los capítulos siguientes. En general en un potenciostato, se usan tres electrodos, dos entre los que pasa corriente permitiendo cerrar el circuito. El tercer electrodo es de referencia con un potencial constante, es decir contiene un par redox de concentración constante. Por otro lado, el potenciostato posee una gran resistencia interna, gracias a la cual es capaz de medir el potencial del electrodo de trabajo y a su vez controlar el potencial que se le aplica (Figura 10). Esta configuración no es posible en una fuente de potencia.

La cronoamperometría es una técnica que aplica un potencial constante respecto a un electrodo de referencia, y evalúa la corriente con el tiempo. Es comúnmente utilizada en la síntesis de fases a potencial constante, y también en la obtención de la

magnitud de carga necesaria en cada proceso (número de electrones), coeficientes de difusión o la determinación del área superficial del electrodo de trabajo.⁶⁵⁻⁶⁹

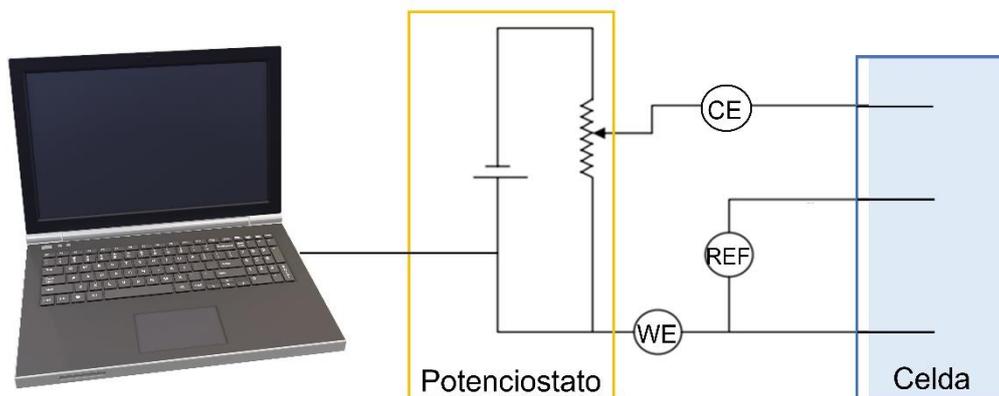


Figura 10. Esquema de un potenciostato con un sistema de tres electrodos. Siendo; WE el electrodo de trabajo, REF el electrodo de referencia y CE el contraelectrodo.

1.2. Voltametría cíclica (CV)

En esta tesis se utilizó la voltametría cíclica (CV) para caracterizar el electrodo de trabajo de diversos materiales y también como forma de electrodeposición dinámica en el caso particular del IrO_x , así como para caracterizar electrolitos con especies redox disueltas.

Las voltametrías cíclicas se realizaron utilizando un potenciostato multicanal VSP (Biologic) acoplado a un ordenador (ICMAB) para controlar y monitorear los resultados con el software Ec-Lab siempre con una configuración de tres electrodos, el de trabajo, contraelectrodo y un electrodo de referencia. Tanto los electrodos utilizados como la configuración de tres electrodos específica para cada experimento esta descrita con mayor detalle en cada capítulo.

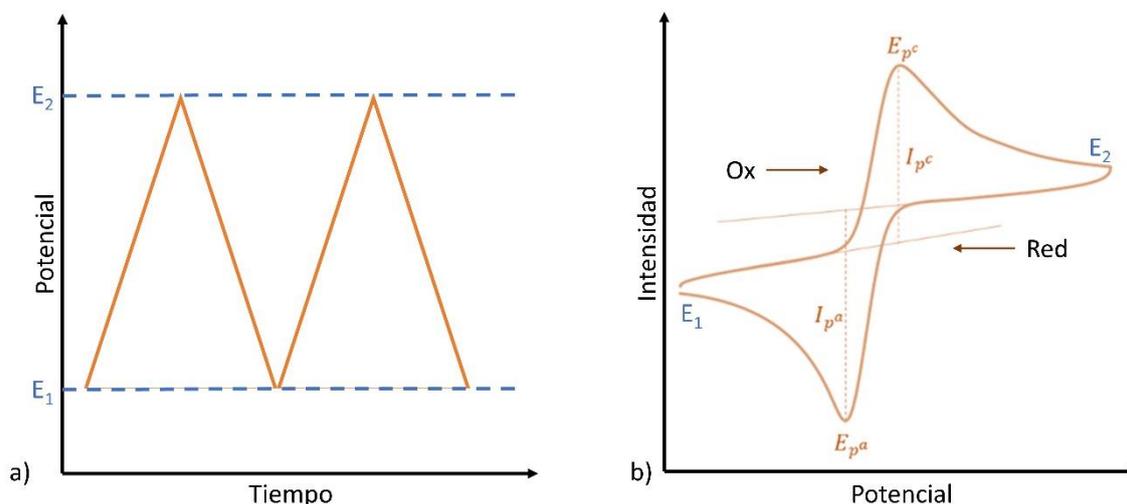


Figura 11. Representación esquemática de: a) una forma de onda del potencial aplicado con el tiempo en voltametría cíclica y b) la respuesta de corriente vs potencial aplicado resultante para un proceso redox reversible, con respecto al electrodo de referencia.

La voltametría cíclica (CV) es una técnica comúnmente utilizada para estudiar procesos redox tanto de la disolución como del electrodo de trabajo. Se trata de una técnica donde se controla el potencial que va variando a una velocidad constante (velocidad de barrido) y que se mide la respuesta de corriente simultáneamente.⁶⁵⁻⁶⁹

El potencial de barrido varía entre los valores deseados para el estudio y siempre debe partir del potencial de descanso del sistema. El barrido se realiza de modo cíclico (Figura 11a) lo que permite evaluar la reversibilidad de los procesos.

La exploración del potencial en la dirección negativa frente al potencial de descanso permite el estudio de las reacciones de reducción, mientras que en la exploración positiva estudia cualquier reacción de oxidación. Cuando se alcanza los valores de potencial en los que ocurre una reacción redox se produce una transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito, y la corriente aumenta hasta su valor máximo (I_p , E_p) (Figura 11b). El aumento de la intensidad está relacionado con la existencia de un proceso redox y su limitación en corriente con los procesos de difusión del sistema, lo que se traduce en la formación de una onda. Al invertir el potencial de barrido, si el proceso es reversible, aparece una onda correspondiente al proceso electroquímico inverso. En cambio, cuando esta onda no aparece, u ocurre a un potencial muy lejano a la oxidación, se dice que el sistema es irreversible, es decir, se ha modificado o la estructura de la especie o material estudiado.

1.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En esta tesis se utiliza la impedancia como una medida para obtener tanto los circuitos equivalentes del sistema bipolar, como para evaluar la influencia que tienen los procesos bipolares en la celda. De esta forma se pueden obtener que características son óptimas para la celda bipolar y las posibles nuevas aplicaciones. En concreto, la espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) fue utilizada para caracterizar los distintos tipos de interfaces que presenta un sistema de electroquímica bipolar.

Las medidas de EIS se realizaron utilizando un potenciostato multicanal VSP (Biologic) acoplado a un ordenador para controlar y monitorear los resultados con el software Ec-Lab, situado en el ICMAB. Tanto los electrodos utilizados como la configuración de tres electrodos específica para cada experimento esta descrita con mayor detalle en el Capítulo 3.1.5.

EIS es una de las técnicas más complejas de caracterización electroquímica. Es comúnmente utilizada para caracterizar la interfaz entre el electrodo y electrolito. Normalmente es una técnica complementaria a medidas en corriente continua (DC), como los CV, ya que esta técnica se basa en corriente alterna (AC).⁶⁵⁻⁶⁹

Cuando hablamos de EIS es necesario definir primeramente el concepto de impedancia. La impedancia es una medida de la capacidad que posee un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica. Aunque este concepto es parecido a la definición de la resistencia, regida por la ley de Ohm, la impedancia es un concepto más real que abarca más elementos de circuito que una resistencia para explicar un comportamiento. En otras palabras, no posee las restricciones que posee una resistencia real, que son;

- Seguir la ley de Ohm a todos los voltajes y corrientes
- Su valor debe ser independiente a la frecuencia aplicada
- Las señales de voltaje y de corriente AC deben estar en fase entre sí.

La EIS en particular se realiza aplicando un potencial en AC a una celda electroquímica y midiendo después la corriente AC que atraviesa la celda. Este potencial sinusoidal aplicado tiene la misma frecuencia que la corriente resultante, pero la respuesta de corriente puede estar desfasada respecto al potencial impuesto, a diferencia de una resistencia ideal, Figura 12.

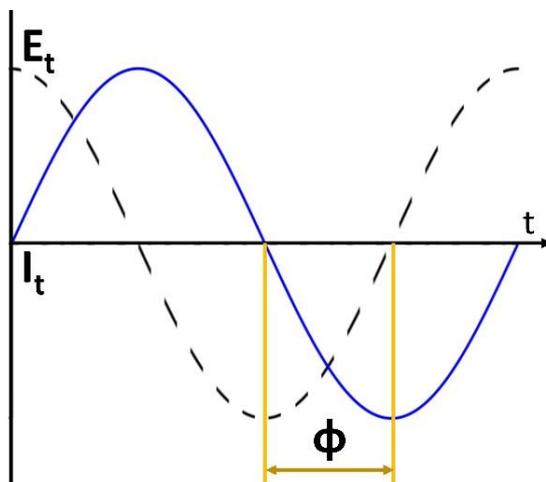


Figura 12. Señal potencial sinusoidal aplicada en el sistema E_t y la respuesta de corriente I_t desplazada ϕ .

Los sistemas electroquímicos no son sistemas lineales. Esto es debido a que este tipo de sistemas no siguen la propiedad de la superposición, por ejemplo, duplicar el voltaje no tiene por qué traducirse en una duplicación de la corriente. Puesto que el estudio de la impedancia en sistemas no lineales es complejo, se crea un sistema pseudo-lineal para su estudio. Como se muestra en la Figura 13 donde se toma una porción pequeña de la curva de corriente frente a voltaje haciendo que sea prácticamente lineal. Por este motivo en EIS se trabaja a potenciales bajos en AC.

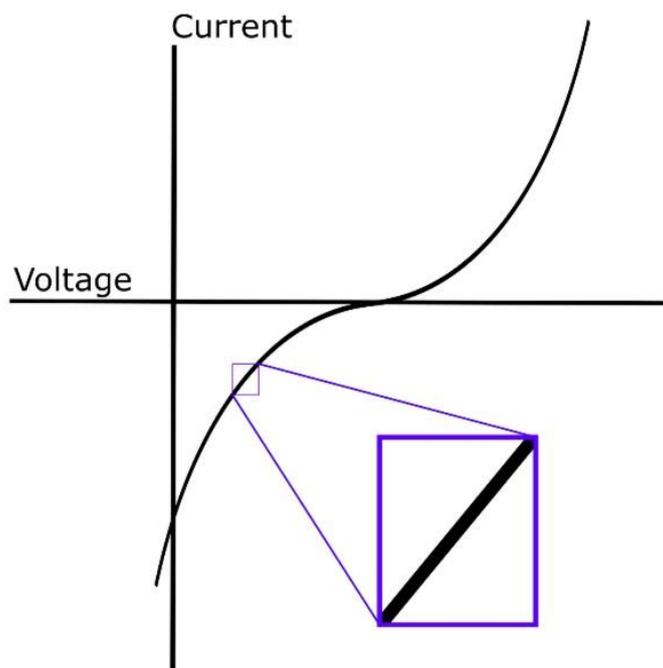


Figura 13. Corriente vs. Voltaje que muestra la pseudo-linealidad.

Bajo esta condición de pseudo-linealidad, el potencial aplicado y la corriente resultante esta descrita en las siguientes ecuaciones. Siendo, E_0 la amplitud de potencial aplicado, ω la frecuencia, I_0 la amplitud de la corriente saliente y ϕ el ángulo de fase en el que están desplazados el potencial aplicado y la corriente obtenida. Poniendo la impedancia como una relación entre el voltaje aplicado y la corriente obtenida se obtiene la siguiente ecuación (7).

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (7)$$

En ella se expresa la impedancia como Z_0 desplazada un ángulo de fase, ϕ . Si utilizamos además la fórmula de Euler, la impedancia es expresada como una parte real y otra imaginaria (j).

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot e^{j\phi} = Z_0 \cdot (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (8)$$

Una vez definido el concepto y las ecuaciones generales de la impedancia esta se puede graficar de diferentes formas. La más utilizada debido a su sencillez a la hora de predecir los elementos que forman el sistema es el gráfico de Nyquist (Figura 14a). Este gráfico muestra la parte imaginaria en función de la parte real de la ecuación (8), donde cada punto corresponde a una frecuencia, yendo de frecuencias altas a frecuencias más bajas. Otra manera de mostrar los datos es la gráfica de Bode, que es un gráfico de tipo XYY (Figura 14b). En esta gráfica, el eje de abscisas es la frecuencia en escala logarítmica, mientras que las ordenadas son el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de fase. Este tipo de diagramas ofrece información sobre la variación de impedancia o fase con la frecuencia de forma más clara que el diagrama de Nyquist.

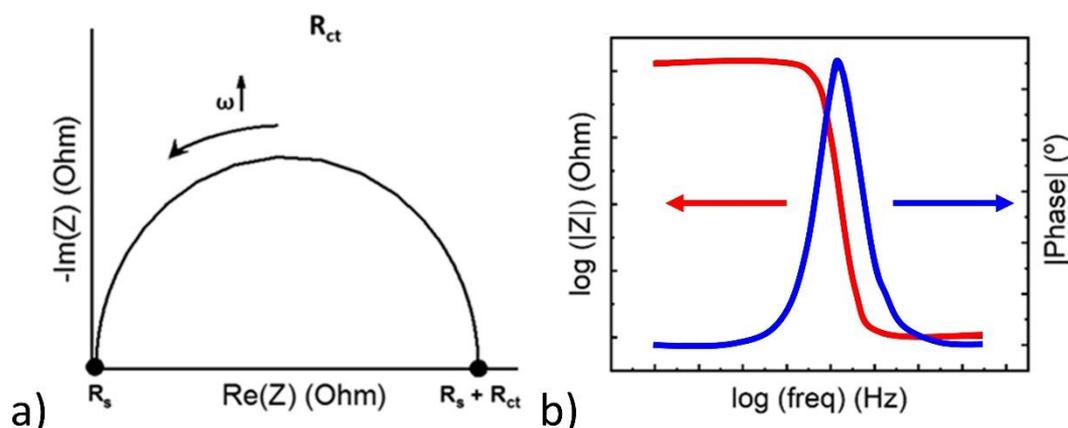


Figura 14. Ejemplos de graficas características de EIS: a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de bode (rojo) y diagrama de ángulo de fase (ϕ) (azul).

Como se mencionó anteriormente esta técnica ofrece información sobre los procesos que ocurren en la celda y se pueden interpretar a través de una combinación de elementos de circuitos. Es decir, se puede realizar un ajuste a un circuito equivalente, normalmente como combinación de resistencias y capacitores, que simule la señal de corriente AC del sistema electroquímico, obteniendo de este modo parámetros eléctricos de nuestro sistema que representen distintos fenómenos del sistema electroquímico.

El circuito básico de una celda es el circuito Randles⁶⁵⁻⁶⁹, consta de:

- **Resistencia de la disolución (R_s):** se trata de la resistencia del electrolito.
- **Condensador de la doble capa (C_{dl}):** entre la superficie del electrodo cargada y los iones del electrolito existe una separación de carga que crea un condensador.
- **Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}):** una vez aplicado el campo, se genera una resistencia a la transferencia de carga entre un electrodo cargado y las especies que sufren el proceso electroquímico sobre su superficie. Esta resistencia está controlada por la cinética de la reacción y la difusión de los reactivos/productos hacia y desde el electrodo.

Habitualmente, partiendo de este circuito básico se refina el ajuste de la señal añadiendo otros elementos en serie o en paralelo. Otros elementos frecuentes son:

- **Impedancia de Warburg (W):** está relacionado con la difusión de los iones. A altas frecuencias es baja ya que los reactivos no se desplazan apenas, mientras que a bajas frecuencias se tienen que difundir mayores distancias aumentando la impedancia.
- **Elemento de fase constante (CPE) (Q):** normalmente los condensadores formados no se comportan con idealidad, por lo que se define un parámetro que indica su desviación respecto a la idealidad del sistema.

1.4. Configuraciones de celda de electroquímica bipolar

A lo largo de esta tesis se desarrollan tres configuraciones principales de celda electroquímica bipolar abierta. Todas ellas contienen dos electrodos externos paralelos de platino que se sitúan a una distancia concreta y están inmersos en el electrolito que generan el campo eléctrico. La intensidad del campo eléctrico, que se muestra como líneas amarillas en la Figura 15, depende de la distancia entre ellos.

El material conductor inmerso en el electrolito, en adelante denominado también electrodo bipolar (BPE), se sitúa de modo que su relación de aspecto es vertical o horizontal respecto a los electrodos externos. La Figura 15 muestra, asimismo, la carga de los polos inducidos en el material conductor.

En la configuración denominada *horizontal*, como se observa en la Figura 15a la pieza bipolar está colocada horizontalmente y uno de sus ejes de mayor longitud paralelo a las líneas de campo. Dentro de esta configuración se realizaron experimentos con las piezas bipolares en diferentes posiciones respecto a los electrodos exteriores, en el mismo plano basal.

Por otro lado, una de las configuraciones verticales dispone la pieza bipolar colocada verticalmente y con uno de sus mayores ejes paralelo a las líneas de campo (Figura 15b). La última disposición *vertical* estudiada en esta tesis es la *vertical* en la que la pieza bipolar se coloca paralela a los electrodos externos (Figura 15c).

Estas diferentes disposiciones permiten diferentes distribuciones de potenciales inducidos en la superficie del material y por tanto distintas aplicaciones, en función de si se desea generar o caracterizar un material con gradiente redox composicional o si se

desea una conversión total de alguna de las caras del material de forma inalámbrica, tal como veremos en capítulos posteriores.

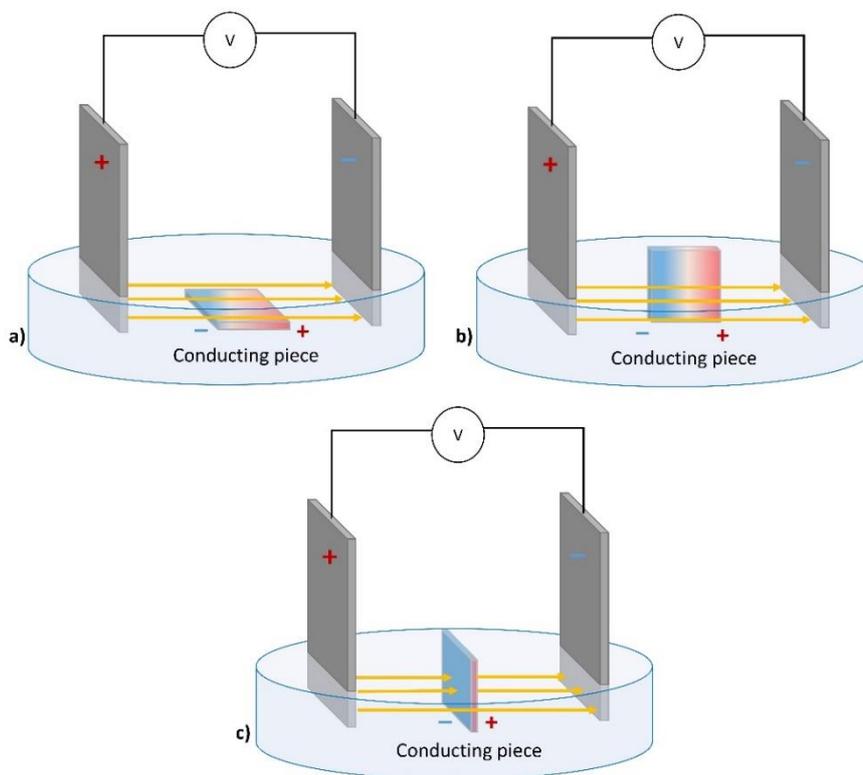


Figura 15. a) Pieza bipolar horizontal y paralela a las líneas de campo. b) Pieza bipolar vertical y paralela a las líneas de campo. c) Pieza bipolar vertical y perpendicular a las líneas de campo.

La aplicación de campo se realizó con un Potenciostato Biologic VSP multicanal, y una fuente de potencia VWR Perfect blue (300V, 0.7 A) en el ICMAB. En el caso concreto del Capítulo 6 también se utilizó puntualmente una fuente de corriente /tensión Keysight B2902A, en UAB.

2. Técnicas de caracterización con resolución espacial

2.1. Difracción de rayos X bidimensional (XRD2)

En esta tesis, la difracción de rayos X con un detector bidimensional (XRD2) se utilizó como una técnica ex-situ para la identificación de fases en muestras policristalinas, con resolución local y con un ángulo standard de incidencia. En ello, el haz incidente se dirige a cada zona que se ha generado perpendicular al campo eléctrico (Capítulo 4), en los diversos ángulos usados durante la adquisición de datos. La caracterización estructural se estudió mediante un difractómetro Bruker-AXS D8 Advance (Cu K α 1,2) equipado con detector Vantec-500 2D. Al integrar un marco detector de área en las direcciones 2θ - χ se obtiene un patrón de diagrama de intensidad estándar versus 2θ . El tipo de barrido fue un *omega scan* con un *frame width* de 15° durante 900 segundos. El instrumento está localizado en el ICMAB y las medidas fueron realizadas por el equipo de servicios científicos de XRD.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica utilizada para medir el orden en la disposición atómica de los materiales. Cuando un haz de rayos X monocromático golpea una muestra, además de la absorción y otros fenómenos, observamos la dispersión de rayos X con la misma longitud de onda que el haz incidente. La intensidad y las distribuciones espaciales de los rayos X dispersos forman un patrón de difracción específico, “la huella digital” de la muestra. La ley de Bragg (9) es una forma sencilla de describir la difracción de rayos X por un cristal.

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (9)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d es la distancia entre cada plano de cristal adyacente y θ es el ángulo de Bragg donde se observa el pico de difracción.

En las muestras monocristalinas los haces de difracción apuntan a direcciones discretas, correspondiendo cada una a una familia de planos de difracción. En cambio, las muestras policristalinas los haces de difracción forman una serie de conos de difracción, ya que el haz incidente atraviesa varios cristales orientados aleatoriamente en el espacio.

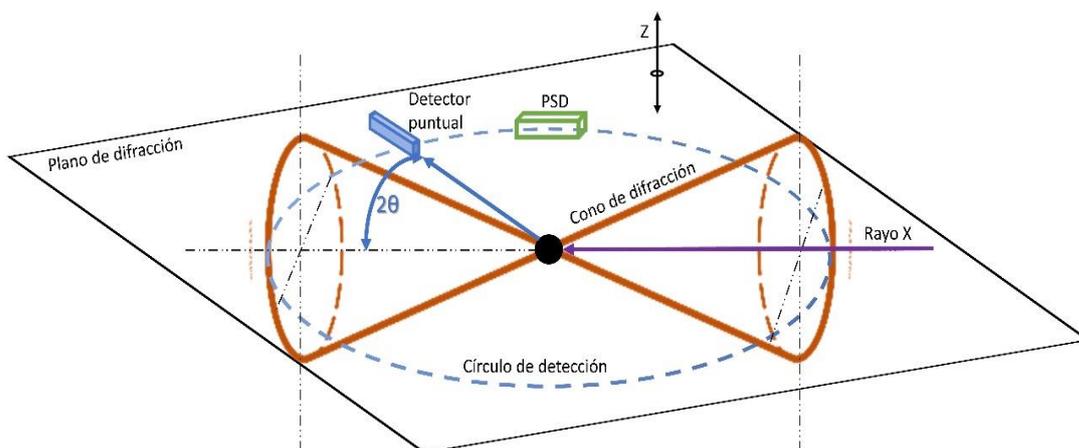


Figura 16. Patrones de difracción en el espacio 3D a partir de una muestra de polvo y el plano del difractómetro.

La Figura 16 muestra un esquema de la difracción de rayos X de una muestra de polvo (policristalino). Para simplificar, muestra solo dos conos de difracción, uno representa la difracción directa ($2\theta < 90^\circ$) y el otro la difracción inversa ($2\theta > 90^\circ$). La medición de difracción en el difractómetro convencional está confinada dentro de un plano, que podríamos denominar plano del difractómetro. Un detector puntual realiza un barrido de 2θ a lo largo de un círculo de detección. Si se utiliza un detector sensible a la posición (PSD) unidimensional en el difractómetro, se monta a lo largo del círculo de detección (es decir, el plano de difracción). Dado que la variación del patrón de difracción en la dirección (Z) perpendicular al plano del difractómetro no se considera en el difractómetro convencional, el haz de rayos X normalmente se extiende en la dirección Z (línea de foco). El patrón de difracción real medido por un difractómetro convencional es un promedio sobre un rango definido por el tamaño del haz en la dirección Z. Dado que los datos de difracción fuera del plano del difractómetro no se detectan, la estructura del material representada por los datos de difracción que faltan se ignorará o se necesitará una rotación de muestra y tiempo adicional para completar la medición.

Con un detector bidimensional, la difracción ya no se limita al plano del difractómetro. Según el tamaño del detector, la distancia a la muestra y la posición del detector, la totalidad o una gran parte de los anillos de difracción se pueden medir simultáneamente. Dado que se miden los anillos de difracción, las variaciones de la intensidad de difracción en todas las direcciones son igualmente importantes, y la forma ideal de la sección transversal del haz de rayos X para XRD2 es un punto (punto focal)^{70,71}. En la práctica, la sección transversal del haz de rayos X puede ser redonda o cuadrada con un tamaño limitado.

En un sistema de difracción alineado, los tres ejes de rotación (Figura 17a) y el haz de rayos X primario se cruzan en el origen de las coordenadas $X_L Y_L Z_L$ (sistema de coordenadas de laboratorio que se emplea para definir la posición de la muestra en el centro del difractómetro). Este punto de cruce también se conoce como centro del goniómetro o centro del instrumento. El plano X-Y es normalmente la superficie de la muestra y Z es la normal de la superficie de la muestra. En una realización preferida, las traslaciones XYZ son sobre todo las rotaciones, de manera que las traslaciones no alejarán ningún eje de rotación del centro del goniómetro. En cambio, las traslaciones XYZ traen una parte diferente de la muestra al centro del goniómetro. Debido a esta naturaleza, si una muestra se mueve distancias x e y desde el origen en el plano X-Y, el nuevo punto en la muestra expuesta al haz de rayos X estará $-x$ e $-y$ lejos del punto original.

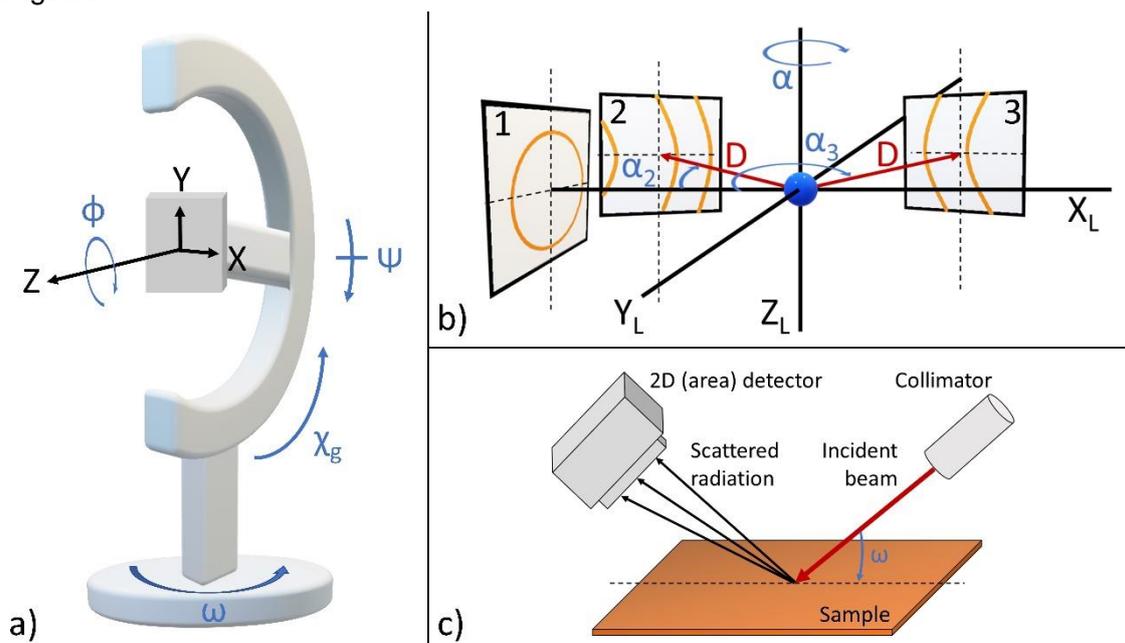


Figura 17. a) Relación entre los ejes de rotación (ω , χ_g , ψ , ϕ) y los ejes de traslación XYZ. El ángulo χ_g representa la dirección del haz difractado sobre el cono de dirección. b) Posición del detector en el sistema de laboratorio $X_L Y_L Z_L$: D es la distancia de la muestra al detector; α es el ángulo de barrido del detector. c) Esquema de un difractómetro de rayos X de micro-haz compuesto por una fuente de radiación de rayos X y sistema de detección 2D (GADDS).

La posición del detector está definida por la distancia D de la muestra al detector y el ángulo de oscilación del detector α . En las coordenadas del laboratorio $X_L Y_L Z_L$, se muestran detectores en diferentes posiciones en la Figura 17b.

Los planos (1-3) representan los planos de detección de tres detectores 2D. La distancia del detector D se define como la distancia perpendicular desde el centro del goniómetro hasta el plano de detección. El ángulo de barrido α es un ángulo de rotación

hacia la derecha sobre el eje Z_L . El detector 1 está exactamente centrado en el lado positivo del eje X_L y su ángulo de barrido es cero (en el eje). Los detectores 2 y 3 giran alejándose del eje X_L con ángulos de barrido negativos ($\alpha_2 < 0$ y $\alpha_3 < 0$). El ángulo de barrido se denomina ángulo de detector 2θ en los documentos y software de GADDS.

Existen dos tipos de barridos:

- **Coupled-scan mode:** se selecciona una posición 2θ en la que se quiere observar el patrón de difracción, para ello se satisface la condición $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta$, donde θ_1 y θ_2 son los ángulos entre el haz/detector y la superficie de la muestra. Muestras en forma de polvo cristalino o policristales.
- **Omega scan mode:** se utiliza para visualizar más reflexiones provenientes de una muestra cristalina manteniendo el ángulo 2θ fijo de la forma: $(\theta_1 + \omega) + (\theta_2 - \omega) = 2\theta$. (Figura 17c)

2.2. Imagen por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX)

Se obtuvieron imágenes de las fases obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se realizaron medidas de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X para la identificación semicuantitativa de elementos presentes en las muestras. Para ello se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido (SEM) el AURIGA 40 (Carl Zeiss) que permite la obtención de imágenes y de EDX con el analizador INCA, situado en el CNM, y el SEM QUANTA FEI 200 FEG-ESEM (ICMAB).

En esta técnica, se irradia una muestra con un haz de electrones muy fino, lo que da lugar a una dispersión: parte de ellos atraviesan la muestra, otros son difractados y otra parte penetran la muestra e inmediatamente son emitidos en forma de fotones dispersos. En el caso del SEM se observan los electrones secundarios y los retrodispersados, que pueden dar información de microestructura y de contraste de la densidad electrónica de elementos más o menos pesados. En el caso del EDX, los fotones dispersos son recogidos y cuantificados en número y energía por un detector de silicio. Las líneas de emisión son características de cada elemento, lo que permite un análisis semicuantitativo. Dicho detector es capaz de analizar de forma simultánea desde boro hasta uranio^{72,73}. En esta tesis se utilizó como una técnica para observar cambios relativos de composición entre zonas, ya que no se utilizaron patrones, pero se establecieron relaciones entre diferentes puntos de una serie de muestras.

2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los experimentos XPS ex situ del Capítulo 4, se realizaron utilizando un analizador hemisférico SPECS PHOIBOS150 con una fuente de rayos X monocromática de Al $K\alpha$ (1486,6 eV) operada a 300 W en una presión base de 5×10^{-10} mbar. El instrumento está localizado en el ICN2. Las medidas fueron realizadas por el Dr. Guillaume Sauthier y para la interpretación de los datos se contó con la ayuda del Dr. Jordi Fraxedas. En cambio, los experimentos del Capítulo 6 se realizaron utilizando un espectrómetro PHI 5500 Multitechnique System (de Physical Electronics), equipado con una fuente de rayos X monocromática de Al $K\alpha$ (1486,6 eV) operada a 350 W. El

instrumento está localizado en la UB. En este caso, las medidas fueron realizadas por el Dr. Lorenzo Calvo y para la interpretación de los datos se contó con la ayuda de la Dra. Eva Pellicer.

Para ambos experimentos, todos los espectros se corrigieron haciendo referencia a las energías de enlace a la línea adventicia C1s en 284,8 eV.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) es utilizada para la identificación de los elementos que componen la superficie de la muestra. El haz de rayos X incidente sobre la muestra excita los electrones de diversos niveles e induce una emisión de electrones durante la relajación. Algunos electrones están lo suficientemente próximos a la superficie (20-30 Å) como para escapar del material y ser detectados. La energía cinética con la que escapan es la energía incidente menos la energía de enlace de dichos electrones, lo que está relacionado con los estados de oxidación de los átomos. Además, las líneas espectrales de XPS son identificadas por el nivel de energía del cual ese electrón es arrancado (1S, 2S, 2p, etc.), y con los subniveles debidos al acoplamiento spin orbita si existe^{74,75}. La energía cinética con la que escapan es la energía incidente menos la energía de enlace de dichos electrones es usualmente sensible a los estados de oxidación de los átomos, y por tanto ayuda también a identificar distintos estados redox.

2.4. Raman

Los espectros RAMAN ex situ del Capítulo 4 se obtuvieron en zonas específicas del Cu utilizando un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon Labram HR800 con detector CCD refrigerado Open Electrode TE, utilizando un láser de 514.5 nm y una rejilla de 600 l \times mm⁻¹, esto da como resultado una resolución de 1 a 2 micras. Las medidas fueron realizadas por el estudiante de doctorado Kai Xu.

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis químico no destructivo que proporciona una huella digital estructural mediante la cual se pueden identificar las moléculas. Cuando se incide con un haz monocromático a las muestras, generalmente de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano, la luz dispersada se puede dividir en dos:

- **Dispersión elástica o Rayleigh:** La luz ni toma ni cede energía al sistema, y, por tanto, posee la misma frecuencia de la luz, pero de menor intensidad.
- **Dispersión inelástica:** este tipo de dispersión puede ser de dos tipos.
 - **Raman-Stokes:** un fotón cede energía a la molécula, emitiéndose con una energía menor.
 - **Raman-AntiStokes:** un fotón toma energía de la molécula, emitiéndose con una energía mayor.

Esta técnica, por lo tanto, se basa en la dispersión inelástica de fotones, conocida como dispersión Raman. Esta dispersión inelástica representa un porcentaje muy pequeño de la luz incidente por lo que la radiación electromagnética del punto incidido se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. La radiación dispersa elástica en la longitud de onda correspondiente al haz es filtrada, mientras que el resto de la luz se recolectada en un detector⁷⁵.

2.5. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

Los experimentos XAS in situ de esta tesis están desarrollados en el Capítulo 5. En estos experimentos se pretendía observar la variación del estado de oxidación del Ir in operando, con resolución espacial, mediante los cambios en el máximo de absorción de la línea LIII del iridio. Estos ensayos se han realizado in operando en la línea CLAES en el ALBA sincrotrón, en colaboración con la Dr. Laura Simonelli (ALBA) y el Dr. Dino Tonti (ICMAB) para la obtención de los espectros y el Dr. Aitor Lopeandia (UAB) para el tratamiento de datos, experimentales mediante Matlab tal como mostraremos en Anexo II. Código de Matlab.

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es una técnica que permite describir la estructura electrónica local de los átomos que conforman un sistema. Es una técnica que evalúa la estructura electrónica de cada átomo y que por tanto no necesita una estructura cristalina como la difracción de rayos X ⁷⁶. La modulación adicional en energías cercanas (EXAFS) permite asimismo estudiar la estructura local de dichos átomos, pero no se ha estudiado en esta tesis.

Esta técnica se realiza irradiando la muestra con rayos X de alta energía, es decir, energía de radiación de sincrotrón. Los fotones de rayos X excitan electrones de las capas internas del átomo, esto produce los electrones salten de sus orbitales dándose una absorción y al relajarse pueden emitir energía dando lugar a una fluorescencia. Las transiciones en las que son excitados los electrones se llaman umbrales de absorción K, L1, L2, L3, etc. (Figura 18), los cuales corresponden a los electrones 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, etc. Las energías específicas para cada átomo a las que esto ocurre otorgan una gran selectividad a la técnica ⁷⁷.

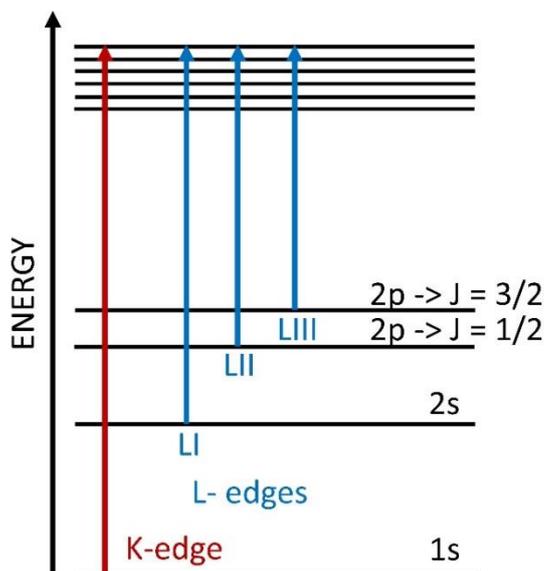


Figura 18. Diagrama de umbrales de absorción del XAS

Hay tres regiones principales en el espectro generado a través de XAS:

- El **umbral de absorción** que viene dado por la transición a los estados desocupados más bajos. Es específico del elemento y de su estado de oxidación.
- **XANES** (X-Ray absorption near edge structure) se extiende unos 50 eV por encima del umbral de absorción. En esta parte predominan los procesos de

dispersión múltiple. La espectroscopía XANES permite determinar el estado de oxidación y la geometría de coordinación entre elementos.

- **EXAFS** (Extended X-Ray absorption fine structure) se extiende unos 1000 eV por encima del umbral de absorción y predominan las dispersiones simples. EXAFS da información sobre el número y tipo de átomos que rodean al átomo que absorbe los rayos X.

Para ello, una fuente ondulante (haz de radiación sincrotrón) fue filtrada con un monocromador de doble cristal de Si (3.1.1.), mientras que unos espejos recubiertos con Rh rechazan los armónicos altos. El haz se enfocó en un área de $0.2 \times 0.1 \text{ mm}^2$ incidiendo en una muestra de IrO_x , y poder así mapear el cambio de la fluorescencia máxima de la línea LIII del Ir y por tanto gradiente del estado de oxidación del Ir en cada muestra estudiada.

Los espectros se adquirieron a lo largo de la anchura (2mm) de unas pistas de IrO_x electrodepositadas sobre COP (polímero ciclo-olefínico), que se describirán en detalle en el Capítulo 5, en diferentes posiciones (Figura 19). Dicha dirección corresponde al gradiente de voltaje aplicado entre dos electrodos externos. Las mediciones se realizaron en continuo en modo operando en una escala de tiempo de 30s, usando un detector multicanal de silicio de fluorescencia montado 90° con respecto al haz incidente. Dichas muestras de IrO_x depositadas se insertaron en un porta-muestras de interfaz aire-vacío con ventanas de Kapton a 45° con respecto al haz incidente y al detector de fluorescencia (Figura 19).

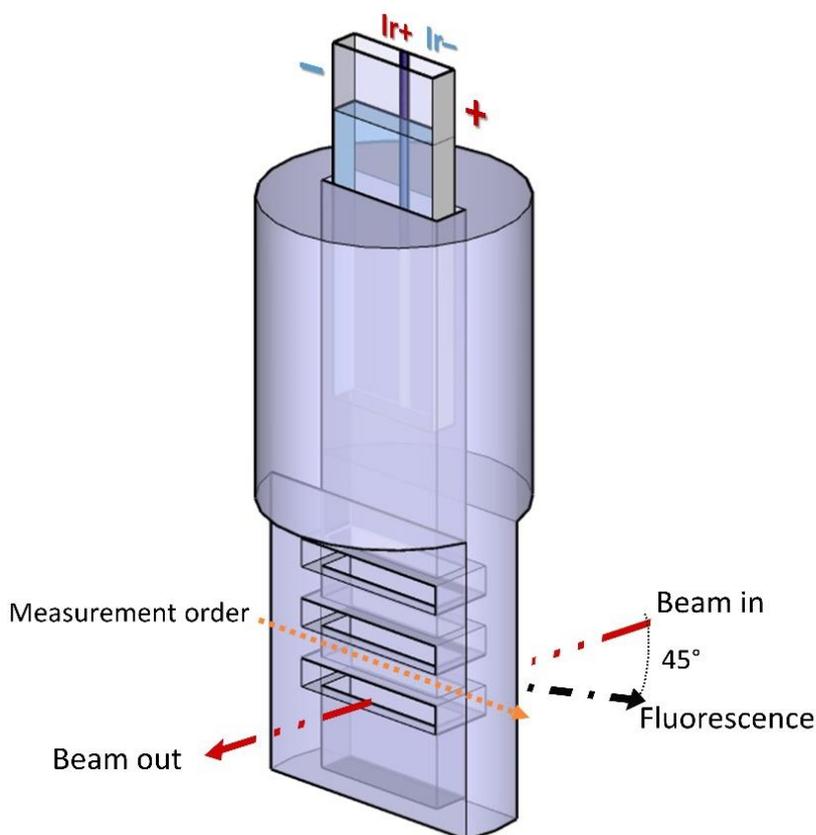


Figura 19. Esquema del porta-muestras utilizado para soportar la celda bipolar. El haz de rayos X incidente se ajusta para pasar por cualquiera de las tres ranuras del soporte y la cámara se mueve con respecto al haz como indica la flecha naranja discontinua. Las rendijas se sellan con una película de Mylar. La detección en modo de fluorescencia se realiza a 45° del haz incidente para evitar el efecto de absorción de las partes acuosa y de vidrio de la celda.

Los espectros de fluorescencia se recogieron barriendo horizontalmente, de tres a siete posiciones en cada pista de IrO_x(Pt-COP). Los perfiles de intensidad de la señal XAS se obtuvieron inicialmente antes del proceso electroquímico transversalmente a cada pista, mostrando el perfil suave de los bordes de la pista de IrO_x en todos los recubrimientos. Por esta razón, la exploración espacial de cada medida, ya en presencia de campo, se ajustó para que fuera ligeramente inferior a los 2 mm de ancho de la pista. En cada medida se realizó una etapa de posicionamiento que pudo ser ajustada gracias a estas medidas iniciales.

Las referencias utilizadas para la absorción del haz fueron una pieza de Pt metálico, que absorbe muy cerca del Ir metálico y el rutilo IrO₂ comercial (99,9% Sigma-Aldrich).

3. Técnica de caracterización sin resolución espacial

3.1. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Para la caracterización magnética de las capas finas del Capítulo 6 se realizaron con un Micro-Sens (LOT-Quantum design VSM) localizado en el laboratorio del grupo Gnm3 del departamento de física de la UAB. Las medidas fueron realizadas por el Dr. Zheng Ma. Mediante esta técnica (ex-situ) se evaluó el cambio del momento magnético con el tratamiento bipolar electroquímico, así como su estabilidad con el tiempo (Capítulo 6).

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) evalúa el momento magnético macroscópico de la muestra en respuesta a un campo magnético aplicado. El método consiste en medir la respuesta inducida de una muestra cuando ésta se hace vibrar perpendicularmente a un campo magnético uniforme.

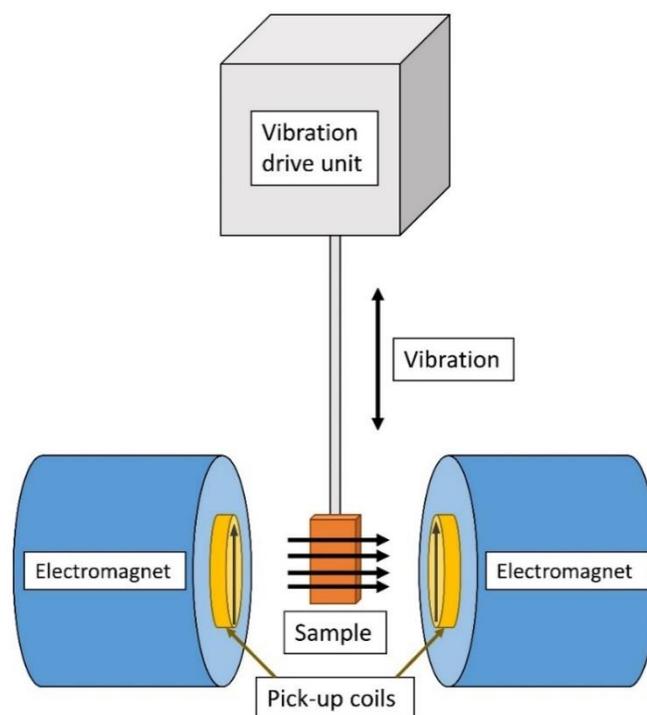


Figura 20. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

La muestra se coloca centrada en el porta-muestras, usualmente en posición vertical (eje largo vertical), y se coloca entre los polos del electroimán, generalmente orientados como se muestra en la Figura 20. Durante la medición, la vibración constante perpendicular al campo magnético, con una frecuencia fija ω , provoca un cambio en el flujo magnético. Dicho flujo cambiante, proporcional al momento magnético en la muestra, induce un cambio de voltaje en un conjunto de bobinas captadoras colocadas cerca de los polos electromagnéticos, de acuerdo a la ley de inducción de Faraday^{78,79}.

En la Figura 21 se muestra un ejemplo de curva de magnetización de un material que presenta un cambio en las propiedades magnéticas, pasando de no-ferromagnético (OFF) a ferromagnético (ON).

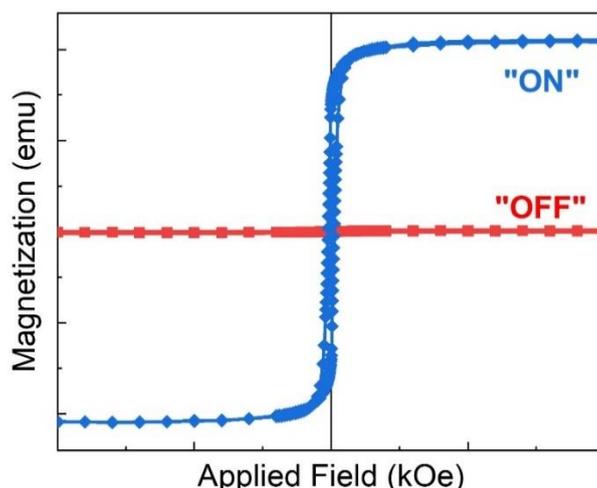


Figura 21. Magnetización obtenida por VSM de un material: off – no ferromagnético y on – ferromagnético vs campo magnético aplicado.

4. Modelado con COMSOL

COMSOL Multiphysics® es un software basado en métodos numéricos avanzados para modelar y simular sistemas físicos reales desde la geometría del problema hasta el post-procesamiento y graficado de las soluciones obtenidas⁸⁰. La plataforma COMSOL dispone de diversos módulos dedicados a diferentes propiedades físicas que pueden aplicarse simultánea o individualmente. Esto permite que se puedan resolver sistemas complejos de una forma sencilla y visual.

En esta tesis, se ha modelado la electrostática de los sistemas de electroquímica bipolar experimentales más sencillos, mediante la aplicación del módulo de electrostática de COMSOL aplicado a la geometría experimental de cada caso. Esta aproximación nos permite predecir la distribución de cargas y perfiles de potencial eléctrico en estado estacionario, que hemos correlacionado con los resultados químicos experimentales que ya contienen la química no incluida en el modelo. Es importante remarcar en este punto que mediante estas modelizaciones no hemos pretendido predecir los procesos de oxidación/ reducción en las celdas electroquímicas bipolares. A pesar de ello, las soluciones estáticas que nos ha ofrecido esta aproximación nos han permitido en muchos casos y debido en gran medida a su simplicidad, el entender precisamente el origen de estos procesos electroquímicos involucrados en las celdas electroquímicas bipolares.

Para realizar la simulación, hay que fijar algunos parámetros que permiten simplificar el problema. Los principales son estos:

- La geometría del sistema: en casi todos los casos se han realizado las simulaciones con modelos 3D de las mismas dimensiones y geometrías que las celdas bipolares experimentales. En algún caso puntal se utilizaron cálculos 2D para la obtención de líneas de potencial, con el objetivo de simplificar el modelo y debido a la limitación de espacio para la ejecución del cálculo. En cada apartado de esta tesis se indicará si la simulación se ha realizado 2D o 3D.
- Las propiedades físicas de los materiales, conductividad y permitividad del material fueron obtenidas a partir de la base de datos de COMSOL, o datos bibliográficos o experimentales en cuyo caso estos fueron introducidos en COMSOL.
- El módulo físico utilizado: como se mencionó anteriormente fue el módulo de electrostática. En este módulo se definió en cada caso el electrodo conectado a tierra y el potencial externo aplicado a la celda bipolar. Además, se aplicó una condición de contornos aislantes.
- El tamaño de malla se optimizó para cada caso hasta conseguir la convergencia de la solución. En la mayoría de los sistemas se realizó un doble mallado. Una malla más gruesa para las zonas de poco interés y una malla fina alrededor de los electrodos bipolares.
- El estudio tiene un único paso de estado estacionario.

Una vez definido el modelo, en la mayoría de las simulaciones presentadas hemos requerido que el software nos ofrezca los resultados siguientes:

- Líneas de campo eléctrico a través de nuestra celda.
- Densidad de carga con resolución espacial.
- Potencial eléctrico a lo largo de la celda bipolar.
- Valores de conductividad de la celda bipolar.

En esta tesis, los parámetros específicos de cada cálculo se especifican en el Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics® aunque algunas propiedades físicas, como los valores empleados de conductancia de los materiales si los incluimos en su apartado específico.

Capítulo 3.
DISMINUCIÓN DE LA
RESISTENCIA
DEBIDA A LA
INDUCCIÓN DE
DIPOLOS

Capítulo 3. Disminución de la resistencia debida a la inducción de dipolos

El primer efecto que esta tesis quiere valorar es, como se mencionó en la introducción, el cambio en las propiedades de la celda electroquímica global, cuando existen electrodos bipolares inmersos en el electrolito. Esta configuración no es usual en las celdas electroquímicas clásicas, donde sólo los electrodos conectados poseen conductividad eléctrica, además, en el caso de los conductores mixtos se añade la conductividad iónica.

Sin embargo, el uso de lechos fluidizados o suspensiones de partículas conductoras se ha considerado una forma de ampliar el área del electrodo en algunas celdas electroquímicas de almacenamiento de energía, y en procesos de electrosíntesis⁸¹⁻⁸⁷ La idea de base se apoya en que un contacto electrostático entre partículas puede acabar dando lugar a un área conectada mayor que expandirá el área efectiva del electrodo. Por otro lado, el campo eléctrico puede inducir una orientación específica de las partículas conductoras anisotrópicas, lo que puede favorecer el contacto eléctrico entre ellas. De hecho, cuando se utilizan suspensiones de partículas conductoras en electrolitos, se observa una disminución de la impedancia⁸⁸⁻⁹⁰. Es fácil asumir, por tanto, que existe un contacto dinámico entre dichas partículas, o que su geometría ha favorecido su ordenamiento en el campo eléctrico favoreciendo el contacto. Sin embargo, resulta relevante que ello ocurra incluso para concentraciones muy inferiores a los límites de percolación teóricos^{91,92}.

Este capítulo considera que un factor a tener en cuenta es que este fenómeno podría ir más allá de la polarización que favorece el contacto, cuando un material conductor se sumerge en un electrolito en presencia de campos eléctricos. Además, dicha polarización entre los extremos del material conductor sumergido puede dar lugar a procesos electroquímicos bipolares.

Para poder aislar el efecto de la electroquímica colateral, consecuencia de la polarización, se ha realizado un estudio donde el material conductor inmerso y sometido a condiciones bipolares es un conjunto de piezas conductoras macroscópicas sin contacto entre ellas. De este modo evitaremos toda percolación entre ellas puesto que se pueden colocar en posiciones exactas evitando en todo momento del experimento el contacto entre ellas. Además, al mantener fijas las posiciones, las piezas carecen de la dinamicidad de un sistema de partículas en suspensión, y por ambos motivos se evita toda percolación eléctrica.

Este capítulo demuestra que, introduciendo simplemente algunas piezas conductoras macroscópicas en un electrolito sin contacto entre ellas en presencia de un campo eléctrico, existe una caída de la resistencia de la celda electroquímica, debido a la inducción de dipolos.

Además, si se añade la posibilidad de mediación de especies redox solubles, se observa una transferencia de carga alternante entre polos inducidos adyacentes de carga opuesta que permite oxidar una especie reducida en el polo adyacente y viceversa, generando un efecto cascada que contribuye aún más a la disminución de la impedancia.

Se ha determinado, además, la existencia de otros parámetros relevantes, como el tamaño, la geometría y la ocupación espacial de las piezas conductoras dentro del

campo eléctrico. Sorprendentemente, los efectos observados con estas piezas macroscópicas pueden explicar también las observaciones reportadas previamente para suspensiones de carbono, sin que sea necesario alegar la percolación eléctrica como origen del fenómeno. Estos resultados sugieren nuevos diseños de ingeniería para celdas electroquímicas con corrientes mejoradas. Además, añaden un factor clave en la explicación del cambio de comportamiento del crecimiento celular en situaciones de electroquímica bipolar. Este modelo simple permite conocer más a fondo los mecanismos intrínsecos de la electroquímica bipolar, y aportar nuevos fenómenos posibles como el efecto cascada o las interacciones entre las piezas bipolares y su entorno.

Los posibles cambios que tienen lugar en la celda electroquímica, debido a la presencia de partículas conductoras sumergidas, se estudian en base a varias técnicas experimentales: La impedancia, la evaluación del dipolo inducido y los procesos redox de especies en disolución detectados por voltametría cíclica, si hay piezas inmersas. Para ello, se utilizan piezas metálicas, de Cu mayormente, pero también, metales más inertes como Ag y Pt. En este capítulo se realizará además una comparación de dichos parámetros experimentales con fenómenos electrostáticos puros calculados⁹³.

1. Materiales y métodos

1.1. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar

Se utilizaron cálculos de elementos finitos utilizando el software COMSOL Multiphysics®, (versión 5.4.) para dilucidar las contribuciones físicas teóricas de la presencia de un número diferente de piezas metálicas en la conductancia de la celda electroquímica, bajo un campo eléctrico externo aplicado, así como para comparar los cambios relativos con datos experimentales. También se consideraron piezas aislantes que sirven de referencia de los cambios que se puedan introducir por la ocupación volumétrica en la resistencia. El tamaño de los elementos finitos (malla) se optimizó para el tamaño de la celda y de las piezas, además, se compararon los parámetros de ajuste para alcanzar la convergencia final de la solución del modelo. Los parámetros significativos de los cálculos se muestran en el Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics®.

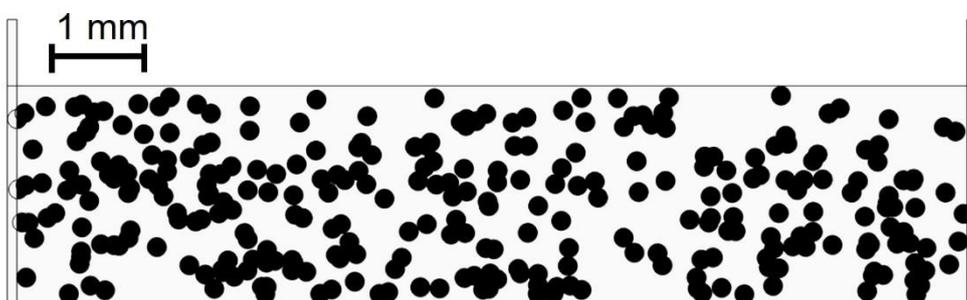


Figura 22. Geometría de un cálculo 2d random de la simulación de conductancia para un sistema de suspensiones de carbono.

Las simulaciones de conductancia en los casos en que se agregan piezas conductoras se realizaron utilizando una configuración 3D que reproduce la geometría y las dimensiones de la celda en de las medidas de impedancia. Para los casos donde se considera un gran número de partículas, como la simulación de suspensiones de partículas conductoras, dada la complejidad de la geometría random de la simulación

de conductancia, se utilizó un cálculo 2D (Figura 22). Las líneas equipotenciales se calcularon mediante un modelo 3D y los voltajes inducidos mediante un modelo 2D, utilizando piezas de Cu de 6x8 mm². Las conductividades de los electrolitos utilizadas para los cálculos fueron las obtenidas experimentalmente mediante análisis EIS para disoluciones del blanco sin piezas sumergidas, 0.18 S/m para ácido oxálico y tampón fosfato de sodio de pH 7.4, además de 0.23 S/m para H₄SiW₁₂O₄₀ disuelto en ácido oxálico.

1.2. Materiales de las piezas inmersas

Los materiales utilizados para los diferentes experimentos fueron láminas de Cu, Ag o Pt metálicos de 0.127, 0.125 y 0.120 mm de espesor respectivamente (99.95% Alfa-Aesar y 99.95 % y 99.95 % Goodfellow). Se utilizaron en forma rectangular o circular de diferentes dimensiones (6x8 mm², Ø6 mm y Ø8 mm), salvo algunas excepciones que indicamos en su apartado. Las distancias constantes entre piezas se controlaron utilizando papel milimetrado situado bajo la celda. Todas las piezas fueron cortadas utilizando tijeras para las formas rectangulares o una perforadora para la forma circular. Todos los materiales se limpiaron con jabón y agua destilada. Además, se realizó un prelavado del Cu con HNO₃ 1M y de la Ag con CH₃COOH y Na₂CO₃ para retirar los óxidos y sulfuros respectivamente formados por el contacto con el aire.

1.3. Indicadores visuales

Se construyeron celdas electroquímicas de dos electrodos con el mismo volumen de electrolito (10 ml) y con configuraciones de nivel de líquido bajas (3 mm). Para la inspección visual de los dipolos formados, los electrodos conductores conectados fueron láminas de Pt paralelas (15x35 mm²) a una distancia constante de 35 mm para permitir la inmersión de varias piezas (Figura 23). Se utilizó 0.01M H₄[SiW₁₂O₄₀] \cdot nH₂O (99.9 %, Sigma-Aldrich) disuelto en la disolución de ácido oxálico como indicador redox para facilitar la visualización de los procesos redox presentes a través de un cambio de color. El anión original con carga formal -4, incoloro, tras ser reducido forma el anión con carga formal -6, tornando a un color azul tinta ^{94,95}. Este proceso de reducción con cambio de coloración permite seguir de forma sencilla donde existen reacciones redox. Para este caso se utilizaron las piezas conductoras de Cu con unas dimensiones de 6x8 mm².

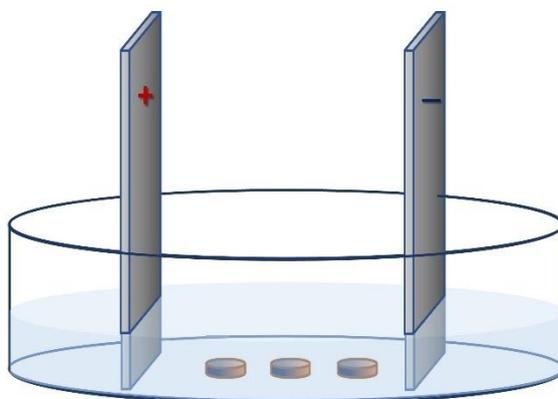


Figura 23. Esquema del montaje experimental de la celda bipolar para los indicadores visuales

1.4. Evaluación semicuantitativa del voltaje entre polos inducidos

Dado que la medida directa de la caída de potencial a través de la pieza inmersa no es posible debido a la descarga total del sistema, se llevó a cabo una evaluación semicuantitativa del voltaje entre polos opuestos utilizando un multímetro, barriendo el voltaje a lo largo del eje principal del campo eléctrico en las inmediaciones de una pieza de cobre sumergida verticalmente orientada perpendicularmente a los electrodos externos de Pt (Figura 24). En esta configuración experimental, solo se conecta un pin del medidor de voltaje en la parte no sumergida de la pieza vertical y el otro se coloca y se mueve paso a paso con la ayuda de un posicionador micrométrico cerca de la pieza, pero sin tocarla directamente. Por lo tanto, incluye una pequeña resistencia electrolítica. Por otro lado, dado que el pin sumergido estará sujeto al mismo efecto bipolar, se espera un error sistemático en este tipo de medidas.

El voltaje entre un polo y el electrolito en las proximidades de la pieza conductora sumergida en presencia de un campo eléctrico aplicado externamente se midió con un multímetro Kaise MY64W barriendo en la dirección del campo, para una pieza de Cu de dimensiones 25x25 mm², colocada verticalmente, usando una celda donde los electrodos externos de Pt (15x35 mm²) están separados 45 mm de distancia. El pin del multímetro sumergido en el electrolito es un hilo de Pt Ø 0.1 mm (99.95 % Goodfellow) y se sitúa a 2 mm de la pieza (Figura 24a). También se realizaron medidas adicionales del perfil de voltaje en una pieza de Cu más pequeña de 7.5 mm que se movió con la ayuda de un micrómetro M333™ modificado manualmente, utilizando un potencióstato VMP Biologic (Figura 24b). Las medidas se realizaron durante 1 min en cada posición y se promediaron los valores. Estas medidas son una aproximación cercana al valor del voltaje del dipolo inducido en las inmediaciones de la pieza metálica de Cu sometida a condiciones bipolares.

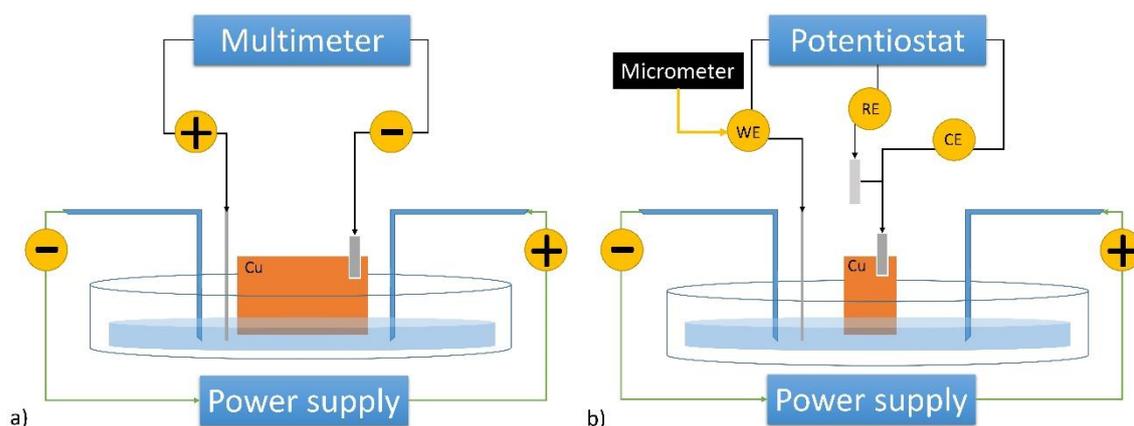


Figura 24. Esquema del montaje a) para un multímetro y b) para el potencióstato.

1.5. Espectroscopía de impedancia: EIS

Las medidas de impedancia se realizaron a 0V frente al Ref Ag/AgCl (de doble puente) con un voltaje de perturbación impuesto de 0.010V a frecuencias de 50 MHz a 100 KHz, usando disoluciones que contienen O₂ ambiental o disoluciones desoxigenadas, tras ser burbujeadas durante 10 min con Ar. Los electrolitos utilizados fueron 0.1 M H₂C₂O₄ (ácido oxálico, Sigma Aldrich, 99 %) y tampón de fosfato de sodio de concentración global 0.1M con pH 7.4 preparado con Na₂HPO₄ y NaH₂PO₄, ambos de Sigma-Aldrich al 99%. Estas disoluciones se utilizaron para observar los posibles cambios en el efecto en la impedancia según el pH de la disolución. Además, se utilizó 0.01M H₄[SiW₁₂O₄₀] \cdot nH₂O (99.9 %, Sigma-Aldrich) disuelto en la solución de ácido oxálico 0.1M como sistema con una especie redox mediadora que pueda interactuar con las piezas conductoras inmersas.

El electrodo de referencia fue Ag/AgCl (sat. KCl) de doble puente con una disolución externa de LiCl 3M evitando así la precipitación de las especies redox utilizadas. El electrodo de trabajo y el contraelectrodo eran piezas rectangulares de platino 15x35 mm² a una distancia constante de 35 mm, y el volumen total de electrolito se mantuvo constante en 10 ml. Para facilitar la comparación con las suspensiones, el volumen ocupado está muy por debajo del límite de percolación, las piezas no se tocan entre sí ni con los electrodos impulsores, por lo tanto, el movimiento está congelado en comparación con las suspensiones. En dichas condiciones se han logrado ocupaciones de área de piezas conductoras sumergidas del orden del 5 al 30%, similar a las suspensiones de carbono reportadas previamente ⁹⁶. A lo largo de este capítulo, nos referimos al área proyectada, como criterio de evaluación de volumen ocupado, dado el pequeño volumen de electrolito.

Las piezas inmersas fueron de diferentes materiales y tamaños, además, se dispusieron en diferentes zonas de concentración de líneas isopotenciales para hallar los diferentes parámetros críticos de los sistemas. Los tamaños y materiales están descritos con anterioridad en el Capítulo 3.1.2. Los experimentos se realizaron con las piezas sumergidas en posición horizontal, como se describe en la Figura 15.

Los datos de impedancia se ajustaron explorando varios circuitos posibles y considerando la existencia de partículas conductoras sumergidas, usando el software Zfit EC-Lab (Biologic), minimizando $\chi^2/|Z|$. La convergencia se considera óptima para el modelo de circuito más simple que alcanza criterios de ajuste óptimos basados en $\chi^2/|Z|$. Se consideraron ocupaciones relativas de las líneas de campo en proyección 2D, ya que la altura y volumen de electrolito es constante.

Los experimentos electroquímicos se controlaron utilizando un potenciostato Biologic VMP3 con software EC-lab y Zfit para la impedancia. Los efectos del cambio de volumen debido a la inmersión de piezas sólidas se comprobaron mediante la inmersión de piezas de polímero aislante de las mismas dimensiones. Para ello, se utilizaron piezas planas de polímero de ciclo-olefínico (COP) (grado médico, IBIDI-Alemania) de las mismas dimensiones y se detectaron efectos de volumen por debajo del 1%.

1.6. Voltametría cíclica: CV

Se realizaron experimentos de voltametría cíclica con una disolución de 0.1M H₄[SiW₁₂O₄₀] \cdot nH₂O (POM), en atmósfera inerte de Ar, y se compararon con el comportamiento redox reportado en la bibliografía ⁹⁴. El electrodo de trabajo en esos

casos era un carbón vítreo de 3 mm de diámetro de Biologic, pulido antes de cada experimento con una suspensión de alúmina. El electrodo de referencia fue un electrodo de doble puente de Ag/AgCl (KCl sat.) con una disolución de LiCl 3M en el puente exterior, y se usó una lámina de Pt de 15x35 mm² como contraelectrodo. La separación entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo es de 35 mm, situando el electrodo de referencia cercano al electrodo de trabajo. Las piezas fueron sumergidas entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (Figura 25).

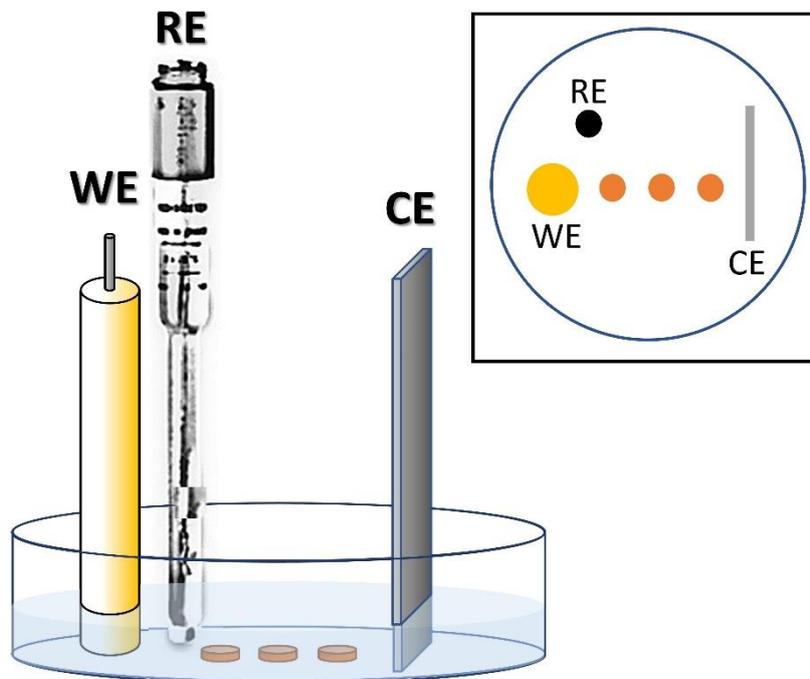


Figura 25. Esquema del montaje experimental de la voltametría cíclica. Inset: vista en planta del montaje experimental.

2. Evaluación de dipolos inducidos para piezas conductoras sumergidas

Previamente a la evaluación de cambios en la impedancia y procesos redox cuando hay piezas conductoras inmersas entre los electrodos externos, es de interés el estudio de los dipolos formados, y las posibles reacciones involucradas a determinados potenciales, ya que pueden ofrecer pistas sobre la evaluación de diferentes parámetros.

2.1. Distribución de las líneas de campo equipotenciales

La configuración más simple para este enfoque se muestra en la Figura 26a para una pieza conductora no conectada sumergida en el electrorolito en una disposición de electrodos en paralelo ⁹⁷. Los polos del cátodo y ánodo inducidos en el material conductor se muestran en colores azul (-) y rojo (+) respectivamente. La Figura 26b muestra la desviación simplificada del perfil de voltaje cuando se sumerge una pieza conductora, con respecto a la caída de voltaje del electrorolito sin pieza conductora inmersa. El dipolo inducido está relacionado con la desviación en cada uno de los polos respecto a la caída de potencial del electrorolito sin pieza inmersa y, como veremos en las

secciones experimentales, involucrará gradientes iónicos en las interfaces y posibles procesos electroquímicos en los ánodos y cátodos inducidos del electrodo bipolar.

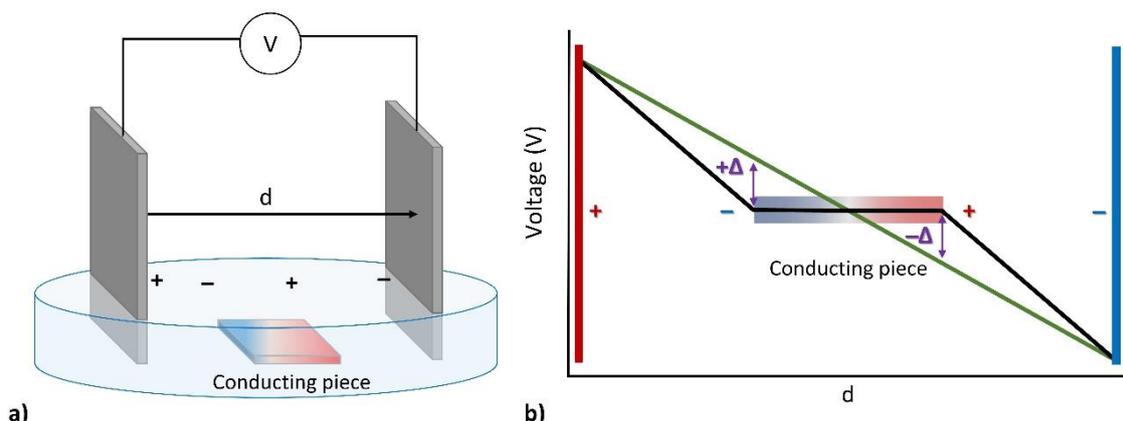


Figura 26. a) Esquema de la configuración electroquímica utilizada y los signos de los dipolos esperados que se forman cuando una pieza se sumerge en un electrolito en presencia de un campo eléctrico externo aplicado entre dos electrodos conductores de Pt, b) Esquema de la desviación esperada del perfil potencial (negro) con respecto a la caída de voltaje del electrolito (verde). El dipolo total inducido es 2Δ .

Usando la misma configuración simple como punto de partida, se simuló la distribución de líneas equipotenciales usando un modelo 3D en el software de elementos finitos COMSOL, para varias piezas de Cu sumergidas en el electrolito y aplicando un potencial de 7V entre los electrodos externos de Pt. La Figura 27 muestra la distorsión en las líneas equipotenciales causadas por la presencia de piezas conductoras en las inmediaciones de estas. En este caso tres piezas de Cu inmersas entre dos electrodos externos de Pt (Figura 27a), o desplazadas respecto al centro de la celda electroquímica (Figura 27b). La perturbación de las líneas equipotenciales generadas en los bordes de las piezas conductoras es notoria, como lo es la gran densidad de líneas entre polos de piezas contiguas. Tales perturbaciones de campo ocurren con gradientes iónicos simultáneos cerca de las piezas sumergidas como se ha descrito anteriormente ^{9,18,97,98}.

Cálculos adicionales de COMSOL en modelos 2D muestran la creación de un ánodo inducido (rojo) frente al cátodo de Pt y un cátodo inducido (azul) frente al ánodo de Pt, con las correspondientes desviaciones de potencial positivo y negativo de la caída de voltaje a través de la celda, y los gradientes de carga que se correlacionan con ellos ^{9,18,97,98} (Ver Figura 27c).

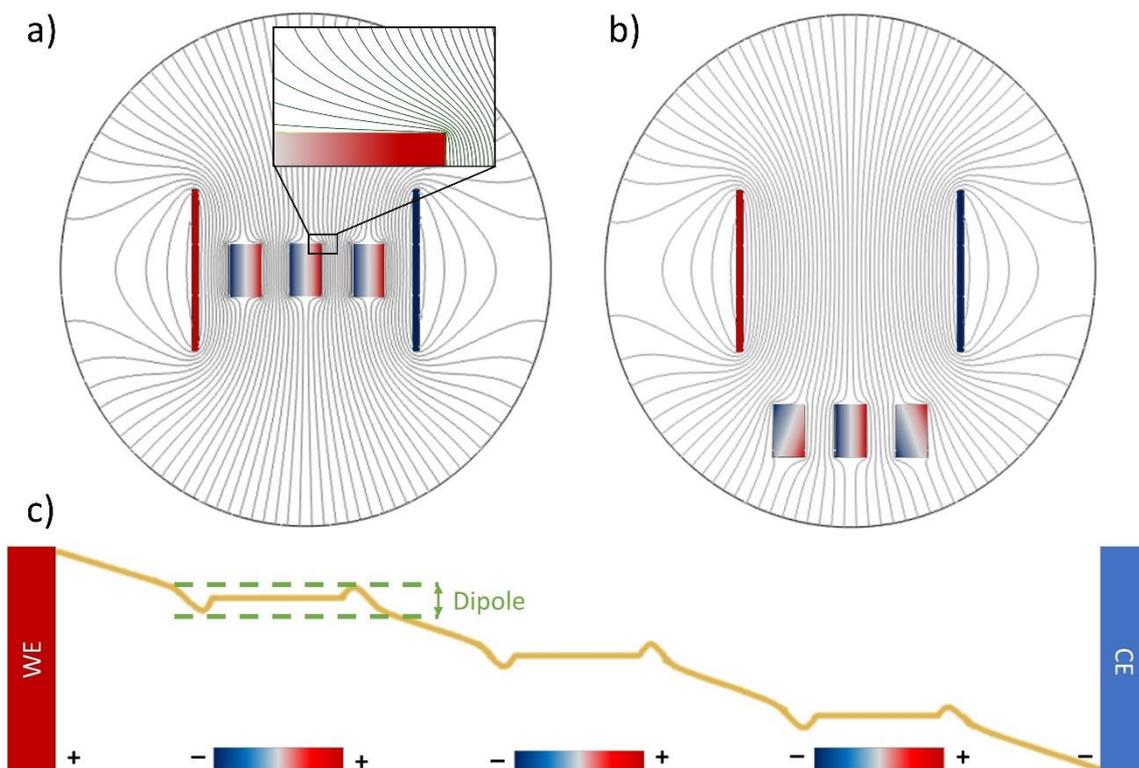


Figura 27. Líneas equipotenciales en vista planar proyectada calculada mediante COMSOL para la misma configuración que se muestra en la Figura 26: a) tres piezas sumergidas en el electrolito, alineadas entre electrodos conductores de Pt. (Tensión externa aplicada 7V). Zoom muestra la sección transversal en el borde del material. b) para tres piezas de cobre sumergidas equidistantes desalineadas frente al campo eléctrico. c) Esquema de la caída de voltaje a través de la celda para tres piezas de Cu alineadas (la falta de homogeneidad de los polos se ha ampliado para mayor claridad y representa la desviación con respecto a la caída de electrolito). Obsérvese que las líneas equipotenciales se modifican en presencia de piezas conductoras sumergidas de acuerdo con trabajos anteriores, y que las líneas equipotenciales se concentran entre piezas.

2.2. Indicadores visuales

La medida directa in situ del voltaje inducido entre polos no es obvia, ya que, la conexión directa de cables a los polos descarga el dipolo formado. Sin embargo, es posible evaluar la magnitud del dipolo mediante métodos indirectos que pueden ofrecer un valor semicuantitativo. Uno de los más relevantes, en parte por su sencillez y visualización, es el uso de indicadores redox que posean un cambio claro de color sea en el proceso de oxidación o reducción posible en el ánodo o cátodo inducido respectivamente.

Con esta estrategia, lograremos que, si la magnitud del dipolo inducido es suficiente, se producirá la reacción redox en uno de los polos y por lo tanto el cambio de color. Un sobrepotencial con respecto al potencial requerido para la reacción electroquímica en el indicador producirá un cambio de color por un proceso redox en el electrolito. En este caso se ha elegido un polioxoanión, soluble en agua, que al reducirse da lugar a una especie de valencia mixta de color azul intenso, el $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{-4}$. Siendo sus procesos redox reversibles, la especie reducida puede a su vez oxidarse en el ánodo inducido cercano, posibilitando efectos adicionales de transferencia de carga. Otros indicadores posibles de pH pueden dar indicación de los procesos redox del agua y han

sido utilizados en el pasado, evidenciando dipolos de magnitud suficiente para el splitting del agua⁹.

Como se esperaba de las líneas equipotenciales representadas en los cálculos de COMSOL, pueden ocurrir reacciones electroquímicas en los polos de los materiales conductores sumergidos.

La Figura 28 muestra visualmente la química relacionada con el efecto bipolar inducido en piezas sumergidas de Cu, que se encuentran aisladas entre sí y alineadas entre los electrodos externos de Pt (Figura 28a) o desalineadas (Figura 28b). Cuando se utiliza un indicador redox, el efecto es claramente diferente cuando las piezas de cobre sumergidas se ubican en la zona de campo intenso entre los electrodos de Pt que cuando se colocan en las partes externas del campo de baja intensidad, para el mismo voltaje de conducción, 7V, aplicado durante 1 min. La especie redox incolora soluble utilizada aquí fue el anión silicotungstato $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (POM, 0.01 M) en medio acuoso de ácido oxálico. La reducción de este polioxometalato a $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ o $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ (reducción de 2 y 4 electrones respectivamente, ambos de color azul oscuro, que se forman a potenciales aproximados de -0.6 y -0.8 V vs Ag/AgCl en este pH⁹⁴) se puede detectar claramente en el cátodo de Pt conectado y en el polo negativo inducido en la pieza de Cu. También se observó la formación simultánea de H_2 a este potencial en esos cátodos inducidos. Eso indica que, para dicho voltaje externo, el potencial para la reducción de POM ha sido superado y ha alcanzado aproximadamente -1V, donde se forma H_2 .

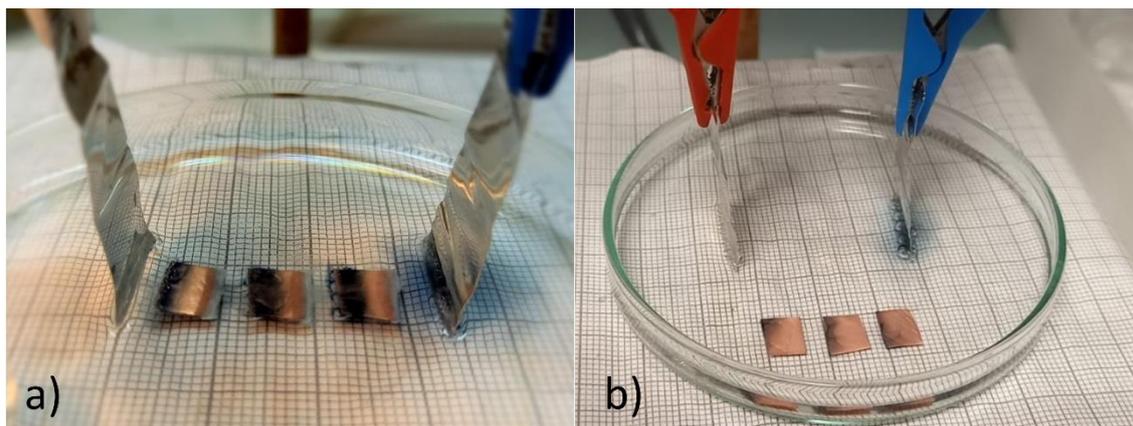


Figura 28. Imagen óptica de una demostración visual de los efectos bipolares utilizando tres piezas de Cu de $6 \times 8 \text{ mm}^2$ sumergidas en electrolito de ácido oxálico 0.1 M con un campo externo aplicado de 7 V entre dos electrodos de conducción de Pt separados por 35 mm. Se usó un indicador redox soluble, que consiste en $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ incoloro, que al reducirse se convierte en $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ azul oscuro en cada cátodo inducido por Cu. Simultáneamente, la oxidación en el ánodo inducido por Cu produce un gel azulado, oxalato de cobre y también oscurecimiento del cobre.

El uso de un indicador puede dar, por tanto, una estimación de la magnitud del dipolo inducido ya que se conoce previamente su potencial de reducción. En este caso particular, se necesitaron 7V en esta geometría de celda específica (Figura 28) para inducir un polo negativo estimado de 1V (alrededor de 2V para el dipolo), valor en el que el POM y el H_2O se reducen a este pH. Hay que tener en cuenta que esos valores son diferencias de potencial entre los polos y no se pueden comparar con el potencial del electrodo de trabajo frente a un electrodo de referencia de las celdas de tres electrodos, registrados en los voltamogramas cíclicos que se muestran más adelante.

Por otro lado, la reducción de POM en el cátodo de Cu inducido disminuye sustancialmente cuando las piezas de cobre sumergidas se retiran de la zona con líneas de campo eléctrico de mayor densidad. En cada pieza, la reducción es más intensa en la esquina más cercana a la mayor intensidad de campo (Ver Figura 28b), estando en consonancia con lo predicho por los cálculos de COMSOL.

Además, cuando se sumergen varias piezas no se observan diferencias en los potenciales inducidos entre ellas, como se visualiza claramente con los cambios de color de POM en los cátodos inducidos en la Figura 28, siempre que estén igualmente alineadas entre los electrodos externos de Pt. Por tanto, el potencial inducido es similar en todas ellas. Por otro lado, a medida que las piezas se colocan lejos de la zona de mayor intensidad de campo, el voltaje inducido disminuye sustancialmente.

Vale la pena señalar aquí que la observación de esos procesos redox va más allá de la mera indicación de la formación de dipolos. De hecho, la actividad electroquímica involucrada constituye una evidencia directa de los posibles procesos de transferencia de carga que tienen lugar en los polos de las piezas de cobre conductoras durante las medidas de impedancia, incluso utilizando campos de baja perturbación. cómo se verá más adelante.

2.3. Evaluación semicuantitativa del voltaje entre polos inducidos

Además de la detección del dipolo mediante indicadores redox colorimétricos, para la evaluación semi-cuantitativa del dipolo inducido, utilizamos otro enfoque con el que poder establecer una evaluación semicuantitativa del voltaje entre polos opuestos, utilizando un barrido del voltaje a lo largo del eje principal del campo. Para ello, conectados a un terminal del multímetro a la pieza bipolar en una zona sin sumergir y el otro terminal en la disolución, a corta distancia de la pieza. Por otro lado, dado que el terminal sumergido está sujeto al mismo efecto bipolar que la pieza, se espera un error sistemático en este tipo de medida (Figura 24).

Tal como veremos, la magnitud del dipolo inducido resultante dependerá principalmente del voltaje externo aplicado, para cualquier distancia y resistencia electrolítica dadas. De hecho, eso fue lo observado en las medidas a gran escala trazadas en la Figura 29a para varios voltajes externos aplicados. Como se observó, usando un voltaje externo aplicado de 30 V, se midieron 12 V entre polos opuestos en el electrodo bipolar de Cu, como se explicó en el Capítulo 3.1.4. Los cálculos 2D de COMSOL para una celda equivalente arrojaron un dipolo de 16 V y, por lo tanto, se estima un error del 25 % para este método.

El control de voltaje se consigue con mayor precisión utilizando un potencióstato, y con piezas más pequeñas de dimensiones similares a las utilizadas en las medidas de impedancia. (Figura 29b). Con piezas de 7.5 mm, aplicando una tensión de 10V, se observa un dipolo en torno a 2V. Sin embargo, el ruido observado y las limitaciones del método descrito anteriormente son mayores para estas piezas más pequeñas y el error del método aumenta. Además, dado que el polo anódico inducido genera oxidación del Cu a una fase aislante, el centro del dipolo se desplaza y se detecta ruido adicional en estas medidas de mayor sensibilidad.

Por lo tanto, con este electrolito (tampón fosfato de sodio a pH 7.4) y características geométricas particulares, el voltaje inducido entre los polos de cobre depende de la distancia de cada polo al electrodo conductor. Así, para una pieza grande

con ambos extremos cerca de los electrodos de conducción, el voltaje inducido es grande, mientras que para piezas pequeñas el voltaje inducido sería menor.

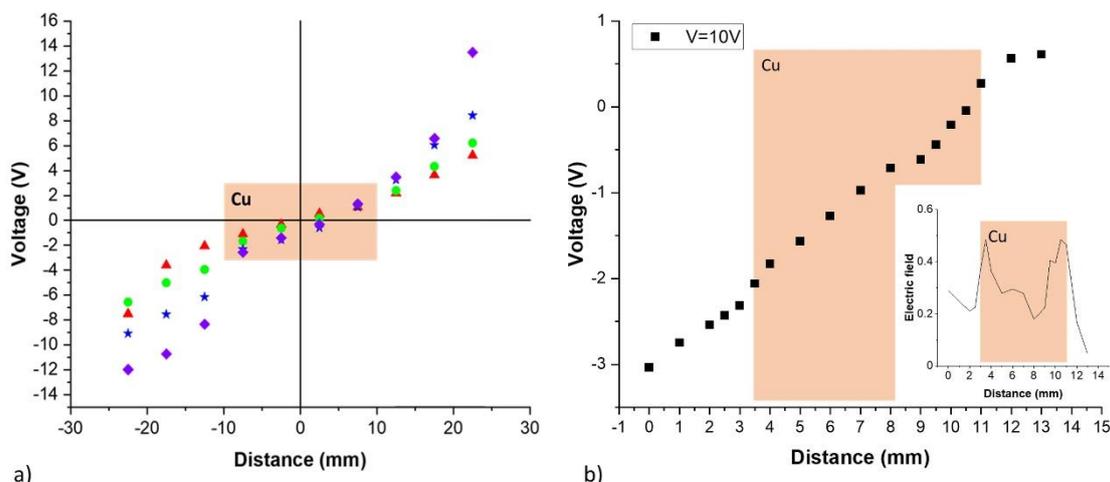


Figura 29. Medidas de voltaje cerca de la pieza de cobre frente al cambio espacial desde un origen arbitrario (el centro de la muestra). a) Se aplican diferentes voltajes con la fuente de alimentación: 15 V (▲), 20 V (●), 25 V (★), and 30 V (◆) siendo medida por un multímetro. b) Se aplica 10V con la fuente de alimentación siendo medida por un potencióstato. En el inset se muestra el campo eléctrico tras restar la contribución del electrolito.

3. Cambios de impedancia debidos a la inducción de dipolos

Los procesos de polarización y los efectos electroquímicos bipolares que los acompañan pueden contribuir a cambios en la resistencia de la celda electroquímica y otros parámetros electroquímicos, como se mencionó anteriormente. En ese sentido, las medidas de impedancia son apropiadas ya que pueden mostrar cómo los diferentes componentes de la celda contribuyen al transporte global de carga, especialmente si se usan pequeñas perturbaciones de voltaje y no ocurren procesos redox.

3.1. Análisis cualitativo de EIS

La Figura 30 muestra las medidas de impedancia para varias celdas, incluido un blanco, así como disoluciones que contienen especies redox, en ausencia y presencia de 1, 2 o 3 piezas de cobre sumergidas. Los cambios más significativos corresponden a los valores de impedancia más bajos, a frecuencias más altas, cuando las piezas de Cu, en este caso, se sumergen en el electrolito. Estos cambios se relacionan principalmente con la resistencia de la disolución. La disminución es proporcional al número de piezas.

Sorprendentemente, también se puede observar que la atmósfera en la que se llevan a cabo los experimentos es significativa. En la región de baja frecuencia, correlacionada con la difusión de masa y la transferencia de carga, algunos cambios son evidentes al comparar las atmósferas de Ar y O₂ ambiental.

La Figura 30a muestra el diagrama de Nyquist para ambas atmosferas al agregar las piezas de cobre. Solo comparando el electrolito puro, el comportamiento va de una

forma capacitiva típica en atmósfera inerte de Ar, a una forma más resistiva en O₂. Por otro lado, cuando está presente O₂, la impedancia original es menor que para los electrolitos que contienen Ar, pero el cambio observado es significativamente mayor a medida que las piezas de cobre se sumergen consecutivamente. Esa diferencia es un factor clave y sugiere que el comportamiento redox del O₂ puede estar involucrado en los cambios detectados.

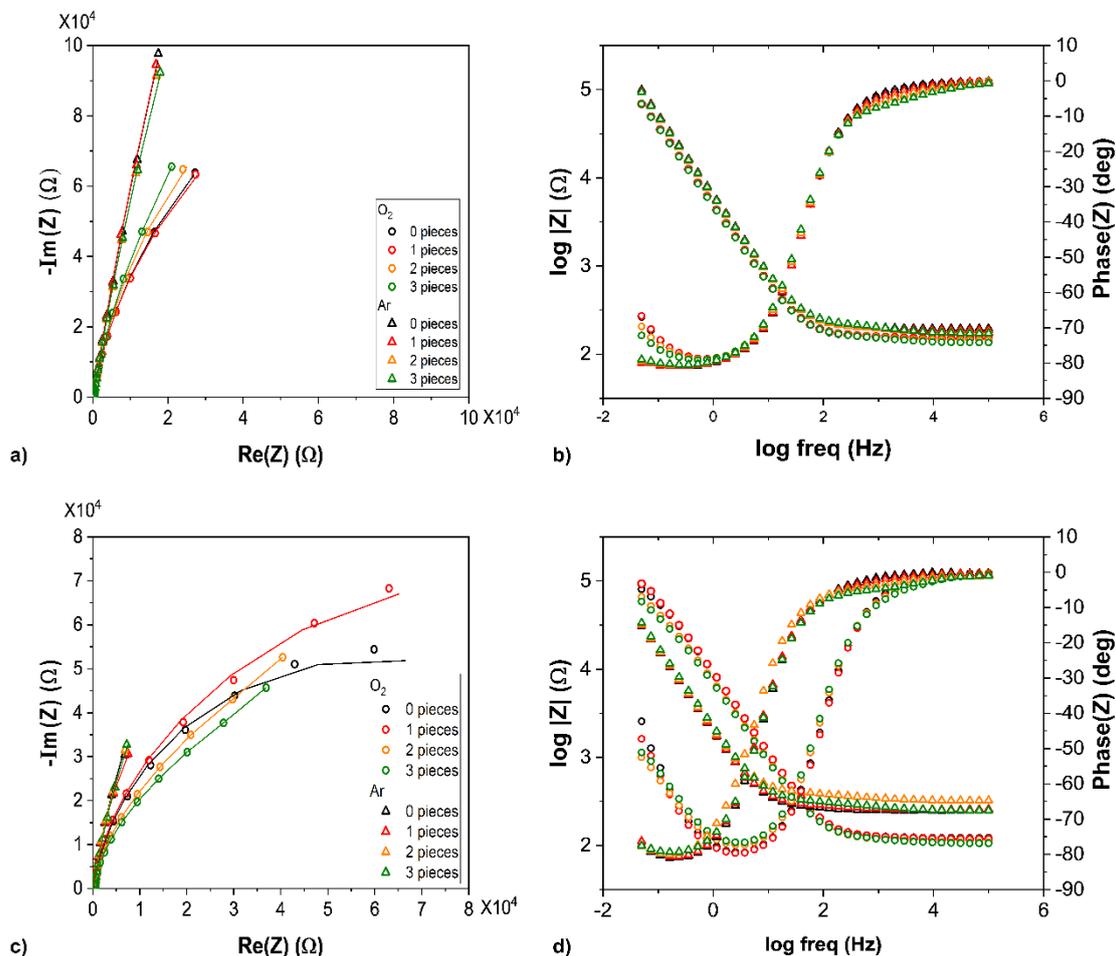


Figura 30. a) Diagrama de Nyquist, para una perturbación de 10 mV en disoluciones de ácido oxálico, en presencia de O₂ (O) y Ar (Δ), que contienen 0, 1, 2 y 3 piezas circulares de Cu b) Diagrama de Bode y diagrama de fase para disoluciones de ácido oxálico, en presencia de O₂ (O) y Ar (Δ) que contienen 0, 1, 2 y 3 círculos de Cu c) Diagrama de Nyquist, para disoluciones de POM-ácido oxálico, en presencia de O₂ (O) y Ar (Δ), que contienen 0, 1, 2 y 3 piezas circulares de Cu. d) Diagrama de Bode y diagrama de fase para disoluciones de POM-ácido oxálico en presencia de O₂ (O) y Ar (Δ) que contienen 0, 1, 2 y 3 piezas circulares de Cu. El código de color para todas las parcelas es negro para una disolución en blanco, rojo para una pieza, naranja para dos piezas y verde para tres piezas de Cu Ø6mm alineadas en el medio, entre dos electrodos conductores de Pt en una celda de tres electrodos con ref. Ag/AgCl. Las desviaciones estándar para log|Z| están en el rango de ±0.15 a ±0.04 a frecuencias bajas y altas, respectivamente. Para ángulos de fase, la desviación observada es de 0.2 a 5 grados dependiendo de la frecuencia.

Teniendo en cuenta la posible relevancia de la actividad redox de O₂, se incluyeron sistemas redox adicionales para evaluar el posible efecto de los efectos de transferencia de carga en los cambios de impedancia. El polioxometalato SiW₁₂O₄₀⁴⁻, (POM), utilizado anteriormente en este capítulo como indicador visual, es un sistema ideal, dada la demostrada reversibilidad de sus procesos redox^{94,95}. De manera similar

a las disoluciones que contienen O_2 , cuando el POM está presente en el electrolito, se observa una menor impedancia, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, pero en mayor medida en el primer caso. Por lo tanto, ambos sistemas redox O_2 y POM se suman en el efecto de disminuir la impedancia, incluso antes de que se agreguen piezas conductoras.

Más allá del efecto del electrolito y la atmósfera, hay una mayor disminución de la impedancia a medida que aumenta el número de piezas sumergidas en todos los casos, siendo mayor en presencia de POM (Figura 30 c y d).

Los diagramas de fase (Figura 30d) también muestran cambios cualitativos. En las disoluciones de POM-Ar, los valores del ángulo de fase medio cambian a frecuencias más altas cuando se agrega oxígeno. Este desplazamiento suele ser indicativo de un factor R-C combinado, que implica una carga capacitiva más pequeña para valores de R similares, asociado a que el O_2 reduce el efecto capacitivo. El electrolito de ácido oxálico puro tiene valores de ángulo de fase medio entre los encontrados para POM en Ar u O_2 . Luego, cuando las piezas conductoras se sumergen en el electrolito (Figura 30), los diagramas de fase conservan valores más cercanos al electrolito puro (ya sea en Ar o en O_2), con una capacitancia ligeramente aumentada proporcional al número de piezas en todos los casos.

Los diagramas de Bode (Figura 30b), muestran una impedancia ligeramente más baja para O_2 en comparación con Ar a bajas frecuencias en ácido oxálico. Por otro lado, las piezas sumergidas no reducen esa impedancia significativamente en ninguna de las atmósferas, a frecuencias bajas (Figura 30b). Sin embargo, en presencia de POM (Figura 30d), la impedancia se reduce significativamente a bajas frecuencias para Ar en comparación con O_2 , con o sin piezas. Esto parece estar relacionado con el aporte iónico y la importante actividad redox del cluster, cuya forma reducida es estable en Ar, pero se reoxida inmediatamente en presencia de O_2 . Así, la contribución de la forma reducida, que no es modificada por O_2 , sugiere posibles gradientes redox iónicos adicionales y difusión que facilitan el transporte.

En resumen, los cambios de ángulo de fase no son tan evidentes al agregar piezas conductoras, mientras que los efectos de baja frecuencia parecen estar relacionados principalmente con la existencia de especies redox disueltas. Sin embargo, la disminución real de la impedancia a frecuencias más altas evidencia un efecto significativo de las piezas sumergidas, que aumenta en gran medida cuando el electrolito también contiene sistemas redox, O_2 y POM.

3.2. Análisis cuantitativo de EIS

3.2.1. Elección de circuito

Dados los diversos parámetros que pueden estar involucrados en los valores cambiantes de la impedancia dependiendo de las piezas sumergidas o de las especies redox disponibles, se exploró un ajuste de los datos a los circuitos adecuados más simples. Todas las disoluciones, tanto en presencia como en ausencia de piezas conductoras sumergidas, se han explorado utilizando circuitos equivalentes que pueden ajustar los parámetros pertinentes en cada caso (Figura 31).

En el proceso de elección de circuito, los casos en los que no se sumergieron piezas requirieron un circuito más simple como se describe en la Tabla 1 y Tabla 2. Sin embargo, cada material agregado se probó también como un componente individual del circuito agregándolos en serie o en paralelo. Sin embargo, no se observó una mejora

con respecto a un componente global para todas las piezas sumergidas. Puesto que la carga no pasa del electrodo directamente a las piezas, ya que no se encuentran en contacto directo, sino que existe un transporte iónico por parte del electrolito, la opción de poner los componentes en serie resultaba más lógica, mientras que la opción en paralelo podía aportar algún fenómeno no previsto.

Tabla 1. Valores de $\chi^2 / |Z|$ utilizando métodos Zfit EC-Lab random-simplex para ajustes de impedancia a varios circuitos posibles. Los ajustes óptimos para celdas con piezas sumergidas corresponden a la segunda columna.

	<i>0 pieces</i>	<i>1 pieces</i>	<i>2 pieces</i>	<i>3 pieces</i>
	$\chi^2 / Z $			
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl})$	7,123 E-3	1.668 E-2	3.598 E-2	8.589 E-2
Circuits in series				
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl}) + (CPE_p / R_p)$	7.123 E-3	3.625 E-3	3.561 E-3	3.287 E-3
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl}) + (CPE_{p1}/R_{p1}) + (CPE_{p2}/R_{p2})$	4.355 E-3	4.638 E-3	5.930 E-3	5.748 E-3
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl}) + (CPE_{p1}/R_{p1}) + (CPE_{p2}/R_{p2}) + (CPE_{p3}/R_{p3})$	2.190 E-3	4.270 E-3	2.110 E-3	2.951 E-3
Parallel circuits				
$R_s + ((R_{ct}/CPE_{dl}) / (CPE_p / R_p))$	7,123 E-3	1.668 E-2	3.598 E-2	8.589 E-2
$(R_s + (R_{ct}/CPE_{dl})) / (CPE_p / R_p)$	5.296 E-3	1.668 E-2	3.598 E-2	8.589 E-2

No es sorprendente que los circuitos óptimos para celdas con piezas conductoras sumergidas se parezcan a los reportados previamente para suspensiones de carbono^{88,89}. Este hecho facilita posibles comparaciones de este modelo macroscópico con las suspensiones de carbono.

Tabla 2. Valores de R_s usando métodos Zfit EC-Lab para ajustes de impedancia a varios circuitos posibles.

	<i>0 pieces</i>	<i>1 pieces</i>	<i>2 pieces</i>	<i>3 pieces</i>
	$R_s (\Omega)$	$R_s (\Omega)$	$R_s (\Omega)$	$R_s (\Omega)$
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl})$	152.4	153.8	150.3	144.1
Circuits in series				
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl}) + (CPE_p / R_p)$	152.1	149.87	143.1	135.2
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl}) + (CPE_{p1}/R_{p1}) + (CPE_{p2}/R_{p2})$	151.1	150.6	144.6	126
$R_s + (R_{ct}/CPE_{dl}) + (CPE_{p1}/R_{p1}) + (CPE_{p2}/R_{p2}) + (CPE_{p3}/R_{p3})$	150.8	149.8	141.6	137.7
Parallel circuits				
$R_s + ((R_{ct}/CPE_{dl}) / (CPE_p / R_p))$	152.4	153.9	150.3	144.1
$(R_s + (R_{ct}/CPE_{dl})) / (CPE_p / R_p)$	153.8	153.9	150.3	144.1

Por lo tanto, el primer circuito para disoluciones sin piezas conductoras sumergidas es el llamado circuito equivalente de Randles⁹⁹ y se describe en la Figura 31a. Por otro lado, la presencia de piezas conductoras sumergidas requiere la adición de componentes de polarización, por lo que se ha utilizado el segundo circuito para obtener los mejores ajustes (Figura 31b).

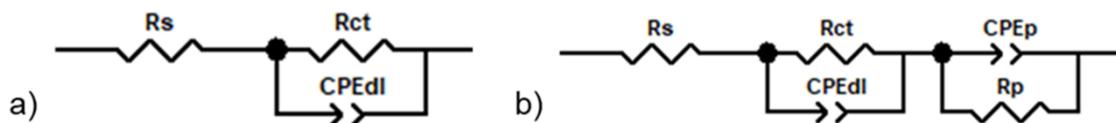


Figura 31. Circuito equivalente a) para disolución de ácido oxálico 0.1 M, tampón fosfato pH = 7.5 y ácido oxálico 0.1 M + POM 0.01 M b) para los mismos casos incluyendo piezas conductoras sumergidas. En todos los casos R_s es la resistencia de la disolución, CPE_{dl} es un elemento de fase constante de la doble capa del WE, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga entre electrolito y el WE, CPE_p es un elemento de fase constante de la doble capa de las piezas sumergidas y R_p es la resistencia de polarización y transferencia de carga de las piezas sumergidas.

R_s en la Figura 31 describe la resistencia de la disolución, R_{ct} corresponde a la resistencia de transferencia de carga en cada electrolito típicamente relacionada con la interfaz electrodo-electrolito de trabajo donde ocurre la transferencia de carga. CPE_{dl} es un elemento de fase constante que incluye un capacitor no ideal generalmente relacionado con la doble capa en la interfaz del electrodo de trabajo, y que viene con un parámetro que involucra el grado de desviación del capacitor ideal. La no-idealidad suele estar relacionada con la heterogeneidad de la superficie del electrodo de trabajo, pero también está relacionado con procesos redox y con un complejo mecanismo de transferencia de carga como puede ocurrir aquí, donde podrían afectar las distorsiones del campo eléctrico producidas por el efecto bipolar.

En el caso de disoluciones que contienen piezas conductoras sumergidas, por otro lado, incluimos componentes de polarización R_p y CPE_p como se sugirió anteriormente para suspensiones de partículas conductoras⁸⁸, que permiten un ajuste óptimo convergente con el menor número de parámetros (Tabla 1 y Tabla 2). Se espera que los efectos adicionales de transferencia de carga debidos a las interfaces dipolares afecten también a los nuevos valores de R_{ct} y CPE_{dl} previamente existentes.

Las Figura 32, Figura 34 y Figura 36, así como la Tabla 3, muestran los resultados del ajuste de los circuitos elegidos (Figura 31). También se midieron los cambios de impedancia y se calculó la resistencia para las mismas celdas cuando las piezas sumergidas son aislantes. Para el mismo volumen y geometría se observan variaciones insignificantes que no se muestran en dichas figuras.

3.2.2. Parámetros críticos

En primer lugar, cabe señalar que la R_s , correspondiente a la resistencia de la disolución, es el parámetro que sufre un mayor cambio cuando se sumergen piezas conductoras y por tanto es el principal factor que afecta al rendimiento de la celda electroquímica. La Figura 32 muestra muy claramente esta disminución de la resistencia de la celda principal (R_s) a medida que se insertan piezas de cobre en cualquiera de los electrolitos ensayados, en una magnitud proporcional al número de piezas sumergidas (Figura 32a).

La presencia de O_2 también es un parámetro significativo en todos los casos. Un ejemplo representativo son los valores de R_s para disoluciones de ácido oxálico con tres piezas de cobre sumergidas, que son de 171 Ω en el caso de Ar y 135 Ω en el caso de O_2 . Tales diferencias entre Ar y O_2 siguen siendo similares para otros electrolitos de concentraciones similares, evidenciando que el electrolito base utilizado no es el factor clave para esta tendencia, y que los componentes redox y las piezas sumergidas son

los factores esenciales. Por otro lado, cuando incluimos una especie redox, POM, con mayor actividad iónica que el O_2 , la impedancia se reduce aún más, con valores de R_s de hasta 110Ω (Figura 32a).

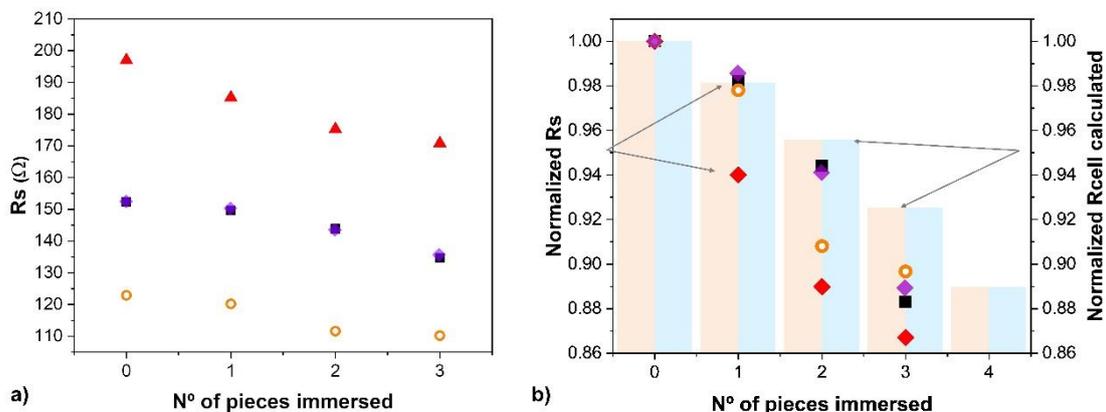


Figura 32. a) R_s y b) R_s normalizados para disoluciones que contienen 0, 1, 2, 3 piezas circulares de Cu de $\varnothing 6$ mm y comparación con R_{celda} calculado utilizando valores 3D COMSOL, todos con volumen de electrolito constante. (▲ para ácido oxálico 0.1 M en Ar, ■ para ácido oxálico 0.1 M en O_2 , ◊ para tampón de fosfato pH = 7.4 en O_2 , ○ ácido oxálico 0.1 M + O_2 + POM 0.01 M), las barras representan la R_{celda} teórica (beige: disolución de ácido oxálico 0.18 S/m, azul: ácido oxálico + disolución de POM 0.23 S/m) relativa al electrolito blanco.

Para facilitar las comparaciones, más allá de los cambios en la actividad iónica, es útil comparar los cambios normalizados, en términos de % respecto al valor máximo de cada serie. En la Figura 32b, vemos que la disminución de R_s va más allá de la fuerza iónica derivada de tener grupos de POM iónicos. Así, para las disoluciones de POM que contienen O_2 , encontramos un cambio del 11 % tras la inmersión del cobre. En el caso de las disoluciones de ácido oxálico- O_2 la variación fue del 12 % y para las disoluciones de ácido oxálico-Ar del 14 %. Aunque los valores son diferentes, el orden de magnitud es muy similar y se observa el mismo tipo de cambio. Para las geometrías y tamaños descritos aquí, una conclusión clave es que es posible disminuir significativamente la resistencia de un electrolito utilizando piezas conductoras sumergidas solas o en combinación con un sistema redox adecuado.

Aunque la disminución de R_s es mayor a medida que aumenta el número de piezas, es significativo que el efecto no es lineal. Mientras que el electrolito de ácido oxálico en Ar u O_2 tiene una disminución cuadrática con respecto al número de piezas, el sistema con POM- O_2 en ácido oxálico, muestra una tendencia claramente diferente. Así, R_s disminuye un 3% para la primera pieza, mientras que para dos piezas disminuye un 10%, y al sumar la tercera se acumula un 11% de cambio con respecto a la R_s sin piezas. Eso podría estar relacionado con la diferente movilidad de iones como POM, un anión grande, pero lo más probable es la posibilidad de que las especies redox se trasladen entre polos una vez que el número de piezas sea dos o más. Aquí es relevante considerar el efecto de varias piezas en lugar de una sola de mayor tamaño, factor que se analiza a continuación, para identificar el posible desplazamiento. En esos casos, la geometría y el tamaño, que implican una mayor ocupación de volumen, resultan ser también factores importantes, que se correlacionan con el número de piezas.

Puede ser relevante la comparación de los valores medidos para la resistencia de la celda, R_{celda} con los predichos a partir de un cálculo de elementos finitos, basado en fenómenos electrostáticos puramente físicos (Figura 32b) para delimitar la posible

contribución de los fenómenos más simples. En primer lugar, desde un punto de vista cualitativo, es destacable que simulaciones basadas en electrostática simple también predicen un cambio de resistencia y en la misma dirección. Cuantitativamente, los valores calculados alcanzan aproximadamente el 60% de la disminución de los valores medidos experimentalmente de la resistencia. Esto subraya la contribución esencial de la formación de dipolos a la reducción de la resistencia. Es notable, sin embargo, que los valores experimentales muestran una disminución mayor que la predicha con el modelo electrostático y, por lo tanto, además de la formación de dipolos, otros factores, relacionados con el número de nuevas interfaces y polos, deben contribuir al cambio de R_s observado.

Con respecto al valor cuantitativo de dicha disminución, los valores calculados disminuyen siguiendo una función cuadrática, alcanzando valores de R_s cercanos al 88% del original (es decir, una disminución del 12%). Esta disminución pronosticada en la R_{celda} calculada, basada únicamente en factores físicos, es similar al comportamiento observado para el R_s ajustando los datos experimentales con ácido oxálico en Ar y O_2 y para tampón fosfato pH=7.4 en O_2 , aunque muestra un cambio relativo más pequeño. Sin embargo, cuando el POM está presente, la predicción es igual a la de otros electrolitos, pero los datos experimentales son sustancialmente diferentes incluso en términos relativos. Factores adicionales, como el posible desplazamiento de las partículas conductoras en suspensiones, y la influencia de otros parámetros a la R del circuito pueden explicar las diferencias y se analizan a continuación.

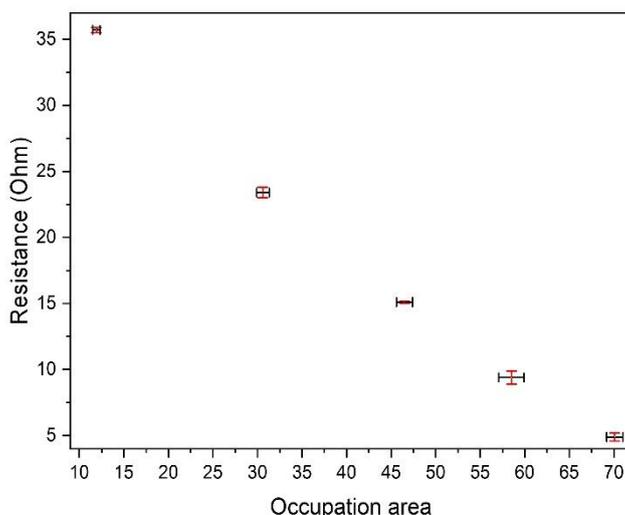


Figura 33. Resistencia obtenida utilizando cálculos 2D electrostáticos (COMSOL) para suspensiones de carbono (super P carbón)

Cabe señalar que las medidas de impedancia publicadas con anterioridad para suspensiones de carbono^{88,89} muestran cambios cualitativamente similares en R_s . Se ha reportado una disminución del 25% en R_s para disoluciones sin carbono y para suspensiones con bajo contenido de carbono correspondiente aprox. al 30% en ocupaciones en volumen de carbón. Por otro lado, se observan cambios del orden del 50% de R_s , para ocupaciones de volumen cercanas a los límites de percolación aleatoria. A pesar de los dipolos esperados son más pequeños para partículas más pequeñas, el efecto existe y, por lo tanto, parece ser aditivo. En ese sentido, en base a los resultados de este capítulo, se han realizado simulaciones preliminares para suspensiones de carbono, utilizando un sistema COMSOL 2D simplificado con distribución aleatoria de hasta 1000 partículas con una ocupación en área también

aleatoria, para probar la predicción electrostática. En esos casos, R_{celda} también disminuye a medida que aumenta la concentración de carbono, incluso para concentraciones muy por debajo de la concentración de percolación (Figura 33).

Dado que tanto las piezas sumergidas macroscópicas como las suspensiones muestran un efecto mayor en el valor de R_{celda} calculada o R_s , a medida que aumenta el número de piezas/partículas, el efecto es aditivo y se describe mejor con un circuito que tiene los componentes en serie en lugar de en paralelo, como también se observa en los circuitos mostrados arriba.

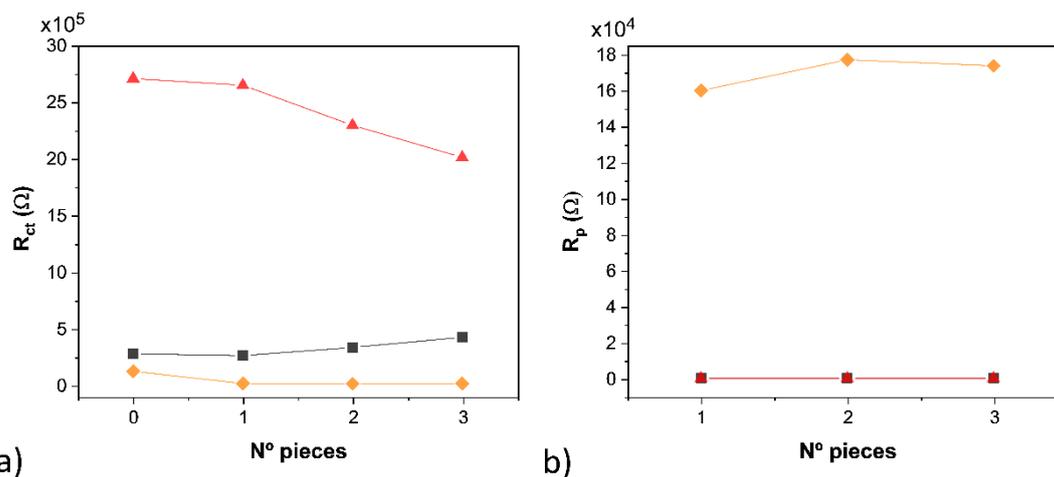


Figura 34. a) R_{ct} para disoluciones que contienen 0, 1, 2 y 3 piezas. b) R_p para disoluciones que contienen 0, 1, 2 y 3 piezas. Las disoluciones son ácido oxálico 0.1 M en O₂ (■), ácido oxálico 0.1 M en Ar (▲) y ácido oxálico 0.1 M + O₂ + POM 0.01 M (◆).

Cabe destacar que otros factores relacionados con la transferencia de carga y la polarización, R_{ct} , R_p y CPE_{dl} , CPE_p , también se modifican con la inmersión de piezas conductoras, como también se observa cuando se sumergen partículas de carbono (Figura 34). Este hecho resulta coherente con la predicción teórica de que los electrolitos que contienen diferentes especies redox tengan diferentes variables de transferencia de carga, R_{ct} , CPE_{dl} . Así, observamos que, en ausencia de piezas conductoras sumergidas, R_{ct} es menor en presencia de especies redox como O₂ o POM que en Ar (Figura 34a). Por lo tanto, las especies activas redox facilitan los procesos de transferencia de carga como se esperaba.

Los valores de R_{ct} son cuatro órdenes de magnitud mayores que los de R_s (Figura 34 vs. Figura 32), especialmente en electrolitos sin componentes redox y, por lo tanto, los cambios en sus valores pueden afectar de manera diferente al circuito global. Sin embargo, es significativo que, en presencia de piezas de Cu sumergidas, los valores de R_{ct} disminuyen hasta un 30 %, como se observó anteriormente para R_s . El cambio es mayor en magnitud para los valores iniciales más grandes, como el ácido oxálico-Ar sin las especies redox (O₂ o POM). Para los electrolitos que contienen especies redox, O₂ o POM, los valores de R_{ct} son mucho menores incluso en ausencia de cobre sumergido, y después de agregar las piezas, los cambios también son menores. Sorprendentemente, los dipolos inducidos en las piezas conductoras sumergidas facilitan la transferencia de carga, cuando no hay especies redox presentes y, por lo tanto, favorecen un R_{ct} más bajo. Cuando las especies redox están presentes, el comportamiento es diferente para O₂ y POM. En el O₂, R_{ct} aumenta ligeramente al añadir

trozos de Cu, mientras que en el caso del POM se observa una disminución de R_{ct} , pero de menor magnitud que en el electrolito puro.

Al discutir los cambios de R_s , se consideró un efecto de mediación puramente físico relacionado con los cambios en los gradientes iónicos en los dipolos. Aquí vemos que dicha polarización también tiene efectos sobre las resistencias de transferencia de carga, R_{ct} .

Tabla 3. Componentes de CPE para varias disoluciones que contienen 0, 1, 2 y 3 piezas de Cu sumergidas (un exponente refleja la desviación del comportamiento similar al de un capacitor y cambia las unidades finales).

	CPE_{dl} ($\cdot 10^{-5} \cdot F \cdot s^{(a-1)}$)	a_{dl}	CPE_p ($\cdot 10^{-5} \cdot F \cdot s^{(a-1)}$)	a_p
<i>Oxalic Acid 0.1M in Ar // Cu Ø6mm</i>				
0 piezas	2.94	0.91	-	-
1 piezas	2.98	0.91	4.38	0.80
2 piezas	3.08	0.91	3.50	0.76
3 piezas	3.03	0.91	2.20	0.75
<i>Oxalic Acid 0.1M in O₂ // Cu Ø6mm</i>				
0 piezas	3.86	0.90	-	-
1 piezas	3.85	0.91	7.94	0.78
2 piezas	3.92	0.90	6.27	0.75
3 piezas	3.97	0.90	3.21	0.77
<i>Oxalic Acid 0.1M + POM 0.01M in O₂ // Cu Ø6mm</i>				
0 piezas	2.12	0.92	-	-
1 piezas	7.78	1.00	2.67	0.90
2 piezas	7.36	1.00	4.04	0.86
3 piezas	6.60	1.00	4.74	0.84

Por otro lado, los valores de CPE_{dl} , capacitor no ideal relacionado con la doble capa donde puede ocurrir la polarización de carga, son mayores a medida que aumenta la cantidad de especies redox, cuando no hay piezas sumergidas presentes (Tabla 3). Este valor aumenta solo ligeramente cuando las piezas se sumergen, pero para la disolución de O₂-POM, se observa un fuerte aumento para una pieza y luego una disminución constante. Se han observado efectos similares en el CPE para la disolución de Ar-POM y para las suspensiones de carbono con POM reportadas en la bibliografía⁹⁴, lo que sugiere que puede existir una interacción significativa entre las piezas conductoras y el POM. Sin embargo, el principal factor que afecta a esta variable está relacionado con la existencia de componentes redox. El exponente de no idealidad, a , (consulte la Tabla 3) también está más cerca de 1, para los casos de POM, lo que significa que el CPE está más cerca de un capacitor ideal.

Los valores de R_p (resistencia de polarización relacionada con las partículas/piezas sumergidas) son un orden de magnitud mayores que los de R_{ct} (Figura 34). Sorprendentemente, los valores de R_p son básicamente iguales para las disoluciones de ácido oxálico con Ar u O₂. Por lo tanto, no parece existir ninguna relación con el comportamiento redox del O₂. Sin embargo, el valor es mucho mayor para las disoluciones POM (Figura 34b).

De acuerdo con una mayor resistencia a la polarización para POM, CPE_p , el comportamiento capacitivo asociado con la polarización es el más bajo para la disolución POM. Ambos, R_p y CPE_p aumentan a medida que aumenta el número de piezas de Cu cuando está presente el POM (Figura 34 y Tabla 3). Tal cambio no podría estar relacionado con un número adicional de condensadores en serie, lo que daría como resultado una capacidad global reducida. Sin embargo, si el sistema se describe mejor como capacitores en paralelo, la capacitancia resultante sería la suma de los capacitores individuales. Esa clara distinción sugiere que cuando existe una concentración significativa de especies redox, el mecanismo de las reacciones redox involucra múltiples interfases disponibles simultáneamente.

Sin embargo, cuando no hay POM, el CPE_p para disoluciones oxálicas disminuye con el número de piezas y se desvía aún más del comportamiento ideal, tanto en Ar como en O_2 . En este caso, el comportamiento observado coincide con el esperado para un mayor número de condensadores en serie. Por lo tanto, la comparación directa del comportamiento en disoluciones con y sin POM, evidencia que las especies redox presentes son cruciales en el efecto de las piezas de cobre polarizadas sumergidas ya que encuentran un camino alternativo en el circuito.

Como resumen, la R_s muestra el mayor cambio tras la inmersión de las piezas conductoras en todos los casos. Los cálculos de elementos finitos basados en parámetros puramente electrostáticos predicen parcialmente el cambio de R_s . Pero otros datos en el circuito, transferencia de carga y R de polarización y CPE, especialmente R_{ct} en algunos casos, también sugieren diferencias básicas entre un electrolito base homogéneo puro y uno con piezas sumergidas. Sorprendentemente, los dipolos inducidos existentes en las interfaces de las piezas conductoras ofrecen un camino adicional para la movilidad iónica y para los mecanismos de transferencia de carga. Dicho efecto también se ve potenciado por la presencia de especies redox en cantidades suficientes. Además, el efecto conjunto de los dipolos inducidos y las especies redox magnifica esos cambios, incluso si ocurren posibles interacciones químicas. Eso implica que la mediación química redox entre dipolos inducidos se suma a una mediación química clásica estándar cuando no existen piezas conductoras y puede inducir cambios sustanciales en el comportamiento de la celda global.

Una representación esquemática de esa idea se muestra en la Figura 35 usando el perfil de voltaje de la celda como guía. Dado que la mediación redox implica migración, se espera que contribuya especialmente en el régimen de baja frecuencia, que es una mezcla de R_s y R_{ct} , pero a medida que aumenta el número de piezas sumergidas, las distancias de migración se reducen y el rango de frecuencia afectado puede aumentar.

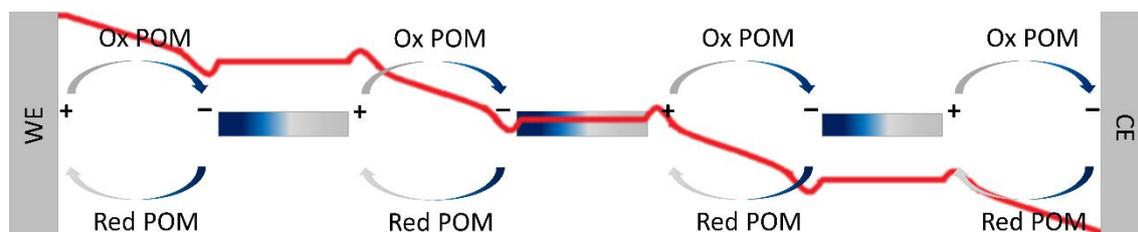


Figura 35. Esquema de mediación redox entre los dipolos inducidos existentes sumado a un efecto de potencial en cascada que incluye caída de voltaje del electrolito y voltajes bipolares (rojo).

Se pueden tener en cuenta variables adicionales relacionadas con las piezas sumergidas. Los cambios de impedancia observados pueden depender del tipo de material sumergido ya que pueden ocurrir diferentes interacciones en la superficie. Por esa razón, vale la pena reportar una comparación de varios metales con diferente reactividad. Específicamente, hemos comparado la plata y el platino con los efectos del cobre (Figura 36a). Cu y Ag tienen conductividades similares ($58.1 \cdot 10^6$ S/m y $61.6 \cdot 10^6$ S/m respectivamente (ver Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics®). Ambos inducen una disminución similar en la resistencia cuando se sumergen piezas de ellos, aunque de menor magnitud que el cobre (30% para Cu vs 20% para Ag o Pt en el caso de piezas circulares de 8 mm de diámetro). El Pt es más inerte que el Cu, pero para ambos metales se observan cambios similares en R_s , lo que indica que la sospecha de pasivación de Cu no ocurre, debido a posibles reacciones químicas directas. Vale la pena recordar aquí que las medidas de impedancia usan solo pequeñas perturbaciones de potencial y no alcanzan los grandes valores de potencial donde el cobre se oxida en el ánodo inducido.

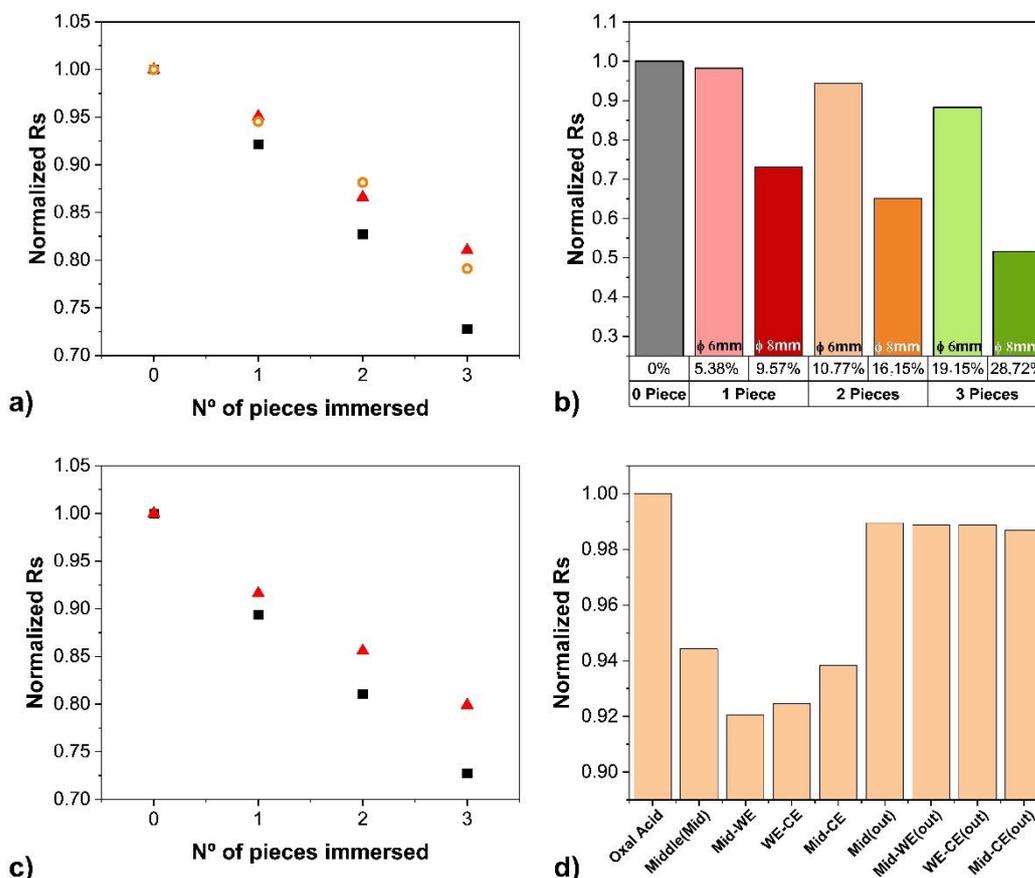


Figura 36. La R_s relativa cambia para disoluciones de ácido oxálico (O_2) sumergiendo piezas circulares de a) Cu (■), Ag (○) y Pt (▲) piezas de $\varnothing 8$ mm sumergidas, b) R_s cambia con Cu sumergidas piezas de dos tamaños ($\varnothing 6$ mm y $\varnothing 8$ mm) y diferentes relaciones de ocupación, c) con piezas de Pt de $\varnothing 8$ mm (■) y 6×8 mm² (▲), d) posiciones invariables de dos piezas de Cu de $\varnothing 6$ mm.

Por otro lado, el Pt tiene menor conductividad ($8.9 \cdot 10^6$ S/m) y es ligeramente más delgado que las piezas de Ag y Cu utilizadas. Las pruebas con Pt muestran un cambio global menor en R_s después de agregar las tres piezas, y también un tipo diferente de cambio. Por ejemplo, para Pt, cuando se inserta la tercera pieza solo se

observa un 5% de disminución de R_s vs la adición de la segunda (10%). Como se ha mencionado anteriormente tanto el Cu como la Ag interaccionan con el aire, aunque las tres superficies se habían limpiado antes del experimento, y pueden interactuar de manera diferente con el electrolito. Un factor adicional que considerar es la reproducibilidad del volumen exacto de la pieza sumergida. Sin embargo, las observaciones que se muestran en la Figura 36a son reproducibles y, por lo tanto, están relacionadas con el menor volumen ocupado por el Pt.

Surge una pregunta importante sobre el efecto del tamaño de las piezas sumergidas y el área ocupada entre los electrodos de Pt, para alturas iguales de electrolito, en comparación con el efecto de varias piezas. Para evaluar este aspecto se realizó una comparación del efecto de piezas circulares planas de cobre de 6 y 8 mm de diámetro, así como varias piezas alineadas dentro de las líneas de campo (Figura 28a). Los resultados de dichas comparaciones se describen en la Figura 36b. El cambio de R_s para una pieza sumergida sufre un cambio drástico al pasar de una pieza circular de 6 mm a una pieza de 8 mm de la misma geometría. La R_s cambia del 2% al 27% para ocupaciones de área entre electrodos de Pt de 5.4% y 9.6% respectivamente. (Figura 36b). Sorprendentemente, una sola pieza del tamaño más grande tiene más efecto que dos o tres piezas más pequeñas incluso si los últimos casos ocupan un mayor espacio entre electrodos. La R_s cambia en un 12% para 3 piezas más pequeñas y un 27% para 1 pieza más grande). Por lo tanto, es obvio que el principal factor que contribuye a la disminución de R_s es el espacio ocupado por la pieza, y que el posible desplazamiento entre polos secuenciales, ánodo-cátodo-ánodo, es solo una contribución adicional menor a la disminución de R_s . De hecho, en los casos en que se suspenda un gran número de partículas, dicho desplazamiento podría incrementarse considerablemente y también su contribución. Por lo tanto, a pesar de la menor contribución del desplazamiento de polos secuenciales debe considerarse el área ocupada del material en el electrolito.

Dados los resultados de tamaño y ocupación, también es relevante definir la geometría de las piezas sumergidas. (Figura 36c). Al comparar R_s para piezas de Cu sumergidas circulares ($\varnothing = 8$ mm) y rectangulares (6x8 mm²) de la misma área, se observa una clara diferencia. El efecto es un 30% mayor para la pieza circular, por lo que las piezas circulares parecen ser más eficaces en la reducción de la resistencia (R_s), incluso para la misma ocupación de área en la dirección del campo aplicado entre electrodos.

Se sabe que los bordes y las esquinas generan falta de homogeneidad del campo eléctrico. Los cálculos previos de elementos finitos de los efectos electroquímicos bipolares ¹⁸ muestran una mayor densidad de carga en las esquinas con un signo opuesto al campo impuesto.

Por lo tanto, si la disminución de R_s es mayor para las piezas circulares (Figura 36c), para la misma área, los factores de forma que afectan los gradientes iónicos y la dinámica también deben considerarse empíricamente. Además, otros parámetros como R_{ct} podrían modificarse de manera diferente con dicha geometría, pero nuestros ajustes no indicaron diferencias significativas entre ellos.

Finalmente, se muestra que la posición específica en la que se encuentran las piezas sumergidas en el campo eléctrico es crucial (Ver Figura 28) en la magnitud del dipolo. Por lo tanto, interesa ver si la posición también modifica la R_s . La Figura 36d muestra los cambios de R_s observados para la inmersión de dos piezas de Cu en varias posiciones en un electrolito de ácido oxálico que contiene O₂. Aunque existen cambios

en R_s cuando el cobre se coloca en las zonas de campo de menor intensidad, la magnitud del cambio es 8 veces menor. El cambio relativo observado es del 1 % frente a un 8 % para una posición dentro de las líneas de campo de alta densidad, una diferencia dramática con respecto a tener la pieza alineada y centrada entre los electrodos paralelos.

En el caso contrario, si la pieza se coloca mucho más cerca de un electrodo externo, la disminución de R_s es aún mayor con respecto a una pieza centrada. Eso está claramente relacionado con la mayor densidad de líneas de campo cerca de los electrodos impulsores. Aunque el campo entre electrodos paralelos infinitos teóricos es constante en el espacio entre ellos, las placas de Pt utilizadas aquí tienen límites físicos y, como muestra la Figura 26, el campo calculado es más intenso cerca de los electrodos externos.

Por tanto, se ha demostrado que las medidas de impedancia son sensibles a la presencia de piezas sumergidas a diferentes distancias y han demostrado cambios en el circuito global, con distintas contribuciones a bajas o altas frecuencias. Podemos correlacionar nuestras observaciones con las reportadas sobre suspensiones de carbono^{88,89}. Por ello, para las suspensiones, la contribución de cada partícula a la disminución de R_s no será la misma dependiendo de su posición en un momento específico, y además sería dinámica. Precisamente porque este trabajo ha simplificado el sistema, y no tiene en cuenta estas dinámicas, podemos observar cómo partículas o piezas macroscópicas conductoras estáticas y no móviles sí afectan la impedancia de la celda electroquímica. Ello implica que no hay necesidad de apelar a la inducción de orden o la percolación aleatoria como explicación de una mayor conductividad. Es notable que, con un modelo estático y macroscópico, existe una gran similitud entre los cambios relativos de impedancia para piezas fijas sólidas sumergidas y suspensiones de carbono cuando se utilizan concentraciones bajas por debajo del límite de percolación. Esta similitud sugiere que los dipolos inducidos, los gradientes iónicos y la transferencia de carga bipolar son el origen real de la disminución de la R_s .

4. Cambios en la voltametría cíclica para especies redox debidos a la inducción de dipolos

La existencia de piezas conductoras inmersas podría modificar los procesos redox que observa un electrodo de trabajo en una Voltametría cíclica, ya que se ha observado un cambio de impedancia relacionada con la resistencia de la celda y también cambios en la transferencia de carga en el electrolito. Por ello, además de los resultados de impedancia, sensibles a la celda global, se ha estudiado el cambio de potenciales observados cuando se sumergen piezas conductoras.

Si elegimos el comportamiento redox del anión POM, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ como referencia conocida, altamente reproducible⁹⁴, observamos algunos cambios (ver Figura 37). En atmósfera inerte de Ar, donde no es posible la reoxidación de la especie reducida por el O_2 , observamos dos ondas de dos electrones cuasi-reversibles en el rango definido, con valores de E_{red} , E_{red1} -0.27V y E_{red2} -0.52 vs. Ag/ AgCl, y también las dos ondas de oxidación correspondientes, E_{ox1} -0.44V, E_{ox2} -0.18V vs. Ag/ AgCl, de acuerdo con reportes previos⁹⁴. Sin embargo, el voltaje de las ondas de reducción cambia a medida que se introducen piezas conductoras de cobre en el electrolito en condiciones de atmósfera inerte (Ar). Los potenciales de reducción se desplazan ligeramente a valores absolutos más bajos (desplazamiento de 10 a 20 mV para E_{red1} y de 5 a 15 mV para

E_{red2}) y el desplazamiento es mayor para una mayor cantidad de piezas añadidas. Como sabemos que la R_s disminuye también dependiendo del número de piezas, dicho desplazamiento puede estar relacionado con la disminución de la resistencia del electrolito, lo que implicaría un menor voltaje requerido para la reacción del polioxometalato.

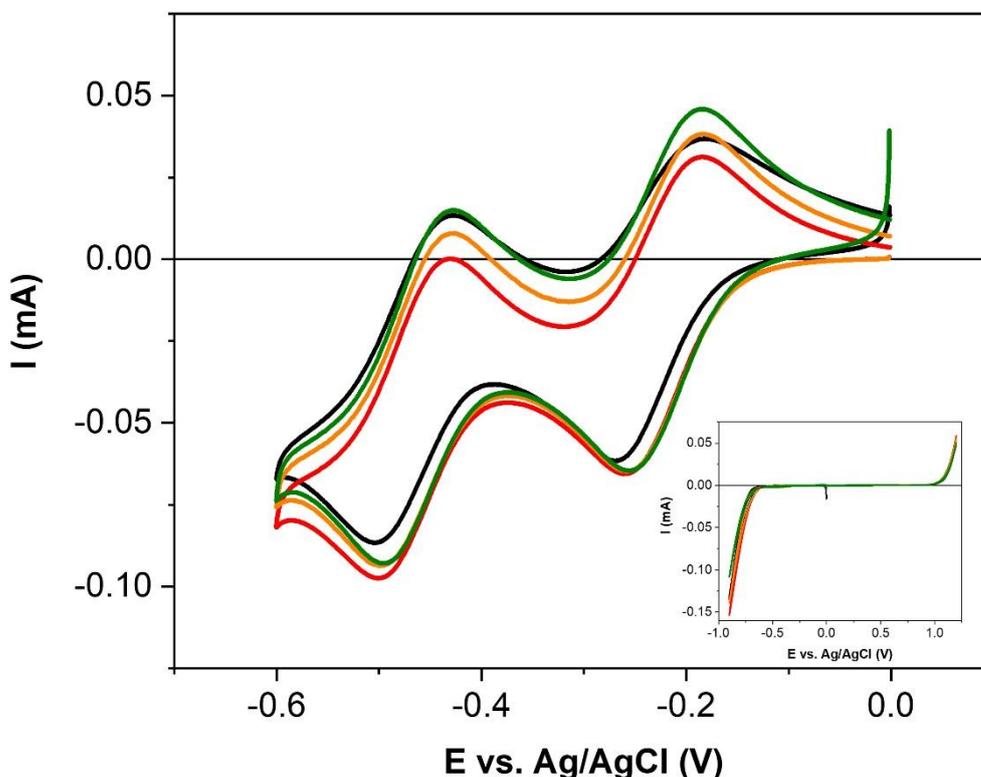


Figura 37. Voltametría cíclica de la celda que contiene 0.1 M de ácido oxálico + 0.01 M de POM en el electrolito, con ninguna o varias piezas de cobre sumergidas. (I frente a E con electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo de trabajo Glassy-Carbon y contraelectrodo de Pt. La velocidad utilizada es de 20 mV/s. Atmósfera de Ar). El código de color es negro para la disolución de electrolito, rojo para una pieza, naranja para dos piezas y verde para tres piezas de Cu Ø6mm alineadas en el medio, entre dos electrodos conductores de Pt. Inset: línea de base para el electrolito de ácido oxálico entre los límites de las reacciones redox del agua.

Simultáneamente, también aumenta la intensidad de las ondas de reducción y oxidación. Dado que los polos de signos opuestos de diferentes piezas están uno frente al otro, cualquier especie que tenga un proceso redox como el POM puede actuar como mediador, transfiriendo carga del cátodo en la pieza 1 al ánodo en la pieza 2 (Figura 37). Eso aumentaría la concentración aparente de las especies redox y por lo tanto la intensidad de las ondas. Por lo tanto, los cambios observados en la voltametría no sólo están relacionados con la disminución de R_s , sino también con la mediación que ofrecen los dipolos secuenciales, y la correspondiente mediación redox. Un acoplamiento entre la mediación física (dipolos) y la mediación redox entre polos adyacentes parece ser el responsable de los efectos globales observados. Ello implica que el fenómeno bipolar, acoplado a un sistema redox soluble, puede contribuir a cualquier celda electroquímica, modificando no solo la impedancia, sino los potenciales, y la cinética de transferencia de carga.

5. Conclusiones

- La resistencia disminuye drásticamente en una celda electroquímica cuando se sumergen piezas conductoras discretas en el electrolito, incluso cuando no es posible la percolación electrónica.

Cuando el electrolito contiene piezas conductoras sumergidas que no se tocan entre sí, y con ocupaciones muy por debajo de los valores de percolación electrónica, el sistema electroquímico se modifica tanto en el aspecto físico como químico. Hemos visto como la existencia intrínseca de dipolos en las partículas conductoras puede ser responsable de los mayores cambios observados, correspondientes a la disminución de la resistencia de la disolución, R_s , que tiene lugar muy por debajo del límite de percolación.

- El efecto depende del número de piezas, su tamaño y forma, así como de la ubicación en el seno del campo eléctrico.

Siendo de vital importancia la ubicación en el campo eléctrico impuesto, ya que cuando las piezas conductoras se encuentran fuera de las líneas directas del campo impuesto la contribución es mínima.

- Los dipolos inducidos crean una mediación electrofísica, a través de la interacción dipolar, que a su vez favorece la mediación electroquímica y la interacción entre polos.

Aparecen modificaciones en los potenciales redox y efectos capacitivos cuando las especies redox están presentes. La mediación electrofísica, vista como un efecto de cascada, se contempla a través de la formación de dipolos alternos, mientras que la mediación electroquímica tiene lugar en las nuevas interfaces.

- Los cálculos electrostáticos basados en elementos finitos predicen la magnitud principal de esos cambios en ausencia de especies redox, para piezas inmersas en el centro de un campo de placas paralelas.
- Las observaciones realizadas son notablemente comparables a los efectos observados en las suspensiones de carbono, tanto en ausencia como en presencia de especies redox, y la evidencia de que la mediación eléctrica directa no es necesaria para explicar los hechos experimentales.

Sin embargo, todavía se requiere algún tipo de percolación de carga, incluso si el mecanismo no se conoce. Por supuesto, en el caso de los lechos, no todas las partículas contribuirían del mismo modo en la mediada, ya que los dipolos dependen de la posición del campo y existe una difusión dinámica.

Por lo tanto, aunque el ordenamiento y la percolación electrónica dinámica también son posibles, el modelo presentado aquí demuestra que los efectos bipolares y la electroquímica bipolar son capaces por sí solos de describir el comportamiento en suspensiones, y deben tenerse en cuenta para una descripción completa de los mecanismos y la optimización de celdas electroquímicas.

Capítulo 4.
PATRONES
OSCILATORIOS EN
MATERIALES DE
GRADIENTE REDOX.

Capítulo 4. Patrones oscilatorios en materiales de gradiente RedOx.

Como se ha detallado en la introducción, tras el estudio del efecto bipolar en las propiedades de la celda electroquímica global en este capítulo, se pretenden abordar los cambios que pueden ocurrir en el material inmerso. De entre los posibles materiales conductores, se pueden considerar materiales inertes que no sufrirán ninguna reacción electroquímica, como serían los metales nobles, materiales que sí sufren una reacción ya sea de oxidación o de reducción dando lugar a otro compuesto estequiométrico o aquellos que permiten valencia mixta y procesos de intercalación simultáneos que ajusten la carga del material en el proceso.

En comparación con otros materiales estudiados en esta tesis, el estudio del comportamiento de un metal puro en un electrolito puede ofrecer detalles significativos de los parámetros involucrados en la electroquímica bipolar, por su aparente simplicidad. Si el metal inverso es noble, como el Au, es de esperar que las reacciones en los polos positivo y negativos inducidos en el metal noble ocurran en el electrolito, una vez se alcance el voltaje suficiente. En el caso de un metal más reactivo, existe la posibilidad de oxidación en el ánodo inducido o que se produzca una reacción con los productos del electrolito. La existencia de tales reacciones o la creación de fases con conductividades distintas puede dar a lugar a productos que modifiquen el dipolo inducido, y la evolución de tal proceso es por tanto de interés en el estudio del comportamiento de metales en electrolitos biológicos, como se describió en la introducción.

El caso particular de la oxidación de un metal resulta representativo de la variedad de efectos posibles en electroquímica bipolar dependiendo de la configuración espacial de la pieza metálica en el campo eléctrico. Así, en una configuración horizontal, la superficie del metal puede estar sometida a distintos potenciales, dando lugar a que la reacción ocurra en distinto grado según el potencial en dicha zona y por tanto la superficie puede tener un gradiente de estado de oxidación.

En concreto, los materiales con gradientes redox, no son usuales en la química de materiales más clásica y, sin embargo, se pueden encontrar en multitud de procesos, incluido el funcionamiento de sistemas de almacenamiento de energía como las baterías¹⁰⁰, y por tanto, su estudio es relevante. También existen en procesos naturales, por ejemplo, en procesos geoquímicos, y su evolución temporal durante la exposición condiciones atmosféricas¹⁰¹⁻¹⁰⁵. Por otro lado, resulta significativo que tales gradientes redox parecen haber sido el origen de la síntesis original de aminoácidos, como se ha propuesto recientemente²⁰. Además, la existencia de gradientes redox está en la raíz del transporte de carga en muchos procesos biológicos¹⁰⁶ y se ha demostrado que regula la homeostasis¹⁰⁵. En el caso de fotosistemas, la existencia del gradiente puede favorecer la transferencia de carga a través de la formación eficiente de cascadas redox¹⁰³.

Es clave remarcar que históricamente, la ciencia de materiales ha priorizado materiales homogéneos para asegurar un alto grado de pureza, necesario para su estudio y aplicabilidad. Sin embargo, existen procesos muy relevantes que involucran y/o requieren materiales con gradiente redox, como la intercalación redox, los procesos de electrodeposición, o de anodización por citar algunos ejemplos^{100,107,108}. Los electrodos de almacenamiento de energía electroquímica, los conductores mixtos

eléctricos-iónicos y los sistemas fotoquímicos también son ejemplos relevantes ¹⁰⁰. Tales fases, con un gradiente químico o redox, son difíciles de caracterizar mediante técnicas estándar utilizadas en ciencia de materiales.

En un intento por dilucidar la dinámica que correlaciona los gradientes redox con los cambios en las propiedades físicas, en este capítulo, como se menciona al inicio, se ha elegido un caso inicialmente simple: La oxidación del cobre metálico en condiciones bipolares inalámbricas. Los resultados obtenidos se consideran relevantes por el gran número de aplicaciones que tiene el metal, pero especialmente aquellas donde se puede dar un gradiente redox, ya sea en biosistemas, electrónica, sistemas fotovoltaicos, catálisis, o reducción de CO_2 ¹⁰⁹⁻¹¹³.

Como se describirá a continuación, sin embargo, la formación del gradiente inducido en el cobre bajo condiciones bipolares no ha resultado trivial, ya que la formación de nuevas fases aislantes de cobre genera nuevos subdipolos inducidos con sus respectivos ánodos y cátodos¹¹⁴. Este efecto tiene como resultado una oscilación en forma de olas de estado de oxidación, en la misma dirección y sentido que el campo eléctrico externo aplicado. Este nuevo tipo de nano y microestructuración es relevante desde el punto de vista básico, pero también en cualquiera de los procesos descritos anteriormente y muestra la posible complejidad cuando la electroquímica se da a través de fenómenos de inducción, y prevé nuevas aproximaciones en la preparación de materiales con gradiente y el diseño de interfaces.

1. Materiales y métodos

1.1. Preparación de muestras

Para la preparación de las muestras de cobre se utilizó una celda bipolar, con una configuración de la pieza inmersa horizontal y paralela a las líneas de campo eléctrico externo aplicado (Figura 38).

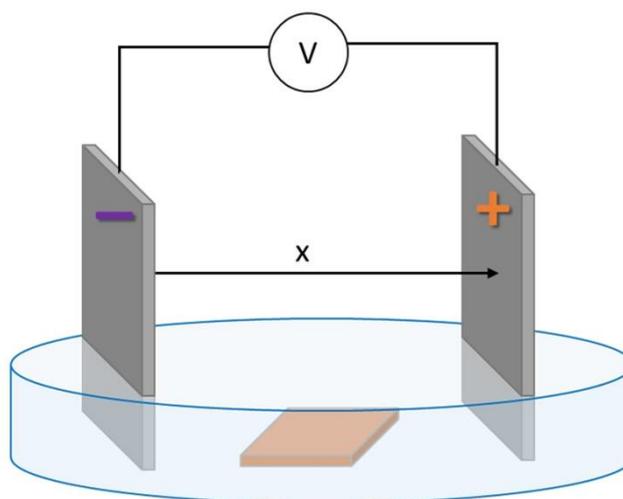


Figura 38. Geometría de celda para una pieza centrada sumergida entre dos electrodos de Pt paralelos.

Como metal sumergido se utilizaron láminas metálicas de cobre cortadas en cuadrados de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (Alfa Aesar 99.95%, de dos lotes diferentes) que previamente se limpiaron en una disolución acuosa 1M HNO_3 . El electrolito utilizado fue 1M KOH (Sigma Aldrich, 85%), ya que es un electrolito que impide, en principio, la

disolución del óxido de cobre. Otros electrolitos alternativos ensayados fueron tampón fosfato y ácido oxálico, en cuyo caso, la oxidación del cobre da lugar a especies solubles inicialmente o a geles precipitados lejos del material. El campo eléctrico externo se aplicó, en todos los casos, utilizando láminas de Pt (rectangulares de 15 X 35 mm²) como ánodo y cátodo conectados, y se colocaron en paralelo a una distancia de 25 mm en una placa Petri con una altura de electrolito de 6 mm. Tras experimentos iniciales de cribado, se seleccionaron voltajes de celda de 6V a 12V entre los electrodos de Pt (correspondientes a 0.24 – 0.48 V/mm). El voltaje se aplicó con un potencióstato/galvanostato VSP de Biologic o con una fuente de alimentación VWR Perfect Blue™ de 300 V. Ambos equipos difieren en el tiempo requerido para alcanzar el potencial fijado y crean pequeñas diferencias espaciales entre las muestras, para el mismo voltaje. Sin embargo, las franjas finales en las muestras coinciden en las pruebas de caracterización.

Con el fin de maximizar las dimensiones espaciales de las franjas observadas, se eligió una orientación de la pieza de cobre (10 X 10 mm²) a lo largo de la diagonal del cuadrado y centrada entre los electrodos de platino. Para el control y la reproducibilidad del sistema, la posición de los electrodos externos y la pieza bipolar fueron controlados gracias a un papel milimetrado situado bajo la placa Petri. La limpieza de las muestras después del tratamiento bipolar se realizó sumergiéndolas en agua desionizada tres veces y secando bajo un flujo de N₂.

1.2. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar

Dada la observación descrita más adelante de una estructura oscilatoria en la oxidación del cobre, se construyó un modelo electrostático simple utilizando el software COMSOL Multiphysics (versión 6.0) para explicar los parámetros relevantes y tratar de explicar dicho efecto oscilatorio observado experimentalmente. En los modelos generados de elementos finitos, se optimizaron las mallas para las interfases electrolíticas electrodo-electrolito y polos inducidos-electrolito y también para las diferentes fases simuladas, y se compararon los parámetros de ajuste para alcanzar la convergencia final de la disolución electrostática. En el Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics® se muestra un resumen los parámetros significativos del cálculo.

Una vez se observó visualmente la existencia de una ondulación en la oxidación, y puesto que la simulación no incluye parámetros químicos, y si propiedades electrónicas básicas como la resistividad, primeramente, se realizó un estudio básico de la evolución de patrones oxidativos oscilatorios para establecer qué valores límite de resistividades de las fases formadas vs la resistividad del electrolito, generan cambios de potencial inducido.

Para ello se realizaron tres tipos de comparaciones de la caída de potencial a través de la celda:

- Partiendo de una pieza conductora, suponemos la formación de una fase menos conductora y evaluaremos el efecto de la conductividad de la nueva fase formada en el perfil de voltaje.
- Partiendo de una pieza aislante, suponemos la formación de una fase más conductora y evaluaremos el efecto de la conductividad de la nueva fase formada en el perfil de voltaje.

- Con los dos cálculos anteriores, evaluaremos cual es el efecto de la conductividad relativa material-electrolito en la dinámica de formación de nuevas fases.

Adicionalmente, se simuló el efecto observado experimentalmente en la oscilación en forma de olas para una lámina de cobre. Cada uno de los cálculos corresponderá a la aparición de una nueva fase inducida bipolarmente, es decir, a una instantánea específica de los posibles subdipolos observados. Las conductividades del electrolito y del cobre se extrajeron de la literatura ¹¹⁵⁻¹¹⁸ mientras que las conductividades para las fases oxidadas formadas, sea cual sea su identidad, que se discutirá posteriormente, se obtuvieron de las medidas experimentales de resistencia, explicadas en el siguiente apartado.

Dado que el efecto bipolar es una desviación respecto a la caída de potencial en el electrolito, los perfiles de potencial mostrados a lo largo de este capítulo son los calculados mediante la sustracción de la línea de potencial del sistema bipolar simulado y la del perfil de potencial del electrolito simulado. Este tipo de representación facilita la observación de la caída de potencial provocada por la electroquímica bipolar y facilita la comparación entre unas configuraciones y otras.

1.3. Medidas de resistencia

Las medidas de resistencia en cada zona se llevaron a cabo utilizando un multímetro Keithley de dos terminales (modelo 2470), utilizando sondas con resorte de punta redonda bañados en Au (modelo P25-0423 de Harwin). Las medidas se realizaron a dos puntas, en lugar de a cuatro puntas, por la estrechez de las franjas formadas y por la necesidad de utilizar unas puntas de mayor diámetro redondeadas para no traspasar la capa de material existente. Además, el uso de pintura de plata o similares para realizar los contactos podría modificar los estados de oxidación y por ello se han descartado también. Por ello, los valores deben ser solo considerados indicativos de la variación relativa entre zonas. Los resultados fueron promediados entre un número de medidas de 3 a 5.

1.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis de dispersión de rayos X

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) con resolución local se obtuvieron en un microscopio electrónico SEM QUANTA FEI 200 FEG-ESEM (ICMAB) que cuenta con un detector de EDX. La posición del haz se logró a través del controlador Motorstage EC, 50x50 BDM Spares. El EDX se realizó en zonas específicas mediante inspección visual de las imágenes a bajo aumento.

1.5. Voltametría cíclica: CV

Se realizaron voltametrías cíclicas de hilos de cobre conectados directamente con barridos desde el potencial de descanso, y en dirección anódica o catódica en KOH 1M para identificar los procesos de oxidación del cobre en este medio. El electrodo de trabajo fue el hilo de Cu, de 0.5 mm de diámetro, 99.9% Advent. Se utilizó un electrodo de referencia de doble puente Ag/AgCl (usando como disolución externa una disolución acuosa de LiCl 3M) y una lámina de Pt de 15x35 mm² (99.95% Goodfellow) como contraelectrodo.

1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los experimentos de XPS se realizaron en las condiciones descritas en el Capítulo 2.2.3. Las energías de enlace se corrigieron a través de la referencia de la línea de 284.8 eV del C1s. Dado que las dimensiones del haz de rayos X son de aproximadamente 1 x 3 mm², las muestras se han fijado al porta-muestras de forma que las franjas queden paralelas a la dimensión larga del haz. Las diferentes regiones se identifican visualmente a través de una pequeña abertura a lo largo del eje del cono del analizador que apunta perpendicularmente a la superficie de las muestras y se seleccionan con la ayuda de un manipulador xyz. Sin embargo, dado que las dimensiones de las franjas son del orden de 0.5 mm e inferiores, cada espectro puede contener contribuciones de las regiones vecinas. A pesar de eso, los cambios relativos resultan evidentes. Las deconvoluciones se realizaron con el software CasaXPS¹¹⁹, utilizando ajustes de línea gaussiana-lorentziana y una sustracción de fondo tipo Shirley.

1.7. Difracción de rayos X bidimensional

La difracción de rayos X se realizó en las condiciones descritas en el Capítulo 2.2.1. Dado que la anodización se produce en la superficie y provoca el crecimiento de nuevas fases, el plano basal no tiene una textura homogénea y puede provocar desviaciones en el ángulo de incidencia mayores de lo usual, y por tanto variaciones en la posición e intensidad de los picos, de modo que la integración contendrá también errores adicionales. Por lo tanto, los picos de metal Cu se han utilizado como referencia en cada zona. La dirección del haz incidente se define de modo que incide a lo largo de cada franja para todos los ángulos, y la posición específica inicial para cada franja se logró usando una tabla xy. Los espectros que se muestran se extraen de la señal 2D del detector bidimensional para facilitar la representación.

1.8. Raman

Los espectros RAMAN se obtuvieron en cada zona específica utilizando un espectrómetro Horiba-Jobin Yvon Labram HR800 con detector CCD refrigerado Open Electrode TE, utilizando un láser de 514.5 nm y una rejilla de 600 l^xmm⁻¹ que permite una resolución de entre 1-2 micras, como se mencionó en el Capítulo 2.2.4.

2. Proceso de formación de patrones oscilatorios

En lo que se conoce como electroquímica bipolar, cuando un material conductor se sumerge en un electrolito, al aplicar un campo externo, se crea un dipolo inducido entre sus bordes de sentido opuesto al campo externo aplicado. Así, un ánodo y un cátodo inducidos aparecen en los polos opuestos, donde pueden ocurrir reacciones de oxidación y reducción respectivamente. Por lo tanto, se espera que la oxidación del cobre tenga lugar en el ánodo inducido a un potencial externo impulsor que sea capaz de provocar una perturbación en la caída de potencial suficiente como para alcanzar el potencial mínimo de oxidación del cobre (Figura 39a). En cambio, si la pieza sumergida es aislante, solo se observa una débil perturbación del campo de sentido contrario a la que aparecería si fuera conductor (Figura 39b)

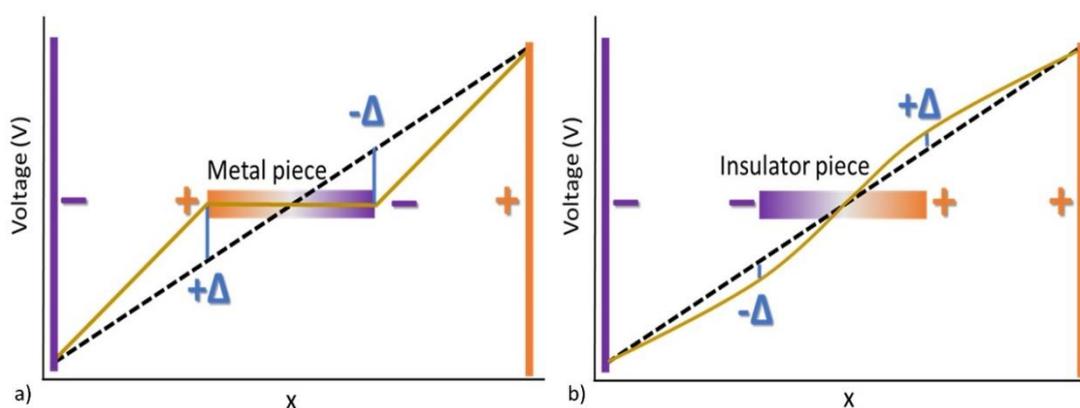


Figura 39. a) Esquema de perfiles de voltaje para el electrolito (negro) y para una celda con una pieza conductora sumergida bajo un campo externo aplicado (amarilla). b) Esquema de perfiles de voltaje para el electrolito (negro), y para una celda con una pieza aislante sumergida bajo un campo externo aplicado (amarilla). Los valores de Δ expresan la desviación de la caída de electrolito y contribuyen al dipolo inducido.

Como se observa en la Figura 41, la oxidación bipolar del cobre ocurre en el ánodo inducido. Sin embargo, no ocurre de forma lineal, según el potencial inicial inducido. En la configuración horizontal descrita en la Figura 39a, aparece la oxidación en forma de franjas perpendiculares a la dirección del campo. La propagación del frente de oxidación ocurre desde el ánodo inducido hacia el centro de la muestra. Esta orientación perpendicular ocurre siempre en la superficie independientemente de la forma del cobre sumergido (por ejemplo, cuadrado o circular) (Figura 40).

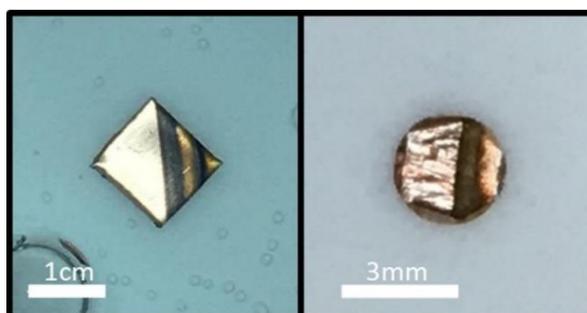


Figura 40. Frente bipolar para la oxidación de Cu en el ánodo inducido (lado derecho de la imagen) con un voltaje externo de 10V aplicado. A) Pieza de cobre a granel, b) Rejilla TEM de Cu en disoluciones de KOH 1M.

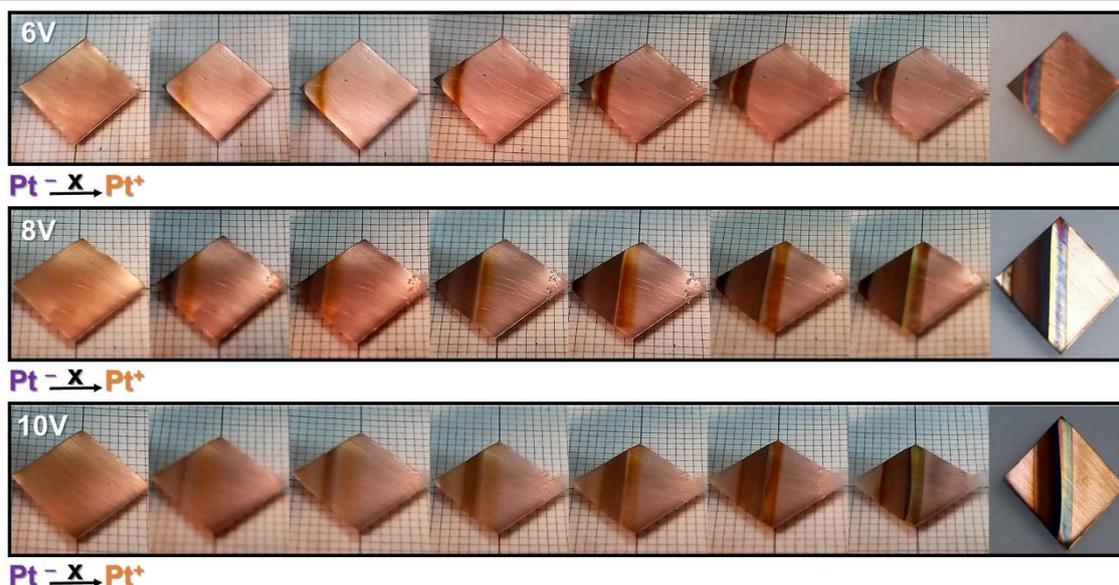


Figura 41. Evolución de (6 min) de la oxidación del cobre inducida a 6, 8 y 10 V entre electrodos conductores de Pt, siendo el Pt izquierdo negativo y el Pt derecho positivo. La imagen inicial en cada voltaje corresponde al tiempo cero y sin potencial aplicado. La última imagen de cada serie corresponde a la pieza una vez extraída de la disolución.

La Figura 41 muestra la evolución temporal de la anodización bipolar inalámbrica de la superficie de cobre, en función de la tensión externa aplicada entre los electrodos de Pt externos, durante un tiempo total de 6 minutos en todos los casos.

Si prestamos atención a la evolución temporal de cada serie individualmente (en las filas de la Figura 41), observamos que la secuencia de aparición de fases es muy parecida. Primero aparece una franja rojiza, después una franja café-negra que se intensifican en color con el tiempo. Además, a tiempos mayores, hay un avance de la zona negra y rojiza hacia el polo negativo inducido hasta aproximadamente el centro de las piezas. Finalmente, cuando el proceso se detiene, se encuentran hasta cuatro zonas diferentes con un color más oscuro que el original del cobre y aparentemente franjas de Cu metálico separándolas, en diferentes posiciones a lo largo del eje de la muestra alineado con el campo.

Si observamos la última columna de la Figura 41, que muestra las piezas una vez extraídas del electrolito y lavadas, en todos los casos se forma una zona de color café-negro, sugiriendo la formación de CuO (más aislante que el Cu metálico inicial). La anchura para esta franja depende del potencial aplicado, como se observa en las imágenes. Si comparamos los casos de 8 V y 10 V, el ancho final de dicha zona negra tiene una anchura mayor cuando el potencial aplicado es menor, pero a 6 V el voltaje es muy bajo y no se produce la propagación del frente. Simultáneamente a la aparición de la zona de color negro-café, aparece una segunda franja a la derecha, de color rojizo que sugiere la formación de Cu_2O , pero separada por una zona de color cobre, aparentemente sin reaccionar. La aparición de esta zona de cobre sin reaccionar es muy dependiente del voltaje aplicado, siendo más ancha cuanto menor es el voltaje aplicado. Como se espera que el potencial sea menor a medida que nos alejamos del vértice del rombo de Cu, la secuencia parece lógica a primera vista, con Cu^{+2} cerca del borde positivo y Cu^+ más lejos de él. Pero la evolución no es tan obvia porque aparece otra franja rojiza a la izquierda de la zona de color café-negro. Además, aunque la zona negra debería aparecer inicialmente en el vértice, donde se espera un mayor potencial, se observa que la fase negra originalmente generada en el vértice se disuelve (formación

de una especie soluble de cobre). Esta fase que se disuelve se forma en todas las muestras, aunque se hace especialmente notable a 10V.

Por lo tanto, de las instantáneas de la Figura 41, parece existir un fenómeno oscilatorio observable visualmente que depende en gran medida del voltaje externo aplicado y del tiempo de reacción.

3. Modelado teórico del proceso

3.1. Parámetros límite de la formación de patrones oscilatorios

Tras observar el proceso de formación de patrones oscilatorios de forma visual queda patente la formación de nuevas fases en la zona oxidada de la pieza sometida al campo bipolar. Estas nuevas fases formadas sugieren un cambio composicional y una posible formación de diferentes óxidos de cobre, que se evaluarán más adelante en este mismo capítulo.

Como ha sido ampliamente reportado en la bibliografía los óxidos de cobre son mucho más resistivos ^{117,118} que el cobre metálico. Más allá de la identidad de dichas fases, desde un enfoque puramente electrostático, la aparición de nuevas fases con mayor resistividad modificaría la conductividad de la pieza y también la distribución del campo local, generando cambios en los dipolos inducidos. Por lo tanto, es de interés evaluar los parámetros críticos que pueden modificar el dipolo original. Por ello, este sistema se ha estudiado mediante un enfoque puramente electrostático de elementos finitos con el programa COMSOL, considerando solo la superficie.

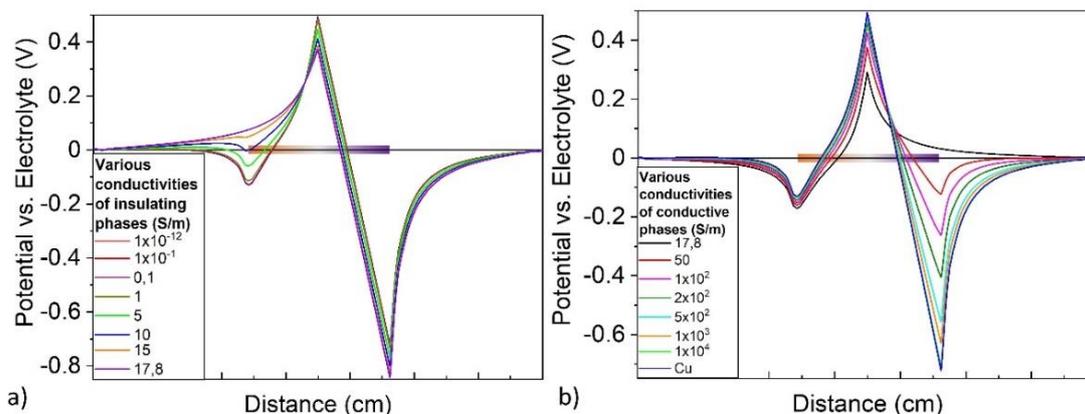


Figura 42. Simulación de perfiles de potencial (voltaje inducido-voltaje de electrolito) a través de la celda (muestra sombreada en el centro) para: a) varias conductividades de la fase oxidada formada vs. una misma conductividad para una pieza conductora y b) distintas fases reducidas formadas vs. una misma fase aislante

En la Figura 42a se observa cómo, para una misma conductividad del electrolito (1M KOH, 17.8 S/m^{115,116}), las diferentes conductividades simuladas para las nuevas fases formadas resultan en ánodos inducidos con diferentes potenciales inducidos. Estos potenciales generados son menores que los del dipolo inicial, incluso llegando a invertir el signo del ánodo inducido y transformándolo en cátodo. Para esta celda electroquímica, dicha inversión del dipolo se observa para una conductividad del material en el ánodo inducido de 5 S/m. Además, es significativo que la presencia de una fase menos conductora que la pieza original también distorsiona los potenciales

alcanzados en el polo opuesto, el cátodo inducido. Cuanto más aislante es la fase contigua mayores potenciales positivos se generan y menores potenciales negativos se alcanzan en el cátodo inducido.

Para facilitar la comparación, también se muestran modificaciones de la conductividad en el cátodo inducido en la Figura 42b. A medida que disminuye la hipotética conductividad del material en el cátodo inducido, también disminuye la intensidad del potencial del dipolo inducido, llegando a invertir el signo cuando se alcanza la conductancia del electrolito. Además, al igual que en el cálculo anterior la modificación de la conductividad del cátodo inducido provoca un cambio en los potenciales del ánodo inducido. Cuanto más aislante es la fase contigua mayores potenciales negativos se generan y mayores potenciales negativos se alcanzan en el ánodo inducido. Así, la combinación de ambos cálculos sugiere que podría aparecer una franja central con un potencial positivo y mayor que el potencial en cada borde de la pieza de cobre. Además, puede ocurrir una inversión en el signo del voltaje del polo del ánodo.

Dado que la formación del dipolo está relacionada con la desviación del potencial con respecto a la caída de voltaje del electrolito, como se muestra en la Figura 39, resulta lógico explorar el límite mostrado en la Figura 42a de la formación de una fase oxidada de 5 S/m para invertir el signo en diferentes electrolitos. En la Figura 43 se muestra que la inversión del signo solo ocurre cuando el medio tiene una conductividad mayor de 17.8 S/m. En otras palabras, se observa un cambio crítico cuando la diferencia entre la conductividad del electrolito y la conductividad del material tienen un orden de magnitud diferente.

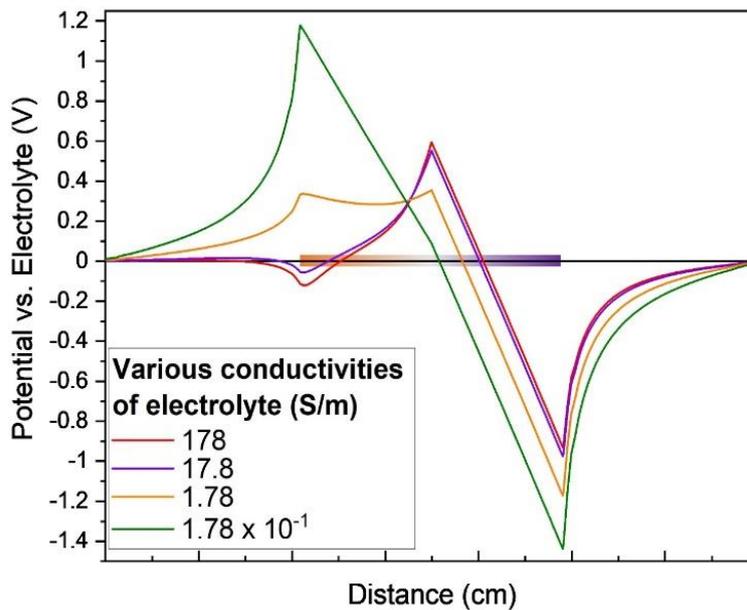


Figura 43. Simulación de perfiles de potencial (voltaje inducido-voltaje de electrolito) a través de la celda (muestra sombreada en el centro) para distintas conductividades del electrolito vs. una pieza con una mitad semiconductor (5 S/m) y otra conductora ($58.1 \cdot 10^6$ S/m)

Por lo tanto, existe un umbral en el que el potencial resultante en el ánodo inducido original cambia de signo desde el positivo original para un conductor a un valor negativo, esperado para materiales aislantes (Figura 39).

3.2. El caso dinámico en forma de olas de la oxidación bipolar del cobre

Como se esperaba tras el estudio de parámetros de conductividad que generan cambios críticos, una medida de resistencia de dos puntas muestra que todas las fases formadas son más aislantes que el cobre de partida. Las resistencias obtenidas de las zonas marrones y negras oxidadas son de $10^4 \Omega$ y $10^{10} \Omega$ respectivamente. El valor para la zona marrón está de acuerdo con la conductividad ofrecida por la bibliografía para un Cu_2O ^{117,118}. En cambio, el valor de la zona negra es algo bajo de lo reportado para un CuO ^{117,118} por lo que es posible que no se trate solo de un óxido de cobre (II) sino que exista otra fase adicional o sea una fase no estequiométrica.

Sobre la base del cálculo del apartado anterior y los patrones observados experimentalmente, se han realizado simulaciones basadas en las diferentes instantáneas de la formación de las zonas observadas durante la oxidación utilizando el modelo electrostático COMSOL. Como se observa en la Figura 44, las simulaciones pueden explicar la existencia de dipolos o subdipolos secundarios en la superficie oxidada de Cu. La Figura 44 muestra el esquema de las franjas simuladas (fila 1), las curvas de isopotencial simuladas (fila 2), la distribución de carga a lo largo de la pieza de Cu inmersa (fila 3) y los perfiles de voltaje (fila 4) para los patrones de evolución observados visualmente.

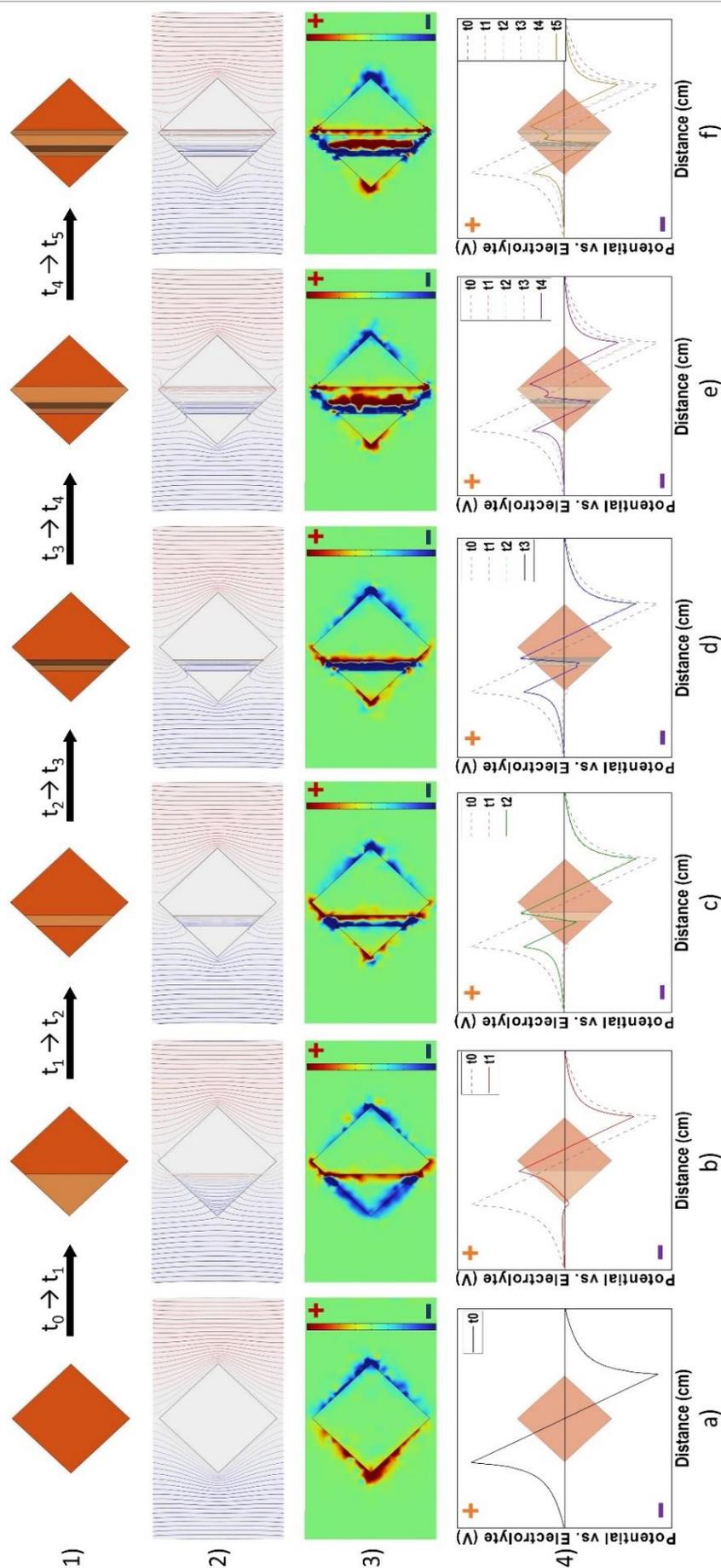


Figura 44. Modelado de elementos finitos por COMSOL de cada una de las zonas detectadas, asumiendo que las fases más aislantes se forman en diferentes etapas. Las filas corresponden al 1) esquema visual, 2) líneas isopotenciales, 3) distribución de carga y 4) perfil de voltaje lineal a lo largo del eje principal del campo eléctrico.

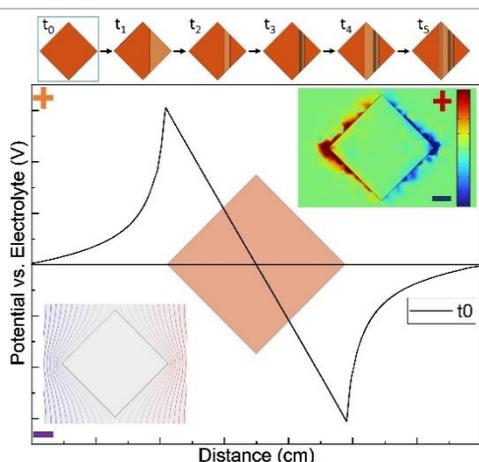


Figura 45. A t_0 : Perfil de potencial, distribución de carga (arriba a la derecha) y las líneas isopotenciales (abajo a la izquierda).

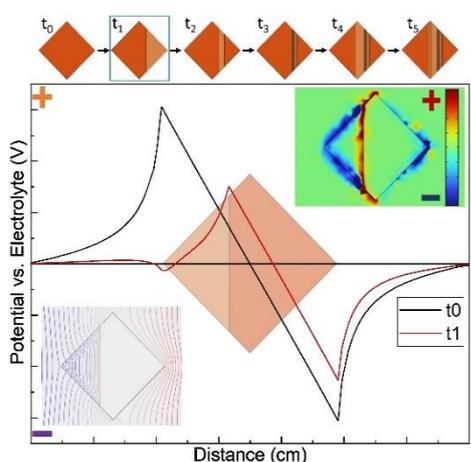


Figura 46. A t_1 : Perfil de potencial, distribución de carga (arriba a la derecha) y las líneas isopotenciales (abajo a la izquierda).

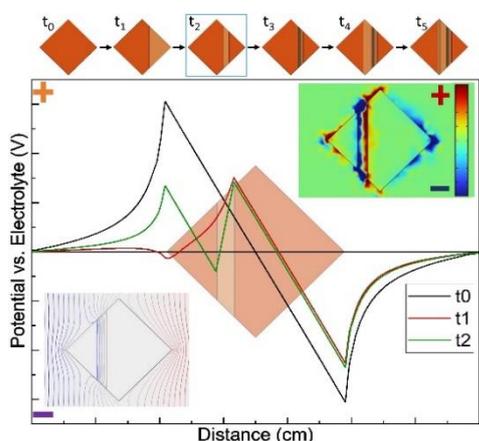


Figura 47. A t_2 : Perfil de potencial, distribución de carga (arriba a la derecha) y las líneas isopotenciales (abajo a la izquierda).

Para una mejor visualización, en la Figura 45 se muestra la primera instantánea del sistema a tiempo inicial; exactamente en el momento en el que se impone el campo eléctrico externo. El cálculo muestra cómo aparece un dipolo en los bordes de la pieza de Cu sumergida.

Este dipolo genera una fase menos conductora, ánodo inducido, debido a la oxidación que ocurre y, por tanto, se crea una franja de material menos conductor con la aparición de su nuevo dipolo inducido, que se presenta con polos invertidos respecto al dipolo existente a tiempo inicial. Por tanto, después de que aparezca una primera fase aislante (Figura 46) en la superficie de cobre, en la zona de oxidación aparece un subdipolo que invierte la dirección, siguiendo la dirección del campo. El nuevo dipolo inducido generado, en la nueva fase, no es de la misma intensidad que el generado a t_0 , ya que ha aumentado la distancia al electrodo conductor de Pt y ha aparecido el apantallamiento de una zona más aislante debida a la franja previa, pero conserva la misma dirección que a t_0 , es decir, opuesta al campo externo.

Por lo tanto, un potencial inducido positivo se genera en el límite de la parte más conductora. Además, el potencial alcanzado en el cátodo también es considerablemente más pequeño.

En la Figura 47 se observa la aparición de una fase metálica a la izquierda de la pieza. En este t_2 se simula la creación de esta zona conductora en el extremo anódico. Esta franja conductora en la zona de oxidación crea un dipolo en sentido contrario a la dirección del campo impuesto. Tras esta zona, le sigue una zona poco conductora que va a favor del campo, para terminar con una zona nuevamente conductora que se opone al campo. Esto provoca una oscilación en los potenciales inducidos a lo largo de la muestra. Se observa también como se ha intensificado el polo negativo de la fase más aislante.

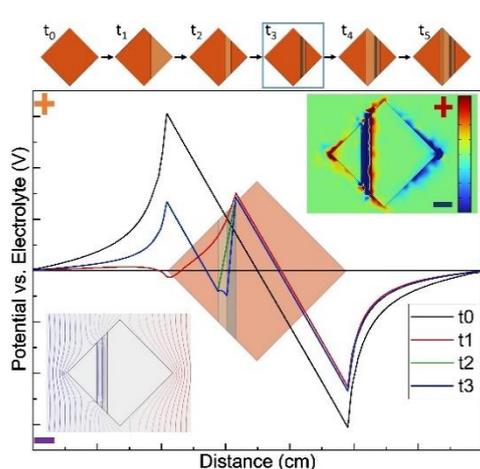


Figura 48. A t_3 : Perfil de potencial, distribución de carga (arriba a la derecha) y las líneas isopotenciales (abajo a la izquierda).

Mientras, el dipolo formado por la última zona conductora aparecida es de la misma intensidad que a t_1 , no se ve afectado por la aparición de dicha franja. Esto hace que sea casi simultánea la formación de otra fase aún más aislante de forma contigua (Figura 48). Esta nueva fase crea una pequeña distorsión de la línea de potencial en la fase menos conductora anterior, pero no perturba más la oscilación.

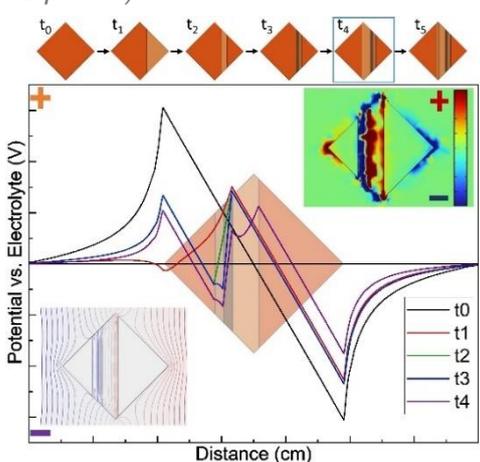


Figura 49. A t_4 : Perfil de potencial, distribución de carga (arriba a la derecha) y las líneas isopotenciales (abajo a la izquierda).

Como la zona conductora de la derecha tiene un dipolo inducido de suficiente intensidad como para continuar oxidando, aparece otra zona oxidada de menor conductancia (Figura 49)

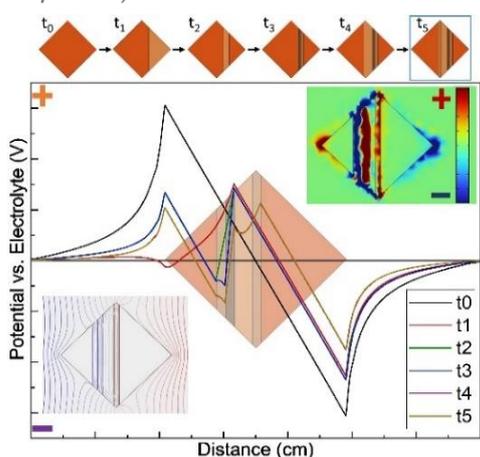


Figura 50. A t_5 : Perfil de potencial, distribución de carga (arriba a la derecha) y las líneas isopotenciales (abajo a la izquierda).

Esto provoca tres distorsiones, la primera en la zona conductora de la izquierda donde desplaza la línea de potencial a potenciales negativos. Segundo, modifica hacia potenciales más negativos las zonas más aislantes, sobre todo el máximo contiguo. Por último, modifica significativamente el dipolo formado en la fase más conductora de la derecha. Finalmente, aparece otra fase más, contigua, que no provoca cambios en los perfiles de potencial. (Figura 50).

Puesto que cada subdipolo en las zonas conductoras ve disminuido su potencial, esta propagación observada alcanza su fin cuando el potencial del dipolo inducido de las fases conductoras es insuficiente para oxidar al cobre y es en ese punto en el que se para la reacción. Dicho de otro modo, la oxidación ha ocurrido con un efecto cascada oscilatorio, que finaliza cuando ya no se alcanza el potencial necesario para la oxidación de Cu.

Por lo tanto, las simulaciones de elementos finitos de COMSOL nos proporcionan un modelo simple para comprender la evolución dinámica de las ondas u oscilaciones a medida que aparecen nuevas zonas de oxidación en la superficie de cobre con alta resistencia. Como se observa en las Figura 42 y Figura 44, la alternancia de zonas positivas y negativas inducidas después de la aparición de fases más aislantes desplazan el máximo de potencial inducido hacia el centro de la muestra, pero con un potencial positivo menor, y también induce zonas negativas donde originalmente aparecía un potencial positivo, lo que puede inducir la reducción del cobre previamente oxidado. Como resultado existe una oscilación espacial de la oxidación, pero también temporal.

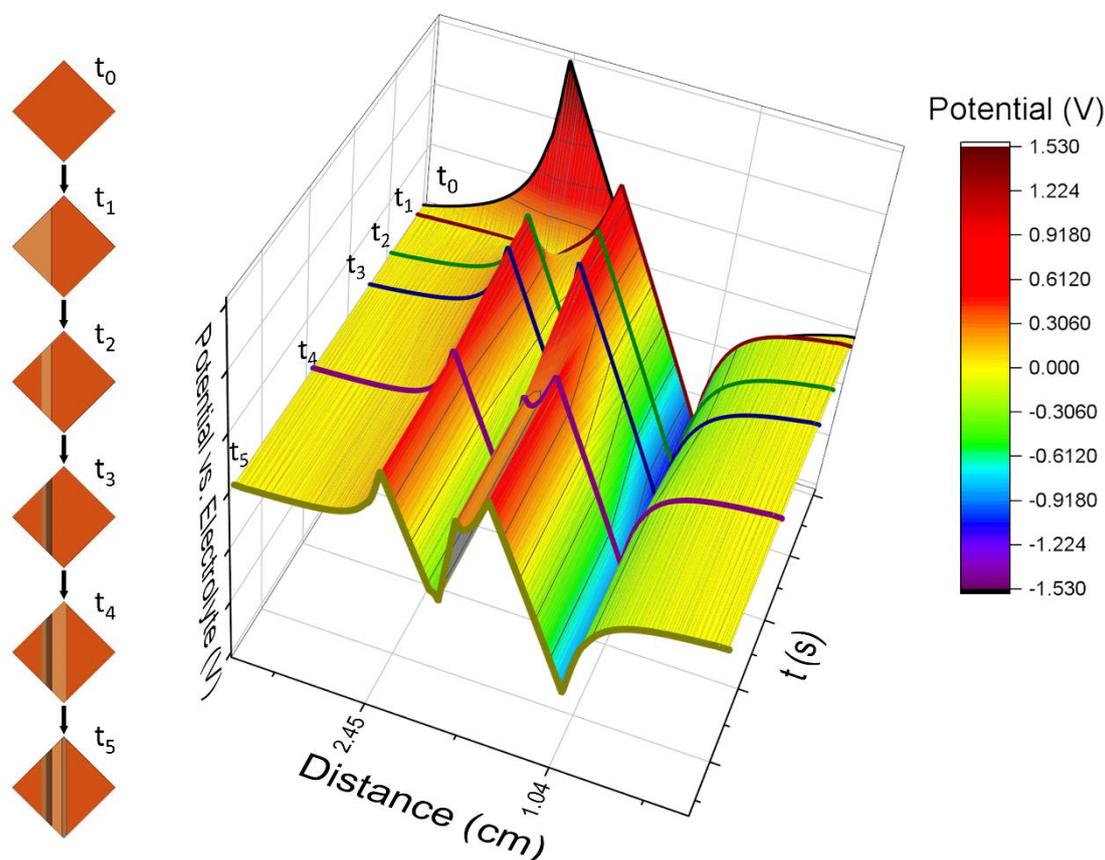


Figura 51. Evolución temporal y espacial del perfil de potencial simulado en la superficie de cobre, a medida que se forman fases aislantes oxidadas. Cada paso de tiempo, t_0 a t_5 , se relaciona con las imágenes colocadas en el lado izquierdo. Tenga en cuenta que las dimensiones espaciales de la muestra están delimitadas por t_0 máximas líneas guía de la distancia.

Tales simulaciones, basadas en las observaciones experimentales, también pueden visualizarse como la interferencia entre la caída de voltaje a través de las franjas más aislantes y los dipolos inducidos en las franjas conductoras, ya que los dipolos inducidos de las fases aislantes se alinean con el campo externo y los de las fases conductoras se oponen al campo externo. La alternancia de polarización da lugar a una secuencia dinámica de dipolos resultantes, todos de menor magnitud que la encontrada

en el t_0 inicial, y a una evolución en el tiempo que cambia entre cargas inducidas positivas y negativas. (Figura 51). Tal oscilación temporal induce oxidación y reducción consecutiva en las mismas coordenadas espaciales, produciendo un comportamiento oscilante espacial y temporal.

4. Caracterización de las fases formadas para el caso del Cu

Una vez estudiado de forma teórica, en base a la electrostática, el caso dinámico bipolar de formación de patrones oscilatorios de la oxidación del cobre hemos considerado necesario una caracterización de las fases formadas (cada una de las franjas u olas). Esta caracterización puede apoyar los datos teóricos sobre el descenso de la conductividad, así como dar luz sobre los procesos electroquímicos que han ocurrido en el material al ser sometido a un potencial sin contacto.

La caracterización realizada sobre el conjunto de franjas de las muestras se realizó ex situ y con resolución espacial. Los datos, en cada caso, van acompañados de una imagen óptica de la pieza de Cu para una fácil identificación de cada una de las fases estudiadas. La nomenclatura de las diferentes zonas es homogénea para todas las técnicas de caracterización y se basa en el color observado. Finalmente, Las zonas del mismo color se comparan en diferentes muestras.

Existe cierto grado de variabilidad en el aspecto de las franjas entre diferentes lotes de cobre utilizados con la misma referencia comercial. Además, el diferente protocolo a la hora de imponer el voltaje entre la fuente de alimentación y potencióstato también induce pequeñas diferencias en el ancho de las franjas producidas. Además, se observan pequeños cambios en la curvatura de las franjas (zonas) y se correlacionan con la flexión durante el corte en piezas cuadradas. Sin embargo, los resultados de las técnicas que siguen han mostrado resultados reproducibles para cada zona a pesar de esta variabilidad en el aspecto o tamaño.

4.1. SEM/EDX

Las imágenes de SEM (Figura 52) fueron tomadas sobre una pieza de Cu que fue tratada con un voltaje externo de 8V durante 6 min. Las imágenes evidencian la microestructura original de la lámina de Cu utilizada y el crecimiento de fibras agrupadas en la zona Z4, correspondiente a la franja negra. También la zona Z3 muestra la aparición de microcristales de menor tamaño que los de Z4. En la Figura 52b se observa como en el interior de la franja Z4 hay una subestructura de franjas que no se ha observado a mayor ampliación, pero ello manifiesta una clara evidencia de que se trata de un proceso complejo en forma de onda que evoluciona con el tiempo.

Una primera evaluación de los cambios químicos debido al tratamiento bipolar proviene del estudio ex situ del contenido relativo de oxígeno, a través de EDX, a lo largo del eje principal de la muestra (Figura 52c). En él, es obvio que las regiones Z3 y Z4 tienen las mayores relaciones O/Cu, aunque también se observa un pequeño aumento de oxígeno para Z2 y Z5-Z6. Sorprendentemente, el contenido de oxígeno en Z2 es menor que en Z3 y Z4. Es importante remarcar aquí que el EDX es una técnica experimental no cuantitativa, por lo tanto, no se puede extraer tampoco una estequiometría relativa a partir de tales valores. Además, la lámina de cobre subyacente contribuye a la señal y la sensibilidad al O, en esta técnica, es baja. Sin embargo, la variación relativa sí es indicativa.

Por lo tanto, la visualización original de este proceso, incluida la variación obvia en el contenido oxígeno de las diferentes franjas aparecidas tras el tratamiento bipolar, observada en EDX, sugiere que el grado de oxidación del cobre sigue un patrón inusual en el espacio y contiene varios procesos redox.

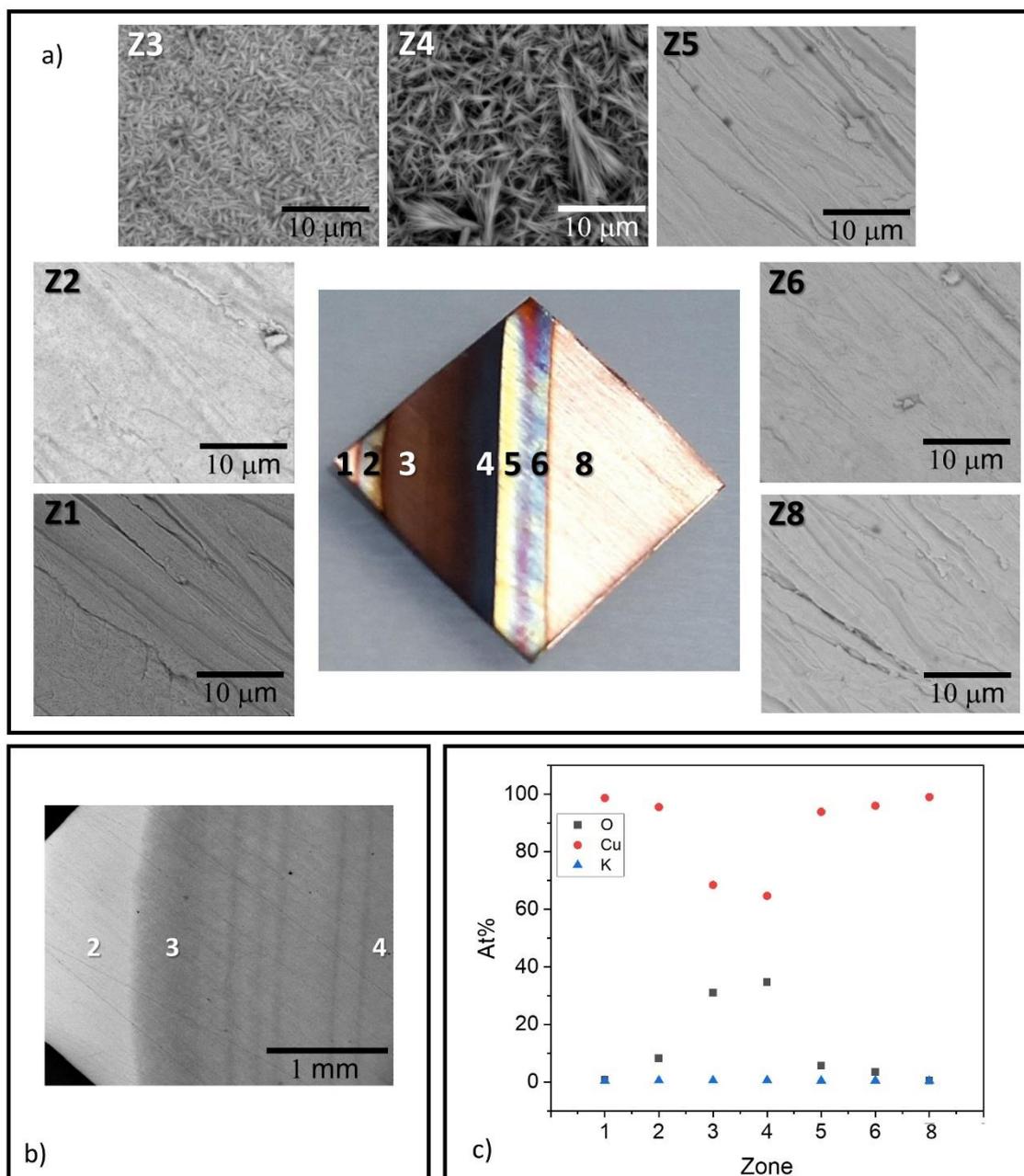


Figura 52. a) Imágenes SEM con resolución espacial correspondientes a las diferentes zonas marcadas en la imagen óptica para una muestra de cobre tratada con un voltaje externo de 8V. b) Imágenes SEM de detalle con menor resolución que muestran franjas internas en la zona Z4. c) Cambio relativo (EDX) en el contenido atómico relativo de O, K y Cu. (Téngase en cuenta que la señal del cobre metálico subyacente cambia el % de cobre global y, por lo tanto, el eje es arbitrario).

4.2. Voltametría cíclica: CV

Para evaluar el número y tipo de procesos redox posibles para el Cu en KOH 1M, se realizó un CV en un hilo de Cu conectado directamente, es decir, sin tratamiento bipolar. Se exploraron dos modos de barrido diferentes iniciando ambos en el potencial

de descanso. Dichos barridos corresponden a una dirección anódica del material de partida o iniciando la CV con una reducción que pudiera eliminar el Cu_2O presente siempre en las superficies de Cu. (Figura 53 y Figura 54).

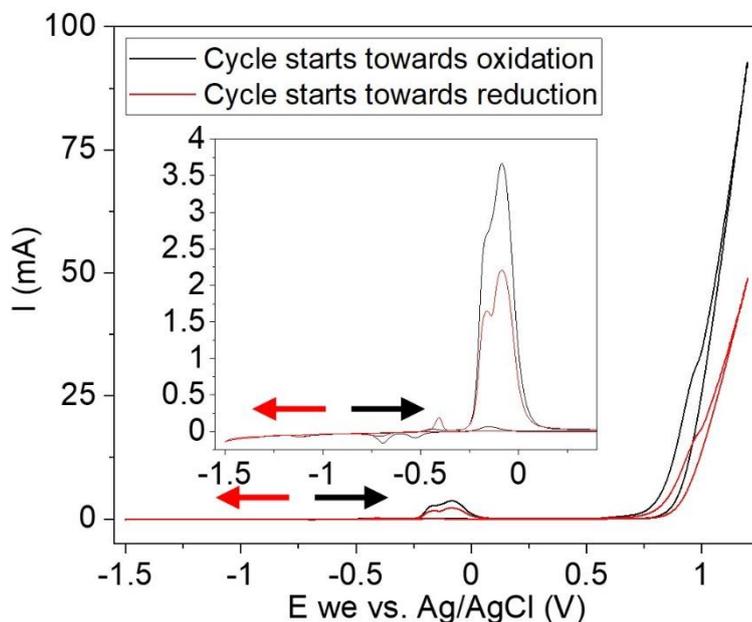


Figura 53. CV del cobre en 1M KOH, comenzando tanto en la dirección de oxidación (negro) como en la dirección de reducción (rojo) en el rango disponible desde el potencial de circuito abierto (-0,5 V frente a Ag/AgCl) utilizando una velocidad de barrido de 20 mV/s

La Figura 53 muestra que, si la exploración del CV comienza con la reducción, aparecen dos pequeñas ondas casi no observables, en E_{red} -0.7 V y -1.15 V frente a Ag/AgCl, que pueden corresponder a la reducción del Cu_2O superficial a Cu metálico. Se cree que la pequeña intensidad de tales ondas está relacionada con la pequeña cantidad de Cu_2O endémicamente presente en la superficie de Cu (ver inset de la Figura 53). La oxidación de retorno correspondiente muestra una onda pequeña a E_{ox} -0.4 V y dos ondas más grandes a E_{ox} -0.2 V y -0.1 V frente a Ag/AgCl. Se observa una onda adicional a E_{ox} 0.9 V frente a Ag/AgCl superpuesta con la oxidación de agua.

Sin embargo, si la exploración del CV comienza desde el potencial de descanso directamente hacia la oxidación, se obtienen ondas similares, pero la primera oxidación cerca de E_{ox} -0.4 V vs. Ag/AgCl se desplaza y tiene una intensidad más baja, mientras que las ondas más intensas están a E_{ox} -0.2 y -0.1 y 0.9 V vs. Ag/AgCl, como también ocurre para la oxidación del agua. El retorno catódico tiene dos ondas de menor intensidad a E_{red} -0.5 y -0.7 V vs. Ag/AgCl, y muestra que no existe reversibilidad para las ondas más intensas a -0.2 y -0.1 V vs. Ag/AgCl. Si bien las ondas más pequeñas en los barridos iniciales probablemente estén relacionadas con la reducción de Cu_2O o su formación a partir de Cu (según la dirección), observamos varios procesos a sobrepotenciales más grandes que pueden implicar en principio la formación de CuO o de estados de oxidación mayores de +2.

Además, la existencia de una onda superpuesta a la oxidación del agua sugiere un mayor estado de oxidación del cobre ($> +2$), una posible irreversibilidad y un cambio en el pH derivado de la formación de O_2 . Por ello, se realizó (Figura 54) un barrido dentro de un rango de voltaje menor y con varios barridos secuenciales que pueden determinar qué procesos no son reversibles. El pico anódico a -0.4 V frente a Ag/AgCl que se supone que es la formación de Cu_2O aparece solo en el primer barrido. Luego se

muestra que las dos grandes ondas a -0.2 y -0.1 V frente a Ag/AgCl son irreversibles, y solo se ve una pequeña onda de reducción, vista con anterioridad a -0.5 V, en el barrido catódico. Intrínsecamente, está claro que la oxidación del cobre más allá del Cu_2O es irreversible, incluso si no se alcanza el potencial de 0.9 V cerca de la oxidación del H_2O , probablemente porque las fases formadas incluyen Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ son mucho más aislantes o porque algunas fases se desprenden o solubilizan. Es interesante observar cómo las dos grandes ondas se fusionan en el segundo barrido mientras que varias ondas coexisten con potenciales similares en barridos consecutivos. Una vez más, la oxidación del cobre parece ser compleja, incluso en la misma superficie con contacto directo.

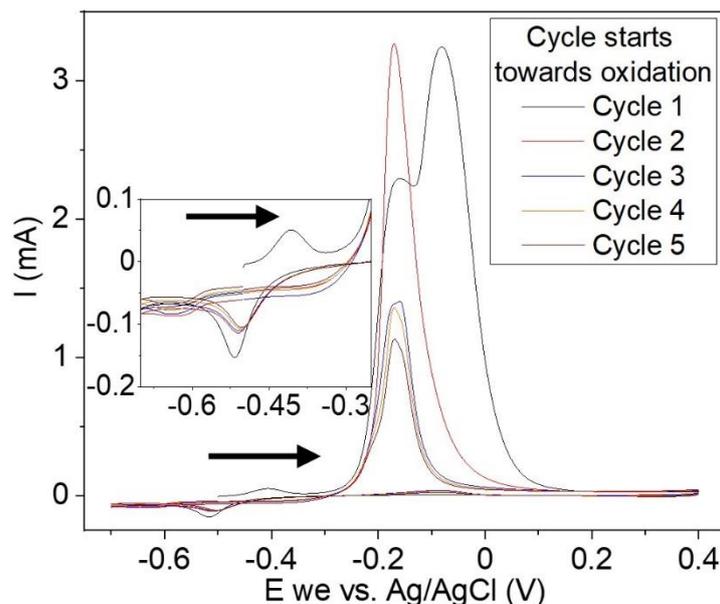


Figura 54. CV secuencial en un rango más pequeño que no alcanza las ondas correspondientes a la evolución de O_2 y H_2 . Los barridos comienzan en el potencial de circuito abierto y se realizan en dirección anódica a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Anteriormente ha sido reportado en la literatura¹²⁰⁻¹²⁹ la oxidación electroquímica por contacto directo de electrodos de cobre en disoluciones acuosas alcalinas con resultados similares, aunque también con algunas contradicciones. En general, se observan hasta cuatro ondas de oxidación y dos ondas de reducción, con mecanismos complejos e interconversión entre varias especies, incluyendo la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a potenciales más bajos que el Cu_2O , y el $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ^{130,131}. Se proponen especies solubles adsorbidas junto con la reducción simultánea de CuO y Cu_2O a Cu , y la deshidroxilación del tetrahidróxido a óxidos CuO y Cu_2O . Un esquema simple que resume los posibles procesos sería el siguiente:

- Ondas anódicas (corriente positiva)
 - $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
 - $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}_x$ no estequiométrico
 - $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$
- Ondas catódicas (corriente negativa)
 - Deshidroxilación $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{CuO}$ y Cu_2O
 - Cu_2O y CuO (reducción de Cu^{+2} especies) $\rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$

Asimismo, en nuestra opinión, no se puede descartar la formación óxidos no estequiométricos y otras fases de valencia mixta como CuO_x , K_xCuO_2 y Cu_4O_3 , con estados de oxidación mixtos, o incluso hidroxicarbonatos de cobre por posible absorción de CO_2 y no se descartan en este estudio.

Vale la pena señalar aquí que la voltametría cíclica en una pieza de cobre conectada no representa la distribución de potencial bipolar real. Todos los procesos en un CV implican un cambio en la superficie que influye en el siguiente proceso, mientras que, en una configuración bipolar, los potenciales altos están disponibles sin la exposición previa a potenciales más bajos, y cada zona puede estar sujeta a un potencial diferente, modificando el posible mecanismo de reacción. Aun así, la información de la voltametría es un buen indicio de los posibles procesos. En este trabajo se considera que el mismo tipo de procesos deberían ser posibles, pero, como se establece un sistema bipolar inducido, la superficie de cobre está sujeta a un gradiente de potencial, y por lo tanto la superficie del ánodo inducido está inicialmente sujeta a cada uno de los potenciales oxidantes.

4.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

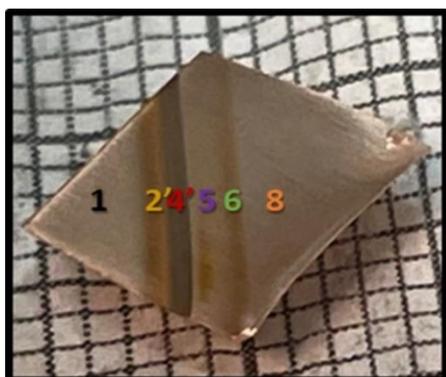


Figura 55. Esquema de las zonas estudiadas por XPS en la muestra de Cu tratada con un potencial externo de 8V

La caracterización por XPS y difracción de rayos X de las franjas formadas sobre el Cu puede ofrecer una información adicional y mucho más refinada que el EDX. Podremos extraer los estados de oxidación alcanzados en cada posición del eje principal del campo, i.e. en cada una de las zonas o franjas aparecidas tras el tratamiento bipolar indicando su estequiometría. En condiciones iniciales, el mayor potencial en el ánodo inducido estará en el vértice más cercano al electrodo conductor de Pt negativo (Figura 38, Figura 39 y Figura 41), y debería disminuir si se aleja de esa posición hacia el centro de la pieza de Cu. Por lo tanto, la fase formada en el vértice debería requerir un potencial mayor, mientras que las fases formadas a distancias mayores de los vértices requieren un potencial menor y se esperaría que presentaran estados de oxidación más bajos.

La Figura 56 muestra los espectros generales de XPS de las regiones analizadas, nombradas como; Z1, Z2, Z4, Z5, Z6 y Z8 (Figura 55), así como el de una superficie de referencia con un monocristal metálico de Cu(111) limpio (pulverización con Ar) medido en el mismo sistema de XPS. Se identifican en ellas las principales líneas XPS y Auger. Además, de las líneas asociadas al cobre, observamos la presencia de carbono, oxígeno y potasio en todas las regiones, así como trazas insignificantes de silicio y nitrógeno. La presencia de potasio en los espectros generales sugirió trazas ocluidas del disolvente. Sin embargo, una limpieza adicional en agua indujo a una carbonatación adicional. La comparación con la referencia de una superficie mono cristalina de Cu(111) ayudó a visualizar las señales que corresponden a las especies de carbono y oxígeno. De la figura podemos concluir que las superficies están limpias tras el proceso de electro-oxidación en agua y la inevitable exposición a la atmósfera, a excepción del carbonato endémico (resultante de la adsorción de CO_2) o el potasio remanente.

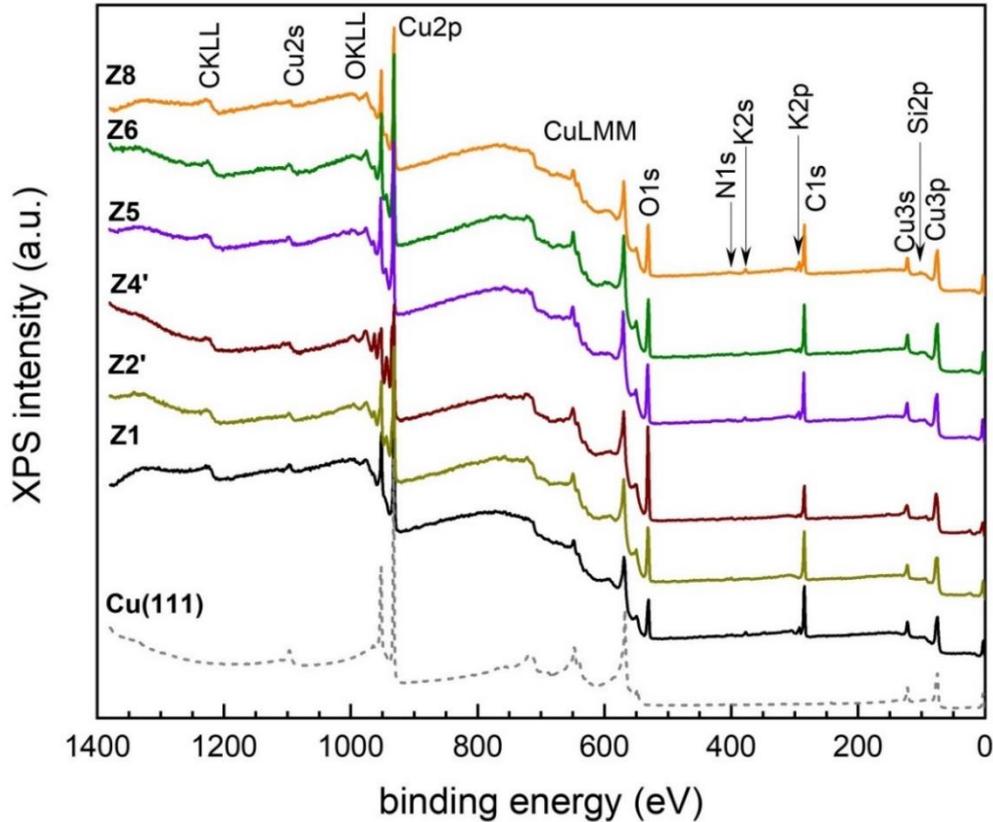


Figura 56. Espectros generales de XPS de las regiones Z1, Z2', Z4', Z5, Z6 y Z8 y de una referencia de superficie monocristalina de Cu(111) limpia. Las principales líneas XPS y Auger se identifican en los espectros. Además de las líneas asociadas al cobre, se indica la presencia de carbono, oxígeno, potasio, así como pequeñas trazas de silicio y nitrógeno.

La Figura 57 (a), (b), (c) y (d) muestra los espectros XPS de alta resolución de las líneas C1s, O1s, Cu2p y CuLMM, respectivamente, para las mismas regiones discutidas en el estudio de espectros de XPS (Figura 56). A primera vista, la zona Z4 se distingue claramente del resto en los espectros Cu2p XPS. La línea Cu2p de Z4 muestra una señal extra centrada alrededor de 935 eV y un satélite a mayor energía que puede corresponder principalmente a hidróxidos de Cu(II) y en menor medida a carbonatos¹³²⁻¹³⁴, ya que se correlaciona con una señal de O1s típica de grupos OH⁻ y CO₃²⁻. El resto de las regiones presentan un dominio de Cu₂O en la superficie (con varios espesores de Cu₂O posibles) con una *binding energy* del pico principal situada en 932.2 eV¹³⁴ energía suficientemente separada de los 932.6 eV (cobre metálico) y de 933.8 eV (CuO).

La Figura 57d confirma aún más el predominio de Cu₂O en la superficie (con una energía cinética de 916.9 eV) con alguna contribución de la lámina de cobre metálico de debajo (918.6 eV). Se esperan aportes de hidróxidos y carbonatos en torno a 916 eV, por lo tanto, a menor energía que la correspondiente al Cu₂O, y, de hecho, para la región Z4 aparece un hombro en ese rango de energía. La característica principal asociada a CuO debería estar centrada en 918 eV, pero no se observa una característica clara a esta energía. De las líneas de Auger no podemos excluir la fase CuO en Z4. La línea O1s muestra que sí está presente la fase CuO en Z4, aunque sería en pequeña cantidad y acompañaría a una especie de hidróxido de cobre, de acuerdo con los espectros de Cu2p de la Figura 57c.

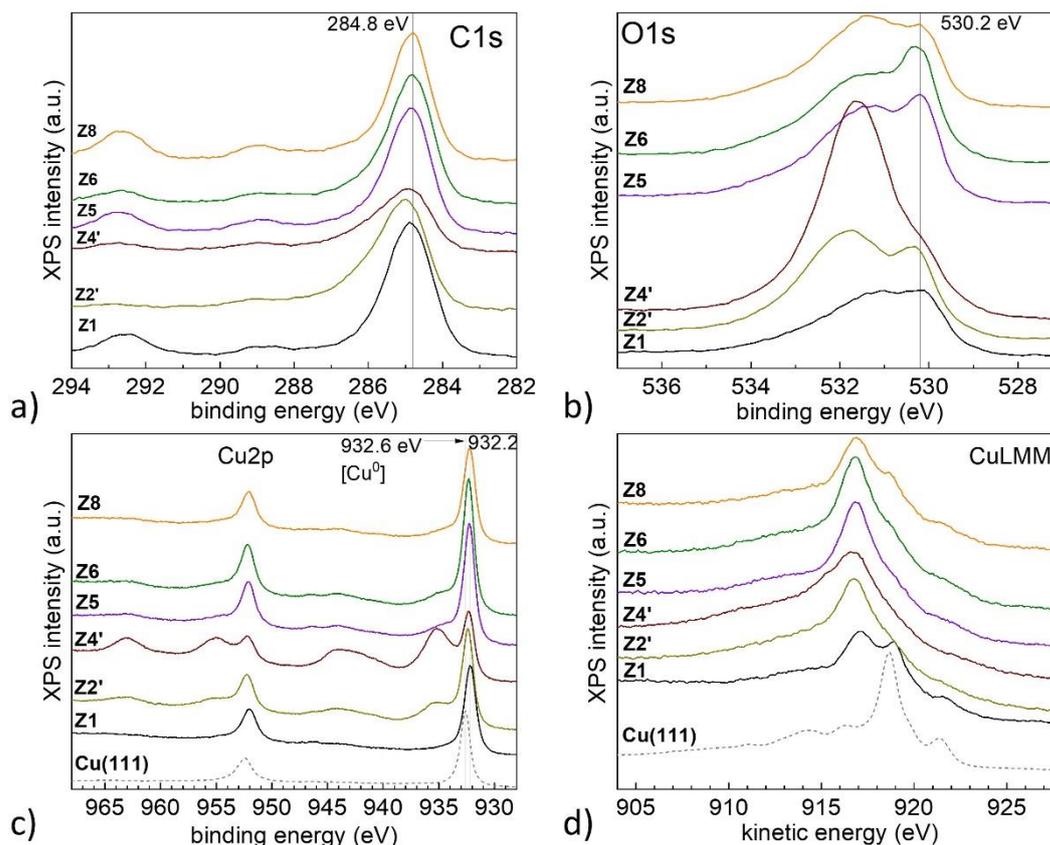


Figura 57. Espectros de alta resolución a) C1s, b) O1s, c) Cu2p y d) CuLMM para las diversas zonas descritas en la Figura 55. Otros voltajes reproducen resultados. Tenga en cuenta que las zonas 2 y 4 pueden contener las zonas 4 y 2 respectivamente, ya que el haz incidente (0,8-1 mm) es más ancho que las franjas (casi o menos de 5 mm).

Complementariamente, el color de cada franja es de hecho una valiosa evidencia, ya que se sabe que las fases estequiométricas tienen absorciones específicas y, por lo tanto, el negro representa una evidencia de Cu no estequiométrico o de CuO con pequeño tamaño de partícula, aunque también puede dificultar la visualización de fases menos coloreadas. El espesor, la microestructura y el tamaño de partícula también son importantes en ese sentido. Así, a pesar de las diferencias de color, Z5, Z6 y Z8 son similares a primera vista en XPS, evidenciando la existencia de Cu₂O probablemente en diferentes cantidades, pero Z6 también muestra, cuando se seca en atmósfera, un grado diferente de color verde azulado y efecto brillante que puede concordar con la presencia de impurezas del cobre o la formación simultánea de hidróxidos de cobre, hidroxicarbonatos. Se ha investigado la posible presencia de algunas impurezas, pero no se han observado, ya que, por ejemplo, el Cr (50 ppm en el Cu comercial usado) quedaría enmascarado por la intensa línea Auger de Cu L3M45M45 a aproximadamente 570 eV en la Figura 56.

Así, el XPS es una herramienta útil, evidenciando especies de hidróxido y también la presencia endémica de carbonatos en la muestra. También evidencia la existencia de especies de Cu₂O en coordenadas espaciales de la muestra, a la izquierda y derecha de las zonas donde las principales especies de Cu⁺² detectadas son Cu(OH)₂ y posiblemente (ver Capítulo 4.1.7).

Al mismo tiempo, el borde donde existe el ánodo inducido inicial, una zona de alto potencial es negro en etapas iniciales, pero termina mostrando solo las señales de metal

Cu para voltajes externos aplicados de 8 y 10 V, evidenciando posiblemente una oxidación que da lugar a la especie aniónica soluble de tetrahidróxido de cobre, como se describe en la literatura ¹²⁷, o una reducción que se consideraba irreversible.

En las Figura 58 y Figura 59, se proporcionan estudios adicionales con los picos de XPS deconvolucionados. Los ajustes de mínimos cuadrados de las líneas C1s y O1s usando el software CasaXPS ¹¹⁹ para todos los componentes se muestran en las Figura 58 y Figura 59. El ajuste se realizó tras una resta del fondo de tipo Shirley usando una combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas bajo la restricción de ancho completo idéntico a la mitad del máximo (FWHM). La deconvolución muestra que la región C1s exhibe cinco componentes en 284.8 (usado como referencia), 285.7, 286.6, 287.8 y 289.0 eV, respectivamente, que se asignan principalmente al carbono grafitico (284.8 eV), carbono CC/CH (sp³) (285.7 eV), enlace CO(H) (286.6 eV), CO₂ adsorbido y formatos (287.8 eV) o carbonatos (289.0 eV), respectivamente ¹³⁵⁻¹³⁷ en todas las zonas. La característica ubicada en 292.6 eV en la Figura 57a corresponde a la K2p_{3/2}. Hemos seleccionado en los ajustes cinco componentes ya que este es el número mínimo de líneas que proporcionan un ajuste satisfactorio con FWHM realista (1.2-1.4 eV) (ver Figura 58 y Figura 59).

De la región O1s obtenemos las siguientes cinco componentes: 530.2, 531.2, 531.9, 532.8 y 533.8 eV, respectivamente, con valores de FWHM entre 1.1 y 1.4 eV. La componente de 530.2 eV se puede asignar al óxido de red (Cu-O) y está de acuerdo con el valor aceptado correspondiente a la fase Cu₂O ^{134,135} mientras que las líneas 531.2 y 531.9 eV contienen aportes de hidróxidos, formatos y CO₂ adsorbido y al enlace CO y carbonatos, respectivamente ^{135,136}. La presencia de agua molecularmente fisisorbida es altamente improbable a temperatura ambiente y bajo UHV ¹³⁷ pero su eventual presencia sería revelada por la función 532 eV. Las contribuciones del óxido de silicio (alrededor de 533 eV) que probablemente surjan del material de vidrio usado y no se pueden descartar, pero deberían ser menores dada la pequeña cantidad de silicio detectada en los espectros del estudio (Figura 56). En la mayoría de las zonas se pueden descartar componentes de óxidos con defectos o no estequiométricos, ya que O1s aparecería a 531 eV, pero en Z4 no se puede descartar ya que posee con una señal en esa región de energía ¹³⁸. La paramelaconita no estequiométrica, Cu₄O₃, o CuO_x o K_xCuO₂, todas fases de color negro, podría tener señales en esa zona.

La deconvolución, en resumen, confirma que los cambios más relevantes corresponden a la región Z4, con formación de Cu(OH)₂, mientras que Cu₂O o Cu predominan en otras zonas, con diferentes espesores. CuO no se puede descartar de los datos XPS dada la sensibilidad superficial de la técnica. Los carbonatos e hidroxycarbonatos probablemente estén presentes en cierta medida debido a la exposición al CO₂.

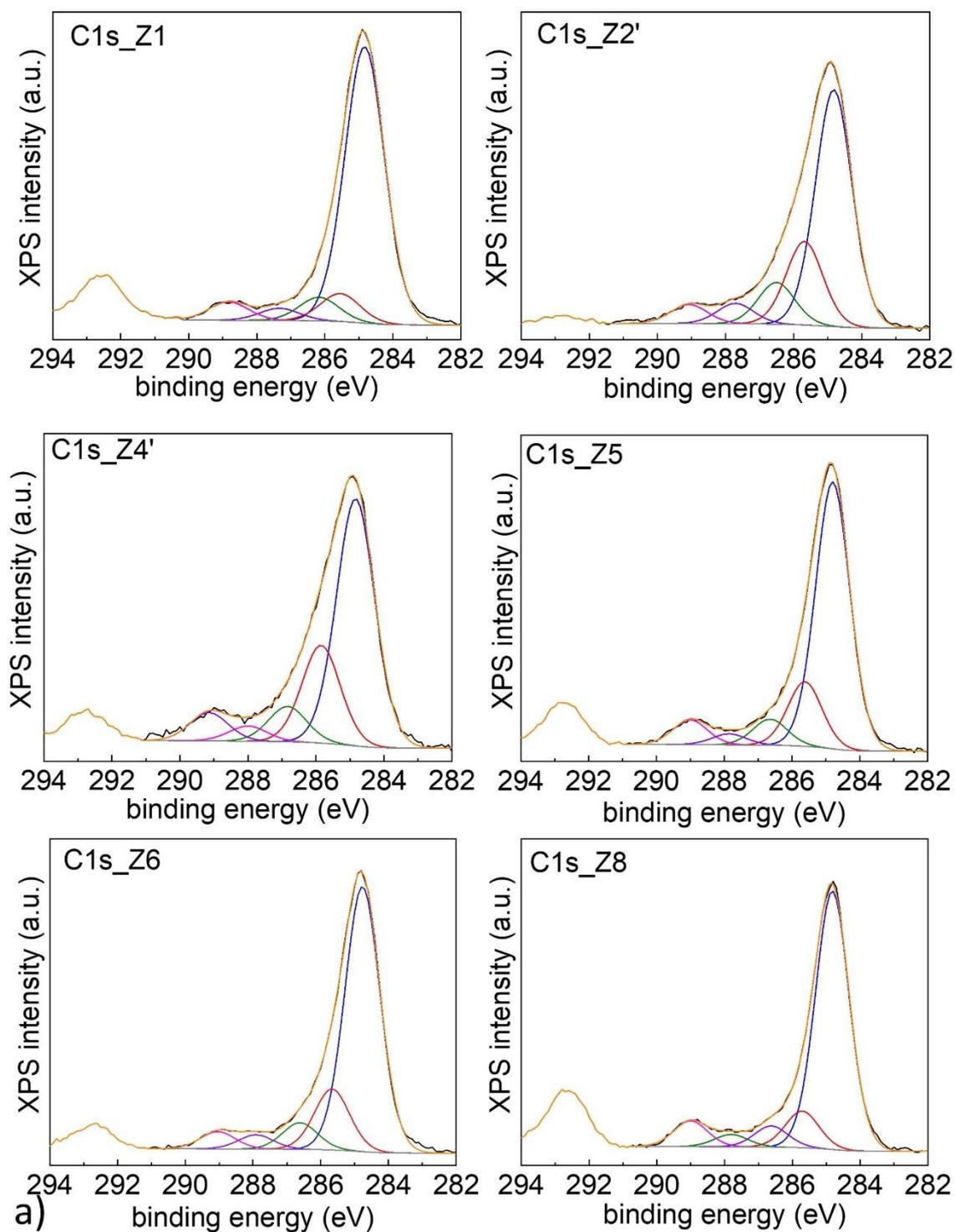


Figura 58. Espectros XPS de alta resolución correspondientes a los niveles C1s de las regiones Z1, Z2', Z4', Z5, Z6 y Z8. Los ajustes de mínimos cuadrados de los datos experimentales (línea negra) después de una resta de fondo de tipo Shirley (línea gris) se muestran usando una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas bajo la restricción de ancho completo idéntico a la mitad del máximo (FWHM) para todos los componentes. La envolvente del ajuste está representada por una línea naranja y los cinco componentes por líneas azul, roja, oliva, violeta y magenta, respectivamente.

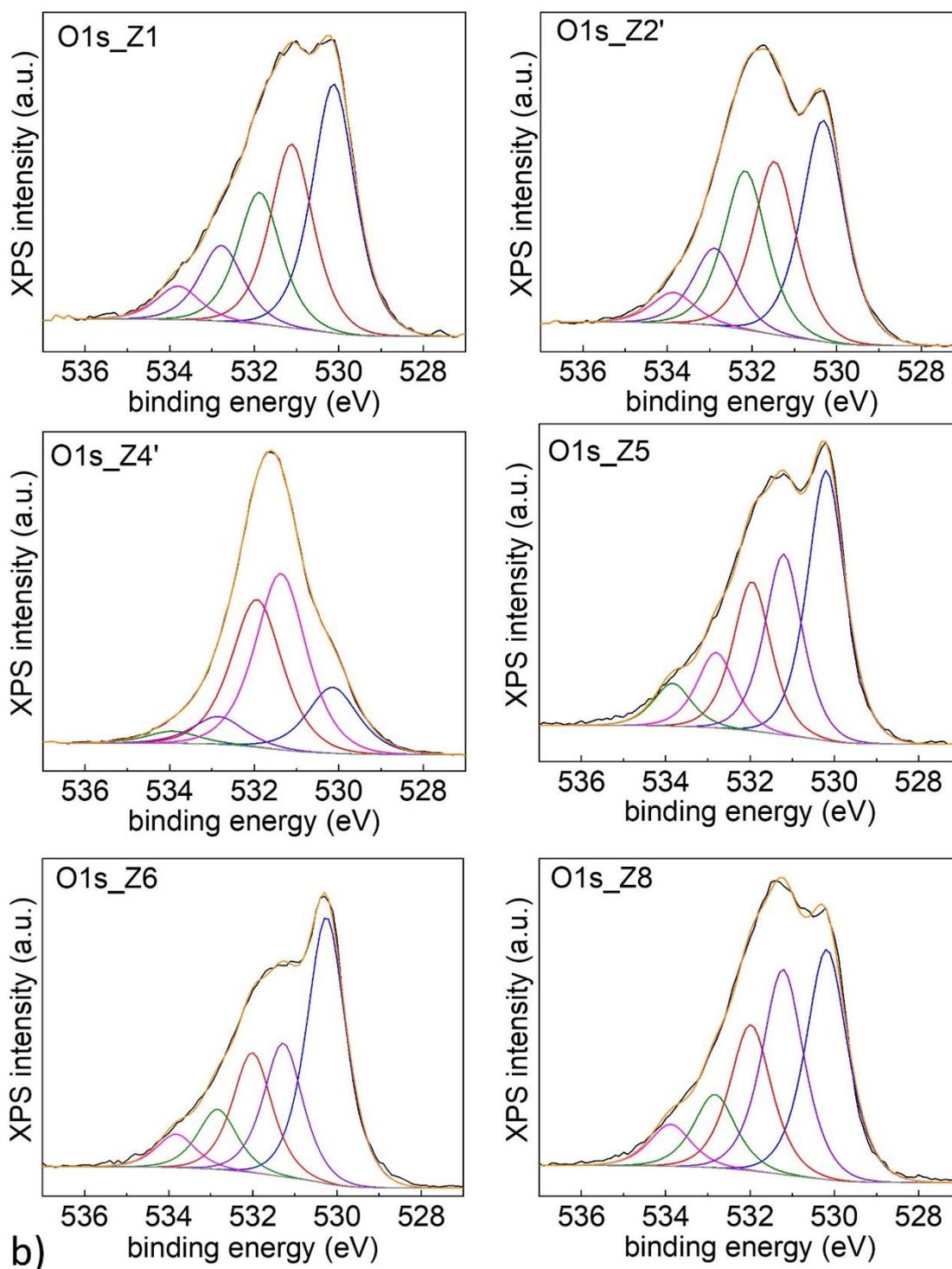


Figura 59. Espectros XPS de alta resolución correspondientes a los niveles O1s de las regiones Z1, Z2', Z4', Z5, Z6 y Z8. Los ajustes de mínimos cuadrados de los datos experimentales (línea negra) después de una resta de fondo de tipo Shirley (línea gris) se muestran usando una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas bajo la restricción de ancho completo idéntico a la mitad del máximo (FWHM) para todos los componentes. La envolvente del ajuste está representada por una línea naranja y los cinco componentes por líneas azul, roja, oliva, violeta y magenta, respectivamente.

4.4. Difracción de rayos X bidimensional

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos con un detector GADD lineal dan resultados complementarios a los resultados de XPS. La Figura 60 (patrón de difracción global extraído del detector bidimensional) y el inset de la Figura 60 (picos magnificados) muestran las fases cristalinas que se pueden observar en cada una de las regiones, con ángulos de incidencia estándar y alineando el haz incidente a lo largo de la franja. Dado que la anodización se produce en la superficie y provoca el crecimiento de nuevas fases, el plano basal no es homogéneo y provoca algunos cambios entre los picos.

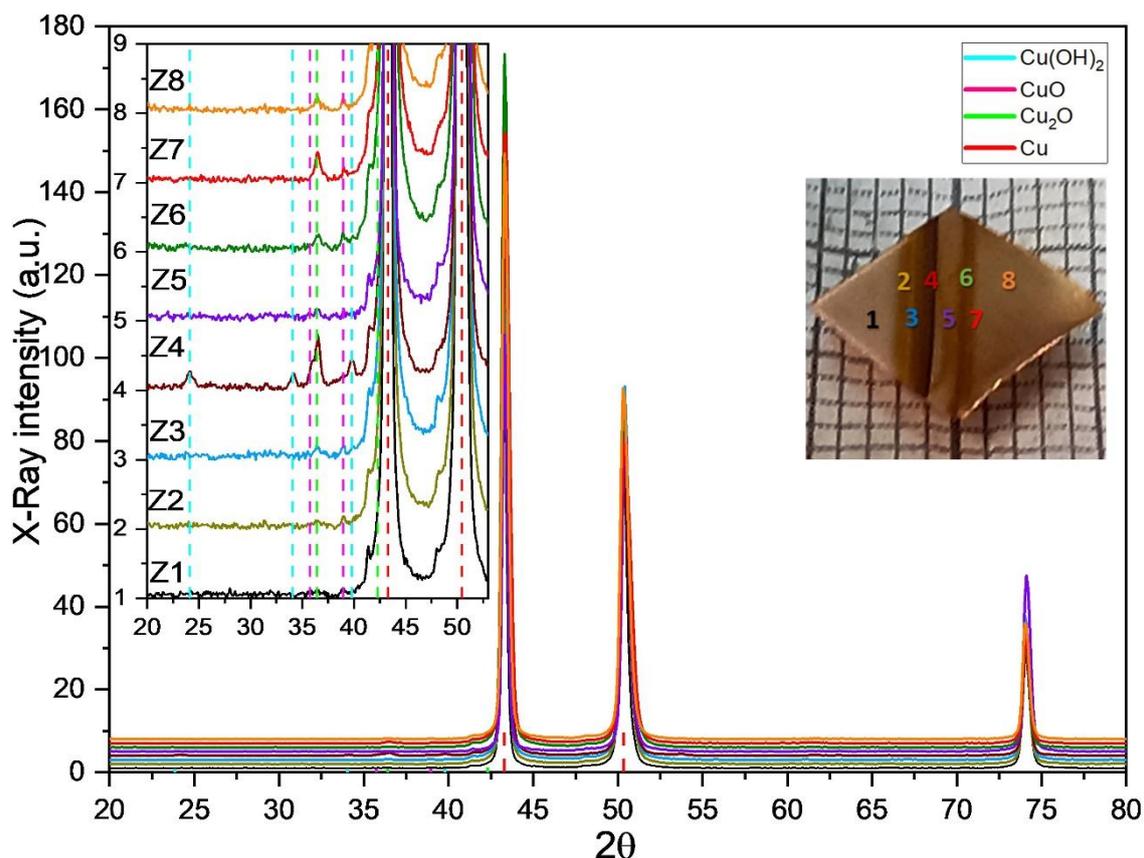


Figura 60. Patrones de difracción general de rayos X extraídos del detector GADD para cada zona etiquetada en la imagen. Los espectros corresponden a una muestra tratada a un voltaje externo de 8V. Otros voltajes reproducen resultados. Con líneas discontinuas se muestran las fases indexadas. (CuO: PDF 00-001-1117; Cu₂O: PDF 01-077-0199; Cu: PDF 00-004-0836; Cu(OH)₂: PDF 00-35-0505, ICDD PDF4+ 2022 base de datos).

Junto con las líneas de difracción de Cu, aparecen varias fases que hemos podido indexar en cada zona. Las fases Cu, Cu₂O, CuO y Cu(OH)₂ están indicadas por varias líneas de colores en el recuadro de la Figura 60¹³⁹. Cuando aparece una fase verdosa en Z5-6, no se observaron diferencias en el espectro obtenido, indicando una posible fase amorfa. También se ha investigado la oxidación de las impurezas presentes en el cobre (50 ppm como máximo en Cr, por ejemplo) que podrían extraerse en la superficie como posible diferencia en la apariencia de la Z5-6 según el lote de material utilizado. Sin embargo, no existe evidencia de impurezas en la difracción de rayos X.

El Cu₂O endémico está presente incluso en las zonas de Cu metálico, mientras que Z4 es la zona en la que se observan más cambios, como también lo mostraron los datos XPS. CuO y Cu(OH)₂, fácilmente interconvertibles, están presentes en Z4. Se ha

intentado sin éxito la indexación de fases cristalinas adicionales como Cu_4O_3 e hidroxicarbonatos, pero no se puede descartar su existencia o la de otras fases amorfas

139.

4.5. Raman

Los espectros de microRaman con resolución local (Figura 61) confirman la existencia de Cu (300 cm^{-1}), Cu_2O , (picos en 644 , 216 y 148 cm^{-1}) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (picos a 288 , 450 , 489 cm^{-1}) y CuO (288 cm^{-1}) aunque el pico de 288 cm^{-1} es común a las dos últimas fases^{140,141}. Cabe destacar la gran intensidad del pico a 490 cm^{-1} correspondiente a $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que sugiere una alta cristalinidad. También es evidente la secuencia de estados de oxidación del Cu a través de las diferentes zonas, en acuerdo con los estudios de XPS y difracción de rayos X.

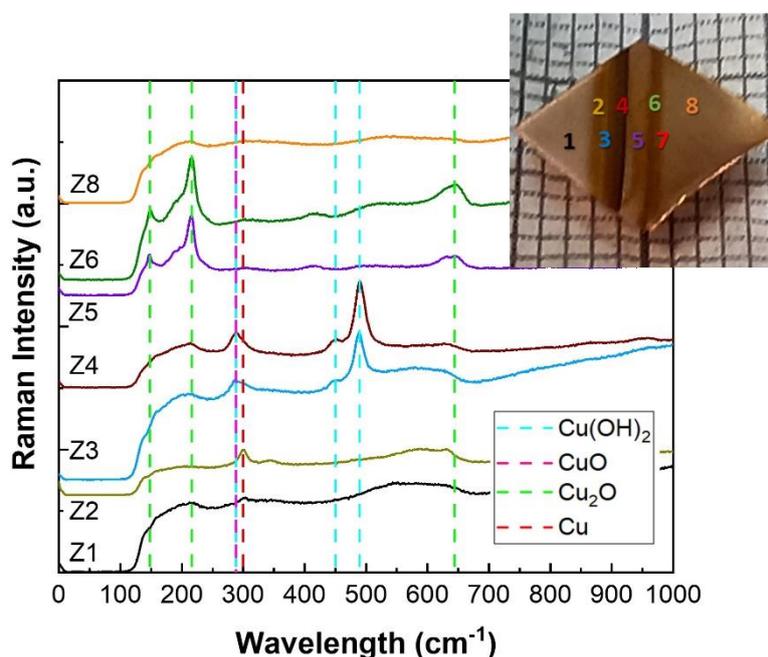


Figura 61. Espectros Raman para cada zona etiquetada en la imagen. Los espectros corresponden a una muestra tratada a un voltaje externo de 8V . Otros voltajes reproducen resultados. Con líneas discontinuas se muestran las fases indexadas.

Por lo tanto, la identificación química está de acuerdo con la formación de óxidos e hidróxidos semiconductores aislantes o de gran *bandgap* en la superficie del cobre, y de su formación en estados de oxidación oscilantes. Se trata pues de un proceso complejo que no se observa en electrodos de contacto directo, donde los procesos son secuenciales, pero si se dan simultáneamente en configuraciones electroquímicas bipolares.

5. Conclusiones

- La formación de fases de Cu 10 veces más aislantes que el electrolito produce diferentes franjas de material oxidado que crean nuevos dipolos secundarios o subdipolos en la superficie. El número de fases formadas puede asimismo ser significativo, ya que anodizaciones alternativas con una sola fase formada que se están estudiando en el grupo, no dan lugar a oscilación notable.

Estos dipolos secundarios son de diferente intensidad dentro de las dimensiones de la superficie, desplazando el frente del efecto bipolar.

- Estas fases más aislantes de Cu que el electrolito, además, poseen el signo opuesto al dipolo originado inicialmente dando lugar a un patrón de interferencia en el potencial

Dichos patrones de interferencia pueden crear una oscilación final en el estado de oxidación del material, como es el caso del estudio en el cobre.

- Los dipolos inducidos en materiales conductores como el cobre permiten la formación de patrones de gradiente redox mediante un proceso inalámbrico de electroquímica bipolar, que no aparecen con la electroquímica de contacto directo.

Eso es así debido al cambio de resistividad en la superficie cuando aparecen las fases oxidadas, y a la existencia de varios procesos redox en la ventana de potencial posible antes de la evolución a H_2 o O_2 . La misma naturaleza simple que modula dicho comportamiento es un recordatorio que despierta la necesidad de tener en cuenta la oscilación, en síntesis, caracterización, diseño de dispositivos y aplicaciones en general. Por este motivo el orden en el gradiente redox tiene implicaciones en electrónica, corrosión, bioelectrodos o sistemas donde el gradiente es básico para el dispositivo como es el caso de aplicaciones en fotovoltaica.

Capítulo 5.
GRADIENTES REDOX
EN MATERIALES DE
INTERCALACIÓN

Capítulo 5. Gradientes RedOx en materiales de intercalación

Cuando el material inmerso es un metal noble, los procesos electroquímicos bipolares se relacionan con la oxidación del electrolito en el ánodo inducido, y la reducción en el cátodo inducido⁹. Sin embargo, de no ser un metal noble, el material conductor puede sufrir procesos redox que lo transformen parcial o totalmente.

Como se mencionó en la introducción, existen compuestos que permiten intercalación redox, tanto de cationes como de aniones, y que son biocompatibles incluso durante la aplicación de campo eléctrico^{3,6-8,11,14,15,17}. Ello les confiere una capacidad de carga varios ordenes de magnitud superior y la posibilidad de ser utilizados como electrodos de electroestimulación neuronal durante tiempos mucho más largos, y con efectos de regeneración probados *in vitro*^{6,8,59}. Por otro lado, en estudios donde el material conductor está inmerso en el medio neuronal, sin contacto eléctrico directo, se ha observado que los dipolos inducidos entre los extremos del material también modifican el crecimiento neuronal, tanto en velocidad como en dirección⁹. En dichos estudios se observaron diferencias muy claras entre materiales metálicos como el Au, o aquellos que además de conductividad electrónica presenta conducción iónica e intercalación redox. Asimismo, también existieron diferencias celulares entre diversos materiales del mismo tipo, ya fueran metales puros (Au o Pt) o compuestos de intercalación (IrO_x o PEDOT:X). Resulta obvio por lo tanto que existen diferencias químicas relacionadas con el material, que requieren un estudio adicional.

La hipótesis inicial respecto al comportamiento único de los materiales de intercalación se basó en que el material sufría una reacción redox que le permitiría intercalar alguno de los iones presentes en el medio extracelular. Así, un material que pueda intercalar de Na⁺, ion presente en grandes concentraciones en el medio extracelular, puede sufrir intercalación en el cátodo inducido durante un proceso de electroquímica bipolar. Esto a su vez crearía un gradiente iónico en el material, al que las células pueden ser sensibles.

Pero los diferentes materiales de intercalación utilizados no tienen efectos similares sobre el crecimiento neuronal. Mientras unos aumentan la velocidad de crecimiento de las dendritas, otros favorecen una direccionalidad del crecimiento en el campo eléctrico. Por ello, se necesita un estudio fundamental de los procesos redox involucrados durante la inducción de dipolos en el material inmerso en dicho medio. En este capítulo en concreto se estudia el PEDOT:PSS y IrO_x electrodepositados, ya que fueron los que dieron lugar a mayores efectos en el crecimiento neuronal sin contacto directo de los electrodos⁹.

El IrO_x es un oxo-hidróxido de iridio de fórmula, K_{1.7}IrO_{0.8}(OH)_{2.2} · 1.8H₂O, que por simplificación también es nombrado como óxido de iridio o IrO_x. Este óxido de iridio tiene valencia mixta para el iridio y una vez depositado en las condiciones óptimas es amorfo pero conductor¹¹. Por otro lado, el PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)) es un polímero conductor conjugado π, cuyos portadores de carga son huecos que se deslocalizan a lo largo de toda la estructura, y por ello, además posee un enorme rango de conductividades dependiendo de su estado de oxidación¹⁴².

Ambos materiales permiten la intercalación de cationes pequeños, como el Na⁺, cuando se reducen en un electrolito que disponga dichos cationes^{11,143}. El IrO_x puede

intercambiar el K^+ por H^+ o desintercalara además OH^- , durante su oxidación, en disolventes acuosos¹¹. Cuando la intercalación/desintercalación es redox, se correlaciona con un cambio en el estado de oxidación intermedio del Ir hacia Ir^{+3} y Ir^{+4} (con disminución del estado de oxidación si se intercala un M^+). Por otro lado, el PEDOT puede dar lugar a la desintercalación del anión durante una reducción si éste es pequeño. Sin embargo, no es el caso de un anión como el PSS de gran tamaño, por ello en condiciones catódicas intercalara M^+ . Al igual que el caso del IrO_x , los procesos de intercalación en el PEDOT se correlacionan con un cambio en el estado redox del material o en el número de portadores. Como se observa, sus características redox o de intercalación no son exactamente iguales y por tanto podrían dar lugar a efectos distintos en el crecimiento celular.

En base a dichas observaciones y las hipótesis enunciadas, este capítulo aborda una primera etapa de caracterización de los procesos que ocurren en IrO_x y PEDOT:PSS cuando se induce en ellos el efecto bipolar descrito. Para ello se ha utilizado un medio iónico equivalente al medio iónico extracelular (sin incluir proteínas etc). En primer lugar, se aborda el proceso bipolar en tampón fosfato con una caracterización exsitu estudiando el gradiente iónico de Na^+ resultante en el material, mediante un estudio de EDX con resolución local. Además, se ha intentado la observación directa in situ e *in operando* mediante técnicas espectroscópicas de absorción de Rayos X (ALBA sincrotrón) para ambos casos. Sin embargo, las características intrínsecas de cada material, solo lo han hecho posible para el IrO_x , en las líneas disponibles en el Alba sincrotrón. En este caso, ha sido posible la observación del cambio en la línea de absorción LIII del Ir a lo largo de todo el proceso bipolar, así como su relajación posterior, y por tanto la creación del gradiente redox en Ir, y su evolución en el tiempo¹⁴⁴.

1. Materiales y métodos

1.1. Preparación del IrO_x

El IrO_x se obtiene como recubrimiento transparente mediante electrodeposición en medio alcalino de un precursor hidrolizado de una sal de iridio.

1.1.1. Sustrato

En primer lugar, es importante remarcar la elección de un sustrato sobre el que electrodepositar el IrO_x teniendo en cuenta la optimización previa del grupo¹¹, y la constatación de que tal sustrato sería viable en la medida de un proceso de absorción de Rayos X. Por ello se utilizó como soporte físico un polímero ciclo-olefínico (COP) de 188 μm de espesor de Zeonor ZF14-188, Zeonex GmbH, que, como se demostró en una prueba previa en la línea BL22 – CLÆSS (Core level absorption & emission spectroscopies), no absorbe en la línea de LIII del Ir en XAS. Sobre este polímero se depositó por evaporación térmica una capa de 12 nm de Pt, capa conductora que permitirá el proceso de electrodeposición. La evaporación térmica se realizó usando plasma de Ar^+ y Pt GoodfellowTM, con una velocidad de crecimiento de 0.6 nm/h y con un control del espesor mediante microbalanza de cuarzo.

Se realizaron dos tipos de evaporación bajo las mismas condiciones antes descritas. En la primera de ellas se evaporó una oblea completa de COP de $\varnothing 100$ mm y en la segunda evaporación se estructuró el metal mediante una máscara de sombra de vinilo sobre COP. La evaporación de la oblea completa se utilizó para los análisis

exsitu y los patrones de platino para los experimentos de XAS en modo *in-operando*. La geometría de las máscaras de sombra se realizó mediante el corte de los vinilos con un plotter de corte Roland GX24-CAMM-1 (Arista SL, España, situado en el laboratorio de prototipado rápido del IMB-CNM). Se realizaron tres diseños de una, dos y tres pistas verticales centradas de 2 mm de ancho (Figura 62) con una unión entre pistas, en uno de los bordes, de 26 X 6 mm² para facilitar el contacto para la electrodeposición. Dicho borde se eliminó con un corte tras la electrodeposición de IrO_x y previamente al tratamiento bipolar en modo operando.

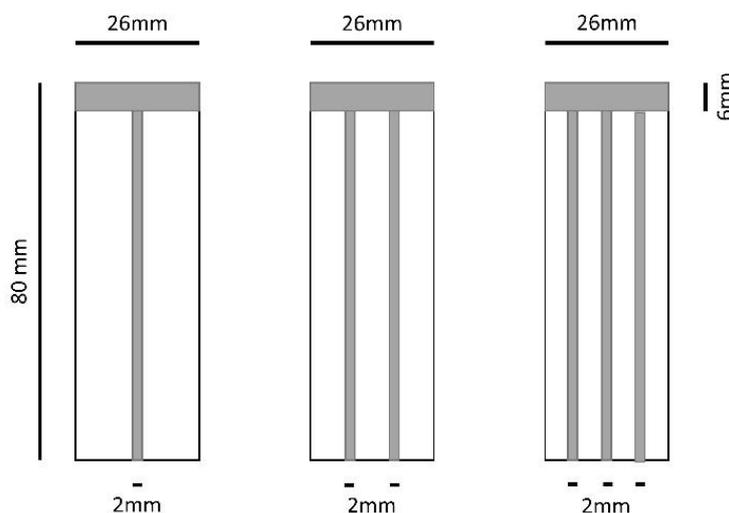


Figura 62. Diseños de máscaras de vinilo para la evaporación de Pt y el depósito posterior de IrO_x, para su posterior uso en XAS. En negrita la zona libre donde se deposita el Pt.

Posterior a la evaporación térmica de Pt, se procedió a limpiar los restos de adhesivo de la máscara de sombra con una secuencia de tres lavados en isopropanol, etanol y finalmente agua destilada.

1.1.2. Electrodeposición de IrO_x sobre Pt-COP

A. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA

Para la electrodeposición del óxido de iridio (IrO_x), se utilizó una disolución de 0.002M de IrCl₃ (99% Sigma-Aldrich), 0.001M H₂C₂O₄ (ácido oxálico, 98% Sigma-Aldrich) y 0.005M K₂CO₃ (99% Sigma-Aldrich), añadiéndose en este orden y agitando 30 min entre adiciones. La disolución, que presenta en ese momento un pH =11, se dejó envejecer a 37°C durante 4 días para permitir la hidrólisis de los iones de iridio-cloruro (color verde) a especies oxo-iridio solubles (azul oscuro). Una vez pasado ese tiempo, se conserva a 4°C para prevenir una hidrólisis adicional. Antes de usarse para la electrodeposición se deja que alcance temperatura ambiente.

B. CELDA Y CONDICIONES

Previamente a la electrodeposición se procedió a cortar y limpiar las obleas de Pt-COP evaporado. Para el caso de los experimentos de EDX ex-situ, se cortó en rectángulos de 26 X 74 mm², mientras que las muestras para el XAS se cortaron de 26 X 80 mm² para asegurar su encaje en la celda descrita a continuación. La limpieza de las muestras de Pt-COP, igual para todas las muestras, se realizó con una secuencia de agua y jabón, seguido de tres lavados de etanol y una etapa final de agua desionizada.

La electrodeposición anódica se realizó utilizando un potencial dinámico con una rampa a velocidad constante de 10 mV/min en una ventana de potenciales de 0.0 a 0.7V vs Ag/AgCl. El número de ciclos total fue de 50 obteniendo un espesor final 110nm. La celda electroquímica para la electrodeposición es de tres electrodos, actuando como electrodo de trabajo el Pt-COP, como contra electrodo una hoja de platino de 25 X 35 mm² y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Biologic). Las ventajas del potencial dinámico han sido definidas con anterioridad, y se resumen en una gran mejora de adhesión, ausencia de grietas, y una rugosidad muy inferior¹¹, lo que da una gran estabilidad al recubrimiento de IrO_x.

1.2. Preparación del PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS también fue estudiado como capa sobre Pt-COP para facilitar la comparación, de acuerdo a los siguientes puntos.

1.2.1. Electrodeposición de PEDOT:PSS sobre Pt-COP

A. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN

Para la electrodeposición del PEDOT:PSS, se utilizó una disolución de 0.1M de EDOT (3,4-etilendioxitiofeno) (97%, Sigma-Aldrich), conservado a 5°C hasta su utilización, y 0.1M de NaPSS (Poli(4-stirensulfona) de sodio) (M_w ~200,000, 30 wt. % en H₂O, Sigma-Aldrich). Ambos fueron disueltos en una mezcla 50/50 en volumen de agua MilliQ y acetonitrilo (anhidra, Sigma-Aldrich).

B. CELDA Y CONDICIONES

Previamente a la electrodeposición se procedió a cortar y limpiar las obleas de Pt-COP evaporado. Para el caso los experimentos ex-situ, se cortó en rectángulos de 26 X 74 mm². La limpieza de las muestras de Pt-COP, igual para todas las muestras, se realizó con una secuencia de agua y jabón, seguido de tres lavados de etanol y agua desionizada.

La electrodeposición anódica se realizó de forma potenciostática con métodos descritos anteriormente ¹⁴³. La celda consiste en tres electrodos; como electrodo de trabajo el Pt-COP, como contra electrodo una hoja de platino de 25 X 35 mm² y como electrodo de pseudo-referencia un hilo de Pt. El PEDOT:PSS se depositó a un potencial fijo de 0.9 V vs. Ag/AgCl y se pasó una carga final de 1 Culombio para controlar el espesor. Para esta carga y con una densidad de 1.13 g/cm³ ¹⁴³ el espesor final es de 570 nm.

1.3. Análisis Ex Situ del gradiente inducido

Para los análisis EDX, tanto en el caso del recubrimiento de IrO_x como de PEDOT:PSS, se cortaron piezas de 10 X 10 mm² del depósito de COP-Pt en oblea, y se descartaron los bordes del depósito, cuyo espesor es siempre diferente y el grado de oxidación puede diferir del resto de la muestra.

El proceso de intercalación, en condiciones bipolares, que luego se evaluará mediante EDX, se realizó en todos los casos utilizando como electrolito un tampón fosfato de concentración global 0.1M con pH 7.4 preparado con Na₂HPO₄ y NaH₂PO₄, ambos de Sigma-Aldrich al 99%. Como se describe anteriormente, se utilizó este

electrolito ya que simula el pH fisiológico y el medio iónico presente en el líquido extracelular. En el caso del IrO_x , se utilizó además otra disolución como electrolito, 0.1M ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Sigma- Aldrich al 99%), para evaluar diferentes pH y así poder observar con mayor facilidad la formación de H_2 y dificultar la formación de O_2 .

1.3.1. Celda para electroquímica bipolar Ex-situ

La celda usada para la electroquímica bipolar consta de dos electrodos externos de Pt, 15 X 35 mm², separados 30 mm entre sí. Estos están situados en un electrolito con una altura de 3 mm, en un Petri de Ø 75 mm. Las piezas de IrO_x -Pt-COP se colocaron centradas espacialmente entre los electrodos externos en una configuración donde las líneas de campo son paralelas (Figura 15). El electrolito utilizado en cada experimento se muestra en su figura respectiva.

Una vez inmersas las piezas de 10 X 10 mm² en el electrolito de la celda se aplican diferentes potenciales mediante una fuente de potencial VWR Perfect blue (300V, 0.7 A). Tras el tratamiento bipolar, las muestras se aclaran en agua desionizada y se secan bajo un flujo de N_2 y son almacenadas en condiciones ambientales.

1.3.2. Evolución de la variación de la resistencia

Las medidas de resistencia se llevaron a cabo utilizando un analizador Keysight con dos terminales (modelo B1500A, localizado en el IMB-CNM), utilizando pines de punta redondea. Estas medidas se realizaron para caracterizar la conductancia de las fases formadas antes y después de un tratamiento bipolar de 7V de PEDOT:PSS e IrO_x , en cada polo inducido y entre los polos inducidos. Las medidas se realizaron a dos puntas por la estrechez de las fases formadas y por la necesidad de utilizar unas puntas de mayor diámetro redondeadas para no traspasar la capa de material existente. Los resultados fueron promediados entre un número de medidas de 3 a 5 y la distancia entre puntas contralada mediante una mesa de puntas modelo Karlsuss PA200.

1.3.3. Celda para Voltametría cíclica (CV)

En el caso de la celda para voltametría cíclica, se utilizó una celda de tres electrodos con una hoja de platino como CE, 15 X 35 mm², Ag/AgCl como electrodo de referencia, y como electrodo de trabajo (WE) el material depositado sobre Pt-COP, ya sea de PEDOT:PSS o de IrO_x . Se comparó el material depositado de origen y el mismo sujeto a condiciones bipolares, en el caso del IrO_x de 5 V entre electrodos externos de Pt durante 1min y en el del PEDOT:PSS de 7.7 V durante 1min. Para la realización del CV en el caso de la pieza tratada de modo bipolar en una configuración horizontal y paralela a las líneas de campo) la pieza bipolar fue sujeta por el centro estando inmersos los dos extremos que han sido polos inducidos durante el proceso bipolar, como muestra la Figura 63. Esto hace que el resultado mostrado sea una composición de los dos polos inducidos, pero que se observen los dos lados. El electrolito utilizado fue tampón fosfato 0.1M pH 7.4, igual que en el tratamiento bipolar.

El CV, para el IrO_x , se realizó bajo las condiciones de -0.5V a 0.5V con una velocidad de 20 mV/s. En cambio, para el PEDOT:PSS, las condiciones fueron de -1.5V a -0.05V con una velocidad de 20mV/s. Por tanto, en ambos casos se realizó en dirección anódica para una mejor observación el posible proceso de reducción bipolar.

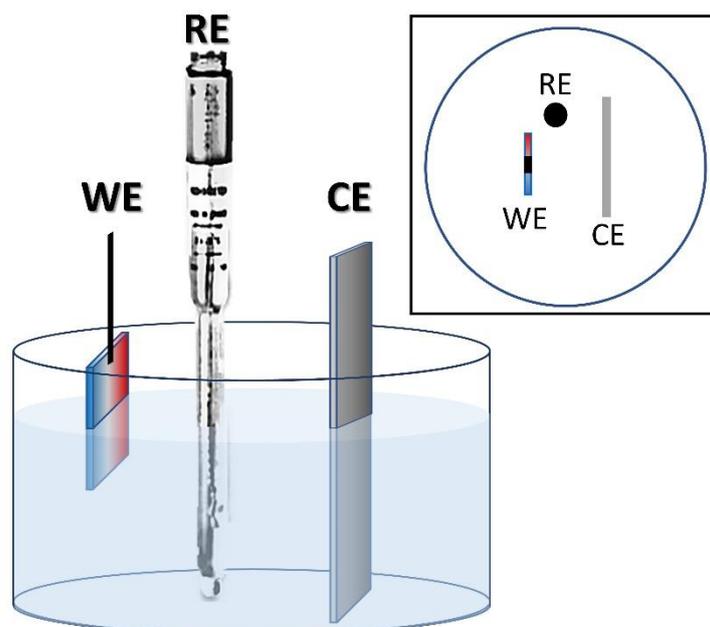


Figura 63. Esquema del montaje para el CV con piezas tratadas previamente en condiciones bipolares. Inset: vista en planta de la celda electroquímica

1.4. In operando XAS Ir LIII

1.4.1. Celda para electroquímica bipolar

Como se mencionó anteriormente la celda para las medidas *in operando* fue diseñada de tal forma que no absorbiera gran parte de la señal de XAS del Ir, ya que se estudia el fenómeno de fluorescencia generado en el Ir, descrito en el Capítulo 2.2.5, por tanto, el haz debe atravesar el sustrato antes de excitar el Ir. Como se muestra en la Figura 64a se fabricó una celda en forma de prisma, de dimensiones que permiten su inserción en el porta-muestras proporcionado por el ALBA Figura 64b. Se utilizaron cuatro piezas planas de vidrio de borosilicato (Thermoscientific) y una de COP con la muestra depositada como se describe a continuación.

Una cara del prisma es un vidrio de 26 X 74 mm² y el fondo de la celda es otro vidrio de 6 X 26 mm². Los dos laterales de la celda son dos vidrios de 5 X 74 mm² recubiertos de Pt (12 nm) con una capa de adhesión de 5 nm de Ti mediante evaporación térmica, con el espesor controlado por una microbalanza de cuarzo, y que actúan como electrodos externos para la aplicación del campo eléctrico externo. Todos los vidrios fueron cortados en el IMB-CNM con una sierra de diamante. La última cara del prisma es de COP (188 micras) y contendrá un depósito de 1, 2 o 3 pistas de Pt en tiras recubierto de óxido de iridio electrodepositado, descritos anteriormente. La conexión inicial entre pistas necesaria para la electrodeposición simultánea de IrO_x sobre Pt, se elimina mediante un corte tras realizar el tratamiento bipolar. La existencia de varias pistas permitirá evaluar diferencias dependiendo de la posición en el campo y de la historia electroquímica previa del material depositado en cada una de ellas.

Tras distintas pruebas de sellado con diferentes adhesivos, las diferentes caras del prisma se sellaron con silicona CEYS TOTAL Tech R. El electrolito de las celdas se rellena hasta un 80% del volumen, y como se describe con anterioridad dicho electrolito es el mismo tampón fosfato descrito en el Capítulo 5.1.3. Previamente al experimento *in-situ*, se realizaron pruebas de pérdidas de electrolito dejando el electrolito en la celda durante 12h. Es necesario remarcar que, como consecuencia de este proceso y al igual

que ocurre en los cultivos celulares, el IrO_x desintercala el K^+ , mediante un intercambio iónico con H^+ no redox, y por tanto las muestras estudiadas en absorción de rayos-X no contienen K^+ ¹¹.

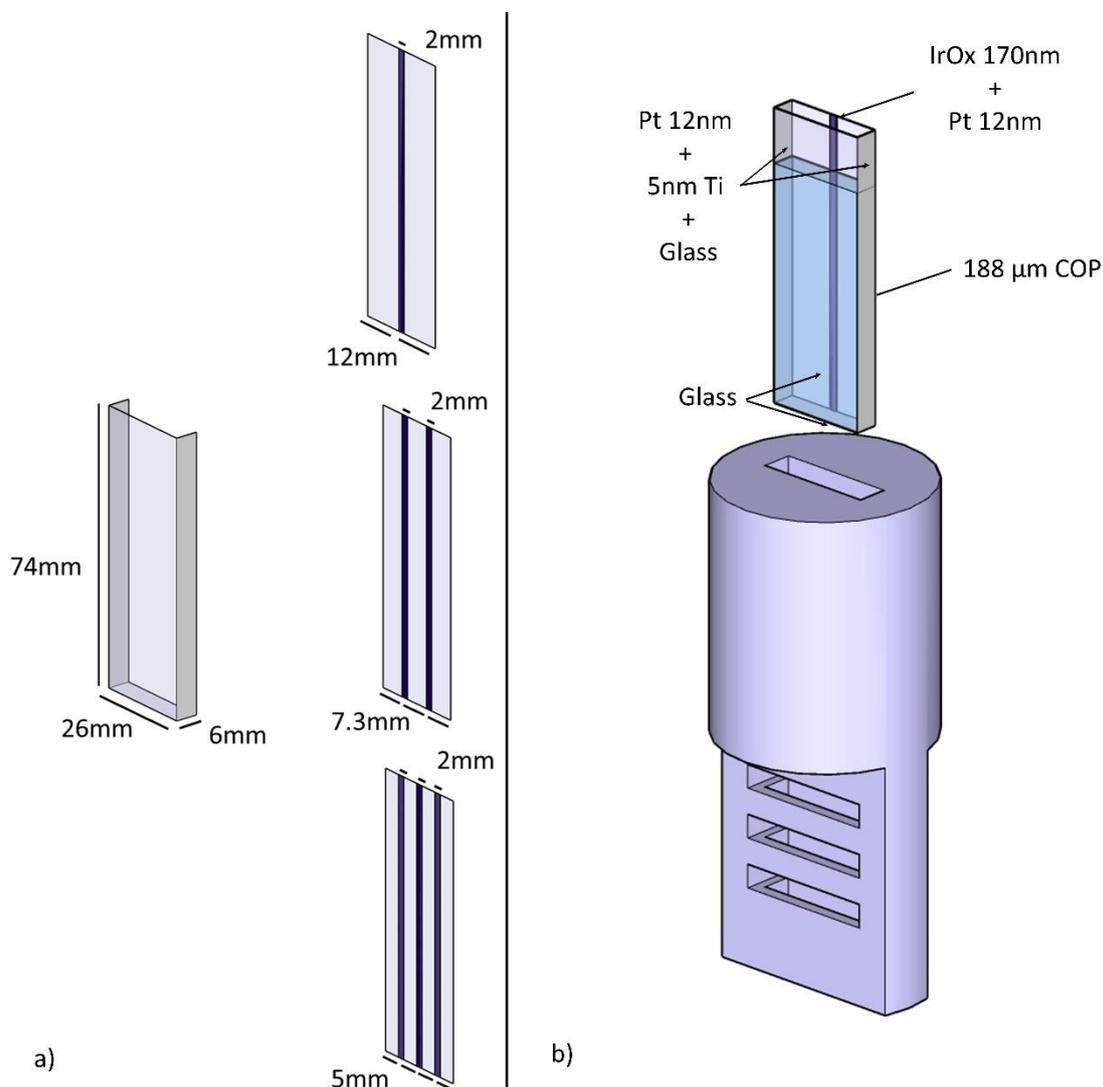


Figura 64. a) COP y piezas de vidrio que forman el conjunto de la celda electroquímica. b) Celda electroquímica insertada en el soporte de la cámara (vacío invertido, el soporte tiene vacío en el lado exterior). La celda se construye con una pieza de COP impresa con Pt e IrO_x en una, dos o tres pistas verticales, previo corte del contacto eléctrico directo utilizado para la deposición de IrO_x , dos electrodos laterales de vidrio Pt sobre Ti y paredes frontal e inferior de vidrio.

1.4.2. Conexiones e interfaces

Una vez construida la celda y comprobada su estanqueidad, se insertó en el porta-muestras descrito en el Capítulo 2.2.5 y mostrado en la Figura 65a. Se conectaron los electrodos externos de Pt a un potenciostato VSP biologic. Para optimizar el contacto se utilizan láminas de Pt (99.95% Goodfellow) en forma de U donde se acopló el conector mostrado en la Figura 65c y d. El cableado eléctrico del conector se conectó a un pasamuros KF40 colocado en la cámara de vacío inversa (Figura 65b). Un flujo de He se introdujo en la parte superior para evitar la acumulación de gases por una posible

electrólisis del medio acuoso (H_2 y O_2). La sincronización entre la aplicación del potencial y los barridos del XAS fueron realizados manualmente.

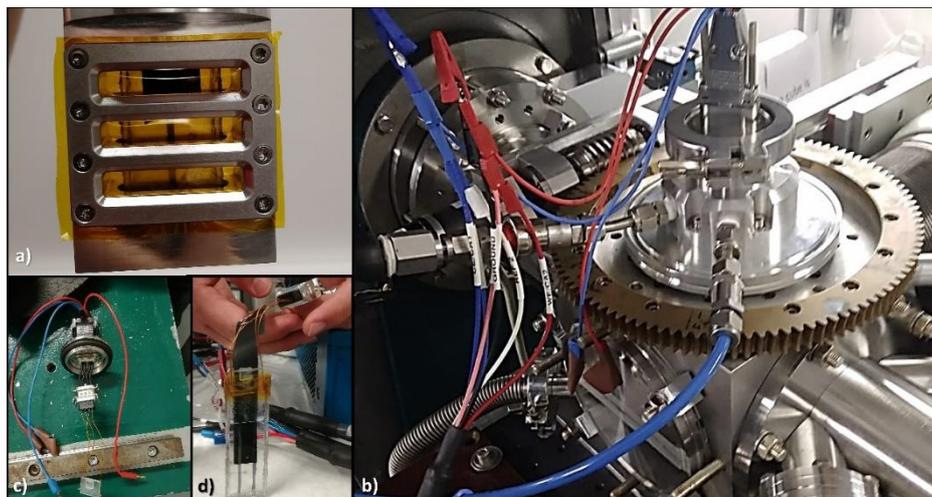


Figura 65. a) Porta- muestras con ventanas de Kapton y la celda electroquímica en su interior, b) cámara de vacío inversa con pasamuros KF40 que permite las conexiones externas con el potenciostato. También se visualiza la entrada y salida del flujo de He, c) Conector interno de fabricación casera para la conexión dentro del porta-muestras de la celda electroquímica, d) Conector interno acoplado a la celda con una U de Pt a cada lado para facilitar una buena conexión entre la celda y el potenciostato.

1.5. Métodos computacionales

1.5.1. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar

Se realizó una simulación con el software ya descrito COMSOL Multiphysics (5.6), que permitiera evaluar el dipolo inducido sobre los materiales. Se trata de un cálculo 3D con una geometría idéntica a la celda utilizada para los ensayos ex situ para el PEDOT:PSS y para el IrO_x . Se utilizó el módulo de electrostática para la estimación y la malla se optimizó para cada cálculo hasta la convergencia de la solución. Para ello, se utilizaron los datos de conductividad de los materiales de partida, así como las conductividades resultantes de los productos de reacción, si estos tuvieran diferentes conductividades.

Las conductividades utilizadas en la simulación se hallaron en la bibliografía; 1.1 S/m para el IrO_x oxidado y 1.5×10^{-4} S/m para especies más reducidas¹⁴⁵. Para el PEDOT:PSS reducido se referencia un valor aproximado de 25 S/cm¹⁴², mientras que el material de partida obtenido a 0.9 V vs Ag/AgCL tendría una conductividad en el orden de 1000 S/cm¹⁴², y el sobreoxidado aproximadamente 2.5 S/cm¹⁴⁶. Si el proceso bipolar afecta al PEDOT en ambos polos, considerar ese rango de valores sería el más adecuado mientras que para el IrO_x , donde el ánodo inducido da lugar a la oxidación del H_2O , solo se prevé una variación lineal. El electrolito de fosfato tiene una conductividad de 0.18 S/m, obtenido experimentalmente (Capítulo 3.1.1).

1.5.2. Matlab

Debido a la gran cantidad de espectros obtenidos tras el XAS, se escribió un código de Matlab para el tratamiento de la matriz de datos experimentales.

Cada espectro se normalizó sustrayendo las contribuciones lineales del fondo como el *pre-edge* y el *post-edge*. Una vez sustraídas estas señales se realizó un ajuste a una función Gaussiana más una función sigmoideal. Este ajuste se obtuvo por mínimos cuadrados, para evaluar las posibles discrepancias del modelo, obteniendo un factor de 0.998 en general. De dichos ajustes se obtuvieron, para el análisis final, el máximo de energía (E_{\max}) de fluorescencia y la anchura de pico a media altura (FWMH). El código se muestra en el Anexo II. Código de Matlab.

2. Análisis Ex Situ del gradiente inducido

2.1. Cambios ópticos debidos a la valencia mixta

Una de las formas más directas y sencillas de observar el gradiente en el óxido de iridio es a través de un cambio de color, ya que está ampliamente reportado que el iridio posee propiedades electrocromáticas¹⁴⁵. Aprovechando esta propiedad se sometieron unas piezas de IrO_x a un tratamiento bipolar, con una configuración donde el material se sitúa paralelo a las líneas de campo externo impuesto. El experimento se realizó a varios potenciales observando un cambio de color a 5V (0.17 V/mm) aplicados externamente que se intensifica a 7V (0.23 V/mm), como se muestra en la Figura 66.

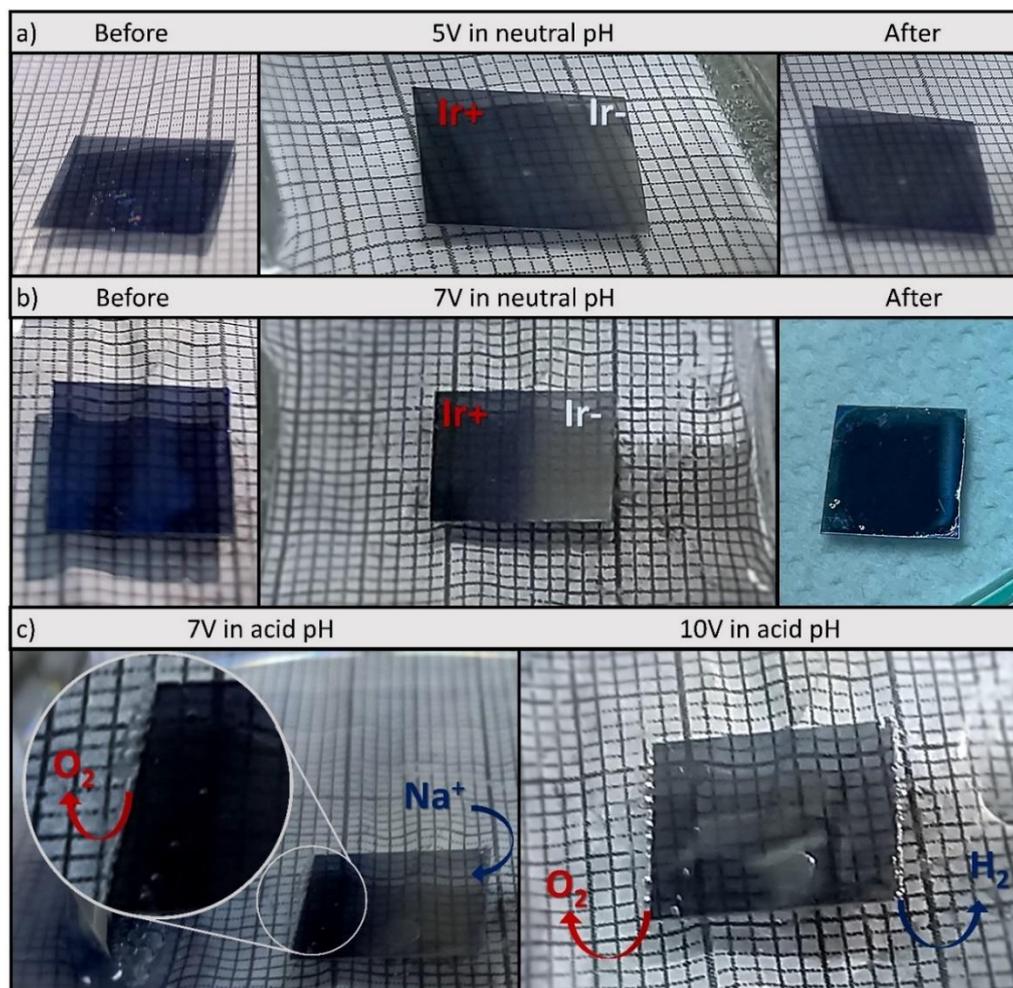


Figura 66. Imágenes macroscópicas de recubrimientos IrO_x en Pt-COP antes, durante y después de un experimento bipolar a varios potenciales. a) potencial externo aplicado de 5 V a pH neutro, b) potencial aplicado de 7 V a pH neutro y c) 7 y 10 V a pH ácido.

El IrO_x al ser depositado es translucido y de color azul oscuro. Cuando aplicamos un potencial externo de 7V (0.23 V/mm), con el IrO_x inmerso en el electrolito sin otro contacto, se observan dos zonas diferenciadas en tampón fosfato 0.1M. En el cátodo inducido (-) desaparece el color azul y se forma una fase incolora¹⁴⁵ con contacto directo), que, en nuestro caso, se observa de color grisáceo por el platino evaporado de debajo. En el ánodo inducido (+) se observa un gradiente de color azul oscuro que indica diferentes estados de oxidación del iridio. Además, el frente de la reacción, que equivale al punto de carga cero en el dipolo, es paralelo a los electrodos externos y se sitúa en el centro de la muestra. A un potencial más bajo (5V, 0.17 V/mm), se observaron también estas mismas regiones, pero con menor intensidad, mostrando una amplia zona intermedia de color azul.

También se realizó un experimento a un pH de 3.3, en un medio de ácido oxálico 0.1M. Como reportó Beni y Shay¹⁴⁷ con sus estudios del electrocromismo en función del pH, el óxido de iridio tuvo el mismo comportamiento electrocrómico. En esta muestra inmersa en un electrolito a pH 3.3 se observó O_2 en el ánodo y H_2 en el cátodo inducido cuando estaba sometida a 10 V (0.33 V/mm). Además, a un potencial de 7V (0.23 V/mm) en pH ácido (3.3) se observó un burbujeo en el ánodo inducido (+) correspondiente a la oxidación del H_2O a O_2 . Es de destacar la facilidad de formación de O_2 en el ánodo inducido, que se cree es debido, no solo a la inducción de un potencial oxidante suficiente, sino sobre todo al gran poder catalizador de IrO_x en la oxidación del agua, incluso a estos pH¹⁴⁸.

El PEDOT:PSS también presenta propiedades electrocrómicas^{149,150}. Debido a su estado de oxidación intermedio y la deslocalización de sus portadores de carga. Como es de esperar, el cambio de color depende del espesor de la capa y dado que el PEDOT:PSS se puede obtener con mayor grosor que el IrO_x , hay más variabilidad en el color que presenta. El PEDOT:PSS electrodepositado es de color un azul oscuro en nuestro caso, cuando se encuentra oxidado (como lo está al ser electrodepositado), y un azul menos intenso casi transparente cuando se reduce, dependiendo del grosor y de la carga de reducción¹⁵⁰.

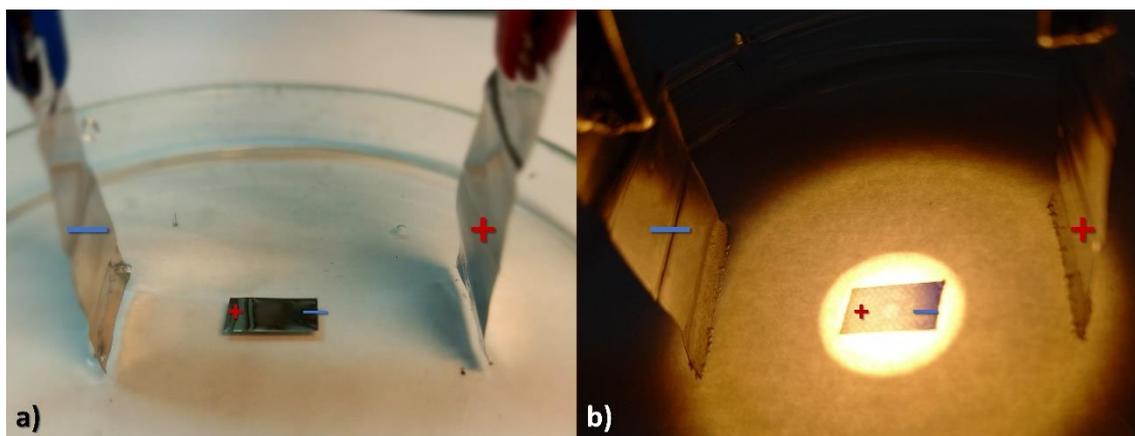


Figura 67. Imágenes macroscópicas de recubrimientos de PEDOT:PSS en Pt-COP durante la aplicación de un potencial de 7V, con tampón fosfato como electrolito. a) Observada por reflexión y b) observada por transmisión.

Debido a ello, un tratamiento bipolar de las capas de PEDOT debe dar lugar al mismo fenómeno observado que para el IrO_x , si el dipolo inducido consigue trasladar la misma carga de reducción el PEDOT:PSS antes de formar H_2 . Con una configuración paralela al campo, se sometieron a varias piezas de PEDOT:PSS sobre Pt-COP a un tratamiento bipolar de 7V (0.23 V/mm) como campo externo. En este caso no se logró

observar un cambio de color cuando se observó por reflexión. Sin embargo, si se pudo observar el cambio de color por transmisión, colocando una luz LED tras la celda, como se observa en la Figura 67b. La parte oxidada deja pasar más luz ya que es menos azul y más transparente que la zona reducida.

2.2. Estimación de los dipolos inducidos

Para el caso de IrO_x , en base al cambio de color, se puede estimar que se ha llegado a inducir un dipolo en el material inmerso de entre 0.7 y 1V cuando se aplican 7V de potencial externo. Las medidas anteriores mostradas en el Capítulo 3.1.4 también indican ese orden de magnitud de voltaje para otros sistemas.

La simulación electrostática de la desviación de potencial en los polos del material respecto al potencial del electrolito predice, sin embargo, que para un potencial externo de 7V en una celda de geometría horizontal y paralela al campo aplicado, es de 0.65 V, para un material de las mismas dimensiones y conductividad (Figura 68).

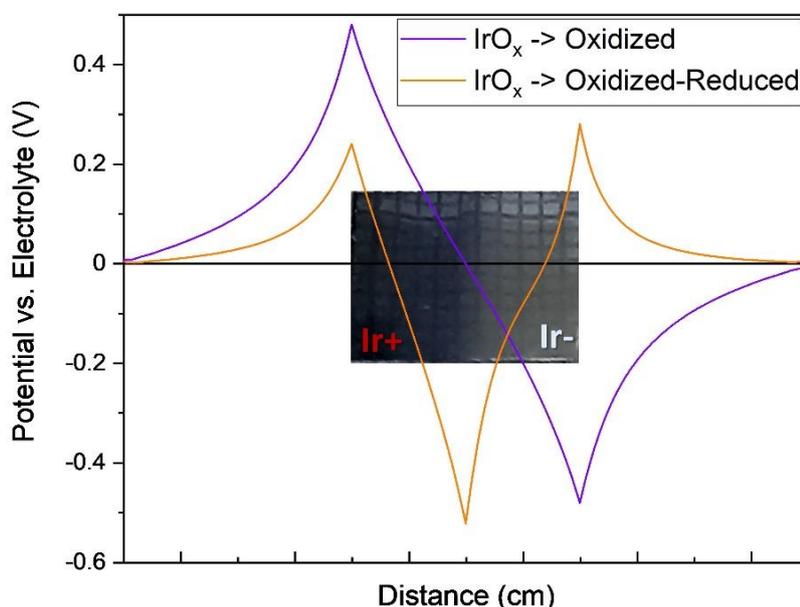


Figura 68. Simulación del perfil de potencial (voltaje inducido – voltaje del electrolito) a través de la celda (estando centrada la muestra en el centro) para IrO_x depositado (línea morada) y para cuando el material cambia de conductividad, siendo la mitad oxidado y la otra mitad reducido (línea naranja).

Este valor simulado se obtiene en una simplificación que presupone que el polo oxidado y reducido presentan la misma conductividad, basado tan solo en un modelo electrostático. Sin embargo, como se ha reportado en la bibliografía¹⁴⁵ la conductividad del IrO_x reducido, 1.5×10^{-4} S/m, es menor que la del IrO_x originalmente depositado (1.1 S/m). Por ello se realizó una nueva simulación donde se esquematizó el material como una mitad del material oxidado y la otra mitad reducido. En tal caso, el cálculo muestra una diferencia entre polos de 0.5V. Debido a ello, el dipolo formado evolucionará con el tiempo hasta alcanzar un 77% del original, según se reduzca el material de 0.65V a 0.5V. Además, según la simulación, en el cátodo inducido, más aislante a través del proceso, se produce una inversión en el signo del potencial de dicho polo. Esto provoca que el frente catódico se desplace en el tiempo hacia el centro de la muestra y que el punto de carga cero se aproxime al ánodo inducido, como ya se ha visto en el capítulo anterior.

Es importante recordar aquí que estos cálculos no tienen en cuenta las reacciones electroquímicas que se producen en el material, por lo que este cálculo se puede tomar como una estimación. Sin embargo, los datos descritos más adelante cuadran totalmente con esta predicción, y la reducción del IrO_x se desplaza a través de la muestra hacia el ánodo inducido originalmente.

Para el PEDOT:PSS al igual que para el IrO_x se hizo una primera estimación con una simulación, con todo el material con un único estado de oxidación. Para un potencial externo de 7V en una celda de geometría horizontal y paralela al campo aplicado, el potencial inducido es de 2.5 V, en base a la conductividad reportada en la bibliografía para un PEDOT:PSS (Figura 69).

Si tanto el cátodo como el ánodo inducido dan lugar a reacciones en el PEDOT:PSS y no en el disolvente como es el caso del ánodo en IrO_x, la conductividad en ambos polos cae. El dipolo obtenido en este caso, con los valores de conductividad reportados anteriormente (25 y 2.5 S/cm para la fase oxidada y reducida, respectivamente^{142,146}), con la mitad del material sobreoxidado y la otra mitad reducida el potencial inducido resultante es de 1.5V, es decir, disminuye un 60% (Figura 69). Las estimaciones para el PEDOT:PSS varían sustancialmente dependiendo de la conductividad utilizada en el cálculo, dado el enorme rango de conductividades reportadas para este polímero conductor ¹⁴², pero siempre muestran una disminución del dipolo inducido respecto al original.

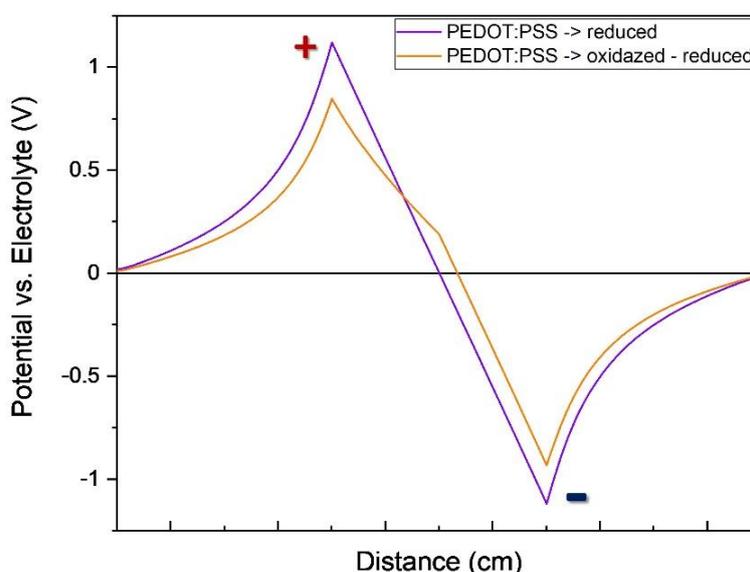


Figura 69. Simulación del perfil de potencial (voltaje inducido – voltaje del electrolito) a través de la celda (estando centrada la muestra en el centro) para PEDOT:PSS depositado (línea morada) y para cuando el material cambia de conductividad, siendo la mitad oxidado y la otra mitad reducido (línea naranja)

2.3. Evolución de la variación de la resistencia

Como los valores referenciados anteriormente de conductividad están obtenidos por contacto directo^{142,145,146} se procedió a comprobar si los materiales seguían la misma tendencia tras sufrir un tratamiento bipolar. Para ello, se realizaron medidas de resistencia de dos puntas que, siendo imprecisas, pueden dar una indicación de la interpretación.

Midiendo a dos puntas en la zona de cátodo inducido, ánodo inducido y entre ellas, es relevante observar que en el caso del PEDOT:PSS, la conductancia es inferior a la del material de origen (Figura 70a). Este hecho es coherente con lo reportado en la bibliografía¹⁴² y apoya la hipótesis inicial de que tanto la reducción en el cátodo inducido como la sobreoxidación del PEDOT:PSS en el ánodo inducido disminuyen la conductividad. Este comportamiento es debido a la variación de los estados de oxidación, portadores de carga o destrucción de la cadena polimérica inicial.

Midiendo de la misma forma el IrO_x tras el tratamiento bipolar, esta vez no se observa que en todos los casos la conductividad es inferior a la del material de origen (Figura 70b). Este hecho apoya la hipótesis inicial simulada y está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía¹⁴⁵.

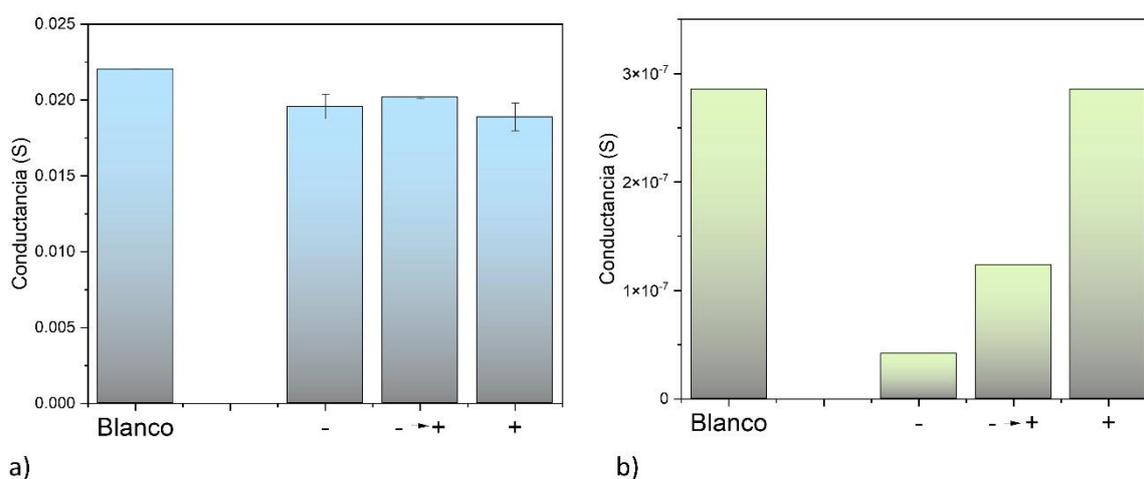


Figura 70. Medidas de conductancia realizadas a dos puntas antes y después de un tratamiento bipolar con un potencial externo aplicado de 7V a; a) PEDOT:PSS y b) IrO_x .

Resulta significativo que, en ambos materiales la simulación muestra que disminuye el potencial inducido, con órdenes de magnitud distintos; un 77% para IrO_x y un 60% para el PEDOT:PSS. Esto está de acuerdo con lo observado experimentalmente, como algo relacionado con los cambios de conductancia (o resistencia).

Pero sobre todo resulta relevante que el perfil de variación de la conductividad a lo largo de la muestra una vez tratada en el proceso bipolar, es aproximadamente lineal para el IrO_x y mientras que para el PEDOT:PSS presenta un máximo en la parte central del material. Esta diferencia puede resultar clave en cuanto a su comportamiento diferencial como sustratos de crecimiento neuronal en condiciones bipolares⁹.

2.4. Voltametría cíclica tras tratamiento bipolar

La existencia de un gradiente redox en los materiales de intercalación tras el proceso bipolar podría dar lugar a potenciales de reacción distintos, dada la presencia de ese potencial adicional debido al gradiente, y por tanto se podría modificar su influencia tanto en el crecimiento neuronal como en otras aplicaciones, tal como se describió en la introducción. Por ello, se consideró la realización de una Voltametría cíclica que daría información adicional del material y de las características de su gradiente. De especial relevancia sería la comparación con el material inicial, sin gradiente.

Mientras el material sujeto al tratamiento bipolar tiene varios estados de oxidación, posiblemente en gradiente, una vez se hace contacto eléctrico para el barrido de potencial en el CV, se espera que haya una migración entre las distintas zonas, lo que puede dar lugar a señales adicionales. Por otro lado, si los procesos son totalmente reversibles, tras varios ciclos debería ser igual al del IrO_x original. Por otro lado, aunque para el IrO_x se han reportado 1000 ciclos^{11,15-17,151} los procesos no son perfectamente reversibles.

Para la caracterización del IrO_x se comparó el CV del IrO_x depositado originalmente con el depositado y tratado bipolarmente a 5V durante 1 min, ambos CV en tampón fosfato de pH 7.4. El CV del depósito de IrO_x inicial tiene un aspecto similar a los reportados anteriormente⁹. Posee dos ondas de reducción con una intensidad máxima a -0.02 V y -0.35V vs. Ag/AgCl (Figura 71).

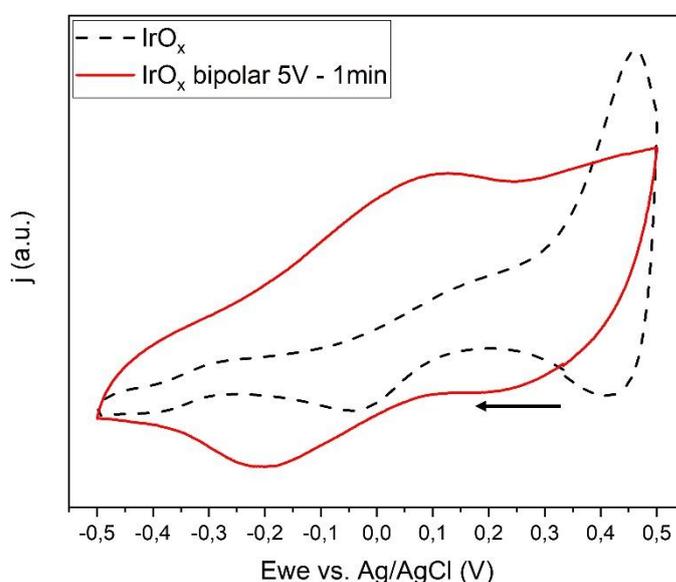


Figura 71. Voltamperometría cíclica (segundo ciclo) del recubrimiento IrO_x precursor (línea discontinua negra) sobre Pt-COP e IrO_x sobre Pt-COP tratado en condiciones bipolares a 5 V durante 1 min (línea roja). (Ambas partes correspondientes a los polos Ir+ e Ir- sumergidos para el gradiente IrO_x)

En cambio, lo primero que se observa para el PDOT:PSS tratado bipolarmente es que el potencial de circuito abierto descende 0.1 V vs. Ag/AgCl con respecto a la muestra sin tratar (Figura 71). En una interpretación simple, esto implica que el estado de oxidación medio de este material es menor. Además, aparece una primera onda a -0.2V vs. Ag/AgCl, es decir, esta desplazada 0.18V vs. Ag/AgCl catódicamente, lo que evidencia una mayor dificultad en la reducción en el material en gradiente. Por otro lado, la segunda onda de reducción no aparece a potenciales anteriores a la formación de H₂, implicando la misma conclusión, el material en gradiente resulta más difícil de reducir. La observación es significativa, ya que, aunque el estado de oxidación promedio sea menor en el material en gradiente, de ser un proceso reversible, las ondas no cambiarían de posición, y solo la existencia de gradiente podría ser responsable de los cambios de potencial observados.

Por otro lado, la mayor anchura de los picos de reducción y oxidación en el material en gradiente implica una mayor dispersión de estados de oxidación que encaja con un material en gradiente. Una mayor resistencia podría a su vez ensanchar los

picos. Al respecto de ambas observaciones, el estudio posterior de XAS ofrece datos adicionales.

Para la caracterización del PEDOT:PSS se comparó el CV del PEDOT:PSS depositado con el tratado bipolarmente a 7.7 V durante 1 min, ambos CV en tampón fosfato de pH 7.4. En este caso, para el material original se observa una onda de reducción con intensidad máxima a -0.9 V vs. Ag/AgCl, y también dos ondas de oxidación a -1.21 V y -0.86V por lo que el proceso no es reversible (Figura 72), o implica una distorsión del polímero significativa.

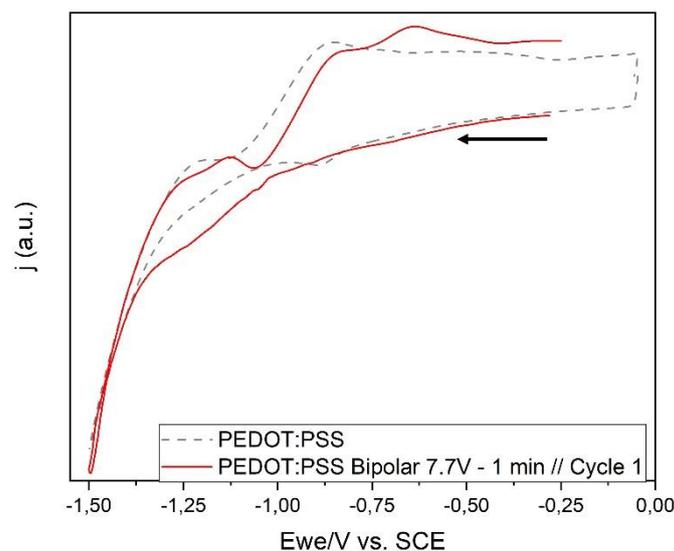


Figura 72. Voltamperometría cíclica (primer ciclo) del recubrimiento PEDOT:PSS (línea negra) sobre Pt-COP y PEDOT:PSS sobre Pt-COP tratado en condiciones bipolares a 7.7 V durante 1 min (línea roja). (Los polos + y - sumergidos para el gradiente de PEDOT:PSS).

En cambio, lo primero que se observa para la pieza bipolar es que el potencial de circuito abierto desciende 0.223 V vs. Ag/AgCl con respecto a la muestra sin tratar. En una interpretación simple, esto implica que el estado de oxidación medio de este material es menor. Además, aparece una onda de reducción a -1.18V vs. Ag/AgCl, es decir, esta desplazada 0.28V vs. Ag/AgCl catódicamente, lo que evidencia que el polímero está más reducido y cuesta más de reducir.

En polímeros conductores, se ha reportado con anterioridad que es más fácil oxidar el polímero que el monómero del que se parte¹⁴³, y que cuanto mayor es el grado de reducción del polímero el pico principal de reducción aparece a potenciales más positivos¹⁴³. Dichas propiedades redox muestran que el desplazamiento catódico del pico de reducción podría deberse a una oxidación neta del material, es decir a una predominancia de la reacción del ánodo inducido, lo que no cuadraría con la intercalación redox del Na⁺ que se describe más abajo. Por otro lado, un cambio de resistencia del material podría también ensanchar y desplazar la onda como muestra el CV, como en el caso del IrO_x.

En la oxidación del PEDOT:PSS también se encuentran cambios. Aunque se observan dos ondas a -1.12V y -0.84V similares a la muestra sin tratar, aparece una tercera a -0.64V vs Ag/AgCl (Figura 72), lo que implica una reestructuración del material que da lugar a procesos más definidos. Resulta obvio de dicha comparación, que el gradiente inducido en PEDOT:PSS genera cambios de diferente carácter que los

observados para el IrO_x, posiblemente con un reordenamiento estructural que lo hace más irreversible.

El cambio de anchura de las ondas sugiere la necesidad de constatar cambios de resistencia en el material. Teniendo en cuenta que la resistencia de cada material generado durante el proceso es distinta de la del material de partida, se intentó evaluar mediante una mesa de dos puntas los cambios relativos de conductancia. Ello fue posible solo para el PEDOT:PSS, por su mayor grosor .

2.5. Caracterización por EDX del gradiente iónico

A pesar de la posible modificación por parte del haz de electrones de materiales conductores mixtos, electrónicos-iónicos, esta tesis quiso evaluar la posibilidad de una determinación semicuantitativa de los gradientes iónicos espaciales mediante EDX, ya que la técnica sería una valiosa ayuda en el estudio de gradientes en procesos de intercalación.

En estudios anteriores con la microbalanza de cuarzo electroquímica (ECQM) se observó que la reducción electroquímica de IrO_x (conectado directamente) a potenciales catódicos en tampón fosfato permite la intercalación de iones de sodio (Na⁺)¹¹. La técnica muestra un incremento de masa durante la reducción, un Δm positivo, que correspondería al aumento de peso debido a la inserción de cationes, y una Q/m cercana a la esperada para el Na⁺. Esto se correlacionaría con una disminución en el estado de oxidación del Iridio. Por tanto, si tuviéramos un 100% de eficiencia en la reducción del iridio correlacionada con la intercalación de Na⁺, el contenido de Na⁺ correspondería exactamente al descenso del estado de oxidación del iridio. Ello permite conocer el gradiente del estado de oxidación del iridio a lo largo del material, a través del seguimiento de las cantidades de Na⁺ intercalado.

El PEDOT:PSS es otro material que permite la intercalación como ya se mencionó anteriormente, puesto que al reducirse tiene capacidad de aceptar hasta 0.33 electrones¹⁴³ y podría desintercalar aniones o intercalar cationes. Sin embargo, este material concreto contiene PSS como contraión, y el PSS posee un tamaño que imposibilita que sea expulsado de la estructura. Este hecho hace que el PEDOT:PSS intercale cationes durante el proceso de reducción electroquímica. Así, como en el caso del IrO_x, el PEDOT:PSS intercalaría iones Na⁺, en la zona del polo inducido negativo.

El estudio de la cantidad de Na⁺ intercalado y su gradiente composicional se realizó en ambos casos mediante EDX, con resolución local. Para ello se evaluó la composición atómica siguiendo un perfil a lo largo de la muestra en la misma dirección que el voltaje externo aplicado, iniciando la medida en el cátodo inducido, hacia el ánodo inducido y finalmente el centro geométrico de la pieza. La dirección de la medida desde la zona reducida hacia la oxidada pretende evitar que el haz de electrones modifique el equilibrio de carga, que sí se observa si se invierte el sentido.

Para el caso del IrO_x, de los porcentajes atómicos relativos de Na e Ir se puede extraer como se modifica la relación Na/Ir a lo largo de la muestra, para diferentes potenciales aplicados durante 1min y diferentes tiempos tras el tratamiento (Ver Tabla 4). A potenciales altos, como 7.7V (0.25V/mm) se observa un claro gradiente en la intercalación de sodio. El contenido en Na⁺ es mayor en el cátodo inducido mientras que es cero en el ánodo inducido. Las relaciones atómicas obtenidas Na/Ir en los tiempos de tratamiento usados, corresponden a una intercalación del orden de 0.1 Na⁺ por Ir en el polo negativo inducido, lo que implica una disminución de 0.1 en el estado oxidación

del iridio. Por otro lado, a potenciales bajos, 5 o 6 V (0.17 y 0.20 V/mm), cuando las muestras con gradiente son medidas poco después del tratamiento, se observan valores erráticos y no se observa el gradiente. Esto se puede deber a que el contenido de Na⁺ es pequeño o a que la intercalación de Na⁺ se ve opuesta por la presencia inicial de K⁺ en la fase. Debido a un gradiente de concentración, el K⁺ se difunde fuera del IrO_x,¹¹ intercambiándose por H⁺, en las etapas iniciales. Una vez ese proceso acaba, o a mayores potenciales, la intercalación de Na⁺ es más fácil.

Tabla 4. Proporciones atómicas Na/Ir encontradas en el análisis EDX ex situ de los recubrimientos IrO_x después del tratamiento bipolar

Electric field		Measure	Na /Ir atomic ratios on +, center and - sides		
Input voltage	V/mm		Ir+	Center	Ir-
5.0V	0.17	after 1hour	0.09	0.09	0.08
		after 1week	0.00	0.10	0.07
6.0V	0.20	after 1hour	0.15	0.11	0.10
		after 1week	0.00	0.05	0.04
7.0V	0.23	after 1hour	0.00	0.11	0.07
7.7V	0.26	after 1hour	0.00	0.05	0.07
8.0V	0.27	after 1hour	0.00	0.00	0.00

En cambio, cuando después del tratamiento a potenciales bajos (0.17 y 0.20 V/mm), se realiza una espera de una semana para la medida, si se observa un gradiente en los ratios Na/Ir, como si el material permitiera movilidad iónica incluso en seco, y el dipolo tardara en descargarse. Esto implica una reordenación de los iones Na⁺ a través del sólido, incluso fuera de la disolución, y merece un estudio adicional. En todo caso, en el IrO_x tratado a bajos potenciales prevalece el intercambio iónico entre K⁺ y Na⁺, para después tener una reorganización como si hubiera un dipolo persistente.

Estos dos resultados, en el que a altos potenciales se tiene un efecto inmediato y a bajos potenciales tenemos un efecto de gradiente con una demora, guarda muchos paralelismos con los resultados de XAS, discutidos más adelante, y por tanto no son el resultado de interacciones del haz de electrones con la muestra.

A potenciales superiores, 8V (0.28 V/mm), en cambio, encontramos que no se produce intercambio alguno de Na⁺. Además, durante el tratamiento bipolar se observa burbujeo en ambos polos, por lo que resulta evidente que la reacción principal en el cátodo inducido es la evolución de hidrogeno y no la intercalación de iones Na⁺. El burbujeo del polo opuesto, el ánodo inducido, corresponde a una posible evolución de oxígeno, que el propio IrO_x facilita como catalizador.

Para el caso del PEDOT:PSS, de los porcentajes atómicos de Na y S se puede extraer como se modifica la relación Na/S a lo largo de la muestra, tras diferentes potenciales aplicados durante 1min y diferentes tiempos tras el tratamiento (Ver Tabla 5), y por tanto el cambio en el número de portadores por anillo del polímero. Lo primero que se observa es que la muestra contiene algo de Na, probablemente como impureza de la preparación ya que el ion PSS utilizado es una sal de Na⁺. A potenciales externos muy próximos a los vistos en IrO_x se observa un gradiente de concentración a lo largo

de la muestra. A 7.5V (0.25 V/mm) se comienzan a observar diferencias en la relación Na/S, que se acentúan entre los polos inducidos a 7.7V (0.26 V/mm).

Tabla 5. Proporciones atómicas Na/S encontradas en el análisis EDX ex situ de los recubrimientos de PEDOT:PSS después del tratamiento bipolar

Electric field		Measure	Na /S atomic ratios on +, center and - sides		
Input voltage	V/mm		+	Center	-
7.0V	0.23	after 4hour	0.07	0.08	0.07
7.5V	0.25	after 4hour	0.13	0.14	0.15
7.7V	0.26	after 4hour	0.16	0.17	0.30
		after 1day	0.20	0.18	0.27
8.0V	0.27	after 4hour	0.27	0.22	0.27

Al contrario que en el caso del IrO_x, el gradiente no es estable a las 24h, lo que implica que la difusión del Na⁺ es rápida en el PEDOT:PSS, como muestran los datos similares de Na/S similares a lo largo de toda la muestra de 7.7V (0.26 V/mm) después de un día expuestos a condiciones ambientales. También en contraste con lo observado para IrO_x a 8V (0.27 V/mm), se observa que la muestra de PEDOT:PSS a 8 V se reduce totalmente y contiene iones de Na⁺ a lo largo de toda la muestra, lo que implica una difusión muy rápida de iones Na⁺ y un desplazamiento del punto de carga cero que separa originalmente la zona positiva y negativa. Este hecho solo se puede dar si la fase reducida ha perdido la conductividad, y por tanto el efecto bipolar se va desplazando a lo largo del eje del campo hacia el polo opuesto. Sin embargo, la zona teóricamente oxidada, se homogeneiza con la reducida, lo que implica una reorganización rápida en el polímero para descargar el gradiente.

Las diferencias observadas entre el IrO_x y en PEDOT:PSS observadas por EDX por tanto sugieren una relajación de la estructura muy fácil en el polímero y pueden sugerir otro punto clave que explique la diferencia del comportamiento neuronal sobre ambos materiales en condiciones de dipolos inducidos

Debido a la duda persistente de que el haz de electrones también esté contribuyendo y modificando el gradiente de Na⁺, así como su baja sensibilidad para elementos ligeros, sigue siendo necesario explorar el estudio del gradiente redox mediante técnicas alternativas y o invasivas para estos materiales. En este sentido, como se describe más abajo, La técnica de XAS ha dado resultados previos confiables para el IrO_x.

3. In operando XAS Ir LIII

Para poder determinar los cambios y la distribución espacial del estado de oxidación del iridio durante el proceso bipolar y en el material en gradiente sería ideal realizar la caracterización *in operando*, es decir, mientras se genera el gradiente. Para ello, se utilizó la espectroscopía de absorción de rayos X en la línea CLAES en el sincrotrón ALBA, lo que permite además una resolución espacial controlada a lo largo de las líneas de campo eléctrico impuesto. Este análisis no fue posible para el PEDOT:PSS ya que posee elementos más ligeros que no son observables por absorción de rayos X en dicha línea. Por otro lado, otras líneas disponibles en el ALBA

no permiten el estudio in situ, o requieren otros espesores del material que no son alcanzables.

A su vez, en lugar de observar la absorción de rayos X una vez el haz atraviesa todos los componentes de la celda, incluido paredes y electrolito, se midió la fluorescencia relacionada con dicha absorción Ir LIII. Los espectros de fluorescencia se tomaron como se detalla en el Capítulo 2.2.5, utilizando la celda descrita en la sección 1.4.1 de este capítulo, un resumen se presenta en la Figura 73.

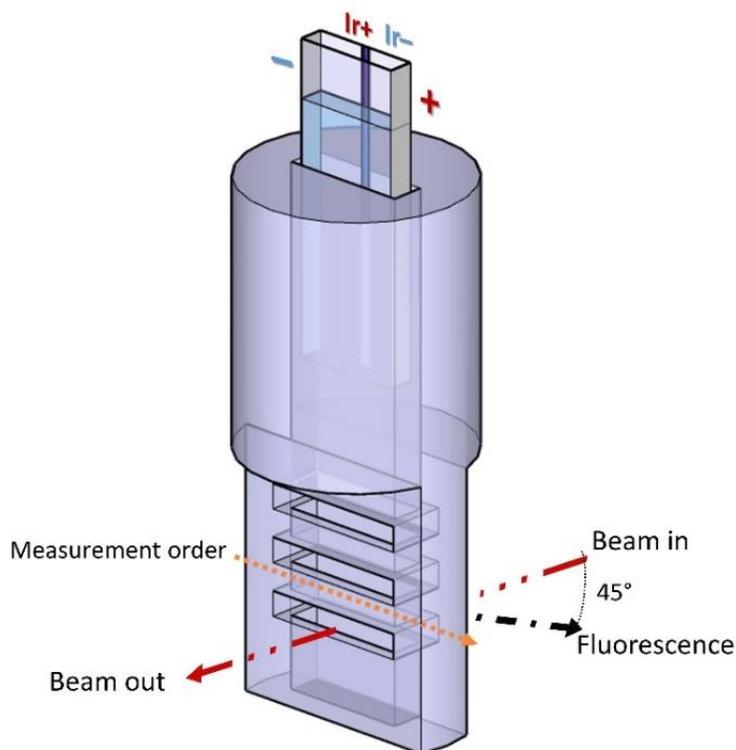


Figura 73. El haz incidente se ajusta para pasar por cualquiera de las tres ranuras del soporte y la cámara se mueve con respecto al haz como indica la flecha naranja. Las rendijas se sellan con una película de Mylar. La detección en modo de fluorescencia se realiza a 45° del haz incidente para evitar el efecto de absorción de las partes acuosa y de vidrio de la celda.

Las medidas se realizaron en diferentes puntos de la misma pista de IrO_x y en pistas consecutivas. El sentido de las medidas siempre fue desde el ánodo inducido en IrO_x (cercano al Pt negativo) al cátodo inducido del IrO_x (cercano al Pt +) en la dirección de gradiente del voltaje (Figura 73). Además, se eligió una energía del haz de rayos X algo superior a la de la línea de absorción LIII del iridio, que se sitúa en 11219.5 eV, lo que permite mantener el haz estable con un error por debajo de 0.1 eV y apreciar cambios alrededor de 0.05 eV. Por tanto, la resolución tanto espacial (0.1 mm) como de la energía de fluorescencia y del estado de oxidación de estos experimentos es muy superior a la de las medidas ex situ de EDX o la de los cambios ópticos.

Es conocido, y en nuestro caso también lo constatamos con las medidas de EDX anteriormente presentadas que el haz de electrones perturbaba el estado de oxidación del IrO_x tras incidencias consecutivas. Por esta razón, en una etapa inicial, se comprobó el posible daño producido por el haz de rayos X sobre la muestra electrodepositada de IrO_x. Para ello, se hizo incidir el haz sobre una de las pistas de IrO_x-Pt-COP en ausencia de campo eléctrico aplicado durante 3h sin que se observara ningún cambio en la intensidad de fluorescencia de la muestra. Esta prueba se repitió tras aplicar un campo externo de 5V durante 1min, y pasadas las 2h, se encontró un desprendimiento del

depósito de $\text{IrO}_x\text{-Pt}$ sobre COP en el polo inducido positivo. Por otro lado, el polo inducido negativo no se degradó por la incidencia prolongada del haz, tras la presencia de un campo externo. Dichas pruebas iniciales evidencian que no existen daños apreciables en las medidas de un minuto y, por tanto, el XAS es una técnica ideal para evaluar los cambios en el material.

En la Figura 74, se muestran algunos espectros de los polos opuestos, ánodo y cátodo inducidos respectivamente, a largo de una pista de IrO_x , que sirven para ver el rango de energía en el que se mueve la medida. Asimismo, se comparan con una referencia de IrO_2 (E_{max} 11222.12 eV). Como se observa todos los espectros de IrO_x tienen un desplazamiento negativo frente al blanco de IrO_2 , implicando que el iridio en IrO_x y el tratado bipolarmente posee estados de oxidación por debajo de +4 del IrO_2 . Por otro lado, antes de la aplicación de campos eléctricos, los resultados encontrados para la energía en los máximos (E_{max}) concuerdan con resultados previos reportados sobre IrO_x ¹¹ depositado anódicamente, con E_{max} de 11219.09 eV.

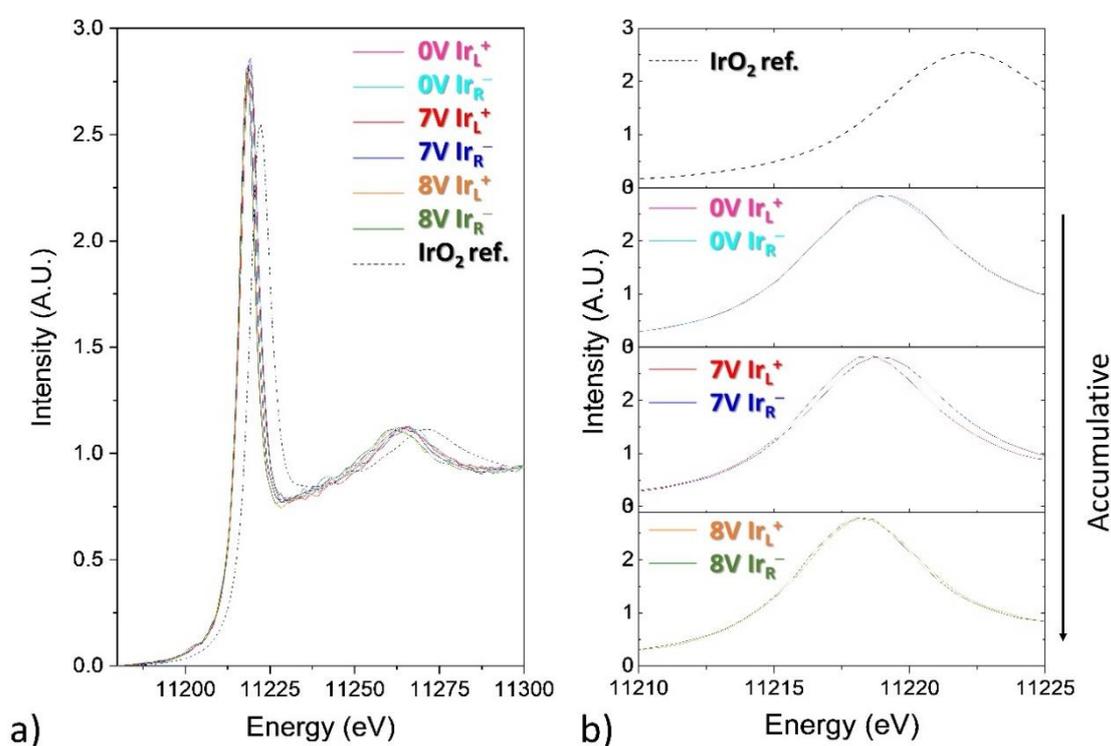


Figura 74. a) XAS del LIII de IR después de un pulso de 1 min a 7 V en posiciones opuestas de la pista (ánodo inducido por Ir (+) y cátodo inducido por Ir (-), a varios potenciales consecutivos (que implican carga acumulativa). IrO_2 también se muestra para b) Principales picos de absorción que muestran los cambios de energía para los mismos casos.

Una vez el proceso bipolar se ha realizado, la diferencia entre los máximos de energía de absorción en los polos inducidos positivo y negativo alcanza un máximo de 0.7 eV. Ambos polos tienen energías máximas inferiores a las del IrO_x depositado, siendo menor la E_{max} correspondiente al cátodo inducido. Todos los picos muestran formas parecidas y no se observan componentes adicionales durante los experimentos. Por otro lado, se observa una variación de la anchura de pico a media altura correlacionada con el desplazamiento de energía (Figura 74).

El protocolo de observación *in operando* evaluó primero el potencial al que se observan cambios en los espectros del IrO_x mediante el uso de rampas de potencial, y una vez definido ese punto se estudió de varios modos la reacción y posterior relajación del gradiente, ya en ausencia de campo externo, del siguiente modo:

1. Una rampa de potencial externo aplicado y un tiempo de relajación.
2. Pulsos a diferentes potenciales externos de 1 min con una hora de relajación entre medidas.
3. Pulsos a diferentes potenciales de 1 min sin relajación entre medidas.
4. Pulsos a diferentes tiempos de un potencial externo de 5V.

Algunos de dichos experimentos se repitieron a varias alturas a través de ventanas adicionales del porta-muestras, y en varias de las pistas de $\text{IrO}_x(\text{Pt})$ cuando había más de una en una muestra. De este modo se evalúa tanto el efecto de posición en el campo como de la historia electroquímica previa de la muestra.

3.1. Rampa de potencial

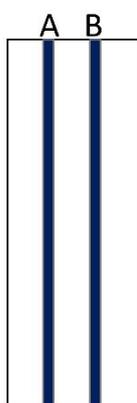


Figura 75.
Esquema de dos
pistas de IrO_x .

Primero se realizó una rampa de potencial externo aplicado para evaluar a que potencial mínimo comienza el proceso.

Se aplicó una rampa de potencial de 0 a 5 V durante 20 min (4.16 mV/s) en una celda de dos pistas (Figura 75), con una configuración que contiene dos pistas paralelas de IrO_x sobre Pt-COP como electrodos bipolares (configuración de dos pistas: A y B). Simultáneamente, se medía la señal de fluorescencia del Ir. Una vez termina de aplicarse el potencial, se continúa midiendo la señal hasta 5.5 horas, para estudiar la relajación del proceso. Tras esto se realizó una rampa de potencial inversa de 0 a -5 V a la misma velocidad y un tiempo de relajación.

La Figura 76 muestra la variación de E_{max} durante la primera rampa de potencial y la posterior relajación en ausencia de campo. Para poder seguir de forma más eficiente la primera parte del proceso que se entiende que es más rápida, nos mantenemos sobre la pista A para poder medir de forma más rápida en cada extremo. Tal como se espera, sobre esta pista A se observa una disminución con el tiempo de la E_{max} para la señal Ir LIII en el cátodo inducido (lado derecho, Ir_R^-). Sin embargo, también se observa una disminución para el ánodo inducido (lado izquierdo, Ir_L^+), aunque menos intensa.

Si bien se espera una disminución de energía para el polo negativo donde ocurre la reducción de Ir, la disminución de E_{max} y correspondiente a la reducción del Ir en el lado opuesto solo se puede estar dado porque la reducción del Ir se propague mientras sean otras especies del electrolito las que se estén oxidando, en lugar del material. El cambio de resistencia mostrado anteriormente este capítulo sugiere que el frente de carga cero se desplaza hacia el ánodo y, por tanto, la reducción se desplaza hacia el ánodo.

La presencia de burbujas de O_2 mostrada en la Figura 66 confirma que efectivamente se forma O_2 debido a la oxidación del agua, en el ánodo inducido del material.

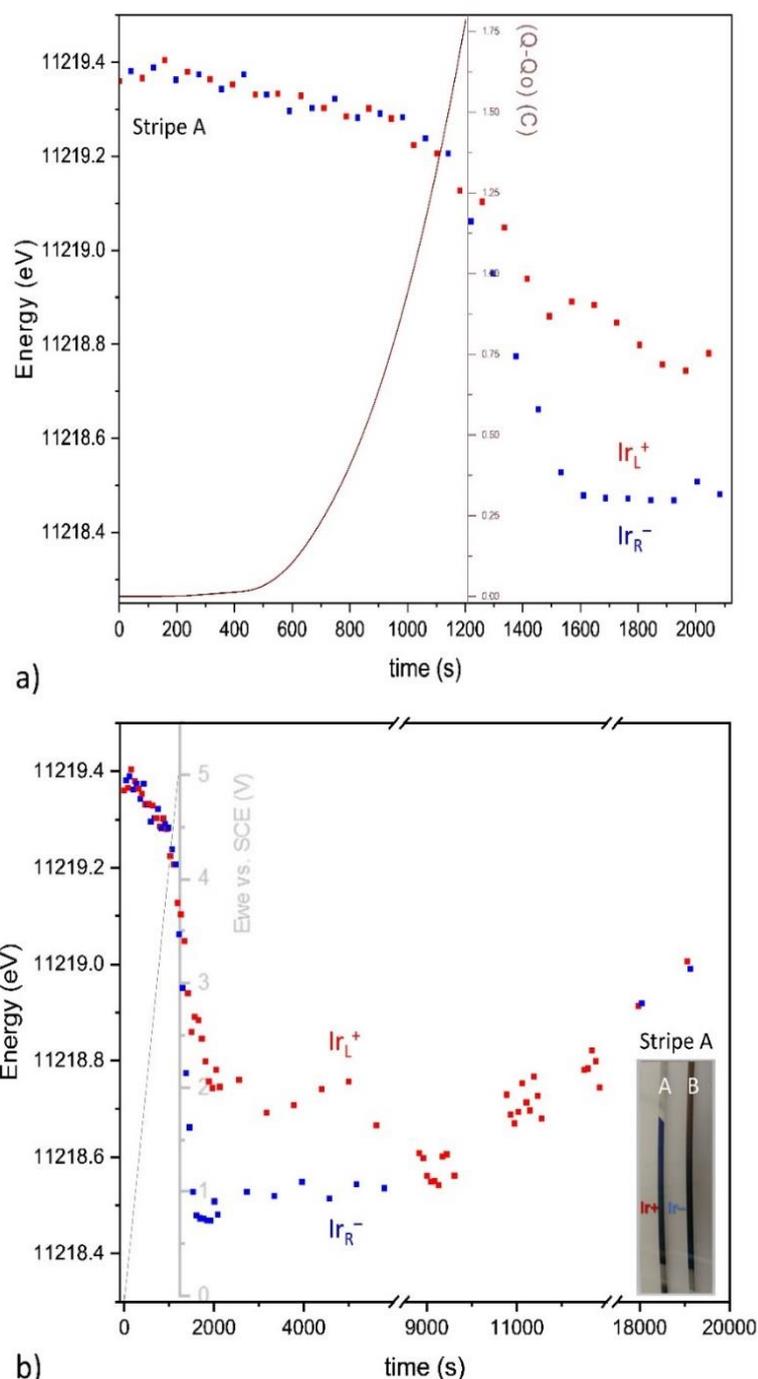


Figura 76. a) Máximos de energía en el pico de iridio LIII observados en los polos negativo (azul) y positivo (rojo) extremos para el recubrimiento IrO_x durante una rampa de 0-5 V (1.9 V/cm) y relajación adicional (mostrado por el límite vertical). b) Los tiempos de relajación más largos evidencian una diferencia casi estable en la energía entre los polos positivo y negativo hasta 5000 s, mientras que los tiempos más largos muestran oxidación de toda la muestra por el O₂ atmosférico. Hay que tener en cuenta que los puntos en los tres gráficos corresponden a la evolución de la medición con el tiempo en la misma posición (a diferencia de los gráficos a continuación donde se muestran exploraciones espaciales, de hecho, la primera exploración espacial). La carga que aportan los electrodos externos, Q (no relacionada con las condiciones bipolares), a través de los electrodos impulsores y el perfil de voltaje se muestran en (a) y (b), respectivamente, para aclarar las condiciones del campo eléctrico.

En lo referente a los valores de energía máxima, tanto de la zona del ánodo como del cátodo inducidos, ambos decaen con cambios similares mientras el campo está actuando, durante la aplicación de la rampa de potencial hasta 5V. Sin embargo, instantes previos a que el campo se desconecte y vuelva a 0V, las dos señales comienzan a divergir. Esta divergencia continúa ocurriendo incluso en ausencia de campo eléctrico. La diferencia entre ambas señales se mantiene estable desde los 400 s después de apagar el campo (1600 s desde el inicio del experimento) hasta alrededor de los 5000 s desde el inicio, un total de 3400 s. Luego, ambas señales se fusionan y parece que se produce una reoxidación lenta, la E_{\max} comienza a aumentar en ambos puntos, aunque incluso después de los 11000 s no se alcanza la reoxidación completa.

Por lo tanto, se puede concluir que se ha formado un dipolo al aplicar un potencial externo de 5 V (0.19 V/mm) y se identifican dos reacciones. Se espera que el número de electrones intercambiados en el cátodo inducido, donde ocurre la reducción de iridio, y en el ánodo inducido, con la oxidación de agua a O_2 y posibles radicales de oxígeno, sea igual. Al mismo tiempo, se forma un gradiente redox en el IrO_x , con absorciones del Ir que presentan una diferencia de aproximadamente 0.3 eV entre polos. Este gradiente formado es estable durante aproximadamente 1h. Durante tiempos más prolongados, el pico de fluorescencia de iridio LIII en ambos polos alcanza la misma energía y luego ocurre la reoxidación dentro del electrolito en condiciones ambientales.

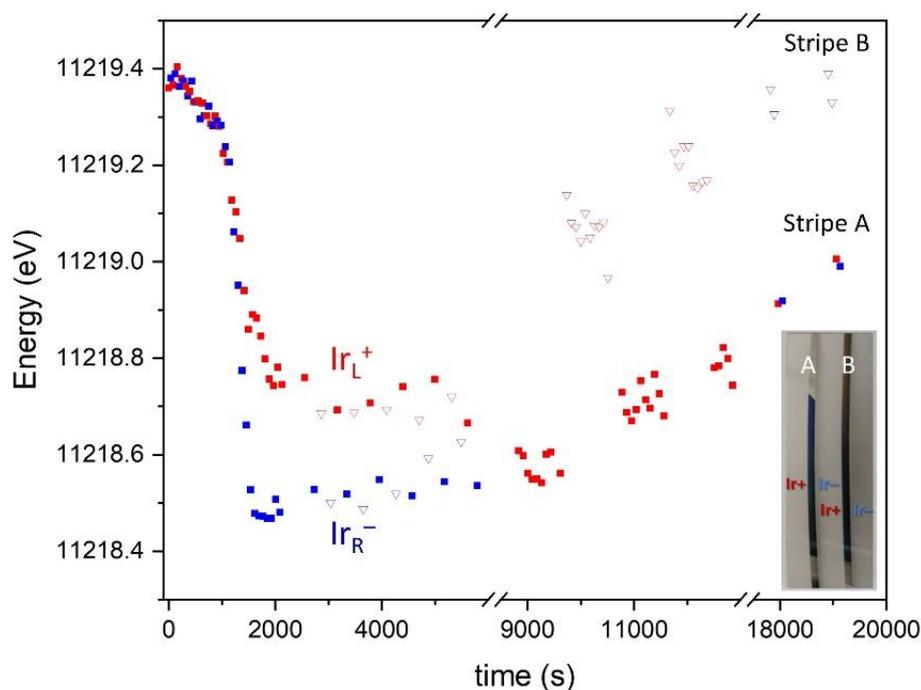


Figura 77. Máximo de energía en el pico Ir LIII observado en los polos negativo (azul) y positivo (rojo) extremos en ambas pistas, A (símbolos completos) y B (símbolos vacíos) en una medición de dos pistas, para el recubrimiento de IrO_x durante una rampa de 0 a 5 V (1.9 V/cm) y la relajación. Tenga en cuenta que la coincidencia se produce hasta 10000s. Después de ese tiempo, la pista B (más cercana al electrodo conductor de Pt+) se oxida más rápido.

La pista B comenzó a medirse después de la aplicación de la rampa de potencial por lo que ya habría sufrido el mismo proceso bipolar descrito, aunque no se midiera. Esta pista, está más cerca del electrodo conductor de Pt que actúa como ánodo y donde se forma el O_2 , pero tiene un comportamiento similar, a diferencia de que la reoxidación

ocurre más rápido. Una posible explicación es su cercanía al O_2 producido en el Pt, que sin agitación puede alcanzar mayores concentraciones en esa zona. Sin embargo, dicho O_2 no afecta durante la aplicación del potencial, ya que en el cátodo se observa la disminución de energía en el XAS, o sea la reducción del Ir, y no se observa el efecto opuesto por oxidación, y por tanto el polo inducido posee un potencial más alto que el impuesto por el O_2 cercano (Figura 77).

Además, se han estudiado los valores de anchura de pico a media altura. Dicha anchura proporciona información sobre el grado de valencia mixta del iridio, puesto que el intercambio de carga entre estados proporciona una relajación adicional. Cuanto menor es la energía, correspondiente a la reducción de IrO_x , menor es también el FWHM lo que implica que el estado de oxidación está dejando de ser mixto. Como se muestra en la Figura 78, los valores de FWHM tienen una correlación casi lineal con la energía E_{max} tanto para el ánodo como para el cátodo inducidos. Para el Ir en el cátodo inducido, que alcanza una mayor reducción, FWHM también alcanza valores más bajos.

En fases de valencia mixta, como IrO_x , con energías de activación baja para la transferencia de electrones, la disminución de la anchura a media altura del espectro de fluorescencia está relacionada con la desaparición de la valencia mixta como se acaba de mencionar. Esto implicaría que el cátodo inducido tiende a alcanzar el estado de oxidación Ir (III). El proceso no es abrupto y no se encuentra una estabilización al final del tratamiento bipolar, lo que sugiere que no ha alcanzado el estado único final de Ir (III). Por otra parte, la existencia del ánodo inducido lo impediría y sería lógico esperar una redistribución de carga final.

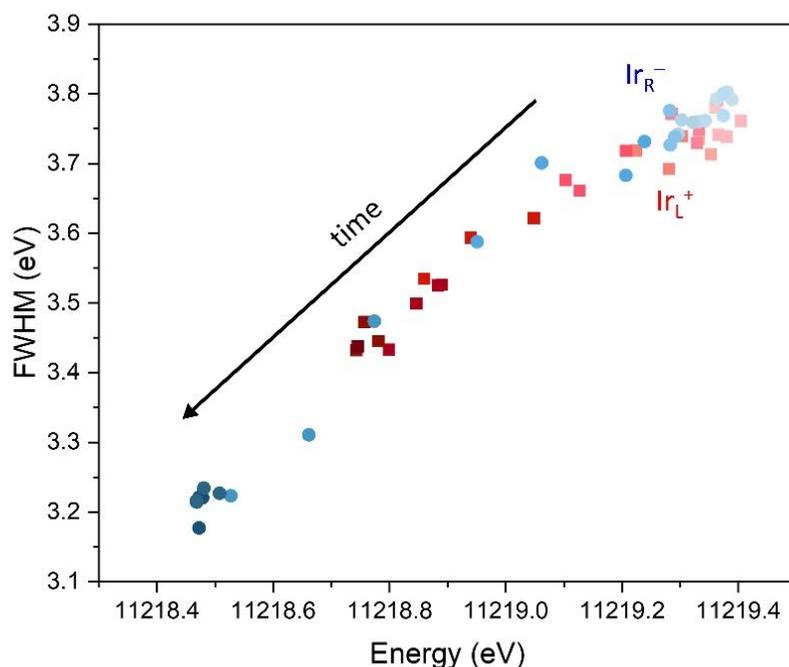


Figura 78. Ancho total a valores de altura media con respecto a la energía de absorción para polos IrO_x negativos (azules) y positivos (rojos) en la pista A en un experimento de dos pistas. Los colores se vuelven más intensos a medida que aumenta el efecto. Tenga en cuenta que el ancho y la energía disminuyen para ambos polos, pero la disminución es mayor para el polo negativo.

Tras la parcial recuperación del material por oxidación ambiental, se probó una inversión del barrido de potencial, de 0 a -5 V. Aunque las reacciones asimétricas

observadas en el ánodo y el cátodo inducidos por IrO_x podrían implicar una falta de reversibilidad, también podría ser posible la desintercalación de Na^+ en el cátodo inducido anterior, al convertirse ahora en ánodo en el proceso inverso, y observarse a su vez la intercalación de Na^+ en lo que antes era el ánodo inducido, ahora cátodo en el campo invertido.

Los cambios de energía observados en la rampa de potencial inversa a -5V se muestran en la Figura 79. Durante la rampa de potencial, no se observan cambios con una señal estable en energía. La energía permanece en los valores observados después de la relajación. Sin embargo, una vez en ausencia de campo eléctrico, las señales comienzan a separarse entre los polos anteriormente positivo y negativo (ahora negativo y positivo respectivamente). El polo que solía ser negativo en el primer barrido permanece a menor energía, durante la relajación. Eso implica una clara irreversibilidad, a pesar de la reoxidación ambiental observada, lo que sugiere que el Na^+ permanece intercalado. En tal caso, lo más probable es que la reoxidación involucre a los OH^- y H^+ , presentes en el electrolito de tampón fosfato de pH 7.4 y al O_2 del aire.

Por otro lado, es importante remarcar que el cambio repentino después de apagar el campo eléctrico en las rampas de potencial en ambos casos cuando se usan rampas de voltaje hasta $5\text{V}/-5\text{V}$ sugiere la posible formación de un condensador, ya que parece cargar todo el material y la relajación se produce lentamente. Este hecho puede ser notable, ya que existe una carga acumulada, durante los procesos de electroestimulación y de crecimiento neuronal. Los datos mencionados con anterioridad de la relajación del PEDOT:PSS sugieren, sin embargo, que la carga no se acumula y si se distribuye rápidamente.

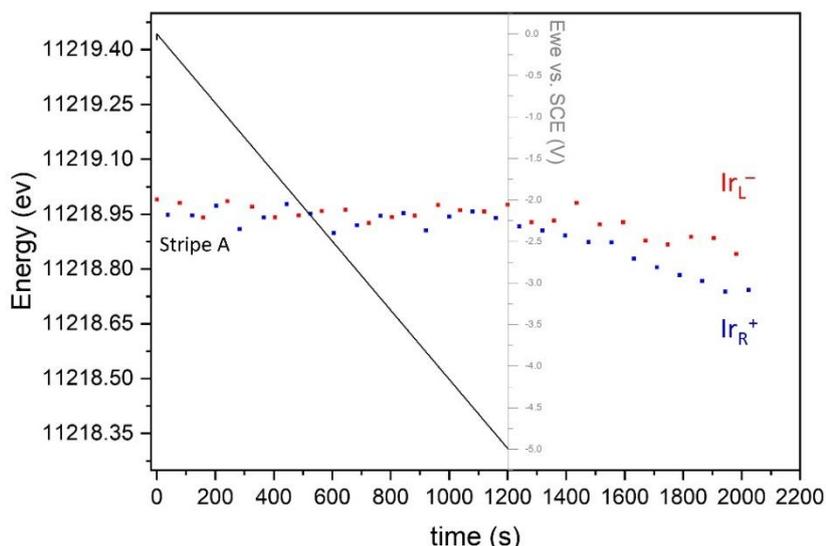


Figura 79. Energías observadas para el pico Ir LIII durante un Barrido de Voltaje 0 a -5V después del 0 a 5V anterior y relajación, correspondiente a la inversión de campo en la misma muestra (caso de 2 pistas)

3.2. Pulsos de potencial de 1V-5V

Tras observar los resultados de la rampa de potencial hasta 5V se consideró como mejor opción la aplicación de pulsos de 1 min a diferentes potenciales. Para ello, se aplicaron distintos potenciales de 1V a 5V en base a los cambios observados en la rampa de potencial. Entre estas medidas se observó una hora de relajación por la

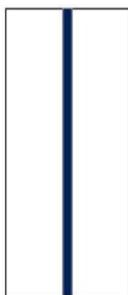


Figura 80. Esquema de una pista de

posibilidad de ver una evolución en el tiempo de formación o desaparición del dipolo. Todos estos experimentos se llevaron a cabo en una nueva muestra fresca, sobre la celda de una pista, es decir, una muestra que no había sido sometida a ningún tratamiento bipolar previo Figura 80.

Los resultados de la aplicación de potencial se muestran en la Figura 81 y son acumulativos en la secuencia mostrada, ya que no se permite que el material recupere la energía inicial tan solo que se estabilicen y se igualen las E_{max} en cada polo inducido. Dado que no se observa que los cambios sean muy rápidos se realiza un estudio más exhaustivo de todo el material midiendo 5 puntos desde el polo positivo inducido (Ir_L^+) al negativo inducido (Ir_R^-) en lugar de solo los polos. En la Figura 81^a, se muestra la energía observada en el desplazamiento espacial y el tiempo al que corresponde.

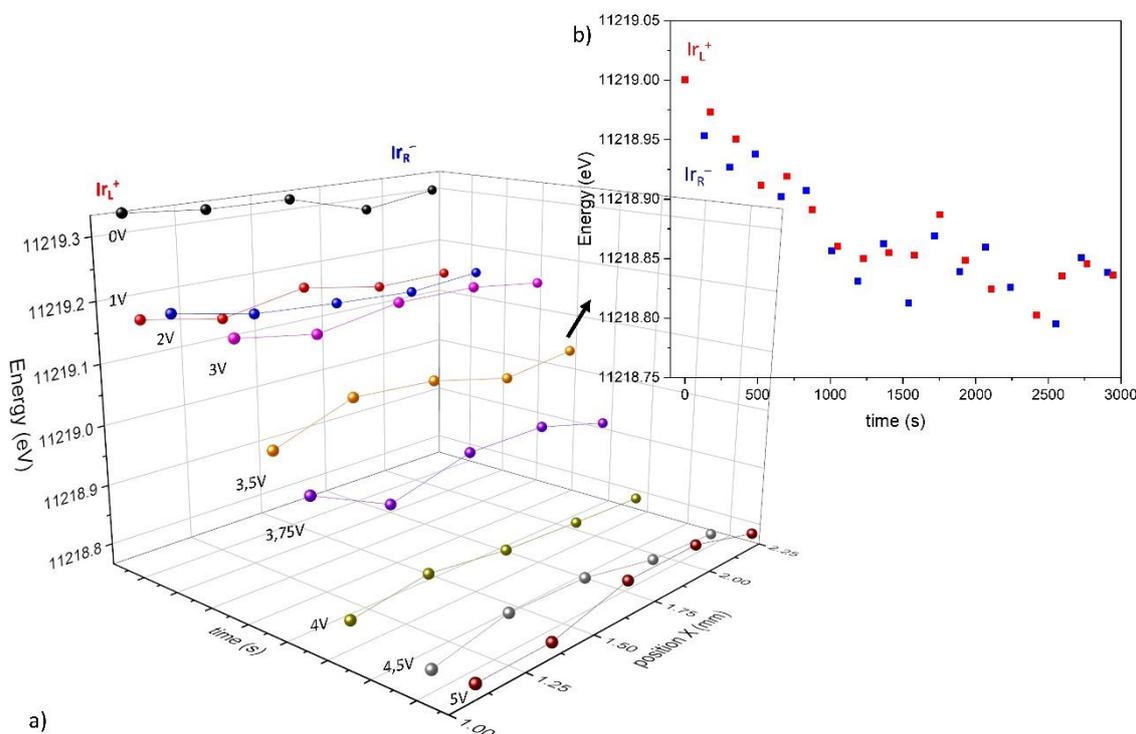


Figura 81. a) E_{max} para el pico de iridio LIII después de pulsos de 1 min en el caso de una pista a los voltios indicados y 1 h de relajación antes del siguiente potencial. b) Representante 1 h de relajación después de un pulso de 3.5 V 1 min en el caso de una pista.

En el rango de potenciales utilizado se observan muy pocas diferencias entre los polos, aunque el cátodo inducido es generalmente de menor energía que el ánodo. Además, todos los barridos van acumulando un efecto de reducción, es decir, presentan energías menores que el IrO_x depositado. Esto no se puede corresponder con la posible interacción del H_2 formado en el Pt negativo externo, ya que afecta a toda la pista y sobre todo al cátodo inducido que se sitúa frente al Pt donde se forma O_2 y no H_2 . Parece que la reducción en el polo inducido negativo se propaga hacia el polo inducido positivo, como en experimentos anteriores. La magnitud de la diferencia de energía correspondiente a cada exploración va de 0.03 a 0.06 eV y tiene mucho ruido en este rango de potencial. Parece, por tanto, que todavía podemos estar lejos del voltaje al que se produce el proceso.

La Figura 81b, muestra los cambios de energía durante la relajación de una hora a uno de los voltajes utilizados, 3.5 V. Como se observa, el polo positivo está a una energía superior al polo negativo, tras 500s los polos alcanzan la misma energía, pero continúan reduciéndose y permanecen reducidos al menos hasta los 3000s, donde se aplica otro potencial. Este comportamiento durante la hora de relajación es representativo del resto de potenciales aplicados en la serie.

3.3. Pulsos de potencial de 7V-30V

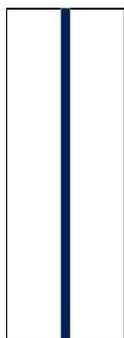


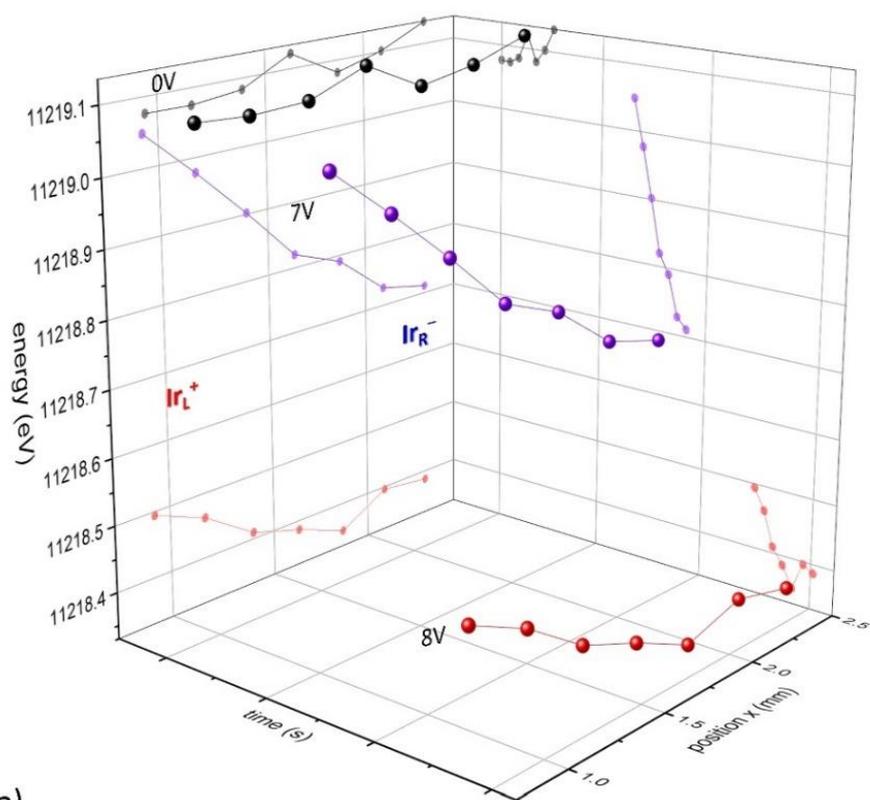
Figura 82.
Esquema de una pista de IrO_x

Para la secuencia de potenciales más altos, de 7 V a 30 V, se utilizó la misma celda que en los pulsos de potencial del apartado anterior (Figura 82), pero se dejó la celda diez días a condiciones ambientales sin electrolito y expuesta al aire. Tras estos diez días de relajación del material, el máximo de energía recuperó prácticamente el valor del IrO_x original (11219.3 eV), alcanzando 11219.1 eV. Por lo tanto, la exploración de 7 V a 30 V pretende elucidar el potencial óptimo en el que el proceso está por encima del nivel de ruido encontrado en la secuencia anterior. Debido a que se conocen los efectos de la relajación, en este, caso no incluyen relajaciones prolongadas.

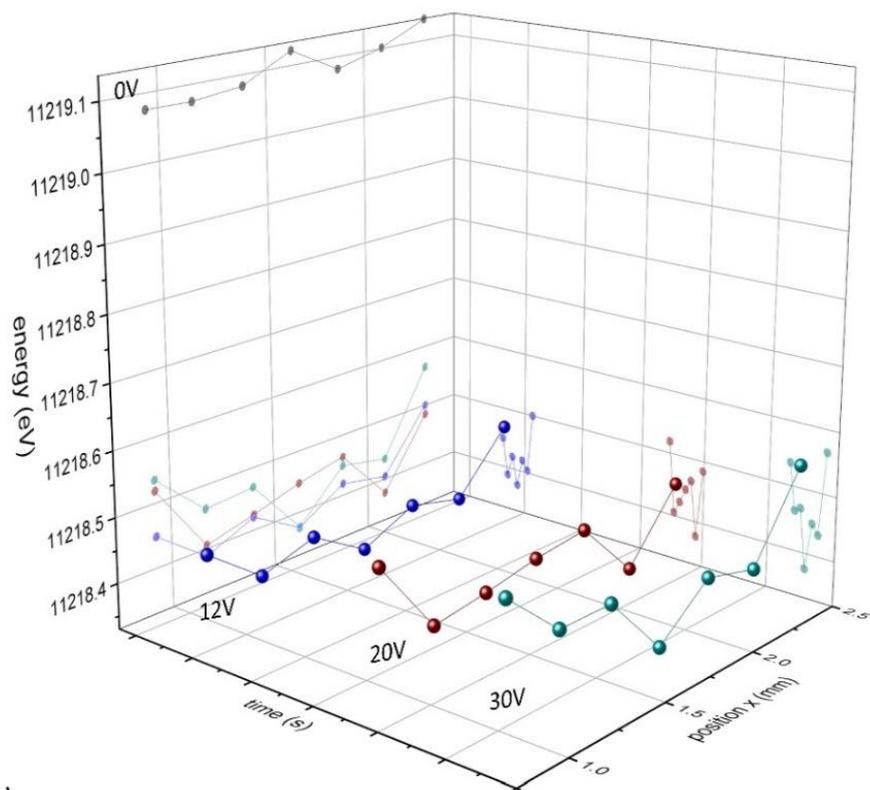
La Figura 83, muestra los cambios de energía durante la secuencia pulsante de voltajes, más grandes, y se muestra en dos partes por claridad, aunque son secuenciales. La Figura 83a, muestra el gran salto de energía entre los polos inducidos cuando se aplica 7 V. Además, en la aplicación posterior de 8 V, el efecto acumulativo muestra que la región entre 7 y 8 V corresponde a la mayor diferencia de energía en Iridio LIII y, por tanto, al mayor dipolo inducido que afecta al iridio.

La máxima diferencia de energía observada entre los polos inducidos es de 0.03 eV para 5 V (0.19 V/mm), pero es de 0.35 eV para 7 V (0.27 V/mm) aplicados. Hasta 10 V, el polo negativo IrO_x tiene menor energía que el polo positivo, pero la diferencia entre polos no aumenta más allá de esos valores, lo que sugiere que hemos alcanzado la máxima reducción posible en el IrO_x del cátodo inducido. Ello implica que para potenciales superiores inducidos pueden existir reacciones adicionales correspondientes al electrolito en ambos polos inducidos, H₂ en el cátodo inducido y O₂ en el ánodo inducido respectivamente.

Aunque no se dispone de una referencia para el estado de oxidación de Ir (III), es plausible que este sea el estado de oxidación final mínimo que la reducción permita alcanzar en este electrolito, correspondiente a una E_{max} para la absorción de Ir L(III) a 11218.45 eV. Los estudios previos sugieren que el IrO_x electrodepositado está en un estado de oxidación en torno a Ir^{+3.5}. Por tanto, su reducción a Ir⁺³ corresponde a un cambio de 0.5 en el estado de oxidación. Por otro lado, la disminución en el estado de oxidación del iridio debería corresponder a la máxima intercalación de Na⁺ encontrada en EDX en el cátodo inducido, establecida alrededor de 0.1 Na/Ir. La discrepancia entre ambos valores, no se considera relevante en este punto dada la baja sensibilidad del EDX a elementos ligeros y la agresividad del haz de electrones. Aun así, debemos considerar que además de la intercalación de Na⁺ durante la reducción del IrO_x también podría existir la eliminación de aniones tipo OH⁻, que compensaría también la carga de la reducción. Incluso es posible que un pequeño porcentaje de la carga sea debida a la reducción del agua a H₂, aunque no se observen burbujas macroscópicamente. Sin embargo, no se ha observado nunca un aumento de pH en el proceso.



a)



b)

Figura 83. E_{max} para los máximos de absorción en el pico de iridio LIII en el caso de una pista a los voltajes indicados. Hay que tener en cuenta que cada color es un barrido espacial (el primer barrido) a través de una pista para cada pulso de voltaje y que es medido después del pulso. (a) 0, 7 y 8 V y (b) 0, 12, 20 y 30 V.

Aunque el valor de E_{\max} para el mínimo estado de oxidación de Ir llega a ser de 1 eV inferior al encontrado para la energía máxima del IrO_x depositado, la diferencia entre polos nunca llega a 1 eV porque la reducción se propaga hacia el ánodo, como hemos mencionado con anterioridad. La reducción máxima del Ir correspondería a las ondas de reducción observadas en el CV para IrO_x conectado directamente, solo que en este experimento bipolar ocurriría en el cátodo inducido y se propagaría hacia el polo opuesto. Más allá de dicho voltaje, no se produce ninguna reacción adicional en IrO_x y se observarían según el CV los procesos redox del agua.

Cabe destacar que a 12 V (Figura 83b), el gradiente de estado de oxidación Ir comienza a invertir sus valores. Mientras que el lado izquierdo positivo, Ir_L^+ permanece a la misma energía que a 8V, el último punto en el polo negativo (Ir_R^-) aumenta, en lugar de disminuir su energía. A potenciales más altos, ha cambiado completamente su pendiente con respecto a potenciales inferiores a lo largo de la pista de IrO_x . Dado que dicho polo negativo está frente al ánodo externo de Pt, donde se produce O_2 en una cantidad mucho mayor a estos potenciales elevados y el polo positivo inducido que está situado frente al cátodo externo de Pt donde se produce H_2 , es lógico suponer que, en este rango de voltajes, esas grandes cantidades de H_2 y O_2 del Pt son las que causan reacciones en el IrO_x , invertidas respecto al signo del polo inducido.

Como conclusión, en esta configuración de celda, por debajo o igual a 8 V prima el efecto de electroquímica bipolar y el efecto provocado por la formación de gases (H_2/O_2) en los electrodos de Pt no afecta. Entre 8 y 12 V existe un régimen mixto donde aparecen tanto los efectos bipolares como la influencia de los gases. En la siguiente Figura 84 se muestra esas posibles reacciones.

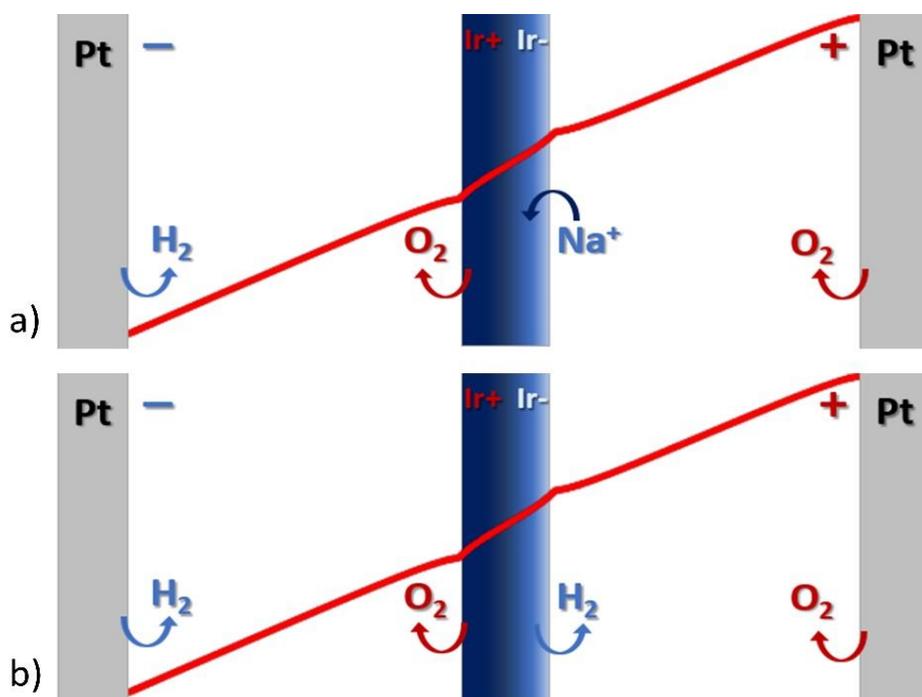


Figura 84. Esquema que muestra las posibles reacciones que ocurren en la celda en una configuración de dos pistas tanto en los recubrimientos IrO_x como en los electrodos impulsores de Pt y el perfil de voltaje (rojo) en a) potencial bajo y b) alto. Hay que tener en cuenta que podría haber un régimen en el que a) y b) pueden superponerse. El perfil representa un caso simplificado de conductividad constante de IrO_x . Además, la parte reducida (Ir^-) donde se intercala Na^+ también se vuelve menos conductora, lo que modifica el frente de carga cero en IrO_x . También a potenciales más altos, se forma H_2 en este polo inducido.

El estudio de XAS ha correlacionado los cambios de energía en IrO_x con estados de oxidación en gradiente, el dipolo que lo origina y el rango de potencial donde dominan las reacciones derivadas de la existencia del dipolo. Estas reacciones son la formación de oxígeno en el ánodo positivo y la reducción de Ir e intercalación de sodio simultánea en el cátodo inducido (Figura 84a). Por otro lado, ha evidenciado el rango donde domina la formación de gas a partir de las reacciones del agua (Figura 84b). Los límites de potencial observados mediante XAS son los mismos que ya se observaron en los estudios de células neuronales en régimen bipolar⁹, observados en el rango de 0.5 a 1 V/cm (en el montaje de la celda para cultivos celulares).

3.4. Pulsos de potencial constante a diferentes tiempos

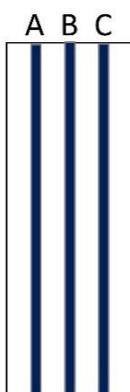


Figura 85.
Esquema de tres pistas de IrO_x

El último experimento que se realizó operando en XAS fue para determinar los efectos observables con una cinética lenta. Para ello, se utilizó la celda de tres pistas (Figura 85) y un potencial de 5V. Este potencial fue seleccionado porque se trata de un potencial inferior y próximo al del dipolo inmediato (7 V). Además, se realizan pulsos de diferente duración para poder determinar si es posible obtener el mismo efecto con un tiempo de exposición más prolongado.

Los resultados se muestran en la Figura 86. En este caso, se realiza un barrido a través de las tres pistas, para evaluar posibles diferencias, debidas a la división del agua en los electrodos impulsores, o a la interacción entre pistas, debido a la formación de O_2 en el ánodo inducido.

Lo primero que se observó es que, en el barrido a una energía constante, sin presencia de campo, registrando la intensidad de fluorescencia frente a distribución espacial, existía una heterogeneidad entre las pistas. La pista C presentaba una menor intensidad frente a la gran homogeneidad de las pistas A y B. Esto se traduce en que C tiene una menor energía de fluorescencia para IrLIII de partida que las A y B. Una posible heterogeneidad en la electrodeposición del IrO_x podría ser el responsable.

A un potencial de 5V, los barridos muestran ruido del mismo modo que observamos en la rampa de potencial o el pulso de 1 minuto al mismo voltaje. Sin embargo, también se pueden intuir tendencias en algunos casos. El polo negativo inducido a la derecha de todas las tiras tiende a tener menos energía que los puntos centrales de cada pista. Además, en A y B, el cátodo inducido está enfrenteado al ánodo inducido de la siguiente pista, donde se produce el O_2 . Por lo tanto, este experimento muestra la complejidad de las interacciones entre pistas. Es posible que ocurra una transferencia de carga entre una especie reducida en el cátodo inducido que transfiere carga al ánodo inducido de la siguiente pista. Por lo tanto, la secuencia alterna de ánodos y cátodos inducidos ofrece procesos redox adicionales si las piezas bipolares se acercan lo suficiente y, por tanto, en el caso de tres pistas influyen factores adicionales que inducen dicho ruido. En ese sentido, los experimentos anteriores de 2 y 1 pistas son más claros.

Además, la zona C próxima al electrodo externo de Pt donde se forma O_2 , se encuentra a mayor energía que el resto, en presencia de campo. Este fenómeno se observó a 12V en la celda con una configuración de una pista, mientras que aquí

estamos aplicando 5V. Esta diferencia de potencial es debido a que la configuración de una pista dispone de mayor espacio de separación entre el cátodo inducido y el ánodo impulsor.

Como se observa en la Figura 86 vuelve a haber un efecto acumulativo y cuando el material tiene tiempo para la reordenación entre pulsos nunca se llega a ver un dipolo de gran magnitud. Por ello, este experimento explica que no se puede obtener el mismo dipolo a potenciales más bajos y mayor tiempo de exposición, sino que los procesos dependen del potencial inducido.

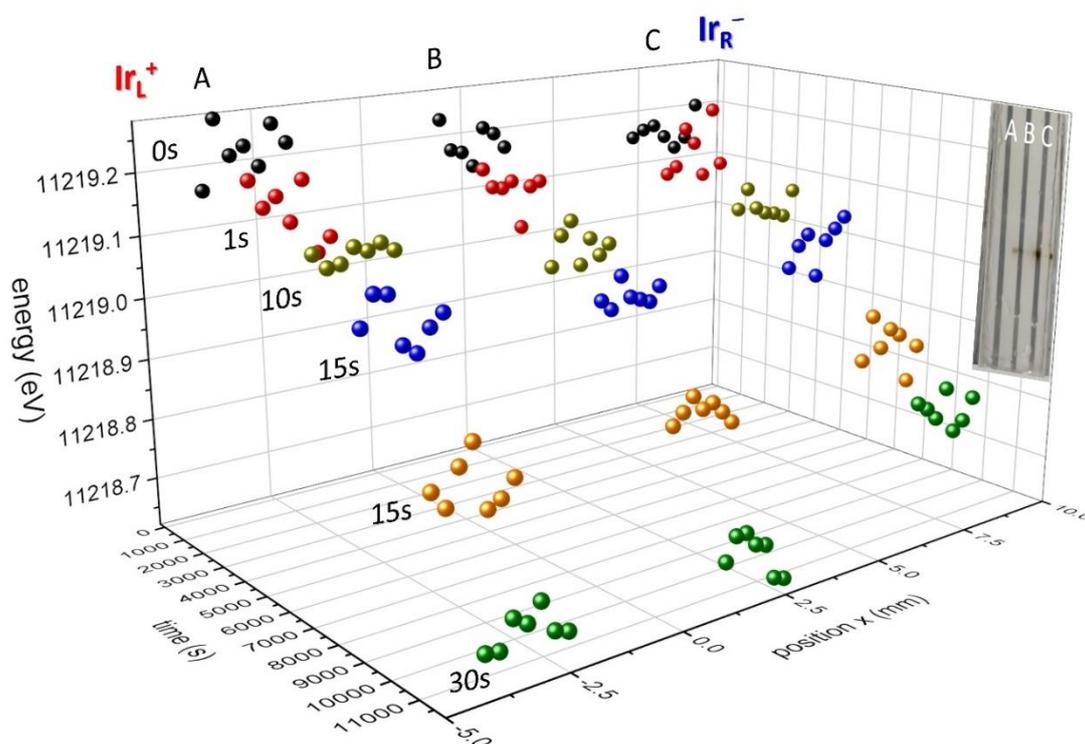


Figura 86. Energía vs tiempo barriendo las tres pistas a un voltaje constante (5 V). Cada grupo corresponde a un barrido en pistas A (izquierda), B (centro) y C (derecha) desde el polo Ir^+ al polo Ir^- . Tenga en cuenta que en el lado derecho (delante del polo Ir^- en la pista C) hay un electrodo conductor de Pt^+ que genera O_2 y que, en el lado izquierdo, frente al polo Ir^+ en la pista A, hay un electrodo conductor de Pt^- . El experimento de las tres pistas tiene dos pistas más cerca de los electrodos de platino.

3.5. Resumen de los experimentos XAS

En estos experimentos se ha observado que entre 0 y 8 V (0 – 0.31 V/mm) el pico máximo de Iridio LIII cambia a una energía más baja en el cátodo IrO_x inducido como se esperaba de la reducción de iridio. Sin embargo, en menor medida, la energía para Iridio LIII también disminuye en el lado del ánodo IrO_x inducido, debido probablemente al aumento de resistencia en el cátodo que desplaza el dipolo hacia el ánodo. A pesar del estado inicial de oxidación de Ir es menor de IV, no se produce oxidación de Ir en ese polo positivo, y eso implica la existencia de una reacción alternativa. Como IrO_x es uno de los mejores catalizadores conocido para la evolución de O_2 , es muy probable que se produzca la oxidación del electrolito (H_2O a O_2 o a radicales de oxígeno, O_n^-). Además, el Ir puede estar ya en el estado de oxidación más alto posible en medios acuosos debido a dicho proceso catalítico. Por otro lado, experimentos anteriores¹⁵² evidencian una fácil decapación del Pt-Ti, por la oxidación de Ti a TiO_2 , sobre vidrio en los ánodos inducidos a ciertos potenciales, mientras que

los indicadores de pH muestran la formación de H^+ en el ánodo inducido, apoyando el hecho de que se oxide el electrolito a O_2 , y se observan burbujas de gas en el ánodo inducido en la Figura 66. Además, la disminución significativa en la conductividad para el IrO_x reducido puede estar desplazando el punto de carga cero hacia el ánodo inducido, induciendo una mayor porción de IrO_x reducido y explicando la migración de Na^+ en esa dirección.

De este modo, observamos un proceso electroquímico bipolar complejo que combina la reducción del material y la oxidación del agua, más una evolución del frente de carga cero. Tal complejidad es intrínseca para el IrO_x , principalmente debido a su actividad catalítica en la evolución de O_2 , y no para otros electrodos bipolares electroactivos probados en cultivo de células neurales, como el PEDOT:PSS⁹ y podría explicar las posibles diferencias entre materiales del crecimiento celular además de la rápida migración de Na mencionada antes en el polímero.

Al utilizar 1, 2 o 3 pistas el cambio de energía correspondiente al dipolo, es igual entre ellas, y las pistas se diferencian en las tiras más cercanas a los electrodos de conducción y sólo a voltajes donde se forman los gases. Por lo tanto, la posición dentro del campo de electrodos paralelos no afecta en términos de efectos electroquímicos bipolares. Además, a pesar de las diferencias en los factores, geométricos como la diferente separación de los electrodos impulsores externos o el tamaño de la muestra que se somete al tratamiento, los voltajes a los que el dipolo alcanza el valor máximo son similares en los experimentos ópticos, EDX y XAS. Por tanto, existe concordancia con los datos empíricos reportados para la magnitud del dipolo en función del voltaje aplicado¹⁵³ y también con los cálculos de COMSOL¹⁸ aunque se consideraron otros materiales conductores.

El dipolo inducido, derivado de la diferencia de energía entre los polos según la absorción de rayos X, es mucho mayor para 7 V que para 4 o 5 V. La diferencia de energía máxima observada es de 0.03 eV para 5 V (0.19 V/mm) y de 0.35 eV en total para 7 V (0.27 V/mm) aplicados. Para voltajes bajos, además, el cambio en la energía máxima de absorción de Iridio LIII continúa después de que el campo eléctrico haya cesado, lo que evidencia la formación de un condensador que favorece una cinética muy lenta de reequilibrio de los iones Na^+ dentro de la estructura amorfa IrO_x , en el cátodo inducido hacia el ánodo inducido. La absorción cambia a una energía más baja para ambos polos después de que se apague el campo, con una diferencia creciente entre ellos, incluso observándose para el cátodo inducido a energías cada vez más bajas, como si el dipolo aún persistiera. Es notable que este es el mismo tipo de comportamiento observado en las medidas SEM-EDX a potenciales similares, como se ha mencionado anteriormente.

Además, de la relajación de 5 horas se puede extraer algunos datos adicionales. Los valores de energía máxima en la relajación tras los pulsos de campo y antes de la reoxidación deben involucrar la difusión de Na^+ , y se puede estimar la constante de difusión a través del material con la ley de Fick. Para ello se tiene en cuenta la sección transversal a través de la cual se mueven los iones de Na^+ y el tiempo requerido para observar que ambos polos son iguales. Sin tener en cuenta la influencia del cambio en la conductividad, se obtiene un resultado estimado del coeficiente de difusión de $1.397 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow V = 6.986 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$ similar a otros materiales de intercalación (en comparación con la difusión de Na^+ en agua $D = 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow V = 2.96 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$)¹⁵⁴. Como se mencionó, el mecanismo de difusión puede ser impulsado por diferentes gradientes de concentración, de conductividad y de potencial redox, todos interrelacionados. En todos los casos, dicha difusión es lo suficientemente lenta en el

caso del IrO_x como para permitir el diseño de dispositivos similares a p-n en tal escala de tiempo.

4. Conclusiones

- Se han observado gradientes redox e iónicos espaciales en el IrO_x con cambios de estados de oxidación de iridio in situ, e intercalación de Na⁺ simultánea, en presencia de un campo aplicado externo, incluso en el estrecho rango de energía que permite la línea Iridio LIII.

Esta observación evidencia que las medidas en XAS son un método único para establecer los cambios químicos del iridio que detectan las células neuronales que crecen en dicho sustrato. La disminución de la energía de absorción de las líneas de Iridio L(III) en XAS es suficiente para mostrar que el Ir se reduce en el cátodo del IrO_x inducido, de acuerdo con los resultados semicuantitativos de intercalación EDX Na⁺.

- Hay una reducción del estado de oxidación del Ir a lo largo de todo el material en gradiente y no solo en el cátodo inducido, debido al desplazamiento del punto de carga cero y esto crea una difusión del Na⁺ por ello.

Se observa una menor reducción de Iridio en el ánodo inducido, evidenciando la propagación de dicha reducción, manteniendo siempre una diferencia de energía que correspondería a los efectos de carga del dipolo inducido. Por lo tanto, el proceso de oxidación electroquímica, que ocurre en la interfase anódica inducida por IrO_x, corresponde a la formación de O₂ a partir de H₂O. El estado de reducción global, incluso en el lado del ánodo inducido, sugiere que las células neuronales perciben un entorno menos agresivo, y puede evidenciar una razón por la cual IrO_x es uno de los mejores materiales como sustratos para el crecimiento neuronal o la reparación de tejidos. Un gradiente en tal estado reducido, junto con un gradiente de Na⁺ relacionado, también sugiere una posible direccionalidad en el sustrato que beneficia el crecimiento celular⁹.

- Para el IrO_x, el dipolo y sus efectos tienen una notable persistencia en el tiempo, sugiriendo la creación un condensador.

Después de varias horas, el sistema se relaja y la energía de absorción se acerca a los valores iniciales en condiciones atmosféricas.

- Se pueden identificar tres rangos de potencial para definir el comportamiento del IrO_x en gradiente.

Un primer rango de 3.5 V a 5 V, donde parece existir una acumulación de carga (efecto de tipo condensador). Un segundo a unos 7 V donde el proceso es inmediato. En ambos procesos domina el gradiente observado en el estado de oxidación del Iridio a través del ancho de las pistas. Finalmente, una tercera zona de potencial, por encima de 10 V, donde el splitting del H₂O ocurre predominantemente y el gradiente en el IrO_x se invierte debido al aumento de la producción de H₂ y O₂ en los electrodos externos.

- La dinámica de la migración de Na⁺ en IrO_x para equilibrar la carga parece tener difusiones similares a otros materiales de intercalación no poliméricos.

Significativamente, el gradiente persiste en el estado de oxidación del Na y del Ir, en el orden de horas, mientras que el cambio de color inicial de azul a gris desaparece.

- El PEDOT:PSS y el IrO_x son compuestos de intercalación, que ofrecen un gradiente redox y composicional al ser sometidos a un campo externo.

Estos materiales intercalan iones Na⁺ en función de su estado de oxidación o su carga neta, pero para ello deben alcanzar un rango de potencial concreto. Las observaciones descritas en este capítulo muestran un comportamiento similar de intercalación mediante difusión de iones Na⁺ hacia el ánodo inducido, pero con posibles variaciones estructurales para PEDOT:PSS y una mayor movilidad de los iones Na⁺, estos equilibran el gradiente con mayor rapidez que en el caso del IrO_x. Este hecho puede ser clave en su distinto comportamiento como substratos de crecimiento neuronal en condiciones bipolares. El gradiente existe también en PEDOT:PSS, pero la relajación que se ha podido detectar por EDX es más rápida, lo que a su vez puede resultar relevante en su actuación como electrodos bipolares en electroestimulación.

- Los cambios de resistencia a lo largo del material sugieren dos perfiles diferentes para IrO_x (lineal) y PEDOT:PSS (forma de U o de valle) , lo que puede resultar relevante en los procesos de electroestimulación bipolar.

Capítulo 6.
EFFECTO
MAGNETO-IÓNICO
INALÁMBRICO

Capítulo 6. Efecto magneto-iónico inalámbrico

En base a todos los resultados previos de esta tesis, surgió la oportunidad de estudiar una reacción concreta en estado sólido que induce un gran cambio en el magnetismo del material gracias al efecto de electroquímica bipolar. De modo similar al Capítulo 4, donde el cobre se oxida en el ánodo inducido, y en el Capítulo 5, donde el IrO_x o el PEDOT:PSS sufren reacciones de intercalación redox, este capítulo explora una reacción de reducción del CoN a Co metálico. Como se verá más adelante, el proceso tiene aspectos comunes con ambos casos anteriores, tanto en lo que respecta a la formación de una nueva fase, como a la movilidad iónica, que en este caso es mayoritariamente aniónica. Por otro lado, este caso, ofrece la oportunidad de observar cambios muy significativos en las propiedades magnéticas, generados de un modo inalámbrico en lo que concierne al material.

También se observa cómo diferentes geometrías de celda (la disposición del material respecto al campo eléctrico) pueden inducir efectos diversos en el cambio final de propiedades, gracias a la presencia o ausencia de gradientes de potencial en la muestra.

En el campo de la electrónica^{155,156} y espintrónica^{157,158}, se ha utilizado siempre la estrecha relación entre electricidad y magnetismo. En general, la mayoría de las estrategias para generar campos magnéticos se basan en el uso de corrientes eléctricas. Este hecho implica una pérdida de energía significativa por disipación de calor por efecto Joule^{159,160}, que se agrava en las escalas micro/nano, donde las dimensiones del material dificultan la conducción de calor y a su vez dificulta posibles nuevas aplicaciones u optimización de algunas ya existentes. Por ejemplo, los sistemas de almacenamiento magnético convencionales (discos duros, memorias magnéticas de acceso aleatorio, etc) ya invierten un gran porcentaje del consumo de energía en la disipación de calor, ya que en última instancia están controladas por corrientes eléctricas.

En cambio, el magnetismo controlado por voltaje (VCM) reemplaza la aplicación de una corriente eléctrica por un voltaje aplicado, lo que puede ahorrar energía de forma significativa. Para ello hay varias formas de manipular la respuesta magnética a través del voltaje aplicado como usar multiferroicos monofásicos¹⁶¹⁻¹⁶³, carga superficial o modulación de densidad de portadores de carga¹⁶⁴⁻¹⁷⁰, el uso de heteroestructuras híbridas basados en la combinación de materiales piezoeléctricos y magnetostrictivos¹⁷¹⁻¹⁷⁴ o la utilización de materiales magneto-iónicos¹⁷⁵⁻¹⁸⁰. Aunque estos enfoques también presentan inconvenientes como la escasez de materiales multiferroicos monofásicos, capacidad limitada de penetración del campo eléctrico, problemas de adhesión entre capas y de fatiga mecánica, límites en la deformación inducida por voltaje en heteroestructuras multiferroicas crecidas sobre sustratos rígidos, o velocidad baja de respuesta y limitada ciclabilidad. A pesar de ello, los materiales magneto-iónicos, cuyo cambio en las propiedades magnéticas es debido al movimiento iónico inducido por los campos eléctricos, está adquiriendo protagonismo para controlar el magnetismo con voltaje¹⁸¹, ya que este mecanismo puede permitir una modulación eléctrica del magnetismo a un nivel nunca alcanzado por ningún otro medio magnetoeléctrico.

En principio, en una primera aproximación, el proceso magneto-iónico se considera de tipo capacitivo. Es decir, el material se carga mediante la creación de un gradiente iónico, dada la movilidad iónica existente, en el caso de CoN mayoritariamente de aniones N^x . De ser capacitivo, sería fácilmente reversible a través de un reajuste del gradiente de cargas. Pero existen serias dudas respecto a tal mecanismo simple, en contraste con la existencia de una reacción química real en el material. Ya se demostró anteriormente en nuestro grupo que la movilidad aniónica podía producir fases más oxidadas en cupratos y manganatos a través de una reacción electroquímica a temperatura ambiente. Los cupratos que intercalan oxígeno electroquímicamente muestran un cambio estructural detectable y se convierten en superconductores. De esta forma se demuestra la existencia de nuevas fases no estequiometrias con un contenido mayor de oxígeno. Por otro lado, el mismo mecanismo en manganitas da lugar a un cambio estructural, también por intercalación de oxígeno, y señales magnéticas un orden de magnitud mayores¹⁸²⁻¹⁸⁷.

Por tanto, el estudio de la magneto-iónica requiere una sinergia entre la ciencia de los materiales y la electroquímica. En trabajos anteriores del grupo del Prof. Sort y Dr. Menéndez (colaboradores de este trabajo), se obtuvo un cambio magnético en Co_3O_4 o CoN cuando se aplica un potencial negativo al material conectado como electrodo en una celda electroquímica (electrodo de trabajo), donde una corriente finita pasa a través del material magneto-iónico mediante contacto directo en presencia de un electrolito. Dicho cambio magnético existe tanto si se usa el material directamente conectado como si la conexión se hace a través de un substrato conductor, lo que resulta obvio si hay una buena interfaz.

Este proceso en las fases de cobalto demuestra que las transiciones magnéticas entre un estado no ferromagnético, en concreto paramagnético (OFF) y uno ferromagnético (ON) pueden ser posibles en estado sólido a temperatura ambiente¹⁸⁸⁻¹⁹¹ y ser a su vez, según el caso, completamente reversibles. En su momento, se propuso que el efecto se debía a la formación de la doble capa eléctrica (EDL) en la interfaz entre los materiales magneto-iónicos y el electrolito. Asimismo, se demostró que la movilidad aniónica del N en CoN u O en Co_3O_4 era la responsable del efecto. Por otro lado, se observó que el transporte de nitrógeno aniónico estructural impulsado por voltaje es energéticamente más favorable que el de oxígeno, lo que da como resultado voltajes aplicados más bajos y mejor ciclabilidad y un efecto, magneto-iónicos más pronunciado.

Como se ha mencionado, se puede crear una diferencia de potencial interfacial entre el electrolito y el material mediante el uso de un campo eléctrico impuesto por electrodos externos, siempre que el material sea conductor. En algunos casos, esto puede dar lugar a la electroquímica bipolar, es decir, puede provocar reacciones electroquímicas en los extremos del material para producir cambios en las propiedades magnéticas. De este modo no se requiere conexión eléctrica directa por cable para activar los procesos electroquímicos.

En el caso de las fases del Co mencionadas, ya fuera un efecto capacitivo o una reacción química real de desintercalación del anión para dar Co metálico, que es ferromagnético, el sistema merecía el estudio a través del uso de dipolos inducidos mediante un sistema de electroquímica bipolar. De tener éxito, se obtendría por primera vez un dispositivo magneto-iónico inalámbrico de gran interés para dispositivos electrónicos. El control del magnetismo a través del voltaje se podría aplicar para la emulación redes neuronales^{155-157,192-194}. El uso de configuraciones bipolares permitiría

que estas aplicaciones fueran posibles de forma inalámbrica, lo que constituya un salto de gran magnitud en dichas aplicaciones.

En base a las observaciones previas de esta tesis, este capítulo aborda el efecto magneto-iónico provocado por la electroquímica bipolar, mediante la reducción en este caso de CoN, en diferentes configuraciones de celda. A lo largo de este capítulo se compara el efecto provocado en las propiedades magnéticas en una celda bipolar con el material magneto-iónico dispuesto en configuración *horizontal* (Figura 87a), donde las líneas de campo eléctrico son paralelas al plano de la muestra, y en disposición *vertical*, donde las líneas de campo son perpendiculares al plano de la muestra (Figura 87b).

1. Materiales y métodos

1.1. Preparación de muestras

Como ya se ha mencionado en varias ocasiones el diseño de la celda es fundamental para la aplicación que se quiera dar al material o sistema. En este capítulo se abordan dos configuraciones distintas explorando las diferencias que pueden aportar cada una sobre la posible reacción electroquímica inducida bipolarmente sin cables y el efecto magneto-iónico inalámbrico asociado.

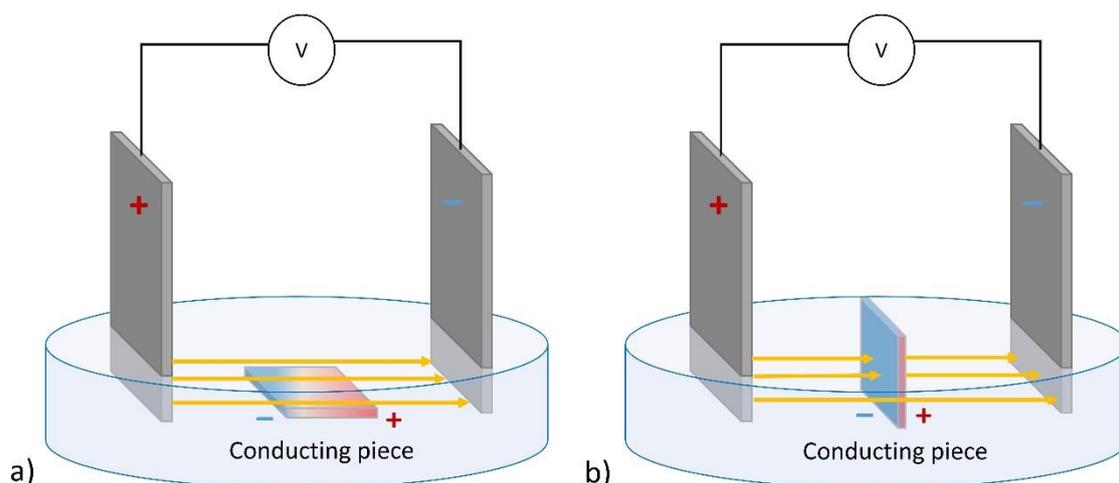


Figura 87. a) Pieza bipolar horizontal y paralela a las líneas de campo. b) Pieza bipolar vertical y perpendicular a las líneas de campo. Las líneas de campo eléctrico están representadas en amarillo.

La primera configuración es la denominada *horizontal*, como se observa en la Figura 87a la pieza bipolar está horizontal con uno de sus ejes de mayor longitud paralelo a las líneas de campo. Esta configuración puede generar un gradiente de potenciales inducidos en la superficie del material y por tanto producirse un material en gradiente a lo largo de la pieza, por lo que podríamos observar un efecto magneto-iónico gradual en la pieza. La segunda configuración es la llamada *vertical*, en ella la pieza bipolar está en posición *vertical* con uno de sus mayores ejes perpendicular a las líneas de campo (Figura 87b). Esta disposición de la pieza presenta un potencial inducido en la superficie de CoN homogéneo, lo que puede permitir una conversión total de una de las caras del material de forma inalámbrica. Esta última configuración, se asemeja más a los estudios previos de magneto-iónica con contacto directo del material ¹⁸⁸⁻¹⁹¹.

En ambas configuraciones, el electrolito elegido fue 0.1 M KI en carbonato de propileno (PC) anhidro, expuesto al aire húmedo hasta que el contenido de agua estuvo

entre 200 y 700 ppm. Dichos parámetros se obtuvieron tras un barrido de condiciones en presencia de KI en varias concentraciones, así como distintos grados de exposición ambiental, con evaluación del cambio de propiedades magnéticas en cada caso. De ello se dedujo la necesidad de utilizar un sistema redox como el KI que sufra la reacción complementaria en el ánodo inducido, así como la necesidad de cierta cantidad de agua, como se describirá más adelante. El campo eléctrico externo se aplicó utilizando láminas de Pt (Goodfellow 99.95%, rectangulares de 15X35 mm²) como ánodo y cátodo conectados. Estos electrodos se colocaron en paralelo a una distancia fija, 25 mm para la configuración *horizontal* y 20mm para la disposición *vertical*, en una placa Petri con una altura de electrolito de 6 mm. Las líneas de campo, por tanto, son paralelas y de la misma intensidad a lo largo de la celda. En este caso, nuestro material activo es CoN en forma de capa crecida sobre un sustrato de Au/Ti/Si colocado de forma equidistante entre los electrodos externos. Para posicionar todo correctamente y de forma replicable en el caso de la configuración *horizontal*, se utilizó un papel milimetrado bajo la celda electroquímica y para la celda *vertical* se utilizó un soporte de teflón (Figura 88b). Tanto el disolvente del electrolito como el material magneto-iónico (CoN) son elegidos en base a estudios anteriores realizados por contacto directo ¹⁹⁵, pero la concentración de KI fue ensayada en esta tesis, para las condiciones bipolares, como se ha mencionado anteriormente.

Para la obtención de capas de CoN, se eligió un material base acabado en Au. Para ello, se hicieron crecer capas de 60 nm de Au en obleas de Si con orientación [100], utilizando una capa de adhesión intermedia de 20 nm Ti. La oblea tenía un \varnothing de 100 mm y 0.5 mm de espesor. El proceso de evaporación se realizó usando Ar de alta pureza en un sistema de pulverización catódica AJA International ATC 2400 a temperatura ambiente. En el caso de la configuración *horizontal* las obleas de Au/Ti/Si fueron cortadas con unas dimensiones de 8X8 mm², mientras que, para la configuración *vertical*, las obleas de Au/Ti/Si fueron cortadas con un área de 8X20 mm².

Posteriormente, se depositaron capas de CoN de 50 nm de espesor (Figura 88a) sobre las obleas de Au/Ti/Si previamente cortadas, mediante pulverización catódica reactiva (*sputtering*), a una presión total de $3.9 \cdot 10^{-3}$ Torr y en una atmosfera de bombardeo atómico con una relación de 1 a 1 entre los flujos de N₂ y de Ar.

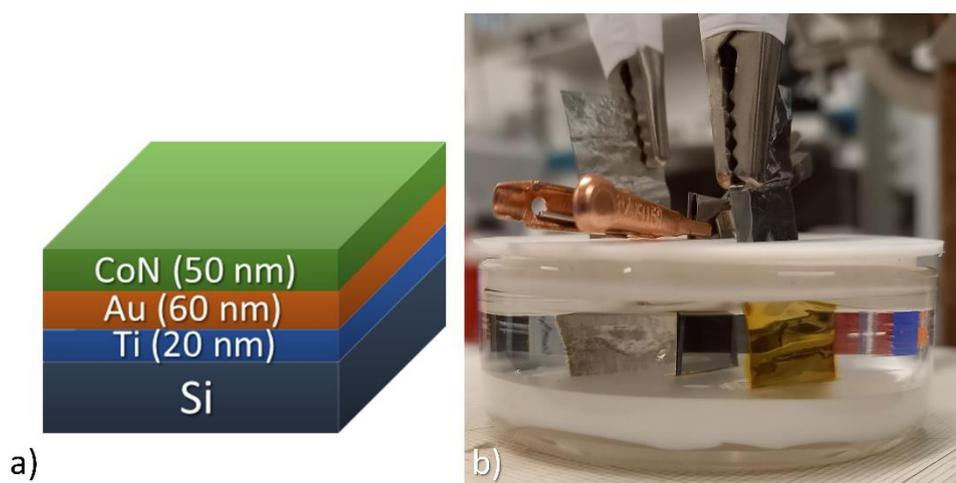


Figura 88. a) Capas depositadas por pulverización catódica reactiva, b) montaje de la configuración vertical

Para el caso de la configuración *vertical* la deposición de CoN se llevó a cabo mientras se enmascaraba parcialmente con Kapton la capa de sustrato de Au, para garantizar que las capas tuvieran un tamaño de $8 \times 6 \text{ mm}^2$, lo que permite la inmersión total de CoN en el electrolito en esta configuración (Figura 87b), y deja un espacio de sujeción libre sin CoN.

Por otro lado, la configuración *vertical* presenta la dificultad de que ambas caras del material han de ser conductoras y estar en contacto, para permitir la formación de un dipolo entre ambos extremos, y la existencia de una reacción química que compense el flujo de carga en el polo opuesto (ánodo inducido) al del CoN (cátodo inducido). El sustrato elegido de Si no cuenta con una buena capa conductora por el reverso, lo que puede frenar la reacción en el polo de CoN. Por ello, se colocó una pieza de platino ($8 \times 25 \text{ mm}^2$) independiente en la parte posterior, conectándola a través de la parte superior no sumergida con el oro del lado opuesto. Físicamente se consigue doblando la lámina de Pt hacia la parte superior y haciendo contacto por presión con el oro del polo de interés (Figura 88b).

1.2. Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas se realizaron usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), descrito anteriormente en el Capítulo 2.3.1. Los ciclos de histéresis magnética se registraron a temperatura ambiente utilizando un VSM de Micro Sense (LOT-Quantum Design). Todas las medidas se llevaron a cabo con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la película, con un campo magnético entre 0 y 20 kOe. Los ciclos de histéresis de las muestras se corrigieron mediante la sustracción de señales lineales del sustrato, porta-muestra y capas adyacentes al CoN. Los resultados obtenidos se muestran tanto como Momento magnético (emu) como en forma de Magnetización (emu/cm^3). En la normalización en volumen para obtener la magnetización, se usa el volumen de capa inicial como factor de normalización.

1.3. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar

Se realizó una simulación electrostática de la celda con el software ya descrito COMSOL Multiphysics (6.0), que permitiera evaluar el dipolo inducido sobre cada material inmerso. Para la configuración *horizontal* se trata de un cálculo 3D con una geometría idéntica a la celda descrita en la Figura 87a. La malla se optimizó para cada cálculo hasta la convergencia de la solución física de cargas y potenciales en la celda.

La configuración *vertical* (Figura 87b), por otra parte, no permite realizar una simulación electrostática con las dimensiones reales, ya que, debido al gran volumen requerido de puntos para una optimización de la malla, dicha geometría excede la capacidad de cálculo disponible. Por ello, se realiza una aproximación donde la pieza inmersa se reduce de tamaño sólo hasta 1 mm de grosor y la pieza está formada solo por CoN. Dicha aproximación permite estimar el cambio en la magnitud del dipolo real para la configuración vertical.

Por último, se realizó una comparativa de la influencia de un electrolito acuoso y un electrolito orgánico. Para ello se utilizó la celda de configuración *horizontal* (Figura 87a) con como material y se simuló un electrolito de carbonato de propileno (PC) con sales disueltas y tampón fosfato de pH 7.4, utilizado en el Capítulo 3.

Las conductividades utilizadas en la simulación se tomaron de la bibliografía; 24.33 S/m para el CoN¹⁹¹ y 4.6 X 10⁻² S/m para un electrolito de PC anhidro con sales disueltas^{193,194}.

1.4. Voltametría de barrido lineal (LSV)

Evaluar los posibles procesos redox para el CoN, requiere de un experimento con contacto directo, como es la voltametría de barrido lineal. En este caso se utilizó una celda de tres electrodos con una hoja de platino como CE, 15X35 mm², un hilo de Pt como electrodo de pseudo-referencia, y CoN como electrodo de trabajo (WE). Además, se utilizaron varios electrodos de trabajo para establecer el comportamiento del electrolito y el blanco sin CoN.

Primero se intentó caracterizar la respuesta electroquímica del electrolito de PC con 0.1M de KI y con diferentes contenidos de agua, para lo que se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro (Biologic) como electrodo de trabajo. Tras esta caracterización se estudió la respuesta electroquímica de la capa de CoN sobre Au/Ti/Si y se comparó con el sustrato utilizado de Au/Ti/Si. Las voltametrías de barrido lineal se realizaron desde el potencial de descanso hasta -3V vs Pt (Pt vs Ag/AgCl aprox. 0 V) con una velocidad de 5 mV/s.

1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los experimentos de XPS se realizaron en las condiciones descritas en el Capítulo 2.2.3. Las energías de enlace usan como referencia la línea de 284.8 eV del C1s para corregir la posible carga superficial. La deconvolución de cada pico se realizó asumiendo una función Lorentziana. Las muestras medidas fueron un recubrimiento de CoN precursor y dos muestras tratadas a 15 y 20 V durante 15 min en una configuración *vertical*.

2. Electroquímica bipolar de CoN: Configuración horizontal

Como se mencionó anteriormente, primero se realizaron experimentos con la configuración denominada *horizontal*, de manera análoga al caso del Cu en el Capítulo 4, o el IrO_x y PEDOT:PSS en el Capítulo 5. Esta configuración permite la generación de varios potenciales a lo largo de la superficie del material y, por tanto, la creación de un material con diversos grados de oxidación a lo largo de su superficie, es decir, un material en gradiente redox.

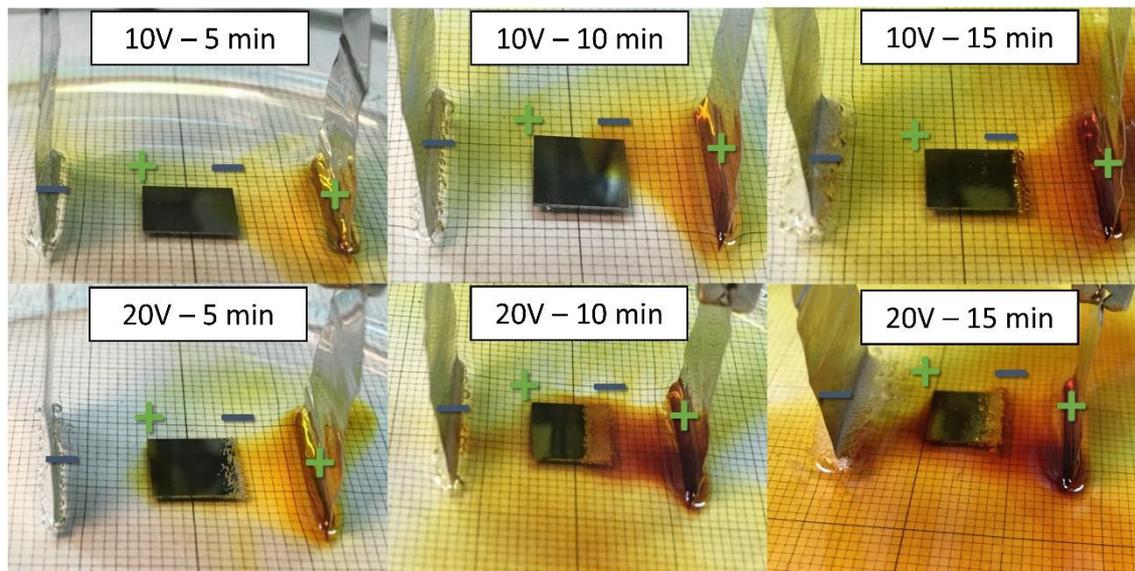


Figura 89. Imágenes macroscópicas de recubrimientos de CoN en Au/Ti/Si durante un experimento bipolar a 0.1M KI en PC a diferentes tiempos. a) Potencial externo aplicado de 10 V, b) potencial aplicado de 20 V. El color naranja corresponde a la oxidación de I⁻ a I₂ y ocurre en el ánodo conectado y en el ánodo inducido.

Para ello se sometieron las muestras a condiciones bipolares utilizando 0.1M KI en PC como electrolito y usando diferentes tiempos y potenciales externos. Como se muestra en la Figura 89, a un potencial aplicado externo de 10V no se observan cambios macroscópicos hasta los primeros 15 min de aplicación de potencial externo. En ese instante es posible observar un leve burbujeo en el polo catódico inducido. Cuando se aumenta el potencial aplicado hasta 20V se observa el burbujeo desde el comienzo del experimento y este se desplaza hacia el centro de la pieza. Tras el tratamiento se observó como las piezas en las que se había observado mayor evolución de gases se encontraban decapadas, por lo que la evaluación de cambios magnéticos a ciertos potenciales se podría ver dificultada debido a la pérdida de material durante el proceso.

El color naranja obtenido corresponde a la oxidación de I⁻ a I₂ o I₃⁻ y ocurre en el ánodo externo de Pt y en el inducido del CoN. El gas formado no ha podido ser identificado, a pesar del estudio de la oxidación del electrolito descrita más abajo.

En todos los casos, se evaluó el magnetismo final ex-situ en comparación con el inicial para cada muestra concreta, utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), con la muestra en condiciones ambientales de presión y humedad, expuesta al aire.

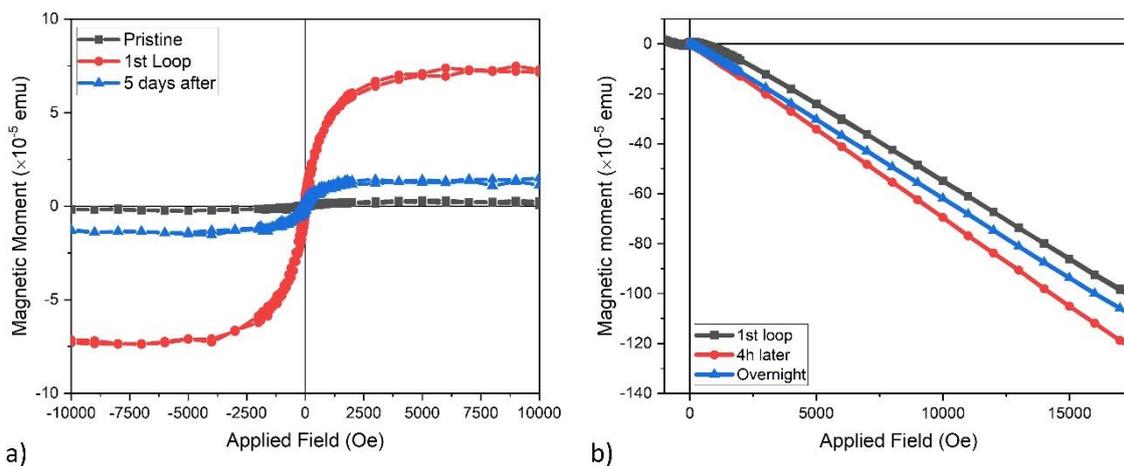


Figura 90. a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para las películas sin tratar con voltaje (negro) y tras tratamiento de electroquímica bipolar a 10 V durante 5 min (rojo) y tras 5 días (azul). b) Evolución del primer barrido inicial de M vs. H a temperatura ambiente para las películas tras tratamiento de electroquímica bipolar a 10 V durante 5 min (Negro) y su cambio tras varias horas (rojo y azul)

Como se observa en la Figura 90a, el momento magnético aumentó para una muestra sometida a un potencial externo de 10V (4 V/cm) durante 10 min. Sin embargo, significativamente, cuando se volvió a medir la misma muestra 5 días después, se observó que la señal había descendido drásticamente.

Para evaluar la magnitud de la inestabilidad de la muestra se repitió el mismo tratamiento bipolar sobre una nueva muestra y se realizaron medidas magnéticas secuenciales en un solo cuadrante del campo magnético para poder monitorear de forma más rápida el decaimiento del momento magnético sobre la misma muestra. En este tipo de medidas se puede observar que las muestras van poco a poco perdiendo la magnetización hasta alcanzar un mínimo a las 4 horas posteriores al tratamiento bipolar (Figura 90b). A lo largo de 16 horas de medidas continuas se observa una ligera recuperación del momento magnético.

La evolución con el tiempo sugiere varias posibilidades. La posible generación de un gradiente iónico, presuntamente de aniones de nitrógeno, puede implicar un reordenamiento de los iones que hacen posible el efecto magneto-iónico, una vez se deja de aplicar el potencial externo. Por otro lado, si ha existido una reacción de reducción del CoN a Co metálico, la posibilidad de oxidación ambiental del Co es alta. El tratamiento a temperatura ambiente podría estar formando un cobalto metálico en forma de nanopartículas, ya que no posee señal de difracción de rayos X ¹⁹¹, que será mucho más reactivo frente al O₂ ambiental.

Para poder distinguir entre ambas posibilidades, es decir, si era el gradiente el responsable de la evolución temporal o las condiciones ambientales, se consideró la configuración vertical, que originaría el proceso de forma uniforme en toda la superficie de CoN. Tras el tratamiento, la estabilidad del momento magnético y la caracterización electrónica del material podrían distinguir en principio el proceso real.

3. Electroquímica bipolar de CoN: Configuración *vertical*

Tras la inestabilidad presentada en la configuración *horizontal*, se realizaron experimentos en una configuración *vertical* como se muestra en la Figura 91. Es importante remarcar que el cambio de configuración puede, además, redirigir la futura aplicación del método inalámbrico ya que se pasa de un material en gradiente a una total conversión de las propiedades magnéticas en unas de las caras del material. La configuración usada se muestra en la Figura 91a, y una imagen del proceso en la Figura 91b.

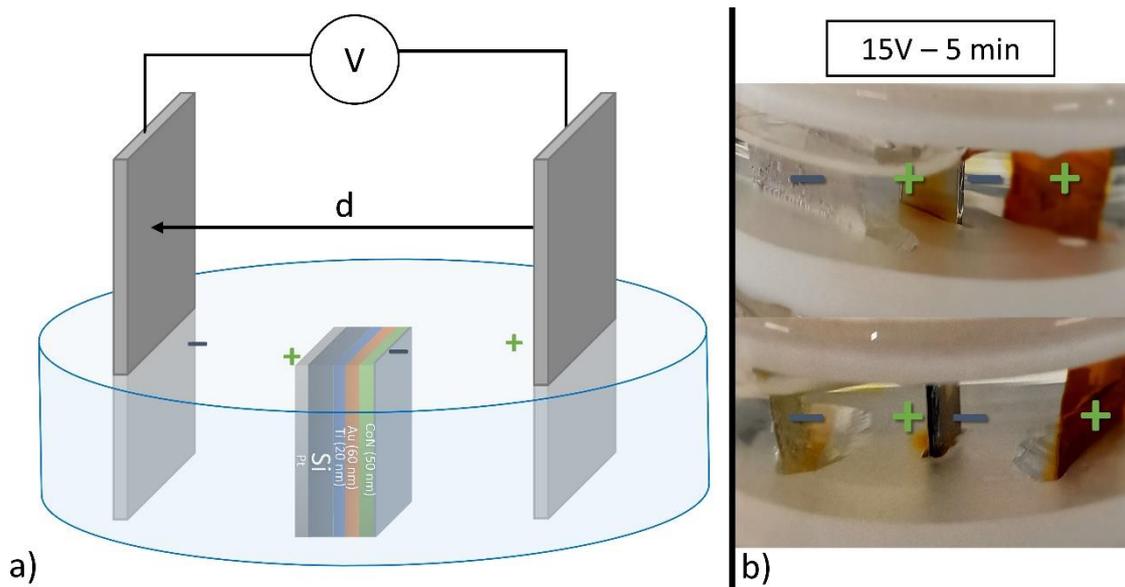


Figura 91. a) Esquema del montaje para los recubrimientos de CoN en Au/Ti/Si en el sistema bipolar vertical en que las líneas de campo son perpendiculares al plano de la muestra, b) Imágenes macroscópicas de la celda vertical durante un experimento bipolar con un potencial externo aplicado de 15 V durante 5 min.

3.1. Medidas magnéticas

En base a la evolución del magnetismo observada en configuración *horizontal*, las medidas magnéticas comenzaron evaluando la estabilidad que presentaba una muestra tras ser sometida a un tratamiento bipolar con un potencial externo de 10V (5 V/cm) durante 5 min en una configuración *vertical*. Para ello, se midió la variación en la magnetización de la muestra durante un periodo de 12h ininterrumpidamente, además, tras una semana, con la muestra siempre almacenada en condiciones ambientales. La Figura 92a muestra los ciclos de histéresis magnética tanto para la muestra antes del tratamiento bipolar como después del mismo. Antes del tratamiento bipolar, el material muestra un estado paramagnético (que denominamos OFF, por la ausencia de ferromagnetismo), es decir una magnetización neta positiva, pero cercana a cero que puede ser debida a pequeñas zonas ricas en Co y/o a impurezas del sustrato. Tras, el tratamiento, sin embargo, se puede observar un ciclo de histéresis ferromagnético típico (ON, por la presencia de ferromagnetismo), para todas las muestras tratadas a varios potenciales. La magnetización máxima (M_s) observada es de 14 emu/cm^3 para el potencial externo de 10V (5 V/cm) durante 5 min. Este aumento en la magnetización permaneció estable durante todo el estudio, por lo que el cambio de configuración

permitió una estabilización de las muestras. En todos los ciclos de histéresis se obtuvo una coercitividad de 302 Oe.

Dichos resultados implican directamente que existe un proceso químico que da lugar a una fase estable, y que la evolución observada en la configuración *horizontal* se debía al propio gradiente establecido en dicha configuración. Como resultado se obtiene un efecto magneto-iónico no-volátil para la configuración *vertical*.

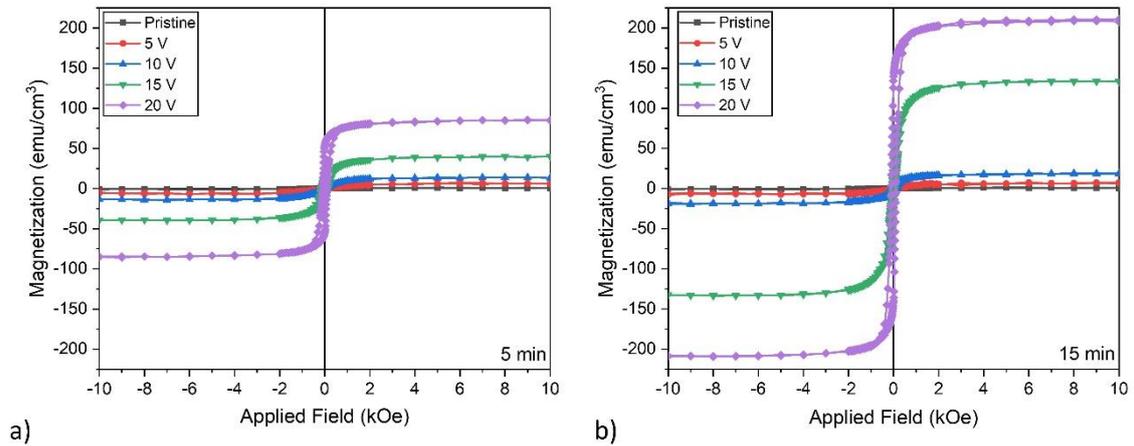


Figura 92. Ciclos de histéresis (cada uno de 25 min de duración) de la película de CoN antes (negra) y para varias muestras después del tratamiento bipolar en configuración horizontal a diferentes voltajes externos aplicados durante a) 5 min y b) 15 min, obtenidos con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Tras la comprobación de la estabilidad en las propiedades magnéticas, se procedió a estudiar en profundidad la dependencia con el voltaje de la aparición del ferromagnetismo. Para ello, se realizó un estudio de diferentes voltajes externos aplicados durante 5 y 15 min (Figura 92). Como se ha mencionado, se parte de un estado paramagnético (OFF) y se observó la dependencia de la magnitud de la magnetización con el voltaje en condiciones bipolares.

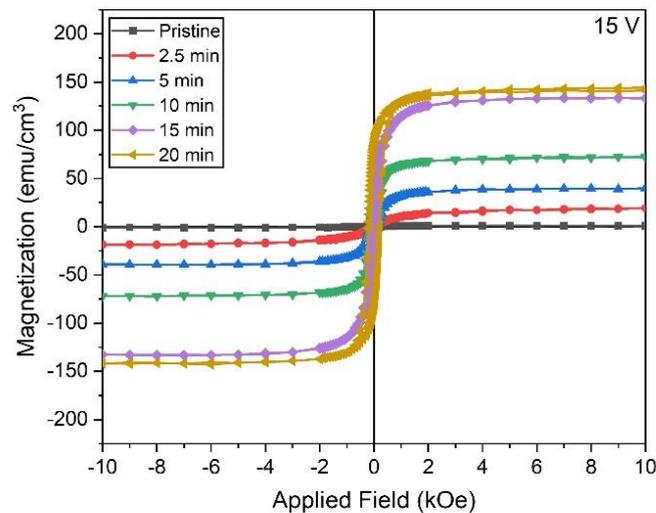


Figura 93. Ciclos de histéresis (cada uno de 25 min de duración) de la película antes (negra) y después del tratamiento bipolar en configuración vertical de 15V (7.5V/cm) externos aplicados durante diferentes tiempos, obtenidos con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Aunque los valores de magnetización más altos se observan al voltaje de 20V. También existía mayor dispersión a dicho voltaje, probablemente debido al decapado de CoN. Los cambios con el tiempo para voltajes inferiores a 10V son muy pequeños, de menos de 10 emu/cm³ y para 20V se mostró cierta irreproducibilidad debido a la pérdida de integridad de la capa. Por ello, se concluyó que el voltaje externo aplicado óptimo para asegurar precisión en un estudio respecto al tiempo de tratamiento era el de 15V (7.5 V/cm). La Figura 93 muestra los resultados de magnetización observados en función del tiempo de aplicación de 15 V entre electrodos externos. Se observa que el máximo de la magnetización se estabiliza cerca de los 20 min de aplicación de este voltaje.

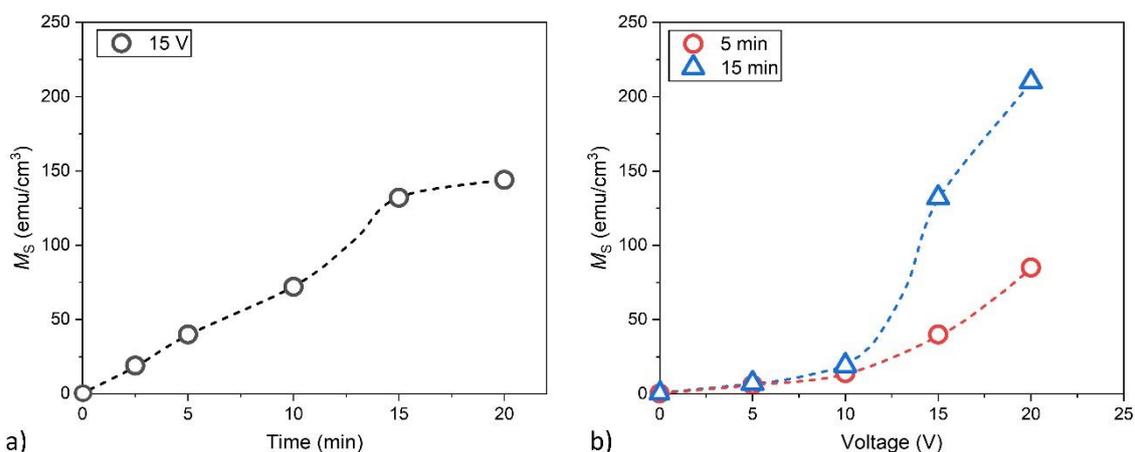


Figura 94. Magnetización de saturación (M_s) versus a) tiempo de polarización al aplicar 15 V. b) voltaje de polarización para diferentes tiempos de aplicación de voltaje: 5 min (círculos rojos abiertos) y 15 min (triángulos azules abiertos). Las líneas discontinuas en a y b son guías visuales.

Ambos estudios, voltaje y tiempo, se resumen en la Figura 94, donde se muestra los valores máximos de magnetización M_s , para una mejor comparativa entre ambas variables: tiempo (Figura 94a) y voltaje (Figura 94b). Si nos centramos en la Figura 94a, aparece una M_s de 20 emu/cm³ si aplicamos un campo de 15 V durante 2.5min. Sin embargo, a medida que aumenta la duración de la aplicación de voltaje, los ciclos se vuelven cada vez más intensos y la M_s aumenta progresivamente, alcanzando valores hasta de 132 y 145 emu/cm³ para muestras con una aplicación del voltaje de 15 y 20 min, respectivamente.

Por otro lado, la Figura 94b muestra una M_s menor de 20 emu/cm³ para voltajes aplicados de hasta 10 V (5 V/cm), y alcanza su máximo en la magnetización de saturación a 20 emu/cm³ para 15 min. A medida que el voltaje externo aplicado aumenta más allá de 10 V, el comportamiento ferromagnético se vuelve mucho más pronunciado, sobre todo a tiempos mayores, y se encuentra una mejora significativa de la M_s , siendo el valor máximo encontrado de 210 emu/cm³ a un voltaje aplicado de 20V (10 V/cm) durante 15min. Este último caso, presenta el valor máximo a pesar de que se comprobó que existía cierta pérdida de material, definiendo un posible valor superior de M_s de resolverse dicho problema de adhesión.

Pese a que algunos parámetros en los casos de contacto directo¹⁹¹ e inalámbrico son distintos, resulta interesante comparar los cambios de magnetización obtenidos. En primer lugar, en este capítulo para el caso inalámbrico la M_s es 210 emu/cm³ para 20V y 15 min, mientras que en el caso de contacto directo¹⁹¹ la M_s es 637 emu/cm³ para -50V y 25min, siendo la M_s del Co de 1422 emu/cm³¹⁹⁶. Sin embargo, la comparación

no es directa ni sencilla ya que si se lograran alcanzar los valores de potencial impuestos sin comprometer la integridad de la capa los valores de M_s podrían ser proporcionalmente muy similares a los obtenidos por contacto directo. Por otro lado, se ha optimizado el electrolito y la presencia tanto de I^- como de H_2O en cantidades controladas han permitido disminuir el potencial externo aplicado para inducir el cambio químico y magnético. En ese sentido, sería de interés, retornar a la celda de contacto directo para poder evaluar esta nueva optimización del electrolito y poder ofrecer una mejor comparativa.

Estos resultados obtenidos sugieren que, dentro de las duraciones de polarización examinadas, las reacciones que ocurren en los polos inducidos de las capas de CoN están dentro de la ventana potencial para este electrolito, a excepción de los potenciales donde se observa la formación de gas en el cátodo inducido, que no se ha podido identificar. En este sentido, la reducción de CoN a Co puede implicar la evolución de N_2 , pero el volumen de gas desprendido no concuerda con la cantidad de CoN, por lo que se considera posible que la reducción del carbonato de propileno pueda formar gases. Además del estudio de LSV, se ha realizado un estudio bibliográfico, que sin embargo no ha aclarado todavía este hecho ^{197,198}.

Más allá de la identificación, en este punto las evidencias sugieren que existe una reacción electroquímica de reducción de CoN a Co en el cátodo inducido. Y por ello, la caracterización de las fases involucradas cobra sentido. Sin embargo, también es de interés la simulación electrostática, como en otros capítulos, para evaluar la distribución de cargas y voltaje.

4. Caracterización de los procesos electroquímicos y de las fases formadas

4.1. Modelo electrostático por elementos finitos de la celda bipolar

En este apartado mostramos la simulación electrostática (COMSOL) de la desviación de potencial en los polos del material respecto al potencial del electrolito predice. Para un potencial externo de 15V en una celda de geometría *horizontal* y con la muestra paralela al campo aplicado, el potencial inducido es de 7.2 V en un material de las mismas dimensiones y conductividad que nuestras muestras (Figura 95). En cambio, para la configuración *vertical* y paralela al campo, con un voltaje externo aplicado de 15V, se obtiene 1 V (Figura 95), para un material de las mismas dimensiones y conductividad.

Esta simulación muestra que el dipolo formado es menor cuanto menor es la extensión del material, como se espera y ya ha sido reportado ³⁹. Dicha simulación está sobre simplificada. En la geometría real utilizada el material *vertical* no está presente totalmente, sino que entre los polos inducidos existe un aislante y son puestos en contacto de forma externa a través de la U descrita con anterioridad, lo que podría producir cambios en el valor del dipolo inducido real.

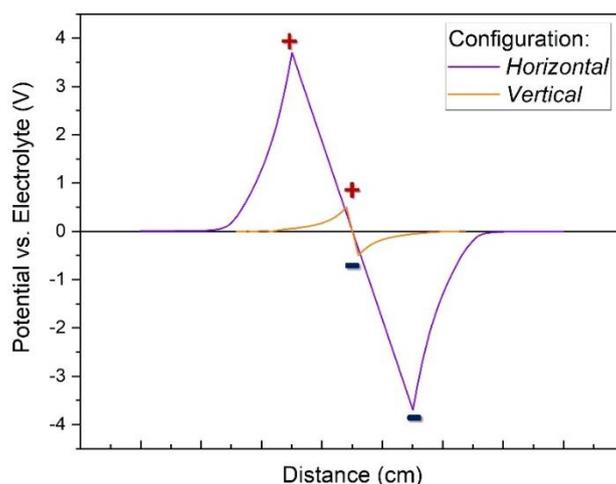


Figura 95. Simulación del perfil de potencial (voltaje inducido – voltaje del electrolito) a través de la celda (estando centrada la muestra en el centro) para CoN en configuración horizontal (línea morada) y en configuración vertical (línea naranja).

Es interesante observar, que el uso de un disolvente orgánico como el carbonato de propileno, con una conductividad inferior a la del agua ^{199,200}, podría modificar alguna propiedad del dipolo inducido. Puesto que se ejerce un control sobre el voltaje impuesto en los electrodos es lógico que el potencial inducido entre polos sea el mismo que en agua, como muestra la Figura 96 y por lo tanto esta propiedad del dipolo es independientemente del disolvente. Sin embargo, según la ley de Ohm al permanecer constante el voltaje y producirse una variación en la resistencia del electrolito, se obtendrá una corriente inferior. Este hecho se traduciría en un cambio en la carga lo que puede cambiar los procesos redox que pueden ocurrir tanto en el electrolito como en el material.

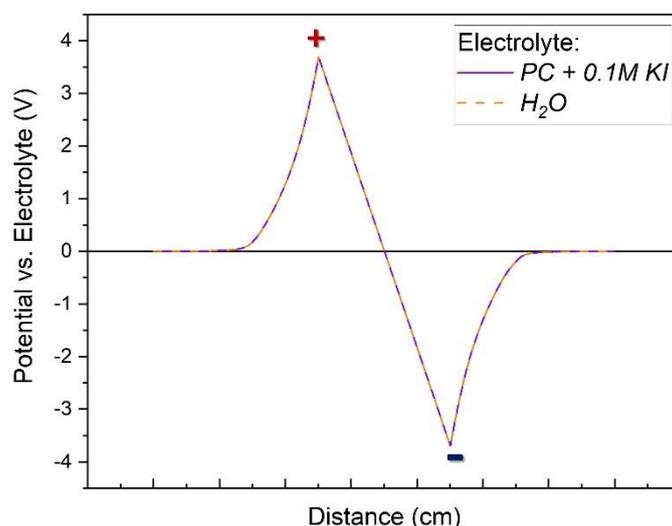


Figura 96. Simulación del perfil de potencial (voltaje inducido – voltaje del electrolito) a través de la celda (estando centrada la muestra en el centro) para CoN en configuración horizontal en PC con 0.1M de KI (línea morada) y tampón fosfato pH 7.4 (línea naranja).

4.2. Voltametría de barrido lineal

En base a los valores de potencial inducidos en los polos del material, conocer las reacciones posibles en el CoN resulta de interés, para averiguar lo que es posible electroquímicamente sin contacto. En este sentido, la voltametría cíclica con conexión directa daría información redox adicional del material. Por otro lado, de existir gradiente, podría dar información de éste y, asimismo elucidar el comportamiento electroquímico del electrolito.

Los experimentos iniciales de barrido mostraron una irreversibilidad total, que se puede deber a la irreversibilidad del proceso, o a la pérdida de material al alcanzar voltajes límite. Debido a dicha irreversibilidad, que se abordará más adelante o en un futuro en mayor extensión, los experimentos que se muestran aquí son de voltametría lineal. Este estudio se realizó bajo las condiciones descritas en la sección 1.4 de este mismo capítulo.

La voltametría del electrolito utilizado, usando un electrodo de trabajo de carbón vítreo, muestra la presencia de tres ondas de reducción. La onda de menor intensidad se sitúa a -0.7V vs. Pt, seguido de una onda a -2.42V vs. Pt y, finalmente, una tercera onda de mayor intensidad a -2.86V vs. Pt (Figura 97).

En principio, se esperan varias señales de reducción procedentes en primer lugar del disolvente PC, del iodo dada la existencia de KI que en un medio atmosférico podría haber formado I_2 (o I_3^-), y de agua disuelta por absorción ambiental. Puesto que una de las ondas puede corresponder a la reducción del agua en PC, se realizó el mismo estudio en una disolución con un contenido en agua 10 veces mayor. Sin embargo, los cambios observados no corresponden a una sola onda si no que todas las ondas aumentan en intensidad (Figura 97), evidenciando que el agua juega un rol global en el proceso, y no es un mero espectador.

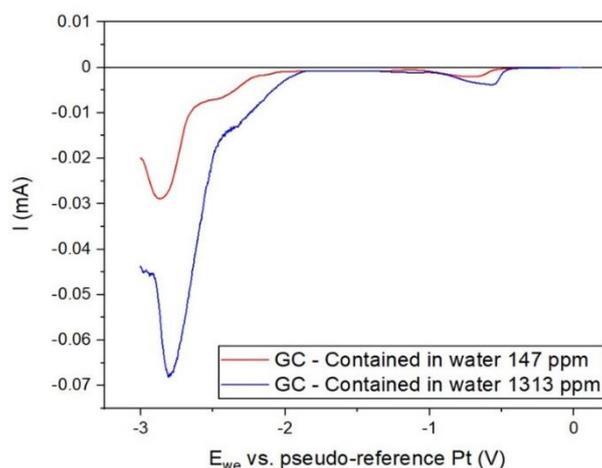


Figura 97. Voltametría de barrido lineal de PC con 0.1M de KI y diferentes contenidos de agua, con un electrodo de carbón vítreo vs. Pt.

Al aumentar el contenido de agua, además, todas las ondas de reducción se desplazan anódicamente 0.1V (Figura 97), facilitándose los procesos de reducción. Resulta evidente, por ello, que una mayor presencia de agua modifica substancialmente el disolvente y aumenta la facilidad (disminuye el sobrepotencial) de reducción en todos los procesos. La interpretación de este fenómeno no es obvia con los datos que tenemos, puesto que dada la pequeña cantidad de agua presente (100 a 1000 ppm), no

sería de esperar un gran cambio de conductividad, pero se considera en este capítulo de modo empírico.

Una vez observado el comportamiento del electrolito utilizado se realizó un estudio de la voltametría CoN, presente en el proceso electroquímico, en comparación con su propio sustrato de soporte Au/Ti/Si. Como se observa en la Figura 98 el sustrato en un medio PC con 0.1M KI sólo muestra una onda a -0.7 V vs Pt posiblemente relacionada con el KI, dentro del rango del disolvente.

Por otro lado, en la Figura 98 en negro, se puede observar la respuesta catódica del CoN sobre Au/Ti/Si en PC con 0.1M de KI utilizado, utilizando muestras de las mismas tandas que para las medidas magnéticas. Se observan tres ondas, además de la de -0.7 V vs Pt: la primera a -1.42V vs Pt, con una intensidad menor que la segunda, a -1.74V vs Pt y tercera -1.93V vs Pt, estando las dos últimas solapadas. Dado que tanto el I2 como el agua se reducirían a potenciales inferiores que el CoN, se considera que estas dos últimas ondas corresponden a la reducción del CoN. De acuerdo con ello, el proceso de reducción de CoN a Co podría estar ocurriendo en varias etapas, o incluso sugerir que la capa precursora de CoN obtenida por pulverización catódica podría contener varias estequiometrías, o varias microestructuras. Por otro lado, no se puede descartar que las fases de CoN presenten un efecto catalítico en la reducción del agua, un tema que de por sí sería de gran interés.

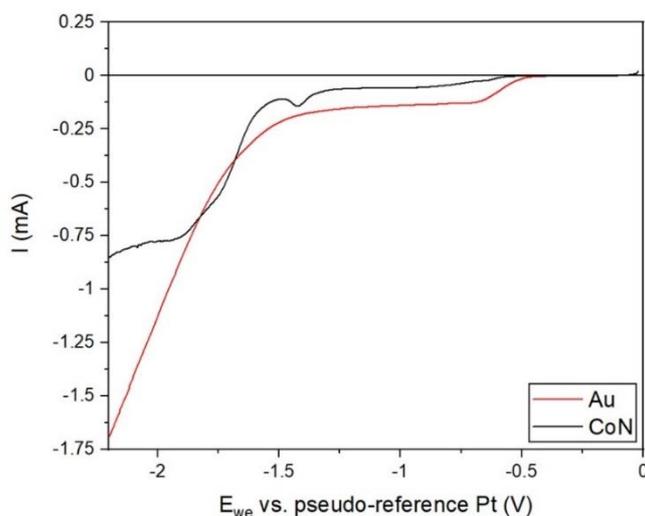


Figura 98. Voltametría de barrido lineal de un sustrato Au/Ti/Si (línea roja) y CoN, ambos en un electrolito de PC con 0.1M de KI

Al repetir esta medida en diferentes tandas de material depositado por pulverización catódica reactiva, se pudo observar que las últimas dos ondas solapadas en ocasiones se convertían en una sola onda. Por ello, se considera la explicación de la existencia de varias ondas solapadas se debe a varias estequiometrías, algo que ha sido ampliamente reportado en la bibliografía²⁰¹. Por ello, es necesario ser consciente de que en la síntesis del material de partida da lugar a cierta variabilidad en la microestructura y en la composición de fases. Este aspecto está siendo estudiado con más profundidad, a través de estudios de XAS en ALBA, que se realizarán más allá de esta tesis.

4.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Una vez caracterizado el posible dipolo formado, así como las respuestas electroquímicas tanto del electrolito como de la capa de CoN, la caracterización del material formado tras el tratamiento bipolar que origina el ferromagnetismo puede dar evidencia de los procesos ocurridos. Por ello se realizaron medidas de XPS en un blanco del material CoN de partida y dos muestras obtenidas tras el tratamiento bipolar en la configuración *vertical*, de la misma tanda. La configuración *horizontal* no permite este estudio, debido a su rápida evolución en el tiempo.

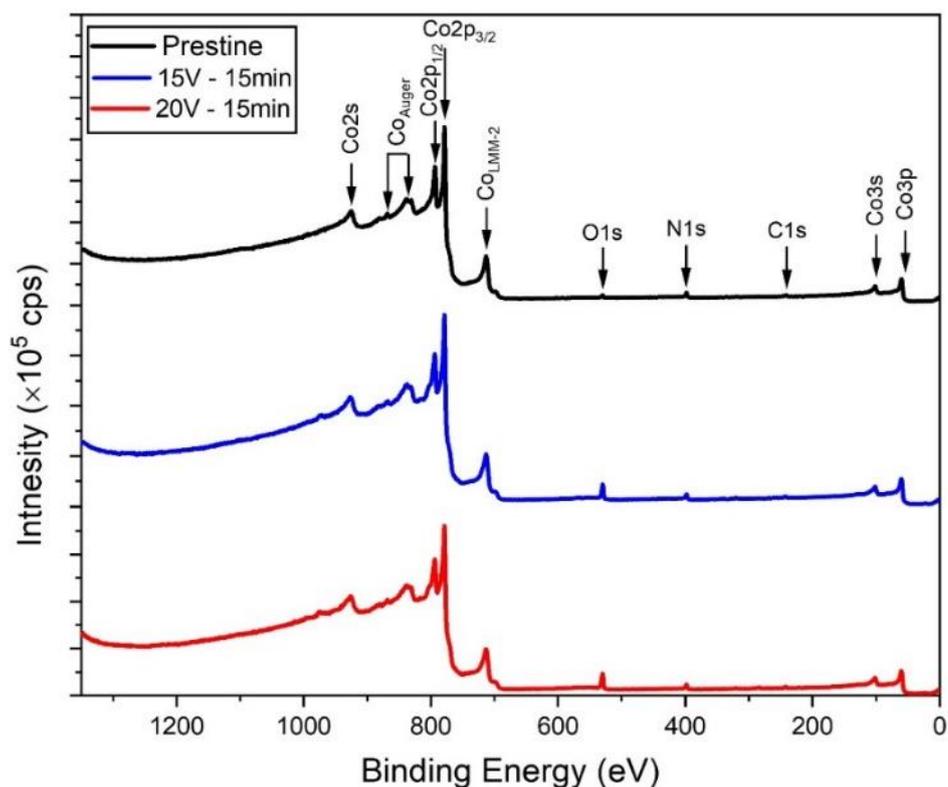


Figura 99. Estudio de los espectros generales de XPS para capas de CoN antes y después de un tratamiento bipolar de 15V y 20V durante 15 min.

En la Figura 99, se muestran los espectros generales, donde se observan pocas diferencias, salvo el pico del O 1s incrementado en las fases con tratamiento bipolar. Este hecho indica la posible oxidación del Co metálico (incluso conservado en la caja seca, pero trasladado fuera de ella al equipo de XPS) en condiciones ambientales, una contaminación esperada que podría afectar en el estado de oxidación observado para el Co.

Por otro lado, la Figura 100 a, b y c muestra los espectros XPS de alta resolución de las líneas Co2p, N1s y C1s respectivamente, para los mismos experimentos discutidos en los espectros generales. A primera vista no se ven grandes diferencias en los espectros del Co 2p, como ya se ha publicado en otros casos, de acuerdo con otras publicaciones donde se muestra muy poca diferencia de energía en la señal del Co para varios estados de oxidación²⁰¹⁻²⁰⁴. Sin embargo, si se evidencia la aparición de satélites

en la Figura 100a lo que se ha interpretado previamente como un posible cambio en el estado de oxidación global del cobalto ^{201–204}.

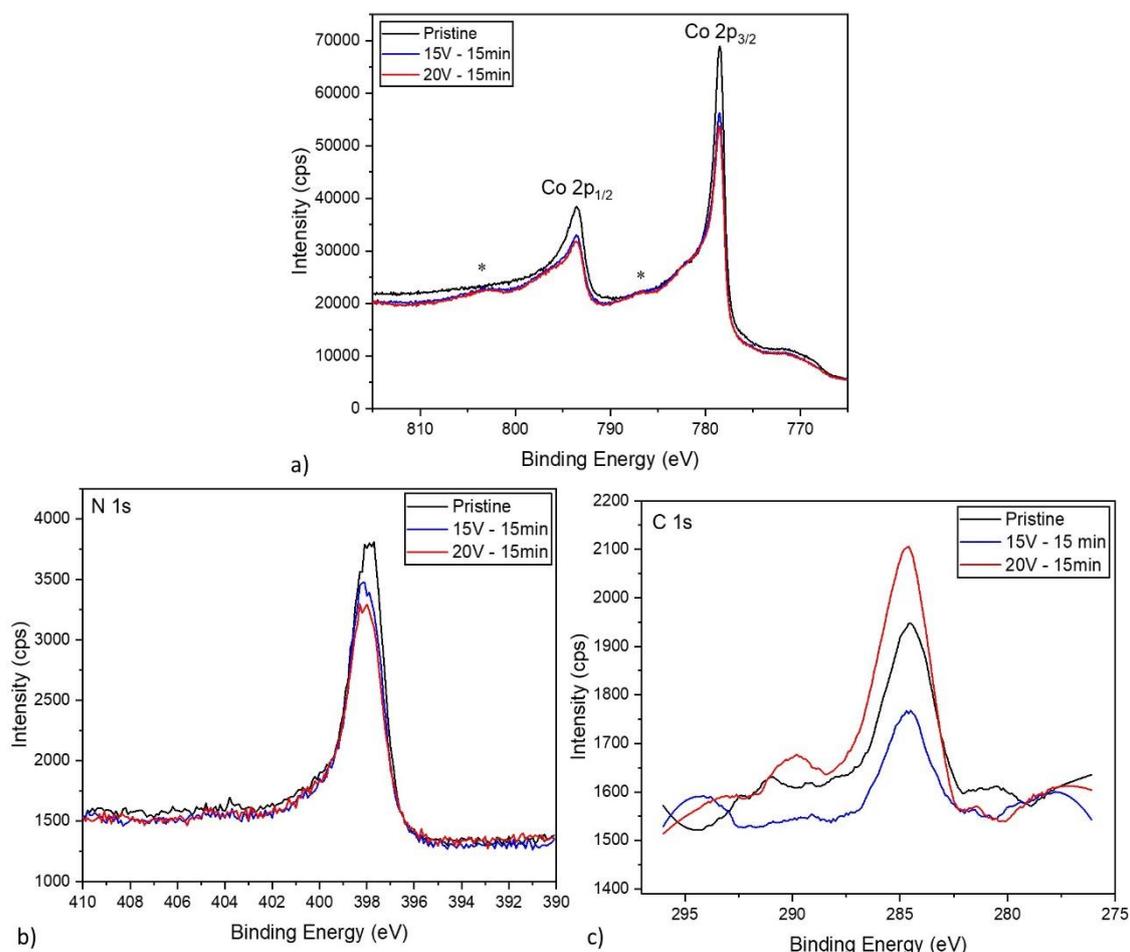


Figura 100. Espectros de alta resolución a) Co2p, b) N1s y c) C1s para capas de CoN antes y después de un tratamiento bipolar de 15V y 20V durante 15min.

Además, en la señal principal del N 1s (Figura 100b), el máximo se encuentra algo desplazado a menores energías de enlace cuando se ha realizado el tratamiento bipolar, acompañado de un descenso en la intensidad máxima de la señal.

Debido a la proximidad de señales entre el Co metálico y el CoN ^{201–204} es difícil una distinción visual entre ambas especies, por lo que se ha intentado una deconvolución de picos de XPS.

En la Figura 101, se muestra la deconvolución del Co2p para la muestra antes y después de un tratamiento bipolar de 20V aplicados durante 15min, respectivamente. Como se puede observar los perfiles son muy similares. La principal diferencia, como ya se mencionó anteriormente, es la presencia de picos satélites, por lo que la deconvolución no añade datos adicionales respecto a este pico.

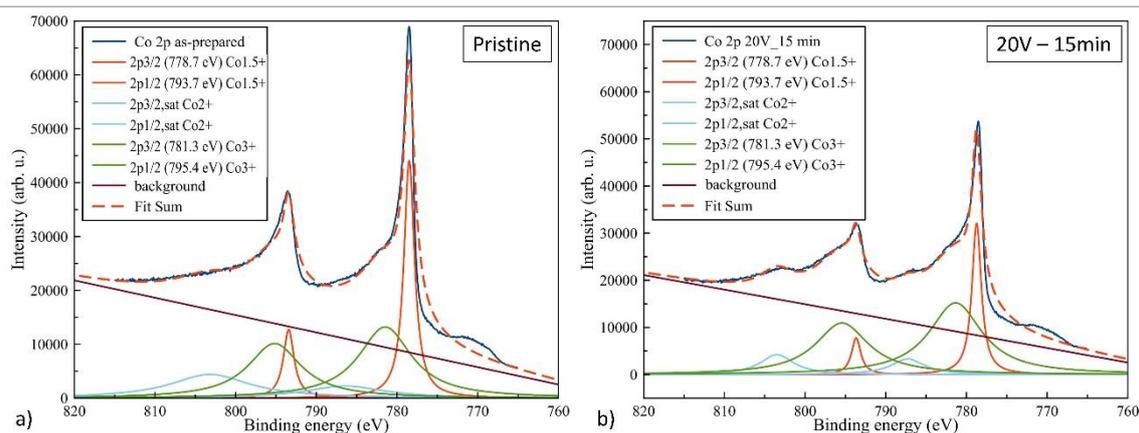


Figura 101. Espectros XPS de alta resolución correspondientes a los niveles $Co2p$ para capas de CoN antes y después de un tratamiento bipolar de 20V durante 15min. Los datos experimentales (línea azul) después de una corrección de fondo (línea discontinua morada), y los ajustes de la deconvolución con una función lorentziana para todos los componentes, en verde y naranja. La envolvente del ajuste está representada por una línea discontinua roja.

En la Figura 102, se muestra la deconvolución del $N 1s$ para la muestra sin tratar y las tratadas a 15 y 20 V. En este caso, si se puede observar una clara diferencia. La muestra inicial requiere de dos componentes (a 397.8 eV y otra a 398.1 eV) para el ajuste, mientras que las tratadas necesitan solo un pico de $N 1s$, a 398.1 eV. Las señales a 397.8 eV y a 398.1 eV son compatibles con una estequiometría CoN y Co_2N respectivamente^{201–204}. Así pues, de tener varias fases estequiométricas, como se ha visto con anterioridad, el proceso bipolar las reduce a una sola fase nitrurada, además de la fase de Co metálico ferromagnético presente.

Puesto que la difracción de rayos X ha dado resultados negativos y los espectros de XPS presentan pequeñas variaciones, consideramos que la caracterización de las fases tratadas en modo bipolar requiere de un estudio adicional, que está ya en progreso, a través de un experimento en ALBA (XAS programado en los próximos meses) y de ensayos adicionales de difracción de rayos X con alguno rasante.

Incluso así, como hemos mencionado, la transformación magnética es real y derivada de un proceso electroquímico bipolar inalámbrico, lo que en sí mismo resulta notable

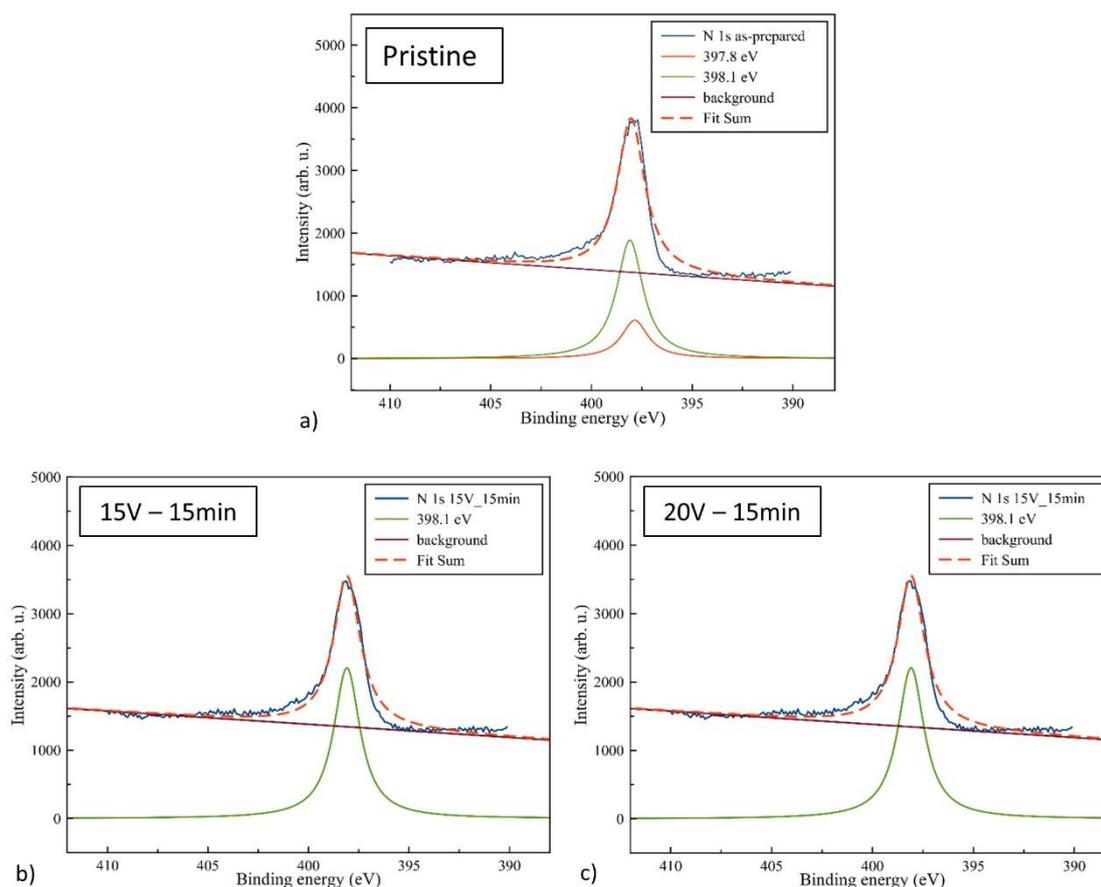


Figura 102 Espectros XPS de alta resolución correspondientes a los niveles N1s para capas de CoN antes y después de un tratamiento bipolar de 15V y 20V durante 15min. Los datos experimentales (línea azul) después de una corrección de fondo (línea morada), y los ajustes de la deconvolución con una función lorentziana para todos los componentes, en verde y naranja. La envolvente del ajuste está representada por una línea discontinua roja.

5. Conclusiones

- Se observa un cambio en las propiedades magnéticas del material a través de la aplicación de la electroquímica bipolar inalámbrica, en un proceso que resulta ser de reducción del CoN a Co metálico en el cátodo inducido.

A lo largo de este capítulo queda demostrado que es posible un aumento de la magnetización a través de la electroquímica bipolar inalámbrica, llegando a ser ese aumento de hasta 210 emu/cm^3 a un voltaje aplicado de 20V (10 V/cm) durante 15min.

- Se observan diferencias entre una configuración *horizontal*, donde las líneas de campo son paralelas al plano de la muestra, y una configuración *vertical* donde las líneas de campo son perpendiculares al plano de la muestra.

Los cambios obtenidos en la magnetización en ambas configuraciones son diferentes. Como se esperaba, se genera una menor magnetización en la configuración *horizontal* pero el cambio se produce a potenciales menores. Esto se debe a que no todo el material cambia su estado a un material ferromagnético (ON), que existe un gradiente en el propio material. Debido a este gradiente la magnetización es volátil y

desciende con del tiempo. Además, al ser el material más extenso en el eje paralelo al campo el dipolo, alcanza mayores diferencias de potencial, lo que permite cambios a menores potenciales.

Por otro lado, la configuración *vertical* ofrece un cambio en la magnetización mayor y estable, a pesar de necesitar potenciales mayores. La posible conversión completa del material de CoN a Co permite que el aumento en la magnetización sea estable y mayor, mientras que al descender la longitud entre los polos inducidos el sistema requiere un potencial mayor para realizar el cambio en la magnetización. La conversión en este caso es no volátil.

- Existe un voltaje umbral donde el efecto sobre las propiedades magnéticas se acentúa.

Para una configuración *vertical*, se observó como la magnetización apenas aumenta para potenciales menores de 10V, en cambio, a potenciales mayores de 15V existe una mayor magnetización. El estudio de voltaje y tiempo muestra un comportamiento estable que alcanza un máximo permanente.

- La presencia de pequeñas cantidades de agua favorece el proceso electroquímico necesario, siendo imposible en ausencia total de agua.

Como queda demostrado en el LSV, una mayor presencia de agua en el electrolito hace que todas las señales se intensifiquen y se desplacen de forma anódica facilitando quizás los procesos electroquímicos en el nitruro de cobalto.

- Se ha observado un cambio en el material formado que presenta diferentes propiedades magnéticas a las iniciales.

En los experimentos de XPS y la persistencia del cambio magnético queda demostrado que hay un cambio en la capa formada tras un tratamiento. Dadas las pequeñas diferencias observadas para una capa tan fina, se han planeado experimentos adicionales en el sincrotrón ALBA y en difracción de rayos X de ángulo rasante que se realizarán en el futuro próximo que ayudarán a esclarecer la naturaleza del proceso inalámbrico.

Capítulo 7.

CONCLUSIONES Y

PERSPECTIVAS

Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas

1. Conclusiones

En el marco de la motivación original de esta tesis, se han observado cambios en la celda electroquímica de forma global, así como en los materiales que actúan como electrodo bipolar. Ambos aspectos pueden influir en los ensayos biológicos en los que ya se observaron una serie de hitos significativos.

1.1. Conclusiones generales

Dentro de la motivación original de esta tesis, se han observado:

- Cambios significativos en la impedancia y los mecanismos de transporte de carga en celdas en las que un material conductor está inmerso.

Dada la gran cantidad de procesos redox que se dan lugar en los sistemas biológicos, se podría considerar que un cambio en los mecanismos de transporte de carga y una bajada de resistencia con la presencia de partículas conductoras pueden tener un efecto en el ambiente que perciben las células y tejidos. Es posible que, dada la influencia de los mecanismos biológicos en la impedancia del tejido, se podría considerar que un cambio de impedancia en la celda podría tener un efecto en las células y tejidos.

Por otro lado, el propio cambio en la impedancia y los mecanismos de transferencia de carga podrían aumentar el rendimiento de sistemas de almacenamiento de energía, electrónica y en general en cualquier dispositivo basado en la electroquímica, incluyendo la magneto-iónica.

- Se han identificado cambios en el material conductor únicos en cada caso, y diferencias en su evolución temporal. Así, un metal puede favorecer que las reacciones bipolares ocurran solo en el electrolito o sufrir en uno o en ambos de sus polos una reacción electroquímica.

Los cambios en resistencia que implican las reacciones químicas en el material pueden también explicar las diferencias observadas en los ensayos celulares previos. Además, dichas diferencias resultan esenciales para cualquier tipo de aplicación posterior.

- La creación de un dipolo cuando en el electrolito hay especies redox activas, genera un mecanismo adicional de mediación de carga entre la pieza sumergida y el electrolito, dando lugar a una mediación física y una mediación química redox, que están correlacionadas.

Cuando varias piezas son sumergidas, esta mediación tanto física como química crea un fenómeno en cascada, que sugiere posibles aplicaciones en electrocatálisis.

- La posición que ocupa el electrodo bipolar frente al campo impuesto y la geometría de la interfaz expuesta, son de vital importancia.

En configuraciones donde el electrodo esté paralelo a las líneas del campo externo se favorece la creación de materiales heterogéneos en gradiente, que suelen

evolucionar con el tiempo dando lugar a efectos dinámicos. En cambio, cuando el electrodo esta perpendicular al campo externo es posible la obtención de nuevas fases o procesos de modo homogéneo. Por otro lado, si el material se sitúa en zonas de menor intensidad de campo, el efecto se ve disminuido y su geometría cambia.

- Cada celda bipolar tiene una relajación distinta tras la aplicación de campo eléctrico, en función de los cambios de resistencia en el material y los procesos electroquímicos que se produzcan.

Los factores de los que depende esta relajación son principalmente el material del electrodo bipolar donde se establecen las reacciones redox (anódica y catódica) y la configuración geométrica del sistema. Este hecho puede dar a lugar a efectos que pueden ser volátiles, en diferentes escalas de tiempo o no volátiles, es decir, permanecer en el tiempo.

- Se puede estimar el dipolo generado, que dará lugar a los procesos electroquímicos, y su evolución realizando aproximaciones electrostáticas.

Si bien hay que conocer las posibles fases formadas y sus cambios en la conductividad, ya que una simulación puramente electrostática no predice las posibles reacciones redox que se pueden producir en los polos inducidos, un modelado electrostático permite predecir la magnitud de los dipolos. Este hecho permite predecir potenciales aproximados que experimentalmente son complejos de medir, así como estimar fenómenos oscilatorios o de desplazamiento del eje de cero carga en el material inmerso. El efecto final dependerá del equilibrio entre las reacciones químicas en el ánodo y cátodo inducidos.

1.2. Conclusiones específicas

Además, se han observados fenómenos de gran interés particulares de cada capítulo:

1.2.1. Disminución de la resistencia debida a la inducción de dipolos.

El descenso de la impedancia de la celda y el efecto cascada observados son comparables a los efectos observados en suspensiones de carbono, lo que evidencia que la mediación eléctrica directa no es necesaria para interpretar la disminución de resistencia en suspensiones de carbono.

1.2.2. Patrones oscilatorios en materiales de gradiente RedOx.

La oxidación de un metal como el cobre usado en principio como ejemplo sencillo, muestra el tipo de complejidad en la dinámica de variación de los dipolos inducidos dependiendo de las fases que se forman. El fenómeno es oscilatorio en espacio y en tiempo, posiblemente debido al gran número de fases con diferentes resistencias formadas.

1.2.3. Gradientes RedOx en materiales de intercalación.

El IrO_x y el PEDOT:PSS muestran un mecanismo de intercalación de iones Na⁺ en el cátodo inducido, lo que explica muchas de las observaciones bibliográficas precedentes mostradas en la introducción.

En ambos casos hay una propagación de la reducción hacia el ánodo inducido específica. El PEDOT:PSS sufre una reducción en el cátodo inducido y una oxidación en el extremo opuesto (ánodo inducido) y por tanto en ambos polos disminuye la conductividad. Esto genera un pozo de resistencia en la zona central de la muestra. Además, la intercalación de Na⁺ en el PEDOT:PSS, posiblemente acompañada de inserción de agua, da lugar a deformaciones que facilitan la redistribución iónica y la relajación rápida del gradiente.

Por otro lado, en el caso del IrO_x, existe una reducción del material en el cátodo con intercalación de Na⁺ que disminuye la conductancia y que propaga el punto de cero carga hacia el ánodo. En dicho ánodo, sin embargo, no es el IrO_x el que se oxida, sino el H₂O, generando O₂, y permanece. La relajación del IrO_x tratado es más lenta, y parte de un estado de valencia del Ir en gradiente a lo largo del material. Estos hechos implican que el IrO_x proporciona un entorno a las células más direccional que el PEDOT:PSS y por tanto una diferencia de base física y química que modifica el comportamiento celular.

1.2.4. Efecto magneto-iónico inalámbrico.

El fenómeno de inducción inalámbrico de ferromagnetismo en CoN da lugar a señales magnéticas notables a muy bajo voltaje en el medio iónico elegido. Además, estas son estables o volátiles según la configuración de la celda. El propio hecho de que sea inalámbrico resulta un cambio de paradigma y puede abrir un campo nuevo en el área de la magneto-iónica, electrónica, sensores y en aplicaciones biológicas de redes neuronales.

2. Perspectivas

2.1. *Perspectivas a corto plazo*

- Los resultados de esta tesis sugieren un estudio inmediato de los cultivos celulares in-vitro, en términos de impedancia, y de gradientes iónicos asociados cuando hay materiales inmersos.
- Asimismo, la definición de métodos de evaluación más precisos de los cambios de resistencia con resolución local ayudaría a evaluar con más precisión las diferencias entre los materiales en gradientes.
- En el caso de capas finas, Como el CoN es necesaria en la evaluación estructural utilizando métodos de difracción de ángulo rasante y la evaluación de su grado de amorfismo y partícula el tamaño de partícula.

2.2. *Perspectivas a largo plazo*

Por otro lado, a nivel global debemos plantear varias perspectivas visibles hoy. Esta tesis arroja nuevas perspectivas fundamentales y nuevas aplicaciones posibles que resultan un cambio de paradigma, donde la electroquímica inalámbrica puede contribuir de manera significativa:

- Las observaciones descritas sugieren que es necesario proponer, como se ha mencionado en concreto, el estudio más detallado de cambios de impedancia de una celda de cultivo celular durante el proceso bipolar. Asimismo, cada material utilizado como substrato de cultivo celular o implantado in vivo va a generar cambios bipolares que requieren un estudio adicional. Solo en base a ello se puede llegar a determinar los efectos electrónicos e iónicos que modifican el comportamiento o desarrollo celular.
- La existencia de un gradiente electrónico redox, en todos los casos descritos, ofrece nuevas opciones en sistemas donde se requiere reforzar la separación de cargas, como los materiales fotovoltaicos. Otro tipo de sistemas, como los termoeléctricos se pueden beneficiar de dicho gradiente. Tal es el caso del PEDOT:PSS, cuyas propiedades termoeléctricas y biocompatibles lo hacen de especial interés en dispositivos electrónicos.
- La existencia de mediación electrónica inducida tiene claramente un aspecto fundamental en electrocatálisis. Este hecho puede originar nuevas posibilidades en síntesis de materiales o celdas de almacenamiento de energía, que además se verían beneficiadas por la disminución de impedancia.
- El campo de la magneto-iónica está en expansión y poder ofrecer una solución inalámbrica resulta atractiva. Además, si se profundiza en la posibilidad de que los efectos en la magnetización sean reversibles se podrían crear memorias permanentes controladas inalámbricamente.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- (1) Benabid, A. L.; Pollak, P.; Hoffmann, D.; Gervason, C.; Hommel, M.; Perret, J. E.; de Rougemont, J.; Gao, D. M. Long-Term Suppression of Tremor by Chronic Stimulation of the Ventral Intermediate Thalamic Nucleus. *Lancet (London, England)* **1991**, 337 (8738), 403–406. [https://doi.org/10.1016/0140-6736\(91\)91175-T](https://doi.org/10.1016/0140-6736(91)91175-T).
- (2) Perlmutter, J. S.; Mink, J. W. DEEP BRAIN STIMULATION. *Annu. Rev. Neurosci.* **2006**, 29, 229–257. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.NEURO.29.051605.112824>.
- (3) Lopez-Dolado, E.; Serrano, M. *Engineering Biomaterials for Neural Applications. Targeting Traumatic Brain and Spinal Cord Injuries*; Springer Nature, 2022.
- (4) Cogan, S. F.; Ludwig, K. A.; Welle, C. G.; Takmakov, P. Tissue Damage Thresholds during Therapeutic Electrical Stimulation. *J. Neural Eng.* **2016**, 13 (2), 021001. <https://doi.org/10.1088/1741-2560/13/2/021001>.
- (5) Qin, C.; Yue, Z.; Chao, Y.; Forster, R. J.; Maolmhuaidh, F.; Huang, X. F.; Beirne, S.; Wallace, G. G.; Chen, J. Bipolar Electroactive Conducting Polymers for Wireless Cell Stimulation. *Appl. Mater. Today* **2020**, 21, 100804. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2020.100804>.
- (6) Lichtenstein, M. P.; Suñol, C.; Casañ-Pastor, N. Short-Term Electrostimulation Enhancing Neural Repair in Vitro Using Large Charge Capacity Nanostructured Electrodes. *Appl. Mater. Today* **2017**, 6, 29–43. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2016.12.002>.
- (7) Rajnicek, A. M.; Suñol, C.; Casañ Pastor, N. Nanostructured Electroactive Materials with Large Charge Capacity: Direct Field Electrostimulation Through Connected and Non-Connected Electrodes. In *Engineering Biomaterials for Neural Applications*; Lopez-Dolado, E.; Serrano, M., Ed.; Springer Nature, 2022; pp 99–125.
- (8) Casañ-Pastor, N. Nanocarbon-Iridium Oxide Nanostructured Hybrids as Large Charge Capacity Electrostimulation Electrodes for Neural Repair. *Molecules* **2021**, 26 (14), 4236. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26144236>.
- (9) Rajnicek, A. M.; Zhao, Z.; Moral-Vico, J.; Cruz, A. M.; McCaig, C. D.; Casañ-Pastor, N. Controlling Nerve Growth with an Electric Field Induced Indirectly in Transparent Conductive Substrate Materials. *Adv. Healthc. Mater.* **2018**, 7 (17), 1800473. <https://doi.org/10.1002/ADHM.201800473>.
- (10) Collazos-Castro, J. E.; Cruz, A. M.; Carballo-Vila, M.; Lira-Cantú, M.; Abad, L.; Pino, Á. P. del; Fraxedas, J.; Juan, A. S.; Fonseca, C.; Pêgo, A. P.; et al. Neural Cell Growth on TiO₂ Anatase Nanostructured Surfaces. *Thin Solid Films* **2009**, 518 (1), 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.048>.
- (11) Cruz, A. M.; Abad, L.; Carretero, N. M.; Moral-Vico, J.; Fraxedas, J.; Lozano, P.; Subías, G.; Padial, V.; Carballo, M.; Collazos-Castro, J. E.; et al. Iridium Oxohydroxide, a Significant Member in the Family of Iridium Oxides. Stoichiometry, Characterization, and Implications in Bioelectrodes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (8), 5155–5168. <https://doi.org/10.1021/jp212275q>.
- (12) Cruz, A. M.; Casañ-Pastor, N. Graded Conducting Titanium–Iridium Oxide Coatings for Bioelectrodes in Neural Systems. *Thin Solid Films* **2013**, 534, 316–324. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.02.031>.

- (13) Moral-Vico, J.; Carretero, N. M.; Pérez, E.; Suñol, C.; Lichtenstein, M.; Casañ-Pastor, N. Dynamic Electrodeposition of Aminoacid-Polypyrrole on Aminoacid-PEDOT Substrates: Conducting Polymer Bilayers as Electrodes in Neural Systems. *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 250–260. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.08.041>.
- (14) Moral-Vico, J.; Sánchez-Redondo, S.; Lichtenstein, M. P.; Suñol, C.; Casañ-Pastor, N. Nanocomposites of Iridium Oxide and Conducting Polymers as Electroactive Phases in Biological Media. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (5), 2177–2186. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2013.12.051>.
- (15) Carretero, N. M.; Lichtenstein, M. P.; Pérez, E.; Cabana, L.; Suñol, C.; Casañ-Pastor, N. IrOx-Carbon Nanotube Hybrids: A Nanostructured Material for Electrodes with Increased Charge Capacity in Neural Systems. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (10), 4548–4558. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2014.06.019>.
- (16) Carretero, N. M.; Lichtenstein, M. P.; Pérez, E.; Sandoval, S.; Tobias, G.; Suñol, C.; Casan-Pastor, N. Enhanced Charge Capacity in Iridium Oxide-Graphene Oxide Hybrids. *Electrochim. Acta* **2015**, *157*, 369–377. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.10.034>.
- (17) Pérez, E.; Lichtenstein, M. P.; Suñol, C.; Casañ-Pastor, N. Coatings of Nanostructured Pristine Graphene-IrOx Hybrids for Neural Electrodes: Layered Stacking and the Role of Non-Oxygenated Graphene. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* **2015**, *55*, 218–226. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.05.010>.
- (18) Abad, L.; Rajniecek, A. M.; Casañ-Pastor, N. Electric Field Gradients and Bipolar Electrochemistry Effects on Neural Growth: A Finite Element Study on Immersed Electroactive Conducting Electrode Materials. *Electrochim. Acta* **2019**, *317*, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.149>.
- (19) Fosdick, S. E.; Knust, K. N.; Scida, K.; Crooks, R. M. Bipolar Electrochemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (40), 10438–10456. <https://doi.org/10.1002/anie.201300947>.
- (20) Barge, L. M.; Flores, E.; Baum, M. M.; Velde, D. G. V.; Russell, M. J. Redox and PH Gradients Drive Amino Acid Synthesis in Iron Oxyhydroxide Mineral Systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116* (11), 4828–4833. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1812098116>.
- (21) Serway, R. A., & Jewett, J. W. *Física: Para Ciencias e Ingeniería Con Física Moderna (7a.Ed)*; Cengage learning, Ed.; 2009.
- (22) Tipler, P. A. *Física*; Editorial Reverté, Ed.; 1996.
- (23) Backhurst, J. R.; Coulson, J. M.; Goodridge, F.; Plimley, R. E.; Fleischmann, M. A Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116* (11), 1600. <https://doi.org/10.1149/1.2411628/META>.
- (24) Fleischmann, M. Fluidised Bed Electrodes Part I. Polarisation Predicted by Simplified Models. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *29* (2), 211–230. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(71\)85073-6](https://doi.org/10.1016/0368-1874(71)85073-6).
- (25) Goodridge, F.; King, C. J. H.; Wright, A. R. The Behaviour of Bipolar Packed-Bed Electrodes. *Electrochim. Acta* **1977**, *22* (4), 347–352. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)85085-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)85085-8).
- (26) Goodridge, F.; King, C. J. H.; Wright, A. R. Performance Studies on a Bipolar Fluidised Bed Electrode. *Electrochim. Acta* **1977**, *22* (10), 1087–1091. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80044-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80044-3).

- (27) Plimley, R. E.; Wright, A. R. A Bipolar Mechanism for Charge Transfer in a Fluidised Bed Electrode. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39* (3), 395–405. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)80037-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)80037-8).
- (28) Fleischmann, M.; Ghoroghchian, J.; Rolison, D.; Pons, S. Electrochemical Behavior of Dispersions of Spherical Ultramicroelectrodes. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (23), 6392–6400. <https://doi.org/10.1021/J100281A065>.
- (29) Beck, T. R.; Rousar, I.; Thonstad, J. Energy Efficiency Considerations on Monopolar vs Bipolar Fused Salt Electrolysis Cells. *Metall. Mater. Trans. B* **1994**, *25* (5), 661–668. <https://doi.org/10.1007/BF02655174>.
- (30) Divisek, J. Influence of Current Distribution on Electrode Potentials in Bipolar Water Electrolysis Cells of the “sandwich” Type. *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14* (5), 663–674. <https://doi.org/10.1007/BF00626311>.
- (31) Rousar, I.; Thonstad, J. Calculation of Bypass Currents in Molten Salt Bipolar Cells. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24* (11), 1124–1132. <https://doi.org/10.1007/BF00241310>.
- (32) Smotkin, E.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T.; Webber, S. E.; White, J. M. Bipolar TiO₂/Pt Semiconductor Photoelectrodes and Multielectrode Arrays for Unassisted Photolytic Water Splitting. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (19), 4604–4607. <https://doi.org/10.1021/J100410A026>.
- (33) Cervera-March, S.; Smotkin, E. S.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T.; Webber, S. E.; White, J. M. Modeling of Bipolar Semiconductor Photoelectrode Arrays for Electrolytic Processes. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (3), 567–573. <https://doi.org/10.1149/1.2095659>.
- (34) Loget, G.; Kuhn, A. Propulsion of Microobjects by Dynamic Bipolar Self-Regeneration. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (45), 15918–15919. <https://doi.org/10.1021/JA107644X>.
- (35) Loget, G.; Kuhn, A. Electric Field-Induced Chemical Locomotion of Conducting Objects. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (1), 535. <https://doi.org/10.1038/NCOMMS1550>.
- (36) Loget, G.; Kuhn, A. Shaping and Exploring the Micro- and Nanoworld Using Bipolar Electrochemistry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400* (6), 1691–1704. <https://doi.org/10.1007/S00216-011-4862-1>.
- (37) Loget, G.; Kuhn, A. Bulk Synthesis of Janus Objects and Asymmetric Patchy Particles. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (31), 15457–15474. <https://doi.org/10.1039/c2jm31740k>.
- (38) Loget, G.; Kuhn, A. Bipolar Electrochemistry for Cargo-Lifting in Fluid Channels. *Lab Chip* **2012**, *12* (11), 1967–1971. <https://doi.org/10.1039/C2LC21301J>.
- (39) Loget, G.; Zigah, D.; Bouffier, L.; Sojic, N.; Kuhn, A. Bipolar Electrochemistry: From Materials Science to Motion and Beyond. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (11), 2513–2523. <https://doi.org/10.1021/ar400039k>.
- (40) Cox, J. T.; Guerrette, J. P.; Zhang, B. Steady-State Voltammetry of a Microelectrode in a Closed Bipolar Cell. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (20), 8797–8804. <https://doi.org/10.1021/AC302219P>.
- (41) Warakulwit, C.; Nguyen, T.; Majimel, J.; Delville, M. H.; Lapeyre, V.; Garrigue, P.; Ravaine, V.; Limtrakul, J.; Kuhn, A. Dissymmetric Carbon Nanotubes by Bipolar Electrochemistry. *Nano Lett.* **2008**, *8* (2), 500–504. <https://doi.org/10.1021/NL072652S>.

- (42) Loget, G.; Larcade, G.; Lapeyre, V.; Garrigue, P.; Warakulwit, C.; Limtrakul, J.; Delville, M. H.; Ravaine, V.; Kuhn, A. Single Point Electrodeposition of Nickel for the Dissymmetric Decoration of Carbon Tubes. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (27), 8116–8120. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.01.070>.
- (43) Bradley, J.-C.; Ma, Z. Contactless Electrodeposition of Palladium Catalysts**. *Angew. Chem. Int. Ed* **1999**, *38* (11), 1663–1666. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990601\)38:11](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990601)38:11).
- (44) Bradley, J. C.; Babu, S.; Ndungu, P. Contactless Tip-Selective Electrodeposition of Palladium onto Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2005**, *13* (3), 227–237. <https://doi.org/10.1081/FST-200056245>.
- (45) Loget, G.; Lapeyre, V.; Garrigue, P.; Warakulwit, C.; Limtrakul, J.; Delville, M. H.; Kuhn, A. Versatile Procedure for Synthesis of Janus-Type Carbon Tubes. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (10), 2595–2599. <https://doi.org/10.1021/CM2001573>.
- (46) Bradley, J.; Crawford, J.; McGee, M.; Stephens, S. G. A Contactless Method for the Directed Formation of Submicrometer Copper Wires. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (3), L45–L47. <https://doi.org/10.1149/1.1838336>.
- (47) Bradley, J. C.; Crawford, J.; Ernazarova, K.; McGee, M.; Stephens, S. G. Wire Formation on Circuit Boards Using Spatially Coupled Bipolar Electrochemistry. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (15), 1168–1171. <https://doi.org/10.1002/ADMA.19970091509>.
- (48) Bradley, J. C.; Chen, H. M.; Crawford, J.; Eckert, J.; Ernazarova, K.; Kurzeja, T.; Lin, M.; McGee, M.; Nadler, W.; Stephens, S. G. Creating Electrical Contacts between Metal Particles Using Directed Electrochemical Growth. *Nature* **1997**, *389* (6648), 268–271. <https://doi.org/10.1038/38464>.
- (49) Bradley, J. C.; Babu, S.; Carroll, B.; Mittal, A. A Study of Spatially Coupled Bipolar Electrochemistry on the Sub-Micrometer Scale: Colloidal Particles on Surfaces and Cylinders in Nuclear-Track Etched Membranes. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *522* (1), 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00662-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00662-9).
- (50) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Phys Lett, A.; Burroughes, J. H.; C Bradley, D. D.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; McKay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; et al. Electric Field Directed Construction of Diodes Using Free-Standing Three-Dimensional Components. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1990**, *347*, 753. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199903\)11:5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5).
- (51) Arora, A.; Eijkel, J. C. T.; Morf, W. E.; Manz, A. A Wireless Electrochemiluminescence Detector Applied to Direct and Indirect Detection for Electrophoresis on a Microfabricated Glass Device. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (14), 3282–3288. <https://doi.org/10.1021/AC0100300>.
- (52) Wu, M. S.; Qian, G. S.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. Sensitive Electrochemiluminescence Detection of C-Myc mRNA in Breast Cancer Cells on a Wireless Bipolar Electrode. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (12), 5407–5414. <https://doi.org/10.1021/AC3009912>.
- (53) Ebbens, S. J.; Howse, J. R. In Pursuit of Propulsion at the Nanoscale. *Soft Matter* **2010**, *6* (4), 726–738. <https://doi.org/10.1039/b918598d>.
- (54) Mallouk, T.; American, A. S.-S.; 2009, U. Powering Nanorobots. *JSTOR* **2009**, *300* (5), 72–77. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0509-72>.
- (55) Wang, J.; Small, K. M. Motion Control at the Nanoscale. *Wiley Online Libr.* **2001**, *6* (3), 338–345. <https://doi.org/10.1002/sml.200901746>.

- (56) Sanchez, S.; Solovev, A. A.; Harazim, S. M.; Schmidt, O. G. Microbots Swimming in the Flowing Streams of Microfluidic Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (4), 701–703. <https://doi.org/10.1021/JA109627W>.
- (57) Arnaboldi, S.; Gupta, B.; Benincori, T.; Bonetti, G.; Cirilli, R.; Kuhn, A. Absolute Chiral Recognition with Hybrid Wireless Electrochemical Actuators. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (14), 10042–10047. <https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.0C01817>.
- (58) Arnaboldi, S.; Gupta, B.; Benincori, T.; Bonetti, G.; Cirilli, R.; Kuhn, A. Large Scale Chirality Transduction with Functional Molecular Materials. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (24), 10663–10669. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C03835>.
- (59) Arnaboldi, S.; Salinas, G.; Bonetti, G.; Cirilli, R.; Benincori, T.; Kuhn, A. Bipolar Electrochemical Measurement of Enantiomeric Excess with Inherently Chiral Polymer Actuators. *ACS Meas. Sci. Au* **2021**, *1* (3), 110–116. <https://doi.org/10.1021/ACSMEASURESCIAU.1C00011>.
- (60) Inagi, S.; Nagai, H.; Tomita, I.; Fuchigami, T. Parallel Polymer Reactions of a Polyfluorene Derivative by Electrochemical Oxidation and Reduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (26), 6616–6619. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201302251>.
- (61) Inagi, S.; Ishiguro, Y.; Atobe, M.; Fuchigami, T. Bipolar Patterning of Conducting Polymers by Electrochemical Doping and Reaction. *Angew. Chemie* **2010**, *122* (52), 10334–10337. <https://doi.org/10.1002/ange.201005671>.
- (62) Ishiguro, Y.; Inagi, S.; Fuchigami, T. Gradient Doping of Conducting Polymer Films by Means of Bipolar Electrochemistry. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7158–7162. <https://doi.org/10.1021/LA200464T>.
- (63) Shida, N.; Ishiguro, Y.; Atobe, M.; Fuchigami, T.; Inagi, S. Electro-Click Modification of Conducting Polymer Surface Using Cu(I) Species Generated on a Bipolar Electrode in a Gradient Manner. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (6), 656–659. <https://doi.org/10.1021/MZ300210W>.
- (64) Finkelstein, D. A. Sensor Selectivity Enhancement via Electrochemical Shielding in a Recessed Microelectrode Array: The Gatekeeper Geometry. *ACS Sensors* **2016**, *1* (10), 1217–1221. <https://doi.org/10.1021/ACSSENSORS.6B00496>.
- (65) Bard, A.; Faulkner, L.; White, H. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, Ed.; 2001.
- (66) Pletcher, D.; Greff, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Robinson, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*; Elsevier, Ed.; 2001.
- (67) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical*; CRC press, Ed.; 1996.
- (68) Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W. *Electrochemistry*; Wiley, Ed.; 1998.
- (69) Brett, C. M. A.; Maria, A. N. A.; Brett, O. *Principles, Methods, and Applications: Electrochemistry*; OUP Oxford, Ed.; 1993; Vol. 67.
- (70) Lee, J. W.; Nakano, T.; Toyosawa, S.; Tabata, Y.; Umakoshi, Y. Areal Distribution of Preferential Alignment of Biological Apatite (BAp) Crystallite on Cross-Section of Center of Femoral Diaphysis in Osteopetrotic (Op/Op) Mouse. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* **2008**, *72* (2), 85–90. <https://doi.org/10.2320/JINSTMET.72.85>.
- (71) Flemming, R. L. Micro X-Ray Diffraction (MXRD): A Versatile Technique for

- Characterization of Earth and Planetary Materials. *Can. J. Earth Sci.* **2007**, *44* (9), 1333–1346. <https://doi.org/10.1139/E07-020>.
- (72) Abd Mutalib, M.; Rahman, M. A.; Othman, M. H. D.; Ismail, A. F.; Jaafar, J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*; Elsevier, 2017; pp 161–179.
- (73) Southworth, H. N. Scanning Electron Microscopy and Microanalysis. In *Physicochemical Methods of Mineral Analysis*; Springer US, 1975; pp 421–450.
- (74) Andrade, J. D. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*; Springer, 1985.
- (75) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Willey, Ed.; 2019.
- (76) Evans, J. Introduction to X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS). In *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*; Willey, Ed.; 2017; pp 1–8.
- (77) Evans, J. *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*; Wiley-Blackwell, Ed.; 2018.
- (78) Adeyeye, A. O.; Shimon, G. *Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures*; Handbook of Surface Science, 2015; Vol. 5.
- (79) Thomson, T. Magnetic Properties of Metallic Thin Films. *Met. Film. Electron. Opt. Magn. Appl. Struct. Process. Prop.* **2014**, *1*, 454–546. <https://doi.org/10.1533/9780857096296.2.454>.
- (80) COMSOL - Software for Multiphysics Simulation <https://www.comsol.com/> (accessed Sep 7, 2022).
- (81) Bartlett, P. N.; Alkire, R. C.; Lipkowski, J. *Electrochemistry of Carbon Electrodes*; Wiley, Ed.; 2015.
- (82) Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Electrochemical Engineering*; Springer, Dordrecht: Dordrecht, 1993.
- (83) Sabacky, B. J.; Evans, J. W. The Electrical Conductivity of Fluidized Bed Electrodes-Its Significance and Some Experimental Measurements. *Metall. Trans. B* **1977**, *8* (1), 5–13. <https://doi.org/10.1007/BF02656345>.
- (84) Muñoz-Rojas, D.; Oró, J.; Gómez-Romero, P.; Fraxedas, J.; Casañ-Pastor, N. Electrochemically Induced Reversible Solid State Transformations: Electrosynthesis of Ag₂Cu₂O₄ by Room Temperature Oxidation of Ag₂Cu₂O₃. *Electrochem. commun.* **2002**, *9* (4), 684–689. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00433-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00433-2).
- (85) Muñoz-Rojas, D.; Fraxedas, J.; Oró, J.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. Structural Study of Electrochemically-Synthesized Ag₂Cu₂O₄. A Novel Oxide Sensitive to Irradiation. *Cryst. Eng.* **2002**, *5* (3–4), 459–467. [https://doi.org/10.1016/S1463-0184\(02\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S1463-0184(02)00057-6).
- (86) Muñoz-Rojas, D.; Subías, G.; Fraxedas, J.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. Electronic Structure of Ag₂Cu₂O₄. Evidence of Oxidized Silver and Copper and Internal Charge Delocalization. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (13), 6193–6203. <https://doi.org/10.1021/JP044493W>.
- (87) Carreras, A.; Conejeros, S.; Camón, A.; García, A.; Casañ-Pastor, N.; Alemany, P.; Canadell, E. Charge Delocalization, Oxidation States, and Silver Mobility in the Mixed Silver-Copper Oxide AgCuO₂. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (10), 7026–7035.

- <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.9B00662>.
- (88) Sonneveld, P. J.; Visscher, W.; Panneflek, F.; Barendrecht, E.; Michels, M. A. J. The Conductance of Suspensions with Conducting Particles. *J. Appl. Electrochem.* **1992**, *22* (10), 935–949. <https://doi.org/10.1007/BF01024142>.
- (89) Percin, K.; van der Zee, B.; Wessling, M. On the Resistances of a Slurry Electrode Vanadium Redox Flow Battery. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (9), 2165–2172. <https://doi.org/10.1002/CELC.202000242>.
- (90) Rueda-Garcia, D.; Cabán-Huertas, Z.; Sánchez-Ribot, S.; Marchante, C.; Benages, R.; Dubal, D. P.; Ayyad, O.; Gómez-Romero, P. Battery and Supercapacitor Materials in Flow Cells. Electrochemical Energy Storage in a LiFePO₄/Reduced Graphene Oxide Aqueous Nanofluid. *Electrochim. Acta* **2018**, *281*, 594–600. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.151>.
- (91) Shante, V. K. S.; Kirkpatrick, S. An Introduction to Percolation Theory. *Adv. Phys.* **1971**, *20* (85), 325–357. <https://doi.org/10.1080/00018737100101261>.
- (92) Li, M.; Liu, R. R.; Lü, L.; Hu, M. Bin; Xu, S.; Zhang, Y. C. Percolation on Complex Networks: Theory and Application. *Phys. Rep.* **2021**, *907*, 1–68. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSREP.2020.12.003>.
- (93) Fuentes-Rodríguez, L.; Abad, L.; Pujades, E.; Gómez-Romero, P.; Tonti, D.; Casañ-Pastor, N. Dramatic Drop in Cell Resistance through Induced Dipoles and Bipolar Electrochemistry. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (1), 016508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC492D>.
- (94) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; 1984; Vol. 96.
- (95) Casañ-Pastor, N.; Gómez-Romero, P. Polyoxometalates: From Inorganic Chemistry to Materials Science. *Front. Biosci.* **2004**, *9*, 1759–1770. <https://doi.org/10.2741/1365>.
- (96) Lohaus, J.; Rall, D.; Kruse, M.; Steinberger, V.; Wessling, M. On Charge Percolation in Slurry Electrodes Used in Vanadium Redox Flow Batteries. *Electrochem. commun.* **2019**, *101*, 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.02.013>.
- (97) Karimian, N.; Hashemi, P.; Afkhami, A.; Bagheri, H. The Principles of Bipolar Electrochemistry and Its Electroanalysis Applications. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *17*, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.015>.
- (98) Zhou, Y.; Engelberg, D. L. Fast Testing of Ambient Temperature Pitting Corrosion in Type 2205 Duplex Stainless Steel by Bipolar Electrochemistry Experiments. *Electrochem. commun.* **2020**, *117*, 106779. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106779>.
- (99) Brock, J. *Electrochemical Impedance Spectroscopy - Methods, Analysis and Research*; 2017.
- (100) Massé, R. C.; Liu, C.; Li, Y.; Mai, L.; Cao, G. Energy Storage through Intercalation Reactions: Electrodes for Rechargeable Batteries. *Natl. Sci. Rev.* **2017**, *4* (1), 26–53. <https://doi.org/10.1093/NSR/NWW093>.
- (101) Martin, W.; Baross, J.; Kelley, D.; Russell, M. J. Hydrothermal Vents and the Origin of Life. *Nat. Rev. Microbiol.* **2008**, *6* (11), 805–814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- (102) Russell, M. J.; Hall, A. J. The Onset and Early Evolution of Life. *Mem. Geol. Soc.*

- Am.* **2006**, *198*, 1–32. [https://doi.org/10.1130/2006.1198\(01\)](https://doi.org/10.1130/2006.1198(01)).
- (103) Russell, M. J.; Barge, L. M.; Bhartia, R.; Bocanegra, D.; Bracher, P. J.; Branscomb, E.; Kidd, R.; McGlynn, S.; Meier, D. H.; Nitschke, W.; et al. The Drive to Life on Wet and Icy Worlds. *Astrobiology* **2014**, *14* (4), 308–343. <https://doi.org/10.1089/AST.2013.1110>.
- (104) Sojo, V.; Herschy, B.; Whicher, A.; Camprubí, E.; Lane, N. The Origin of Life in Alkaline Hydrothermal Vents. *Astrobiology* **2016**, *16* (2), 181–197. <https://doi.org/10.1089/AST.2015.1406>.
- (105) Husson, O. Redox Potential (Eh) and PH as Drivers of Soil/Plant/Microorganism Systems: A Transdisciplinary Overview Pointing to Integrative Opportunities for Agronomy. *Plant Soil* **2013**, *362* (1–2), 389–417. <https://doi.org/10.1007/S11104-012-1429-7>.
- (106) Wikström, M.; Springett, R. Thermodynamic Efficiency, Reversibility, and Degree of Coupling in Energy Conservation by the Mitochondrial Respiratory Chain. *Commun. Biol.* **2020**, *3* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s42003-020-01192-w>.
- (107) Bhosale, R.; Míšek, J.; Sakai, N.; Matile, S. Supramolecular n/p-Heterojunction Photosystems with Oriented Multicolored Antiparallel Redox Gradients (OMARG-SHJs). *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 138–149. <https://doi.org/10.1039/b906115k>.
- (108) Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Industrial Electrochemistry*; Springer Science & Business Media, 1993.
- (109) Festa, R. A.; Thiele, D. J. Copper: An Essential Metal in Biology. *Curr. Biol.* **2011**, *21* (21), R877–R883. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2011.09.040>.
- (110) Chen, Z.; Meyer, T. J. Copper(II) Catalysis of Water Oxidation. *Angew. Chemie* **2013**, *125* (2), 728–731. <https://doi.org/10.1002/ange.201207215>.
- (111) Nicholls, T. P.; Bissember, A. C. Developments in Visible-Light-Mediated Copper Photocatalysis. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60* (32), 150883. <https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2019.06.042>.
- (112) Popović, S.; Smiljanić, M.; Jovanović, P.; Vavra, J.; Buonsanti, R.; Hodnik, N. Stability and Degradation Mechanisms of Copper-Based Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59* (35), 14736–14746. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202000617>.
- (113) Vijayan, K.; Vijayachamundeeswari, S. P.; Sivaperuman, K.; Ahsan, N.; Logu, T.; Okada, Y. A Review on Advancements, Challenges, and Prospective of Copper and Non-Copper Based Thin-Film Solar Cells Using Facile Spray Pyrolysis Technique. *Sol. Energy* **2022**, *234*, 81–102. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2022.01.070>.
- (114) Fuentes-Rodríguez, L.; Pujades, E.; Fraxedas, J.; Crespi, A.; Xu, K.; Abad, L.; Casañ-Pastor, N. Oscillatory Patterns in Redox Gradient Materials through Wireless Bipolar Electrochemistry. The Dynamic Wave-like Case of Copper Bipolar Oxidation. *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6* (16), 2284–2296. <https://doi.org/10.1039/D2QM00482H>.
- (115) Gilliam, R. J.; Graydon, J. W.; Kirk, D. W.; Thorpe, S. J. A Review of Specific Conductivities of Potassium Hydroxide Solutions for Various Concentrations and Temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (3), 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.062>.

- (116) Taylor & Francis, Boca Raton, F. *Electrical Conductivity of Aqueous Solutions*. In *CRC Handbook of chemistry and physics*, 103 Ed.; Rumb, J. R., Ed.; 2022.
- (117) De Los Santos Valladares, L.; Salinas, D. H.; Dominguez, A. B.; Najarro, D. A.; Khondaker, S. I.; Mitrelias, T.; Barnes, C. H. W.; Aguiar, J. A.; Majima, Y. Crystallization and Electrical Resistivity of Cu₂O and CuO Obtained by Thermal Oxidation of Cu Thin Films on SiO₂/Si Substrates. *Thin Solid Films* **2012**, 520 (20), 6368–6374. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.043>.
- (118) Ogwu, AA, T. D.-J. of achievements in; 2007, U. Electrical Resistivity of Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2007**, 24 (1), 172. <https://doi.org/10.1116/1.5131518>.
- (119) Walton, J.; Wincott, P.; Fairley, N.; Carrick, A. *Peak Fitting with CasaXPS: A Casa Pocket Book*; Acolyte Science, Ed.; 2010.
- (120) Pyun, C.; Park, S. In Situ Spectroelectrochemical Studies on Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133 (10), 2024–2030. <https://doi.org/10.1149/1.2108333>.
- (121) Strehblow, H. H.; Titze, B. The Investigation of the Passive Behaviour of Copper in Weakly Acid and Alkaline Solutions and the Examination of the Passive Film by Esca and ISS. *Electrochim. Acta* **1980**, 25 (6), 839–850. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)90036-5).
- (122) Miller, B. Split-Ring Disk Study of the Anodic Processes at a Copper Electrode in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116 (12), 1675. <https://doi.org/10.1149/1.2411657>.
- (123) Scherzer, M.; Girgsdies, F.; Stotz, E.; Willinger, M. G.; Frei, E.; Schlögl, R.; Pietsch, U.; Lunkenbein, T. Electrochemical Surface Oxidation of Copper Studied by in Situ Grazing Incidence X-Ray Diffraction. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (21), 13253–13262. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.9B00282>.
- (124) He, J. B.; Lu, D. Y.; Jin, G. P. Potential Dependence of Cuprous/Cupric Duplex Film Growth on Copper Electrode in Alkaline Media. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253 (2), 689–697. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2005.12.159>.
- (125) Ambrose, J.; Barradas, R. G.; Shoesmith, D. W. Investigations of Copper in Aqueous Alkaline Solutions by Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 47 (1), 47–64. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80344-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80344-4).
- (126) Droog, J. M. M.; Alderliesten, C. A.; Alderliesten, P. T.; Bootsma, G. A. Initial Stages of Anodic Oxidation of Polycrystalline Copper Electrodes in Alkaline Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111 (1), 61–70. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80075-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80075-1).
- (127) Dignam, M. J.; Gibbs, D. B. Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution. *Can. J. Chem.* **1970**, 48 (8), 1242–1250. <https://doi.org/10.1139/V70-205>.
- (128) Shoesmith, D. W.; Sunder, S.; Bailey, M. G.; Wallace, G. J.; Stanchell, F. W. Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solutions. Part IV. Nature of the Passivating Film. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 143 (1–2), 153–165. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80261-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80261-7).
- (129) Fletcher, S.; Barradas, R. G.; Porter, J. D. The Anodic Oxidation of Copper Amalgam and Polycrystalline Copper Electrodes in LiOH Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125 (12), 1960–1968. <https://doi.org/10.1149/1.2131336>.
- (130) Dong, S.; Xie, Y.; Cheng, G. Cyclic Voltammetric and Spectroelectrochemical

- Studies of Copper in Alkaline Solution. *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (1), 17–22. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)80005-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80005-7).
- (131) Abd el Haleem, S. M.; Ateya, B. G. Cyclic Voltammetry of Copper in Sodium Hydroxide Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *117* (2), 309–319. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80091-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80091-5).
- (132) Vasquez, R. P. CuCO₃ by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1998**, *5* (4), 273–278. <https://doi.org/10.1116/1.1247884>.
- (133) Platzman, I.; Brener, R.; Haick, H.; Tannenbaum, R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (4), 1101–1108. <https://doi.org/10.1021/JP076981K>.
- (134) Biesinger, M. C. Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49* (13), 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/SIA.6239>.
- (135) Deng, X.; Verdaguer, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Surface Chemistry of Cu in the Presence of CO₂ and H₂O. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9474–9478. <https://doi.org/10.1021/LA8011052>.
- (136) Favaro, M.; Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A.; Crumlin, E. J. Subsurface Oxide Plays a Critical Role in CO₂ Activation by Cu(111) Surfaces to Form Chemisorbed CO₂, the First Step in Reduction of CO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (26), 6706–6711. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1701405114>.
- (137) Macias-Montero, M.; Lopez-Santos, C.; Filippin, A. N.; Rico, V. J.; Espinos, J. P.; Fraxedas, J.; Perez-Dieste, V.; Escudero, C.; Gonzalez-Elipe, A. R.; Borrás, A. In Situ Determination of the Water Condensation Mechanisms on Superhydrophobic and Superhydrophilic Titanium Dioxide Nanotubes. *Langmuir* **2017**, *33* (26), 6449–6456. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.7B00156>.
- (138) Fraxedas, J.; Schütte, M.; Sauthier, G.; Tallarida, M.; Ferrer, S.; Carlino, V.; Pellegrin, E. In Situ XPS Analysis of the Electronic Structure of Silicon and Titanium Thin Films Exposed to Low-Pressure Inductively-Coupled RF Plasma. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *542*, 148684. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148684>.
- (139) Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffr.* **2019**, *34* (4), 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>.
- (140) Wang, J.; Zhu, L.; Ji, L.; Chen, Z. Preparation of Nanostructured Cu(OH)₂ and CuO Electrocatalysts for Water Oxidation by Electrophoresis Deposition. *J. Mater. Res.* **2018**, *33* (5), 581–589. <https://doi.org/10.1557/JMR.2017.378>.
- (141) Juan, Y.-M.; Hsueh, H.-T.; Cheng, T.-C.; -, A.; Steinhauer, S.; Singh, V.; Cassidy, C.; Banerjee, S.; Gao, Z.; Li, C.; et al. CuO Nanowire/Microflower/Nanowire Modified Cu Electrode with Enhanced Electrochemical Performance for Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 305503. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/30/305503>.
- (142) Culebras, M.; Gómez, C. M.; Cantarero, A. Review on Polymers for Thermoelectric Applications. *Materials (Basel)*. **2014**, *6* (9), 6701–6732. <https://doi.org/10.3390/ma7096701>.
- (143) Moral Vico, A. J. Materiales Electroactivos Poliméricos e Híbridos Como Sustrato de Crecimiento Neuronal, Ph, Universitat Autònoma de Barcelona, 2012.
- (144) Fuentes-Rodríguez, L.; Abad, L.; Simonelli, L.; Tonti, D.; Casañ-Pastor, N. Iridium

- Oxide Redox Gradient Material: Operando X-Ray Absorption of Ir Gradient Oxidation States during IrO₂ XBipolar Electrochemistry. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (30), 16629–16642. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C05012>.
- (145) Chow, K. F.; Carducci, T. M.; Murray, R. W. Electronic Conductivity of Films of Electroflocculated 2 Nm Iridium Oxide Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (9), 3385–3387. <https://doi.org/10.1021/JA413226J>.
- (146) Tehrani, P.; Kancierzewska, A.; Crispin, X.; Robinson, N. D.; Fahlman, M.; Berggren, M. The Effect of PH on the Electrochemical Over-Oxidation in PEDOT:PSS Films. *Solid State Ionics* **2007**, *177* (39–40), 3521–3527. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.008>.
- (147) Beni, G.; Shay, J. L. Electrochromism of Heat-treated Anodic Iridium Oxide Films in Acidic, Neutral, and Alkaline Solutions. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *33* (7), 567. <https://doi.org/10.1063/1.90489>.
- (148) Ooka, H.; Yamaguchi, A.; Takashima, T.; Hashimoto, K.; Nakamura, R. Efficiency of Oxygen Evolution on Iridium Oxide Determined from the PH Dependence of Charge Accumulation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (33), 17873–17881. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B03749>.
- (149) Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O. Electrochromic and Highly Stable Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Switches between Opaque Blue-Black and Transparent Sky Blue. *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35* (7), 1347–1351. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90332-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90332-8).
- (150) Levasseur, D.; Mjejri, I.; Rolland, T.; Rougier, A. Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (1), 179. <https://doi.org/10.3390/POLYM11010179>.
- (151) Pérez, E.; Carretero, N. M.; Sandoval, S.; Fuertes, A.; Tobias, G.; Casañ-Pastor, N. Nitro-Graphene Oxide in Iridium Oxide Hybrids: Electrochemical Modulation of N-Graphene Redox States and Charge Capacities. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4* (5), 1421–1433. <https://doi.org/10.1039/c9qm00752k>.
- (152) Tisserant, G.; Fattah, Z.; Ayela, C.; Roche, J.; Plano, B.; Zigah, D.; Goudeau, B.; Kuhn, A.; Bouffier, L. Generation of Metal Composition Gradients by Means of Bipolar Electrodeposition. *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.102>.
- (153) Chao, H. J.; Lin, Z. S.; Singuru, M. M. R.; Chuang, M. C. Sustainable Oxygen-Evolving Electrode via in Situ Regenerative Deposition of Hexahydroxyiridate (IV)-Adsorbed IrO₂ Nanoparticles. *Electrochim. Acta* **2021**, *383*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138291>.
- (154) Fell, C. J. D.; Hutchison, H. P. Diffusion Coefficients for Sodium and Potassium Chlorides in Water at Elevated Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16* (4), 427–429. <https://doi.org/10.1021/JE60051A005>.
- (155) Ciufudean, C. *Advances in Memristor Neural Networks: Modeling and Applications*; Inntech open, Ed.; 2018.
- (156) Xia, Q.; Yang, J. J. Memristive Crossbar Arrays for Brain-Inspired Computing. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (4), 309–323. <https://doi.org/10.1038/S41563-019-0291-X>.
- (157) Torrejon, J.; Riou, M.; Araujo, F. A.; Tsunegi, S.; Khalsa, G.; Querlioz, D.; Bortolotti, P.; Cros, V.; Yakushiji, K.; Fukushima, A.; et al. Neuromorphic Computing with Nanoscale Spintronic Oscillators. *Nature* **2017**, *547* (7664), 428–431. <https://doi.org/10.1038/NATURE23011>.

- (158) Manipatruni, S.; Nikonov, D. E.; Young, I. A. Beyond CMOS Computing with Spin and Polarization. *Nat. Phys.* **2018**, *14* (4), 338–343. <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0101-4>.
- (159) Shiota, Y.; Nozaki, T.; Bonell, F.; Murakami, S.; Shinjo, T.; Suzuki, Y. Induction of Coherent Magnetization Switching in a Few Atomic Layers of FeCo Using Voltage Pulses. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (1), 39–43. <https://doi.org/10.1038/NMAT3172>.
- (160) Song, C.; Cui, B.; Li, F.; Zhou, X.; Pan, F. Recent Progress in Voltage Control of Magnetism: Materials, Mechanisms, and Performance. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *87*, 33–82. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.02.002>.
- (161) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature* **2006**, *442* (7104), 759–765. <https://doi.org/10.1038/NATURE05023>.
- (162) Wang, Y.; Hu, J.; Lin, Y.; Nan, C. W. Multiferroic Magnetoelectric Composite Nanostructures. *NPG Asia Mater.* **2010**, *2* (2), 61–68. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.32>.
- (163) Catalan, G.; Scott, J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (24), 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200802849>.
- (164) Weisheit, M.; Fähler, S.; Marty, A.; Souche, Y.; Poinignon, C.; Givord, D. Electric Field-Induced Modification of Magnetism in Thin-Film Ferromagnets. *Science* (80-). **2007**, *315* (5810), 349–351. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1136629>.
- (165) Zhernenkov, M.; Fitzsimmons, M. R.; Chlistunoff, J.; Majewski, J.; Tudosa, I.; Fullerton, E. E. Electric-Field Modification of Magnetism in a Thin CoPd Film. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82* (2), 024420. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.024420>.
- (166) Quintana, A.; Zhang, J.; Isarain-Chávez, E.; Menéndez, E.; Cuadrado, R.; Robles, R.; Baró, M. D.; Guerrero, M.; Pané, S.; Nelson, B. J.; et al. Voltage-Induced Coercivity Reduction in Nanoporous Alloy Films: A Boost toward Energy-Efficient Magnetic Actuation. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (32), 1701904. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201701904>.
- (167) Mishra, A. K.; Bansal, C.; Ghafari, M.; Kruk, R.; Hahn, H. Tuning Properties of Nanoporous Au-Fe Alloys by Electrochemically Induced Surface Charge Variations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81* (15), 155452. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.81.155452>.
- (168) Ghosh, S. Charge-Response of Magnetization in Nanoporous PdNi Alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323* (5), 552–556. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2010.10.008>.
- (169) Ghosh, S.; Lemier, C.; Weissmüller, J. Charge-Dependent Magnetization in Nanoporous Pd-Co Alloys. *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42* (10), 3617–3619. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.880922>.
- (170) Mishra, A. K.; Darbandi, A. J.; Leufke, P. M.; Kruk, R.; Hahn, H. Room Temperature Reversible Tuning of Magnetism of Electrolyte-Gated La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (3), 033913. <https://doi.org/10.1063/1.4778918>.
- (171) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature* **2006**, *442* (7104), 759–765. <https://doi.org/10.1038/NATURE05023>.

- (172) Wang, Y.; Hu, J.; Lin, Y.; Nan, C. W. Multiferroic Magnetolectric Composite Nanostructures. *NPG Asia Mater.* **2010**, *2* (2), 61–68. <https://doi.org/10.1038/ASIAMAT.2010.32>.
- (173) Liu, M.; Obi, O.; Lou, J.; Chen, Y.; Cai, Z.; Stoute, S.; Espanol, M.; Lew, M.; Situ, X.; Ziemer, K. S.; et al. Giant Electric Field Tuning of Magnetic Properties in Multiferroic Ferrite/Ferroelectric Heterostructures. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (11), 1826–1831. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200801907>.
- (174) Wei, Y.; Gao, C.; Chen, Z.; Xi, S.; Shao, W.; Zhang, P.; Chen, G.; Li, J. Four-State Memory Based on a Giant and Non-Volatile Converse Magnetolectric Effect in FeAl/PIN-PMN-PT Structure. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30002. <https://doi.org/10.1038/SREP30002>.
- (175) Bauer, U.; Yao, L.; Tan, A. J.; Agrawal, P.; Emori, S.; Tuller, H. L.; Van Dijken, S.; Beach, G. S. D. Magneto-Ionic Control of Interfacial Magnetism. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (2), 174–181. <https://doi.org/10.1038/NMAT4134>.
- (176) Gilbert, D. A.; Grutter, A. J.; Arenholz, E.; Liu, K.; Kirby, B. J.; Borchers, J. A.; Maranville, B. B. Structural and Magnetic Depth Profiles of Magneto-Ionic Heterostructures beyond the Interface Limit. *Nat. Commun.* **2016**, *7*. <https://doi.org/10.1038/NCOMMS12264>.
- (177) Gilbert, D. A.; Olamit, J.; Dumas, R. K.; Kirby, B. J.; Grutter, A. J.; Maranville, B. B.; Arenholz, E.; Borchers, J. A.; Liu, K. Controllable Positive Exchange Bias via Redox-Driven Oxygen Migration. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11050. <https://doi.org/10.1038/NCOMMS11050>.
- (178) Navarro-Senent, C.; Fornell, J.; Isarain-Chávez, E.; Quintana, A.; Menéndez, E.; Foerster, M.; Aballe, L.; Weschke, E.; Nogués, J.; Pellicer, E.; et al. Large Magnetolectric Effects in Electrodeposited Nanoporous Microdisks Driven by Effective Surface Charging and Magneto-Ionics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (51), 44897–44905. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B17442>.
- (179) Tan, A. J.; Huang, M.; Avci, C. O.; Büttner, F.; Mann, M.; Hu, W.; Mazzoli, C.; Wilkins, S.; Tuller, H. L.; Beach, G. S. D. Magneto-Ionic Control of Magnetism Using a Solid-State Proton Pump. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (1), 35–41. <https://doi.org/10.1038/S41563-018-0211-5>.
- (180) Tan, A. J.; Huang, M.; Sheffels, S.; Büttner, F.; Kim, S.; Hunt, A. H.; Waluyo, I.; Tuller, H. L.; Beach, G. S. D. Hydration of Gadolinium Oxide (Gd Ox) and Its Effect on Voltage-Induced Co Oxidation in a Pt/Co/Gd Ox/Au Heterostructure. *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3* (6), 064408. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVMATERIALS.3.064408>.
- (181) Hu, J. M.; Nan, C. W. Opportunities and Challenges for Magnetolectric Devices. *APL Mater.* **2019**, *7* (8), 080905. <https://doi.org/10.1063/1.5112089>.
- (182) Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P.; Fuertes, A.; Navarro, J. M.; Sanchis, M. J.; Ondoño, S. Electrochemical Oxidation of Lanthanum Cuprates. Superconductivity versus Thermal Treatment in La₂CuO_{4+δ}. *Phys. C Supercond. its Appl.* **1993**, *216* (3–4), 478–490. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(93\)90093-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(93)90093-6).
- (183) Ondoño-Castillo, S.; Michel, C. R.; Seffar, A.; Fontcuberta, J.; Casañ-Pastor, N. Phase Equilibria in Electrochemically Oxidized La₂CuO_{4δ}. Transport Measurements versus Chemical Analysis. *Phys. C Supercond.* **1994**, 235–240 (PART 1), 563–564. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)91505-9](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)91505-9).

- (184) Michel, C. R.; Casañ-Pastor, N. Electrochemical Oxidation of La₂CuO₄ in Fused Nitrates. *Phys. C Supercond. its Appl.* **1997**, *278* (3–4), 149–159. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(97\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00122-6).
- (185) Michel, C. R.; Amigó, R.; Casañ-Pastor, N. Dramatic Change in Magnetic Properties of Manganates Ca₂-XL_nMnO₄ by Low-Temperature Electrochemical Oxidation in Fused Nitrates. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (2), 195–197. <https://doi.org/10.1021/CM980563Y>.
- (186) Casañ -Pastor, N.; Zinck, C.; Michel, C. R.; Tejada-Rosales, E. M.; Torres-Gómez, G. Evidence of Oxygen Intercalation and Mobility at Room Temperature in Oxides: An Electrochemical Quartz Microbalance Study of Intercalation in La₂CuO₄. *ACS Publ.* **2001**, *13* (6), 2118–2126. <https://doi.org/10.1021/cm001404t>.
- (187) Muñoz-Rojas, D.; Oró, J.; Gómez-Romero, P.; Fraxedas, J.; Casa-Pastor, N. Electrochemically Induced Reversible Solid State Transformations: Electrosynthesis of Ag₂Cu₂O₄ by Room Temperature Oxidation of Ag₂Cu₂O₃. *Electrochem. commun.* **2002**, *4* (9), 684–689. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00433-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00433-2).
- (188) Quintana, A.; Menéndez, E.; Liedke, M. O.; Butterling, M.; Wagner, A.; Sireus, V.; Torruella, P.; Estradé, S.; Peiró, F.; Dendooven, J.; et al. Voltage-Controlled ON-OFF Ferromagnetism at Room Temperature in a Single Metal Oxide Film. *ACS Nano* **2018**, *12* (10), 10291–10300. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.8B05407>.
- (189) de Rojas, J.; Quintana, A.; Lopeandía, A.; Salguero, J.; Costa-Krämer, J. L.; Abad, L.; Liedke, M. O.; Butterling, M.; Wagner, A.; Henderick, L.; et al. Boosting Room-Temperature Magneto-Ionics in a Non-Magnetic Oxide Semiconductor. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (36), 2003704. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202003704>.
- (190) de Rojas, J.; Quintana, A.; Lopeandía, A.; Salguero, J.; Muñiz, B.; Ibrahim, F.; Chshiev, M.; Nicolenco, A.; Liedke, M. O.; Butterling, M.; et al. Voltage-Driven Motion of Nitrogen Ions: A New Paradigm for Magneto-Ionics. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19758-x>.
- (191) De Rojas, J.; Salguero, J.; Ibrahim, F.; Chshiev, M.; Quintana, A.; Lopeandia, A.; Liedke, M. O.; Butterling, M.; Hirschmann, E.; Wagner, A.; et al. Magneto-Ionics in Single-Layer Transition Metal Nitrides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (26), 30826–30834. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C06138>.
- (192) Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 1770–1783. <https://doi.org/10.1021/CM960077F>.
- (193) Olsen, J. V.; Kirkegaard, P.; Pedersen, N. J.; Eldrup, M. PALSfit: A New Program for the Evaluation of Positron Lifetime Spectra. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2007**, *4* (10), 4004–4006. <https://doi.org/10.1002/PSSC.200675868>.
- (194) Fieschi, R.; Gainotti, A.; Ghezzi, C.; Manfredi, M. Positron Annihilation in Semiconductors. *Phys. Rev.* **1968**, *175* (2), 383–388. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.175.383>.
- (195) Navarro-Senent, C.; Quintana, A.; Menéndez, E.; Pellicer, E.; Sort, J. Electrolyte-Gated Magnetolectric Actuation: Phenomenology, Materials, Mechanisms, and Prospective Applications. *APL Mater.* **2019**, *7* (3), 030701. <https://doi.org/10.1063/1.5080284>.
- (196) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*; Willey, Ed.; 2008.

-
- (197) Fujinaga, T.; Izutsu, K. Propylene Carbonate: Purification and Tests for Purity. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27* (1–2), 273–280. <https://doi.org/10.1351/PAC197127010273/HTML>.
- (198) Qian, Q.; Yang, Y.; Shao, H. Solid Electrolyte Interphase Formation by Propylene Carbonate Reduction for Lithium Anode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (42), 28772–28780. <https://doi.org/10.1039/C7CP04839D>.
- (199) Zhang, W.; Chen, X.; Wang, Y.; Wu, L.; Hu, Y. Experimental and Modeling of Conductivity for Electrolyte Solution Systems. *ACS Omega* **2020**, *5* (35), 22465–22474. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C03013>.
- (200) Xiao, S.; Kolb, J. F.; Malik, M. A.; Lu, X.; Laroussi, M.; Joshi, R. P.; Schamiloglu, E.; Schoenbach, K. H. Electrical Breakdown and Dielectric Recovery of Propylene Carbonate. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2006**, *34* (5 1), 1653–1661. <https://doi.org/10.1109/TPS.2006.876512>.
- (201) Wu, W.; Zhang, Q.; Wang, X.; Han, C.; Shao, X.; Wang, Y.; Liu, J.; Li, Z.; Lu, X.; Wu, M. Enhancing Selective Photooxidation through Co–Nx-Doped Carbon Materials as Singlet Oxygen Photosensitizers. *ACS Catal.* **2017**, *7* (10), 7267–7273. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.7B01671>.
- (202) Klebanoff, L. E.; Van Campen, D. G.; Pouliot, R. J. Spin-Resolved and High-Energy-Resolution XPS Studies of Cobalt Metal and a Cobalt Magnetic Glass. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (3), 2047–2057. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.49.2047>.
- (203) Hajehbashi, S. M. K.; Li, J.; Wang, M.; Xu, L.; Zhao, K.; Wei, Q.; Shi, C.; Tang, C.; Huang, L.; Wang, Z.; et al. A Crystalline/Amorphous Cobalt (II, III) Oxide Hybrid Electrocatalyst for Lithium–Air Batteries. *Wiley Online Libr.* **2017**, *5* (4), 568–579. <https://doi.org/10.1002/ente.201600381>.
- (204) Mattson, E. C.; Michalak, D. J.; Cabrera, W.; Veyan, J. F.; Chabal, Y. J. Initial Nitride Formation during Plasma-Nitridation of Cobalt Surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (9), 091602. <https://doi.org/10.1063/1.4961943>.

Anexo I.
Parámetros de
COMSOL
Multiphysics®

Anexo I. Parámetros de COMSOL Multiphysics®

Capítulo 3. Disminución de la resistencia debida a la inducción de dipolos

Tabla 6. Calculo 3D de conductancia

Valores de malla	
<i>Malla 1</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.04
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$8 \cdot 10^{-5}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.1
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
<i>Malla 2</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.1
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1 \cdot 10^{-4}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.01
Factor de curvatura	X
Resolución de regiones estrechas	100
Valores de los materiales	
<i>Ácido oxálico 0.1M</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	0.18
Permitividad relativa	40
<i>Ácido oxálico 0.1M + POM 0.01M</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	0.23
Permitividad relativa	40
<i>Platino</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$8.9 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1
<i>Cobre</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$58.1 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1

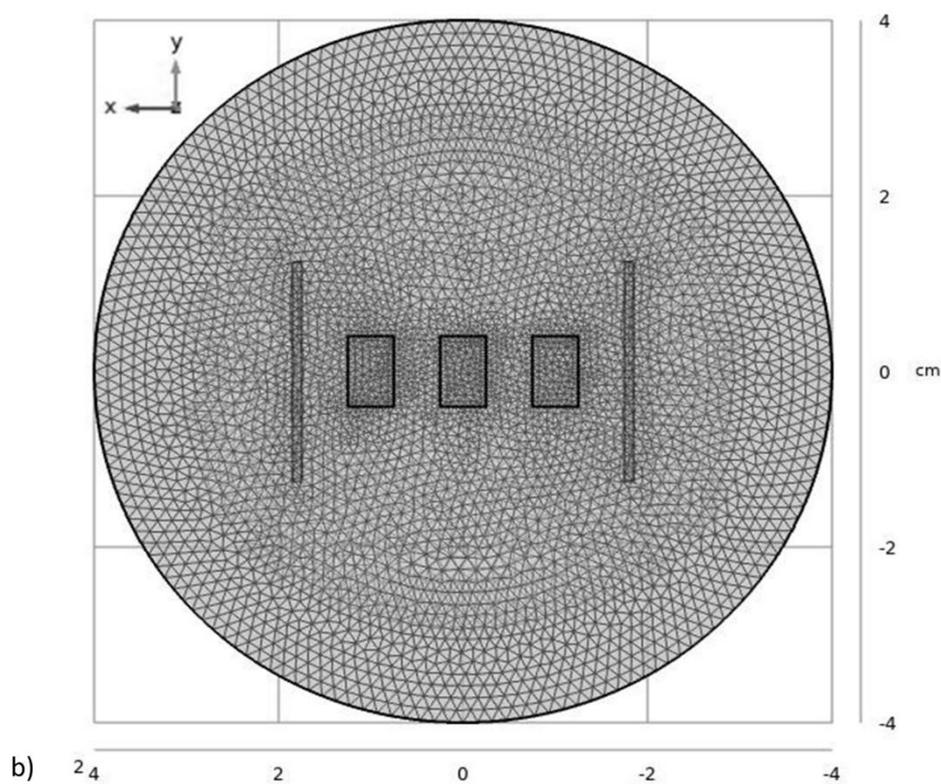
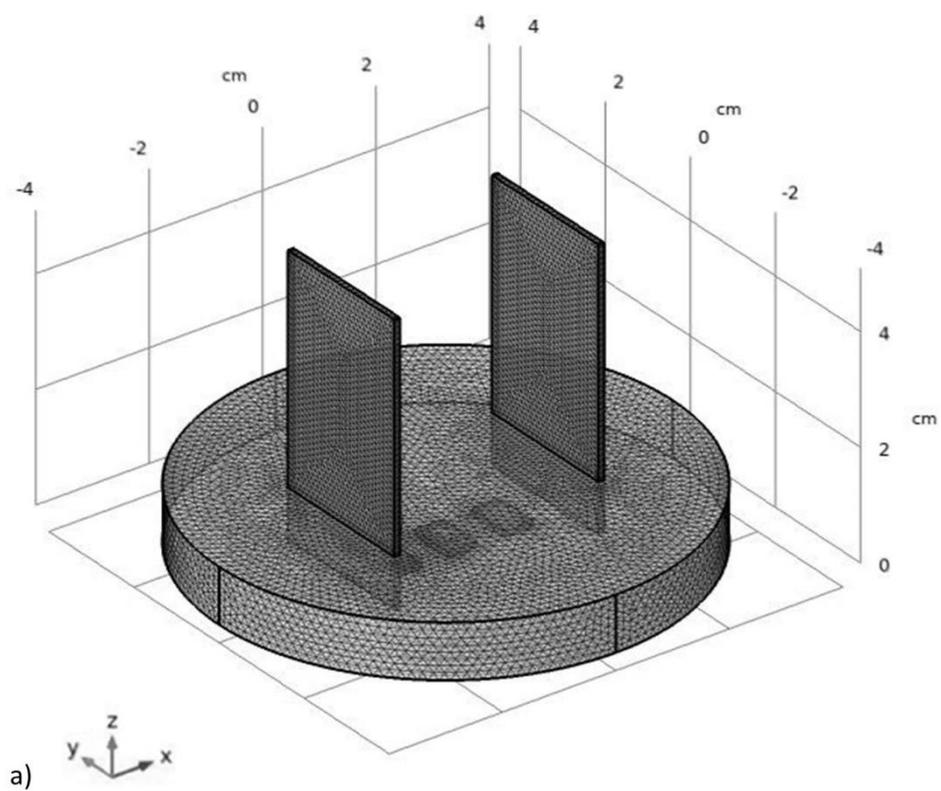


Figura 103. Mapa de los elementos finitos en la configuración de la celda principal de COMSOL según los dos tamaños de malla descritos. a) celda general, b) tres piezas de cobre sumergidas dentro de la celda.

Tabla 7. Cálculo 2D de conductancia para suspensiones de carbones

Condiciones	
<i>Malla 1</i>	
Tamaño de celda	1.02 x 0.23 cm
Tamaño de partículas	R=0.01cm
Numero de partículas	De 75 a 717
Código para ejecutar la geometría	Distribución aleatoria repetida tres veces para cada número de partículas
<pre> int NUMBER_OF_ELECTRODE = XXX; int ind = 0; double hx, hy, hr = 0.0; double ANCHO = 1.02; double ALTO = 0.23; double GLASS_THICKNESS = 0.0002; double ELECTRODOE_MIN_RADIUS = 0.01; double ELECTRODOE_MAX_RADIUS = 0.01; model.component("comp1").geom("geom1").lengthUnit("cm"); model.component("comp1").geom("geom1").selection().create("csel1", "CumulativeSelection"); while (ind < NUMBER_OF_ELECTRODE) { hx = Math.random()*1.02; hy = Math.random()*0.23; hr = Math.random()*(ELECTRODOE_MAX_RADIUS- ELECTRODOE_MIN_RADIUS)+ELECTRODOE_MIN_RADIUS; if (((hy-hr) < GLASS_THICKNESS) ((hy+hr) > ALTO-GLASS_THICKNESS)) {continue; } if (((hx-hr) < GLASS_THICKNESS) ((hx+hr) > ANCHO-GLASS_THICKNESS)) {continue; } model.component("comp1").geom("geom1").create("c"+ind, "Circle"); model.component("comp1").geom("geom1").feature("c"+ind).set("r", hr); model.component("comp1").geom("geom1").feature("c"+ind).set("pos", new double[] {hx, hy}); model.component("comp1").geom("geom1").feature("c"+ind).set("contributeto", "csel1"); ind++; } </pre>	
Valores de malla	
<i>Malla</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.0102
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$2.04 \cdot 10^{-5}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.1
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1

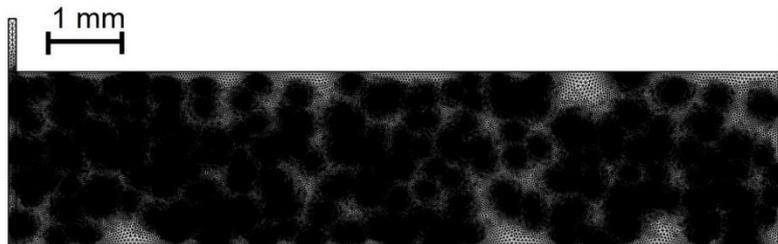


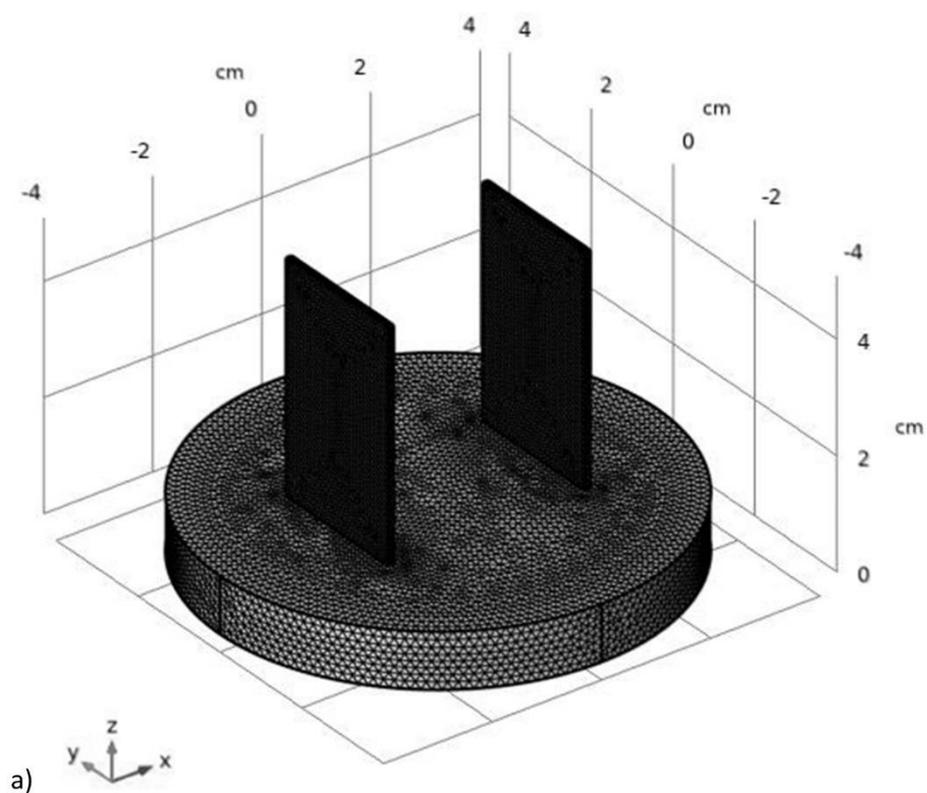
Figura 104. Mapa de los elementos finitos en la configuración de la celda principal de COMSOL.

Valores de los materiales	
<i>Ácido oxálico 0.1M</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	0.18
Permitividad relativa	40
<i>Platino</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$8.9 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1
<i>Super p</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	5
Permitividad relativa	1

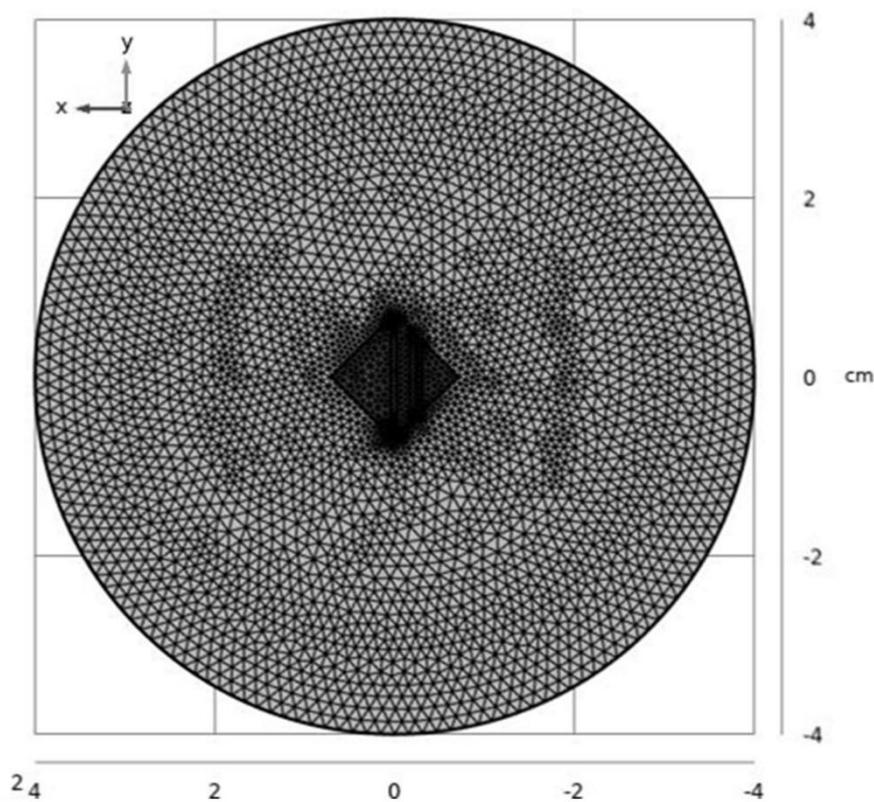
Capítulo 4. Patrones oscilatorios en materiales de gradiente RedOx.

Tabla 8. Calculo 3D de patrones oscilatorios del Cu.

Valores de malla	
<i>Malla 1</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.16
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.3
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
<i>Malla 2</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.016
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.3
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
Valores de los materiales	
<i>KOH 1M</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	17.8
Permitividad relativa	5
<i>Platino</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$8.9 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1
<i>Cobre</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$58.1 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1
<i>Cobre – Marrón</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$1 \cdot 10^{-5}$
Permitividad relativa	1
<i>Cobre – Negro</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$1 \cdot 10^{-10}$
Permitividad relativa	1



a)



b)

Figura 105. Mapa de los elementos finitos en la configuración de la celda principal de COMSOL según los dos tamaños de malla descritos. a) celda general, b) pieza de cobre sumergida dentro de la celda.

Capítulo 5. Gradientes RedOx en materiales de intercalación

Tabla 9. Calculo 3D para la estimación del dipolo de IrO_x y PEDOT:PSS.

Valores de malla	
<i>Malla 1</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.16
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.3
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
<i>Malla 2</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.016
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.3
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
Valores de los materiales	
<i>Tampón fosfato pH 7.4</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	0.18
Permitividad relativa	40
<i>Platino</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$8.9 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1
<i>IrO_x oxidado - depositado</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	1.1
Permitividad relativa	1
<i>IrO_x reducido</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Permitividad relativa	1
<i>PEDOT:PSS depositado</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$1 \cdot 10^5$
Permitividad relativa	1
<i>PEDOT:PSS oxidado</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$2.5 \cdot 10^2$
Permitividad relativa	1
<i>PEDOT:PSS reducido</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$2.5 \cdot 10^3$
Permitividad relativa	1

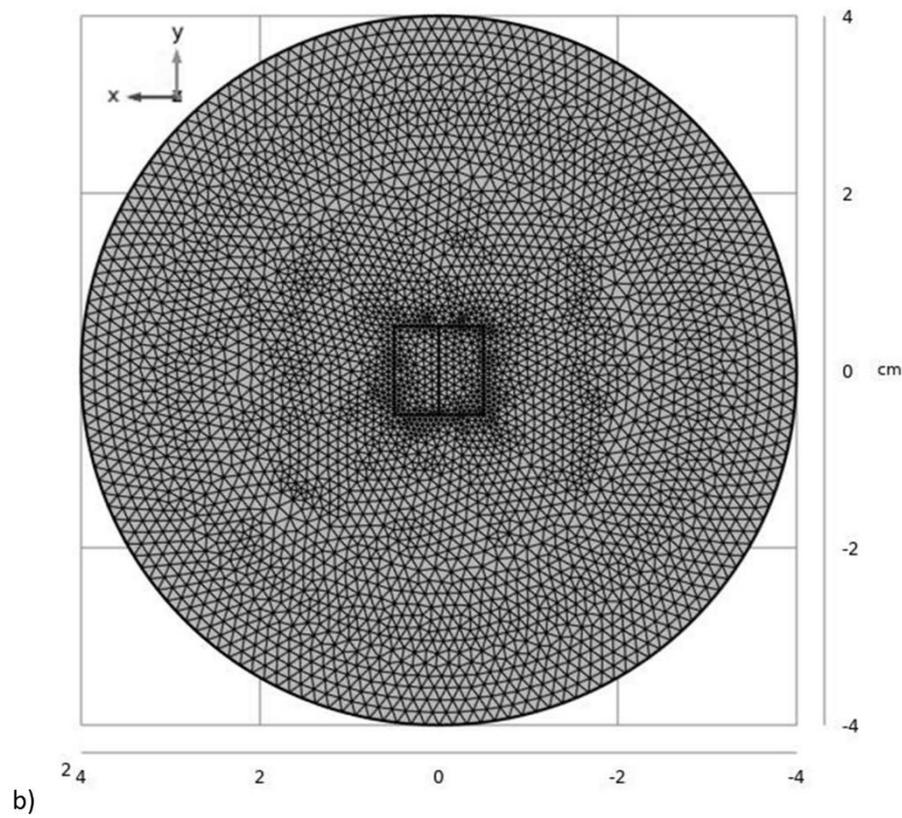
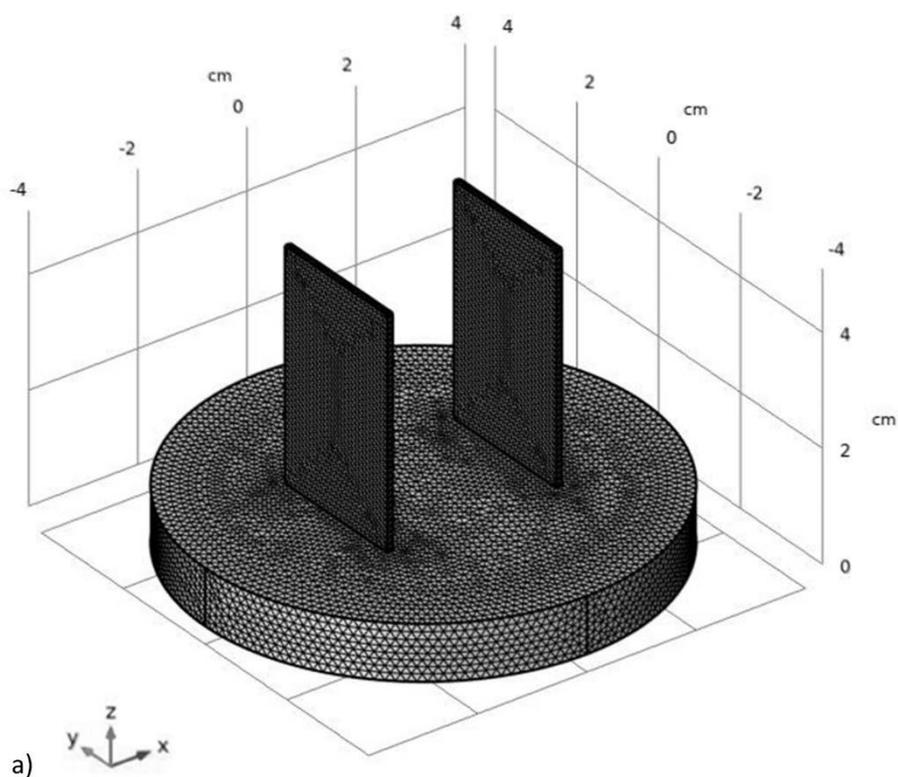


Figura 106. Mapa de los elementos finitos en la configuración de la celda principal de COMSOL según los dos tamaños de malla descritos. a) celda general, b) pieza dividida por el centro sumergida dentro de la celda.

Capítulo 6. Efecto magneto-iónico inalámbrico

Tabla 10. Cálculo 3D para la estimación del dipolo de CoN en configuración horizontal y vertical.

Valores de malla	
<i>Malla 1</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.16
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.3
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
<i>Malla 2</i>	
Tamaño máximo de elemento (cm)	0.016
Tamaño mínimo de elemento (cm)	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Ratio de crecimiento máximo de elemento	1.3
Factor de curvatura	0.2
Resolución de regiones estrechas	1
Valores de los materiales	
<i>PC con KI</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$4.6 \cdot 10^{-2}$
Permitividad relativa	65
<i>Platino</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	$8.9 \cdot 10^6$
Permitividad relativa	1
<i>CoN</i>	
Conductividad eléctrica (S/m)	24.33
Permitividad relativa	1

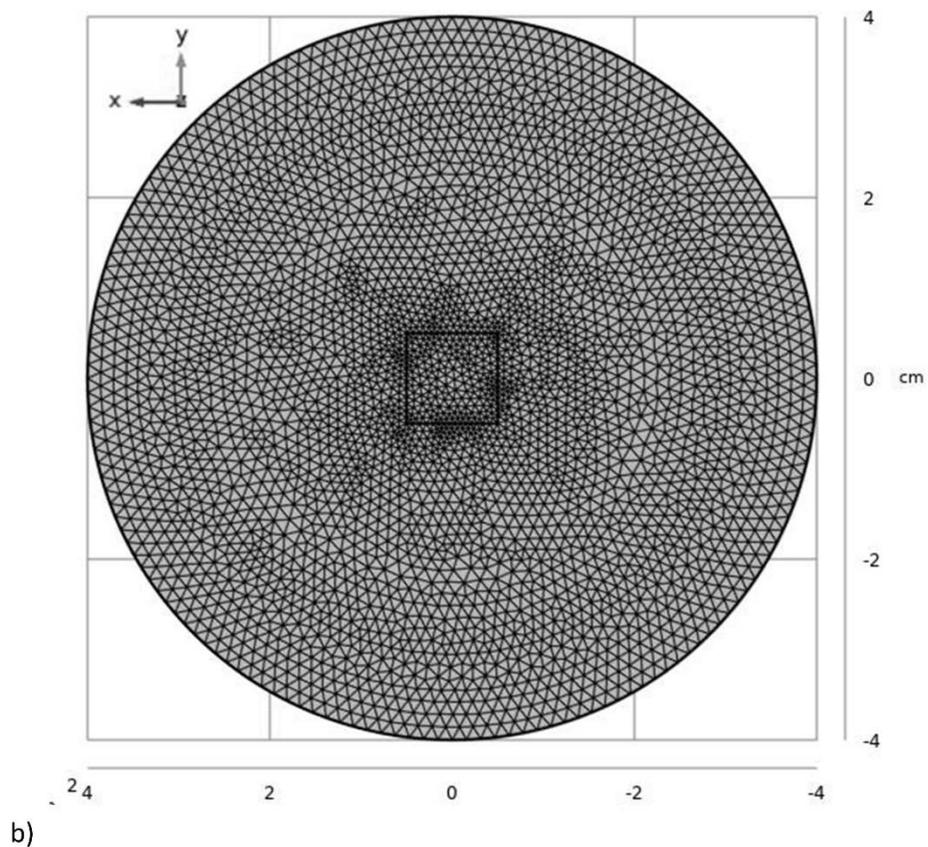
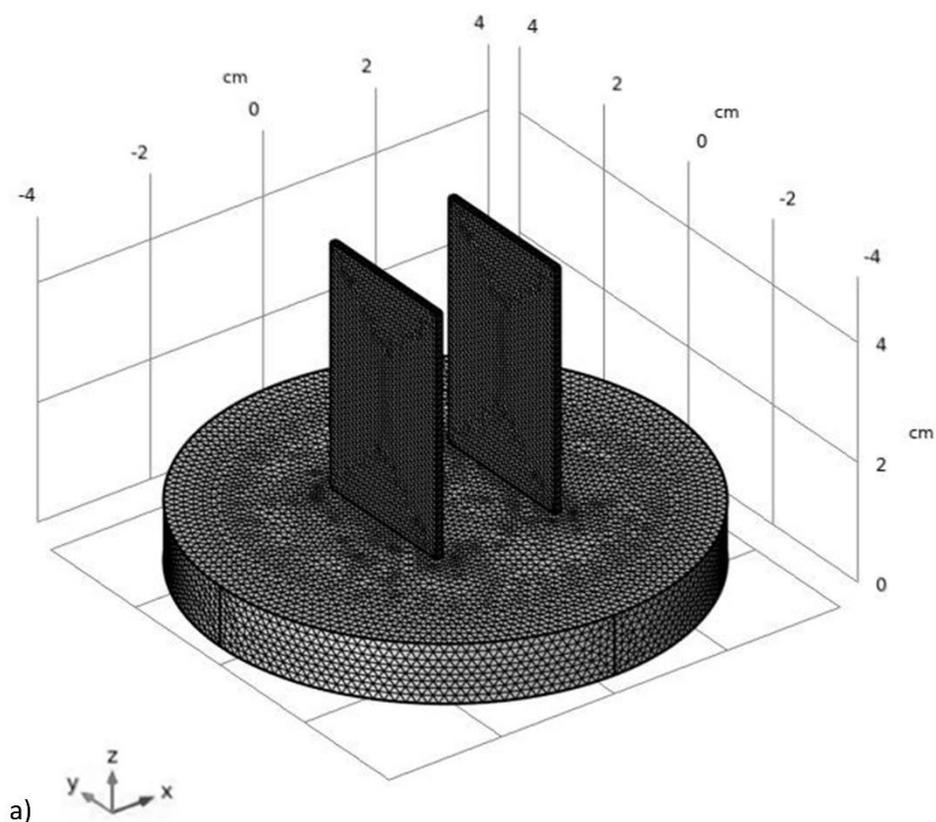


Figura 107. Mapa de los elementos finitos en la configuración de la celda principal de COMSOL según los dos tamaños de malla descritos. Para una configuración horizontal: a) celda general y b) pieza sumergida dentro de la celda

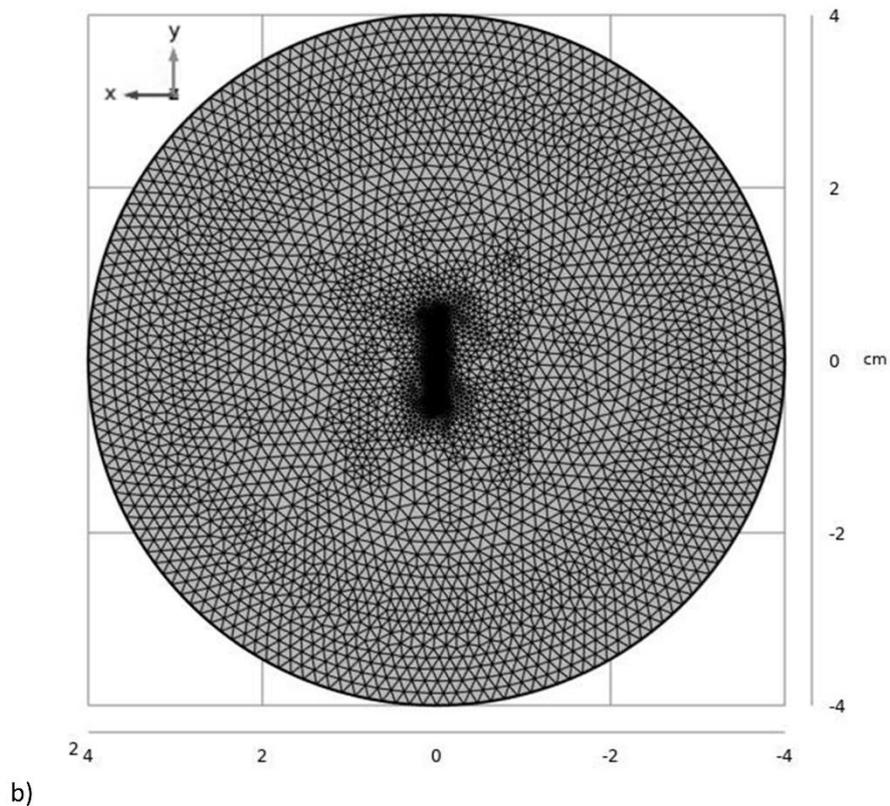
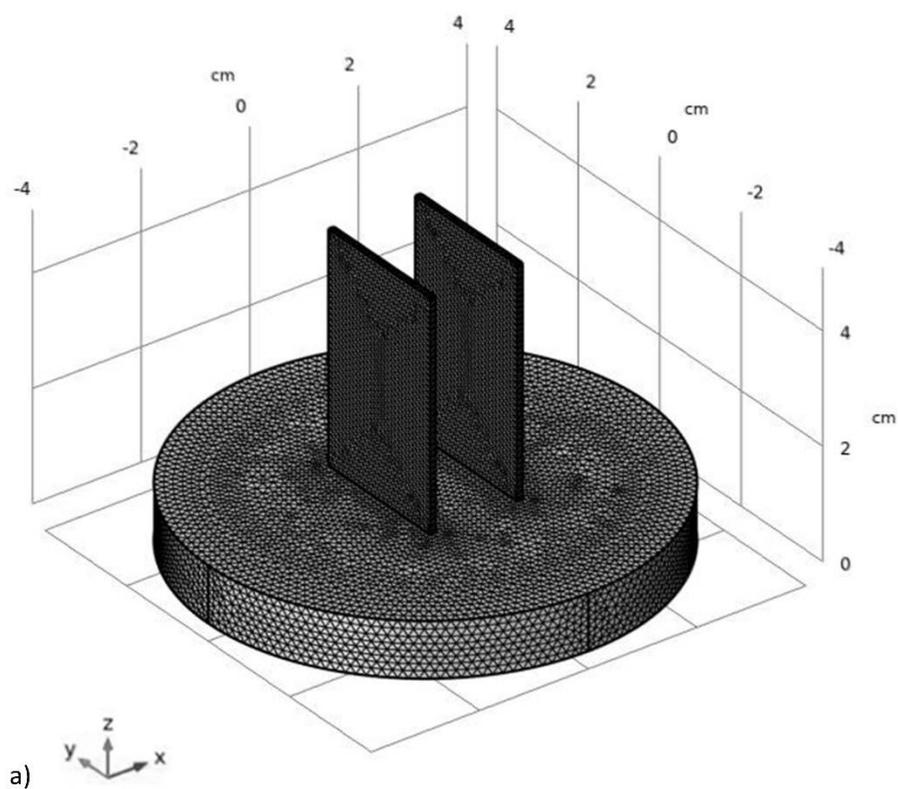


Figura 108. Mapa de los elementos finitos en la configuración de la celda principal de COMSOL según los dos tamaños de malla descritos. Para una configuración horizontal: a) celda general y b) pieza sumergida dentro de la celda

Anexo II.

CÓDIGO DE MATLAB

Anexo II. Código de Matlab

Se realizo para el tratamiento de datos del Capítulo 5

1. Para espectros con menor rango de energía:

Incorporamos todos los archivos en una sola matriz.

```
clear all;
clc;
```

```
indfil=2990;
filas=133;
```

```
x=1:1:filas; -> Generamos un vector con índice de fila.
X=x'; -> Lo transponemos para poder hacer la gráfica vs índice de fila.
Espectro_RAW=ones(filas,indfil);
Espectro_BKG=ones(filas,indfil);
Espectro_NORM=ones(filas,indfil);
Energia=ones(filas,indfil);
```

Para poder recorrer todos los archivos definimos el índice final del archivo, y lo recorreremos mediante un for.

```
for k=1:1:indfil;
```

```
filename='Ir ';
```

```
    Convertimos el número k en un dígito K.
    K=num2str(k);
    Concatenamos el lexema y el número para definir el nombre del
    archivo entre paréntesis.
    file=strcat(filename, '(',K,')','.'dat');
    Comprobamos si existe...
    R=exist(file);
    Importamos los archivos.
    [A,delimiterOut,headerlinesOut] = importdata(file);
    Leemos de la estructura a la matriz DATA en la variable datos.
    datos=A.data;
    Seleccionamos las columnas que conservaremos para hacer el
    promedio y el número de filas.
    for i=1:filas
        datos_to_mean(i,1)=datos(i,24);
        datos_to_mean(i,2:5)=datos(i,26:29);
    end
```

Realizamos la media de los 5 canales (24,26,27,28,29) y los guardamos en una matriz donde cada columna corresponderá al espectro medio en 'crudo' de cada experimento.

```
Espectro_RAW(:,k)=mean(datos_to_mean,2);
```

Se podría dibujar una a una.

```
figure; plot(X,Espectro_RAW(:,k))
```

Cada curva es la media de los 5 canales, para los archivos.

Guardamos en la matriz de VEnergia, donde cada columna será en vector VEnergia en cada caso.

```

for i=1: filas

VEnergia=datos(i,4);
Energia(i,k)=VEnergia;

End

Hacemos ajuste del POST-EDGE para sacar la pendiente del fondo.

p=polyfit(X(100:133),Espectro_RAW(100:133,k),1);
La podemos dibujar en la figura anterior
    hold on; plot(X,polyval(p,X));
Aparece en rojo en la figura
Modificamos el offset de la curva con referencia PRE-EDGE
p(2)= Espectro_RAW(1,k);
Podemos dibujar la línea de fondo
    hold on; plot(X,polyval(p,X));
Aparece en amarillo en la figura

Ahora para normalizar, debemos primero restar la línea de fondo.
VESpectro_BKG=Espectro_RAW(:,k)-polyval(p,X);
Espectro_BKG(:,k)=VESpectro_BKG;
    hold on;; plot(X,Espectro_BKG(:,k));
Lo dividimos por el valor 'constante' de POST-EDGE
VESpectro_NORM=VESpectro_BKG./VESpectro_BKG(filas);
Espectro_NORM(:,k)=VESpectro_NORM;
La podemos dibujar porque sobre esta figura empezaremos el ajuste.
    hold on; plot(X,Espectro_NORM(:,k))

Ajustamos a la función.
func='(4+a)*exp(-(x-(63.8+b))/(18+c))^2+(1+d)/(1+exp(-(x-
(63.8+e))/(18+f))))';
ft = fittype(func,'independent','x','dependent','y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint=[0 0 0 0 0 0];
[fitresult,gof]=fit(X,VESpectro_NORM,ft,opts)

Podemos dibujar el ajuste
    fitresult.a
    hold on; plot(fitresult)

PEAK_AMP(k)=4+fitresult.a;
PEAK_POSITION(k)=63.8+fitresult.b;
FWHM_PEAK(k)=18+fitresult.c;
SIGM_AMP(k)=4+fitresult.d;
SIGM_POSITION(k)=63.8+fitresult.e;
SIGM_FWHM(k)=18+fitresult.f;

save('PEAK_AMPcorto.txt','PEAK_AMP','-ascii','-tabs')
type('PEAK_AMPcorto.txt')
save('PEAK_POSITIONcorto.txt','PEAK_POSITION','-ascii','-tabs')
type('PEAK_POSITIONcorto.txt')
save('FWHM_PEAKcorto.txt','FWHM_PEAK','-ascii','-tabs')
type('FWHM_PEAKcorto.txt')
save('SIGM_AMPcorto.txt','SIGM_AMP','-ascii','-tabs')
type('SIGM_AMPcorto.txt')
save('SIGM_POSITIONcorto.txt','SIGM_POSITION','-ascii','-tabs')
type('SIGM_POSITIONcorto.txt')
save('SIGM_FWHMcorto.txt','SIGM_FWHM','-ascii','-tabs')
type('SIGM_FWHMcorto.txt')

end

```

2. Para espectros con mayor rango de energía.

Incorporamos todos los archivos en una sola matriz.

```
clear all;
clc;
```

```
indfil=2990;
filas=327;
```

```
x=1:1:filas; -> Generamos un vector con índice de fila.
X=x'; -> Lo transponemos para poder hacer la gráfica vs índice de fila.
Espectro_RAW=ones(filas,indfil);
Espectro_BKG=ones(filas,indfil);
Espectro_NORM=ones(filas,indfil);
Energia=ones(filas,indfil);
```

Para poder recorrer todos los archivos definimos el índice final del archivo, y lo recorreremos mediante un for.

```
for k=1:1:indfil;
```

```
filename='Ir ';
```

Convertimos el número k en un dígito K.

```
K=num2str(k);
```

Concatenamos el lexema y el número para definir el nombre del archivo entre paréntesis.

```
file=strcat(filename,' (' ,K, ') ',' .dat');
```

Comprobamos si existe...

```
R=exist(file);
```

Importamos los archivos.

```
[A,delimiterOut,headerlinesOut] = importdata(file);
```

Leemos de la estructura a la matriz DATA en la variable datos.

```
datos=A.data;
```

Seleccionamos los archivos a utilizar por su tamaño.

```
Size=size(datos);
```

```
if Size(1)>300
```

Seleccionamos las columnas que conservaremos para hacer el promedio y el número de filas.

```
for i=1: filas
```

```
datos_to_mean(i,1)=datos(i,24);
```

```
datos_to_mean(i,2:5)=datos(i,26:29);
```

```
end
```

Realizamos la media de los 5 canales (24,26,27,28,29) y los guardamos en una matriz donde cada columna corresponderá al espectro medio en 'crudo' de cada experimento.

```
Espectro_RAW(:,k)=mean(datos_to_mean,2);
```

Se podría dibujar una a una.

```
figure; plot(X,Espectro_RAW(:,k))
```

Cada curva es la media de los 5 canales, para los archivos.

Guardamos en la matriz de VEnergia, donde cada columna será en vector VEnergia en cada caso.

```
for i=1: filas
```

```

VEnergia=datos(i,4);
Energia(i,k)=VEnergia;

End

Hacemos ajuste del POST-EDGE para sacar la pendiente del fondo.

p=polyfit(X(141:176),Espectro_RAW(141:176,k),1);
La podemos dibujar en la figura anterior
    hold on; plot(X,polyval(p,X));
Aparece en rojo en la figura
Modificamos el offset de la curva con referencia PRE-EDGE
    p(2)= Espectro_RAW(1,k);
Podemos dibujar la línea de fondo
    hold on; plot(X,polyval(p,X));
Aparece en amarillo en la figura

Ahora para normalizar, debemos primero restar la línea de fondo.
VESpectro_BKG=Espectro_RAW(:,k)-polyval(p,X);
Espectro_BKG(:,k)=VESpectro_BKG;
    hold on;; plot(X,Espectro_BKG(:,k));
Lo dividimos por el valor 'constante' de POST-EDGE
VESpectro_NORM=VESpectro_BKG./VESpectro_BKG(176);
Espectro_NORM(:,k)=VESpectro_NORM;
La podemos dibujar porque sobre esta figura empezaremos el ajuste.
    hold on; plot(X,Espectro_NORM(:,k))

Ajustamos a la función.
func='(4+a)*exp(-(x-(105+b))/(18+c))^2+(1)/(1+exp(-(x-
(105+e))/(18+f))))';
ft = fittype(func,'independent','x','dependent','y');
opts = fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares');
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint=[0 0 0 0 0];
[fitresult,gof]=fit(X(1:176),VESpectro_NORM(1:176),ft,opts)

Podemos dibujar el ajuste
    fitresult.a
    hold on; plot(fitresult)

PEAK_AMP(k)=4+fitresult.a;
PEAK_POSITION(k)=105+fitresult.b;
FWHM_PEAK(k)=18+fitresult.c;
SIGM_POSITION(k)=105+fitresult.e;
SIGM_FWHM(k)=18+fitresult.f;

save('PEAK_AMPlargo.txt','PEAK_AMP','-ascii','-tabs')
type('PEAK_AMPlargo.txt')
save('PEAK_POSITIONlargo.txt','PEAK_POSITION','-ascii','-tabs')
type('PEAK_POSITIONlargo.txt')
save('FWHM_PEAKlargo.txt','FWHM_PEAK','-ascii','-tabs')
type('FWHM_PEAKlargo.txt')
save('SIGM_POSITIONlargo.txt','SIGM_POSITION','-ascii','-tabs')
type('SIGM_POSITIONlargo.txt')
save('SIGM_FWHMlargo.txt','SIGM_FWHM','-ascii','-tabs')
type('SIGM_FWHMlargo.txt')

end

end

```

Anexo III.
PUBLICACIONES Y
PROYECTOS
RELACIONADOS

Anexo III. Publicaciones y proyectos relacionados

1. Publicaciones

IRIDIUM OXIDE REDOX GRADIENT MATERIAL: OPERANDO X-RAY ABSORPTION OF IR GRADIENT OXIDATION STATES DURING IROX BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY

Laura Fuentes-Rodriguez, Llibertat Abad, Laura Simonelli, Dino Tonti, y Nieves Casañ-Pastor

J. Phys. Chem. C 2021, 125, 16629–16642

DOI10.1021/acs.jpcc.1c05012

DRAMATIC DROP IN CELL RESISTANCE THROUGH INDUCED DIPOLES AND BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY

L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, E. Pujades, P. Gómez-Romero, D. Tonti, y N. Casañ-Pastor

L. Fuentes-Rodríguez et al 2022 J. Electrochem. Soc. 169 016508

DOI: 10.1149/1945-7111/ac492d

OSCILLATORY PATTERNS IN REDOX GRADIENT MATERIALS THROUGH WIRELESS BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY. THE DYNAMIC WAVE-LIKE CASE OF COPPER BIPOLAR OXIDATION

L. Fuentes-Rodríguez, E. Pujades, J. Fraxedas, A. Crespi, K. Xu, L. Abad and N. Casan-Pastor

Mater. Chem. Front., 2022,6, 2284-2296

DOI: 10.1039/d2qm00482h

WIRELESS MAGNETO-IONICS EFFECTS THROUGH BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY (MANUSCRITO EN PREPARACIÓN).

Z. Ma, L. Fuentes-Rodríguez, E. Pellicer, L. Abad, E. Menéndez, N. Casañ-Pastor, J. Sort

2. Proyectos

Intramural CSIC:

INTRATHERMFLXDISPOSITIVOS TERMOELÉCTRICOS FLEXIBLES HÍBRIDOS INORGÁNICO-ORGÁNICO PARA APLICACIONES DE BAJA POTENCIA.

IP: Libertad Abad 2019-2020

CSIC- 201850E027

Proyecto nacional:

MATERIALES EN GRADIENTE Y ELECTROQUIMICA DIPOLAR INDUCIDA: EFECTOS CASCADA EN ENERGIA, CATALYSIS Y ELECTROESTIMULACION.

IP: Nieves Casañ-Pastor y Libertad Abad 2019-2022

RTI2018-097753-B-I00IP

3. ICTS

SALA BLANCA DE MICRO Y NANOFABRICACIÓN INTEGRADA (SBCNM)

ALBA MISTRAL - Oxygen gradients through bipolar electrochemistry

*A. Sorrentino, D. Tonti, N. Casañ-Pastor, Ll. Abad, L. Fuentes, E. Pujades
Experimento in house, after COVID*

ALBA CLAESS - Operando XAS investigation of oxide layers with composition gradients obtained by bipolar electrochemistry

*Dino Tonti, N. Casañ-Pastor, L. Simonelli, L. Fuentes, Il. Abad.
Proposal 2020 accepted. 2020024334 - Experimento octubre 2020*

4. Congresos y premios

Contribuciones orales:

DRAMATIC DROP IN CELL RESISTANCE THROUGH INDUCED DIPOLES AND BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY

*L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, E. Pujades-Otero, P. Gómez-Romero, D. Tonti,
N. Casañ-Pastor
1st scientific meeting of UMH PhD
Online 2021*

IRIDIUM OXIDE REDOX GRADIENT MATERIAL: OPERANDO X-RAY ABSORPTION OF IR GRADIENT OXIDATION STATES DURING IROX BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY

*L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, Laura Simonelli, D. Tonti, N. Casañ-Pastor
6th scientific meeting of BNC-b PhD, JPhD 2021
Barcelona 2021*

Contribuciones Poster:

DRAMATIC DROP IN CELL RESISTANCE THROUGH INDUCED DIPOLES AND BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY

*L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, E. Pujades-Otero, P. Gómez-Romero, D. Tonti,
N. Casañ-Pastor
Symposium 25 at the 72nd Annual Meeting of the International Society of
Electrochemistry
Jeju Island, Korea/Online 2021*

DRAMATIC DROP IN CELL RESISTANCE THROUGH INDUCED DIPOLES AND BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY

*L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, E. Pujades-Otero, P. Gómez-Romero, D. Tonti,
N. Casañ-Pastor
6th scientific meeting of BNC-b PhD, JPhD 2021
Barcelona 2021*

IRIDIUM OXIDE REDOX GRADIENT MATERIAL: OPERANDO X-RAY ABSORPTION OF IR GRADIENT OXIDATION STATES DURING IROX BIPOLAR ELECTROCHEMISTRY.

L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, Laura Simonelli, D. Tonti, N. Casañ-Pastor
2nd scientific meeting of UMH PhD
Online 2022

Premios:

BEST POSTER PRIZE: Dramatic drop in cell resistance through induced dipoles and bipolar electrochemistry

L. Fuentes-Rodríguez, Ll. Abad, E. Pujades-Otero, P. Gómez-Romero, D. Tonti, N. Casañ-Pastor
Symposium 25 at the 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
Jeju Island, Korea/Online 2021