



FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA, FÍSICA Y COMPUTACIÓN  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

TRABAJO ESPECIAL DE LICENCIATURA:

**Celda *in situ* para estudios por R-X en baterías de ion Litio**

Liorén Bessone Jofré

---

Director:

Dr. Sergio Ceppi

Marzo 2020



Esta obra está licenciada bajo la Licencia Creative Commons Atribución-NonComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visite <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

*A Mónica Jofré  
y a la memoria de  
Cleve Bessone*

## *Agradecimientos*

Quiero expresar unas palabras de agradecimiento:

A la Dra.Andrea Calderón (LaES) y al Dr.Esteban Franceschini (INFIQC) por ayudarme en el desarrollo de este trabajo.

Al GEAN (Grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear) por el apoyo económico.

A mi director Dr.Sergio Ceppi por haberme motivado en la producción de este trabajo con compromiso y calidad docente, a la par de comprensión humana en el contexto de la pandemia por Covid-19.

A FaMAF, en especial a la totalidad de docentes que me hicieron interesar en la física experimental.

A los Laboratorios de Enseñanza de la Física

Al taller de Mecánica de Precisión.

A mi familia y amistades, especialmente a Mauricio.B.

Y a la Universidad pública, laica, gratuita y de excelencia académica.

---

## Resumen

El desarrollo de baterías recargables de litio resulta imprescindible para el almacenamiento de energía sobre todo la generada a partir de fuentes renovables (eólica, solar, etc.). La Argentina se encuentra en una posición privilegiada en este aspecto por poseer una de las mayores reservas mundiales de litio de fácil extracción.

En una batería ocurren procesos físico-químicos que requieren medir la naturaleza de la zona activa en la que ocurren a medida que se desencadenan. Las técnicas espectroscópicas como la difracción de rayos X permiten analizar las estructuras cristalinas presentes mientras que las técnicas electroquímicas posibilitan obtener ciertos parámetros de interés que caracterizan al sistema induciendo la carga/descarga de la batería mediante una señal eléctrica.

En este trabajo se diseñó y fabricó una celda in-situ adaptada al difractómetro PANalytical perteneciente a la Universidad Nacional de Córdoba para realizar estudios por RX en baterías de litio. Pudimos ciclar exitosamente la batería y además obtener el difractograma ex-situ de un ánodo de grafito descargado en coincidencia con los resultados presentes en la literatura. En la implementación de este diseño resultó esencial el modelado computacional de la ley de atenuación de RX en materiales.

Si bien los resultados obtenidos hasta el momento no evidencian el funcionamiento de los estudios por RX de forma in-situ ciertamente sientan las bases que preceden al mismo.

*Palabras clave:* Difracción de rayos X; celda in-situ; batería de ion Litio; ánodo de grafito.

---

## *Abstract*

Rechargeable lithium batteries are essential in energy storing from renewable sources (wind, solar, etc.). Our country: Argentina is in a privileged position for having one of the world's largest reserves of easily removable lithium.

A working battery triggers physical-chemical processes that require measuring the nature of the active zone in which they occur. Using a spectroscopic technique such as X-ray diffraction allows a crystalline structure analysis while an electrochemical technique measures certain parameters of interest that characterize the system by inducing battery charge/discharge with an electrical signal.

To carry out X-ray studies on lithium batteries we designed and manufactured an in-situ cell adapted to a PANalytical diffractometer belonging to the National University of Córdoba. We were able to successfully perform a battery cycling and to study the discharged graphite anode through ex-situ x-ray diffraction with spectrum in agreement with literature. The computational modeling of the RX attenuation law in materials was essential in the implementation of this design.

Although the results obtained so far do not show working in-situ cycling, they certainly lay the foundations that precede it.

*Keywords:* X ray diffraction; in-situ cell; lithium ion battery; graphite anode.

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1	Motivación . . . . .	4
1.2	Objetivos y esquema de trabajo . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Rayos X</b>	<b>9</b>
2.1	Producción de RX . . . . .	10
2.2	Configuración electrónica en los átomos . . . . .	11
2.3	Espectros de RX . . . . .	13
2.3.1	Absorción . . . . .	16
2.4	Geometría de cristales . . . . .	19
2.5	Difracción de rayos X . . . . .	20
2.6	Difractómetros . . . . .	22
2.6.1	Difractómetro PANalytical . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Baterías de ion Litio</b>	<b>31</b>
3.1	Definiciones básicas y funcionamiento . . . . .	32
3.1.1	Baterías de litio recargables . . . . .	34
3.2	Métodos Electroquímicos . . . . .	36
3.2.1	Ciclado galvanostático en baterías de ion litio con ánodo de grafito . . . . .	38
3.2.2	Ciclador electroquímico . . . . .	40
3.3	DRX en baterías de ion litio con ánodo de grafito . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Celdas in situ</b>	<b>43</b>
4.1	Desarrollo histórico . . . . .	44
4.1.1	Celda tipo Swagelok para estudios in-situ por rayos X . . . . .	45
4.1.2	Celda tipo 'saquito de café' . . . . .	47
4.1.3	Celda botón con ventana de kapton para estudios por difracción y absorción de rayos X . . . . .	48

# ÍNDICE

4.1.4	Celda electroquímica para espectroscopía por absorción de rayos X . . . . .	48
4.1.5	Celda in-situ para análisis por espectroscopía Raman de baterías tipo botón . . . . .	49
4.1.6	Celda in-situ para análisis por rayos X de baterías recargables tipo botón . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Oreo cell</b>	<b>59</b>
5.1	Simulación: Atenuación de RX . . . . .	59
5.2	Diseño de una celda electroquímica para estudios in-situ por difracción de rayos X . . . . .	67
5.2.1	Conductividad . . . . .	78
5.2.2	Preparación de la celda electroquímica . . . . .	80
5.2.3	Testeos de diseño . . . . .	80
5.3	Resultados . . . . .	90
5.3.1	Simulación . . . . .	93
5.3.2	Electroquímica . . . . .	94
5.3.3	DRX . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>99</b>
6.1	Conclusiones . . . . .	99
6.2	Perspectivas . . . . .	101
	<b>Apéndice A Planos celda in situ</b>	<b>103</b>

## Introducción

### En este capítulo

1.1	Motivación . . . . .	4
1.2	Objetivos y esquema de trabajo	6

La gente está sufriendo. La gente se está muriendo. Ecosistemas enteros se están derrumbando. Estamos en la antesala de una extinción masiva. Y ustedes de lo único que pueden hablar es de dinero y cuentos de hadas de un eterno crecimiento económico. ¡¿Cómo se atreven?! Por más de 30 años, la ciencia ha sido tan clara como el cristal. ¿Cómo se atreven a seguir desviando la mirada y venir aquí a decirnos que están haciendo lo necesario, cuando las políticas y las soluciones que necesitamos no las vemos por ningún lado?

*Greta Thunberg*

### 1.1. Motivación

La demanda energética de la humanidad se incrementa sostenidamente en el tiempo debido al crecimiento demográfico, económico y del estilo de vida. En la medida en que el consumo energético se intensifica también lo hace la preocupación por la contaminación derivada del empleo de combustibles fósiles. La perniciosa y triste consecuencia de la explotación hidrocarburífera se ha convertido en un problema serio que amenaza la propia existencia de ecosistemas enteros a lo largo y ancho del globo. Para mitigar los efectos devastadores en nuestro planeta es imprescindible el desarrollo e implementación a gran escala de tecnologías que permitan la explotación de energías alternativas basadas en fuentes renovables, por ejemplo, la energía solar y eólica, reduciendo así nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Sin embargo, la energía solar y eólica son fuentes intermitentes de energía, con lo cual es crucial que el almacenamiento eficiente y económico de electricidad sea competitivo.

El litio es fundamental para el funcionamiento de artefactos tecnológicos como los teléfonos móviles, las tablets y las notebooks, pero también para los satélites, la producción de psicofármacos antidepresivos y los autos eléctricos, el llamado “oro blanco” puede ser clave para una transición energética que necesariamente deberá ser llevada a cabo cuando se agote la energía fósil.

Teniendo en cuenta que Argentina pertenece al llamado "triángulo de litio"(ver figura 1.1) dónde se concentra el 80 % de las reservas de salmuera, “el método más sencillo de extraer litio” (figura 1.2) y el 60 % de las reservas mundiales , se vuelve imprescindible para nuestro país construir un entramado científico, industrial y estatal en la región [1].

El desarrollo de las celdas recargables de litio está muy supeditado al entendimiento de los procesos que ocurren dentro de la batería. Las técnicas espectroscópicas que involucran rayos X, como la difracción de rayos X, son herramientas muy útiles para la caracterización estructural, química y electrónica de los materiales involucrados en estos procesos. El Laboratorio de Energías Sustentables (LaES) de la Universidad Nacional de Córdoba trabaja fuertemente en el desarrollo y caracterización de baterías de Li. Actualmente en este laboratorio las caracterizaciones de las baterías por técnicas de rayos X se realizan de manera *ex*

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

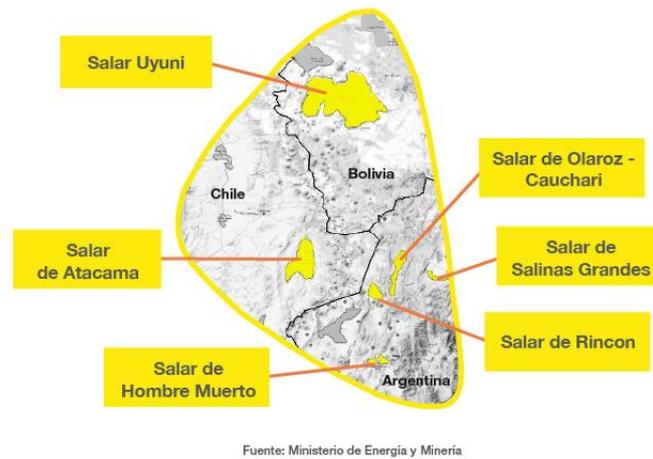


Figura 1.1: El litio en Latinoamérica: Los vértices que dan forma al “triángulo del litio” están en el salar de Hombre Muerto (Argentina), el salar de Uyuni (Bolivia) y el salar de Atacama (Chile).



Figura 1.2: El litio en Latinoamérica: Yacimientos de salmuera de litio

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

*situ*, es decir se detiene el proceso de carga o descarga (ciclado) en algún punto, se desarma la batería y se caracterizan sus componentes. Este procedimiento presenta el inconveniente experimental que muchos de los elementos constituyentes de la batería continúan reaccionando luego de la detención de la carga o descarga, dificultando su caracterización. Por este motivo se hace indispensable contar con una celda electroquímica adaptada para poder estudiar las baterías durante su ciclado. Se conocen varios modelos de celdas que varían en función de la técnica espectroscópica de caracterización. Sin embargo, su implementación es muy dependiente del equipo empleado. En este trabajo final se desarrolla una celda para ser utilizada en los equipos de rayos X que se disponen en la Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

### 1.2. Objetivos y esquema de trabajo

El objetivo general de esta tesis es desarrollar una celda *in-situ* para estudiar baterías de Litio por difracción de rayos X. Un objetivo específico es simular la atenuación de la radiación debido a los materiales que componen la batería mediante un programa en Python [2]. El segundo objetivo específico es imprimir 3D el o los prototipos de la celda y elaborar un diseño definitivo tras testearlo en un experimento *in situ* en el equipo de difracción de rayos X de la UNC.

En el capítulo 2 resumo, a partir de bibliografía existente, lo significativo para este trabajo en física de rayos X, desde como se crean en un laboratorio, pasando por su interacción con la materia hasta técnicas experimentales que los involucren, seguido de una descripción detallada del difractor en el cual se realizaron las pruebas y cómo lo configuramos para ello.

Dado que las muestras de interés son las baterías de litio dedico el capítulo 3 a describir sus componentes, funcionamiento, parámetros de interés y métodos electroquímicos para medirlas.

En el siguiente capítulo (4) hago un estudio en bibliografía de los distintos tipos de celdas que se han implementado para estudiar baterías de Li prestando especial atención a aquellas que involucran técnicas de rayos X en su caracterización.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Por otro lado en el capítulo 5 explico el desarrollo del programa para evaluar la atenuación de los rayos X en la ventana y luego explico paso a paso el proceso de diseño hasta obtener la celda definitiva (planos en el Anexo). En este mismo capítulo presento además los resultados de los testeos experimentales a los que sometimos a cada diseño de la celda (de los cuales obtuvimos información que a su vez introdujo cambios en el diseño).

Luego, en el capítulo 6 interpreto los resultados mencionados en función de lo explicado en los capítulos 2, 3 y 5 para finalmente resumir las principales características del diseño y la simulación obtenidos.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## Rayos X

### En este capítulo

2.1	Producción de RX . . . . .	10
2.2	Configuración electrónica en los átomos . . . . .	11
2.3	Espectros de RX . . . . .	13
2.4	Geometría de cristales . . . . .	19
2.5	Difracción de rayos X . . . . .	20
2.6	Difractómetros . . . . .	22

De acuerdo a la teoría clásica los rayos X (RX) son ondas electromagnéticas. Sin embargo, según la cuántica la radiación electromagnética puede ser interpretada como un chorro de partículas llamadas fotones. Cada fotón tiene asociado una cantidad de energía  $h\nu$ . El rango energético de estas onda partículas abarca desde los 100 eV hasta 100 keV, equivalentemente, longitudes de onda en el rango  $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ , magnitudes relacionadas entre sí mediante la ecuación 2.1 donde la frecuencia del movimiento ondulatorio puede ser calculado por la energía del fotón y viceversa. Siendo  $\nu$  la frecuencia,  $h$  la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz.

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \tag{2.1}$$

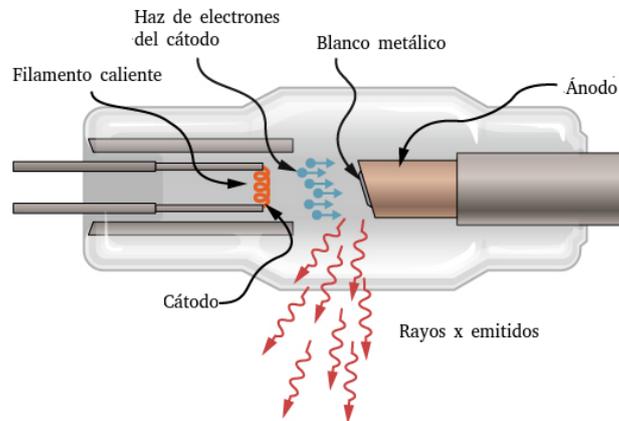


Figura 2.1: Tubo de rayos x formado por un filamento caliente y un blanco metálico (Cu, Mo, W), con una gran diferencia de voltaje entre electrodos. Cada vez que electrones generados en el filamento caliente impactan a alta velocidad en un blanco metálico fijado en el ánodo la radiación sale en todas direcciones.

## 2.1. Producción de RX

La forma más usual de producir RX en un laboratorio es mediante un tubo de filamento, usando electrones provenientes de un cátodo por emisión termiónica. Para extraer un electrón del metal es necesario suministrarle una energía umbral (función trabajo). A temperaturas altas los electrones adquieren energías cinéticas que superan esa energía umbral escapando de la superficie del metal [3].

Como esquematiza la figura 2.1, un tubo de vidrio sellado al vacío encierra un filamento metálico (cátodo) cuya temperatura aumenta por efecto Joule emitiendo así electrones. La gran diferencia de potencial entre electrodos acelera los electrones contra un ánodo metálico, haciéndolos impactar a alta velocidad emitiendo radiación desde el punto de impacto hacia todas las direcciones, aunque sólo una fracción de ella es la que se aprovecha en un arreglo experimental.

El espectro de radiación emitido por un material irradiado con RX incluye, además de la radiación característica (explicada en la sección 2.3), la radiación continua o de frenado (Bremsstrahlung) y es consecuencia del frenado de los electrones que impactan en un material. Como no todos los electrones se frenan de la misma manera el espectro emitido tiene un continuo de energías que van desde  $E = 0$  eV (o  $\lambda_{max}$ ) hasta la energía cinética de la partícula cargada. Por ejemplo el espectro de un ánodo de cobre como en la figura 2.2).

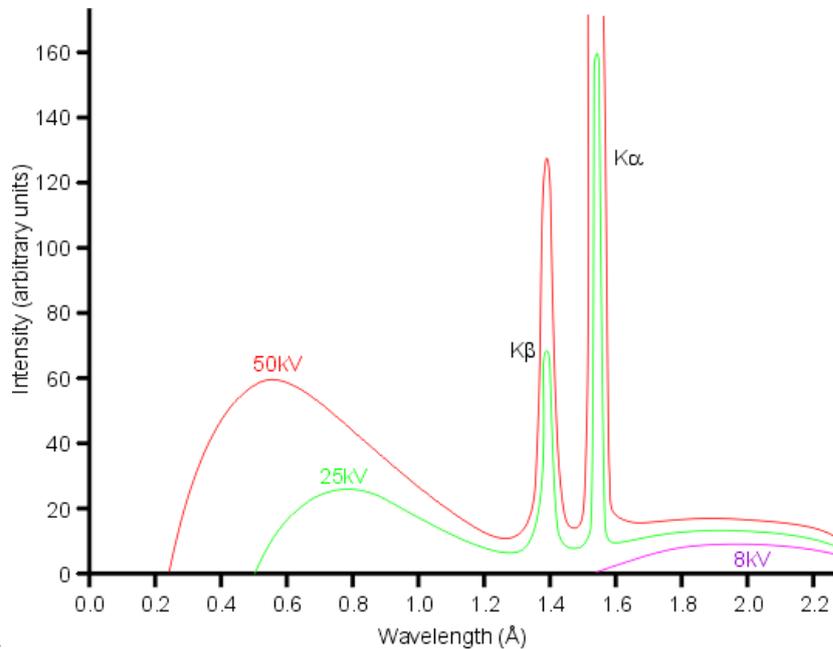


Figura 2.2: Espectro de rayos x de un ánodo de cobre (esquemático). Los anchos de las líneas no están a escala[4]. Se puede identificar la radiación continua de frenado y la radiación característica.[5]

La variación de la intensidad en función de la longitud de onda crece en función del voltaje aplicado en el tubo generador de RX. Como se ve en la figura 2.2 la intensidad radiativa es nula hasta una cierta longitud de onda umbral ( $\lambda_{SWL}$  por sus siglas en inglés *short wavelength limit*) luego se incrementa abruptamente hasta un máximo y disminuye sin un límite marcado hacia longitudes de onda larga. Cuando el voltaje del tubo se incrementa también lo hace la intensidad en todas las longitudes de onda mientras que los máximos (de la radiación de frenado) y  $\lambda_{SWL}$  se corren hacia longitudes de onda menores.

Cabe notar que al incrementar el voltaje aplicado en el tubo de RX los intensos picos de la radiación característica incrementan su intensidad pero no varían su posición.

## 2.2. Configuración electrónica en los átomos

Los átomos están formados por un núcleo rodeado por electrones, el número de electrones en un átomo neutro es igual a su número atómico ( $Z$ ), dado por el

número de protones en el núcleo. La disposición de los electrones ligados a un núcleo está gobernada por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Si se considera al núcleo quieto, libre de interacción y rodeado por  $Z$  electrones que interactúan electrostáticamente con el núcleo y entre ellos, la ecuación de autovalores de Schrödinger se puede escribir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \nabla_1^2 + \dots + \nabla_Z^2 \right) \Phi + V\Phi = E\Phi \quad (2.2)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $m_e$  es la masa del electrón,  $\phi$  es la función de onda de los electrones,  $\nabla^2$  representa el laplaciano en las coordenadas de la posición del electrón  $i$ ,  $E$  es el iésimo autovalor que corresponde a la energía total y  $V$  es la energía potencial. La función  $V$  debe contener la atracción y la repulsión coulombiana central de los electrones con el núcleo y no central entre todos los electrones. Teniendo en cuenta esto,

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^Z \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

donde  $\vec{r}_i$  es el vector posición del iésimo electrón visto desde el núcleo,  $e$  es la carga del electrón y  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica en el vacío. Como  $V$  es un potencial no central, resulta imposible desacoplar los electrones y hacer separación de variables, es por esto que generalmente se recurre a la aproximación de campo central donde se piensa que cada electrón ve al núcleo apantallado por un campo central debido a los otros electrones. Al hacer la aproximación obtenemos la ecuación Schrödinger desacoplada para cada electrón

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Phi_i + V_c(r_i) \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (2.4)$$

donde  $\phi_i$  y  $E_i$  son la función de onda y el autovalor que corresponde a la energía del electrón  $i$ ; y  $V_C(r_i)$  es el campo apantallado que interacciona con cada electrón. Como este potencial es central se puede separar  $\phi_i(\vec{r}_i)$  en sus coordenadas radiales y angulares. La función de onda espacial queda  $\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{ml}(\Omega)$ , donde  $R_{nl}$  es la componente radial y  $Y_{ml}(\Omega)$  son los armónicos esféricos de la

## CAPÍTULO 2. RAYOS X

componente angular. La autoenergía  $E_n$  y la función  $R_{nl}(r)$  son independiente de  $m$  y  $m_s$  pues el potencial es esféricamente simétrico e independiente del espín.

Por lo anterior se puede describir el electrón con cuatro parámetros, llamados números cuánticos del electrón. Estos números cuánticos son  $n$ , el número cuántico principal, que puede tomar valores enteros positivos  $1, 2, 3, \text{etc.}$ ;  $l$ , el número cuántico angular, que puede tomar valores enteros desde  $0$  hasta  $(n - 1)$ ;  $m$ , el número cuántico magnético, que toma valores enteros entre  $-l$  y  $+l$ ; y  $m_s$  el número cuántico de espín, que tiene valores de  $\pm 1/2$ .

El principio de exclusión de Pauli postula que dos electrones pertenecientes a un átomo no pueden tomar el mismo número cuántico o estado. Cada valor de  $n$  determina lo que se llama una capa o nivel electrónico, entonces debe haber sólo dos electrones en la primer capa (capa K)  $n = 1$ . De igual manera, hay ocho combinaciones para  $n = 2$  (capa L), 18 para  $n = 3$ , etc. Cada capa  $n$  se compone de  $n$  subcapas dadas por posible valores  $l$ , se los denomina:  $s$  si  $l = 0$ ,  $p$  si  $l = 1$ ,  $d$  si  $l = 2$  y  $f$  para  $l = 3$ .

La estructura electrónica de los átomos separa a los electrones en dos grupos, los electrones internos y más ligados que forman parte de las capas cerradas y los electrones más externos y menos ligados llamados electrones de valencia que son los que se encuentran en las capas parcialmente llenas, éstos son los que le dan a los átomos las propiedades periódicas de los elementos y participan en la formación de los enlaces químicos [6].

### 2.3. Espectros de RX

Cuando se irradia un material con fotones de rayos X, éstos interactúan con la materia y si cuentan con suficiente energía pueden producir ionizaciones en capas internas de los átomos. Los fotones deben tener energías superiores a las de ligadura de los electrones para arrancarlos y enviarlos al continuo. Los electrones arrancados se denominan fotoelectrones y la diferencia en energía entre el fotón incidente y la energía de ligadura se transfiere al fotoelectrón como energía cinética. Este proceso se denomina *efecto fotoeléctrico* y luego de que ocurre el átomo queda en un estado excitado con una vacancia interna. El átomo puede

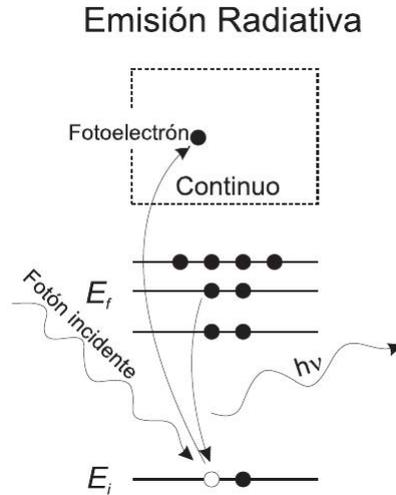


Figura 2.3: Esquema de ionización fotoeléctrica y desexcitación a través de emisión radiativa fluorescente. Las líneas horizontales representan los niveles de energía, los puntos negros los electrones y los blancos las vacancias. Se desprecian los efectos de relajación, la energías involucradas corresponden a las energías de los niveles.

desexcitarse y retornar a su configuración original a través de varios procesos, uno de ellos consiste en una transición electrónica desde una capa externa con la posterior emisión de un fotón de rayos X (ver figura 2.3). Es decir, la energía del fotón emitido es  $h\nu = E_f - E_i$  donde  $E_i$  la energía del estado inicial (con una vacancia interna) y  $E_f$  es la del estado final del átomo (con una vacancia más externa).

El conjunto de fotones emitidos de una misma energía que se corresponde con una transición se denomina línea característica y el conjunto de líneas que involucra a todas las posibles transiciones se denomina el espectro de emisión característico de un elemento. Entonces si un electrón es removido de la capa K (1s) puede ser reemplazado por un electrón p de las capas L, M o N. Si es reemplazado por un electrón de la capa L2 o L3 emitirá un fotón de la línea  $K_\alpha$  y si es reemplazado por un electrón M2 o M3 el fotón será de la línea  $K_\beta$ . En la figura 2.4 resumo lo anterior.

Un proceso similar ocurre en el tubo de rayos x en donde la radiación incidente son partículas cargadas (electrones) con suficiente energía cinética para arrancar un electrón de una capa interna y desencadenar transiciones electrónicas que dan lugar a fotones característicos (como el espectro ilustrado en 2.2 para un

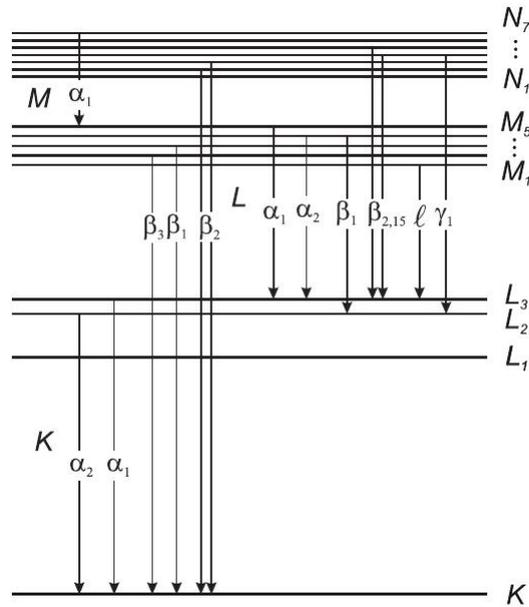


Figura 2.4: Diagrama de niveles de energía de un átomo (líneas horizontales) y las transiciones electrónicas que dan lugar a los procesos de emisión (flechas) []

ánodo de cobre). La energía de estos fotones no depende de la naturaleza de la radiación incidente (fotones o partículas cargadas).

Además del mencionado efecto fotoeléctrico, cuando un haz de radiación monocromática impacta en un átomo, ocurren dos procesos de dispersión. Cuando la energía del fotón incidente es mucho menor que la energía de ligadura de los electrones, éstos, fuertemente ligados al núcleo comienzan a oscilar radiando RX de la misma longitud de onda que el haz incidente. Se lo llama dispersión Rayleigh scattering o dispersión coherente y no resulta ni en la ionización ni excitación del átomo involucrado. Los electrones del átomo actúan como centros dispersores de manera coherente, es decir, la componente de la onda dispersada por cada uno de ellos guarda la misma diferencia de fase respecto de la onda incidente. Contrariamente al efecto fotoeléctrico, el fotón es dispersado pero sin cambiar su energía.

Por otro lado los electrones débilmente ligados, dispersan parte del haz incidente disminuyendo su energía, dependiendo dicha cantidad del ángulo de scattering, este proceso es llamado dispersión incoherente. Cuando la energía del del fotón incidente es mucho mayor que la energía de ligadura de los electrones, éstos, débilmente ligados al núcleo (casi libres) generan la dispersión inelástica

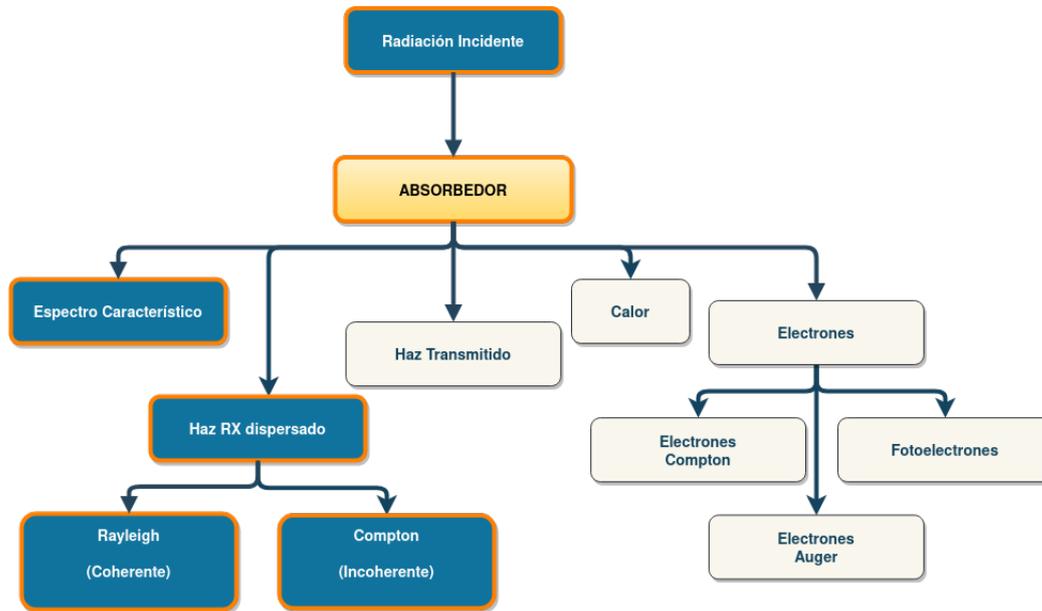


Figura 2.5: Efectos producidos por la interacción de los RX con la materia, destacando aquellos descriptos en este capítulo con fondo de color [7].

del fotón incidente disminuyéndole la energía. Ambos tipos de dispersión ocurren simultáneamente y en todas las direcciones [6].

Los principales efectos asociados con la interacción de los RX con la materia están resumidos en la figura 2.5. Suponiendo que la radiación incidente tiene suficiente energía para causar la emisión de fotoelectrones y radiación característica.

### 2.3.1. Absorción

Un haz de fotones monocromáticos que incide en un material es atenuado cada vez que un fotón es absorbido o dispersado del mismo. Así la intensidad de los restantes fotones no dispersados en un haz de energía  $E$  depende de la distancia de penetración. Si un haz con intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente en una muestra como ilustra la figura 2.6, el número de fotones transmitidos  $I$  decrece exponencialmente con el espesor ( $x$ ) y el coeficiente de atenuación lineal de la misma  $\mu$  (de dimensiones  $\text{cm}^{-1}$ )[8]:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (2.5)$$

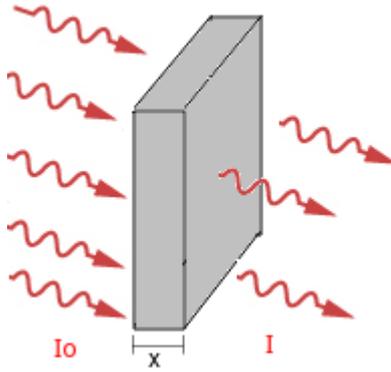


Figura 2.6: Atenuación de un haz de rayos X (incidiendo normalmente) con intensidad  $I_0$  al atravesar un material de espesor  $x$ .

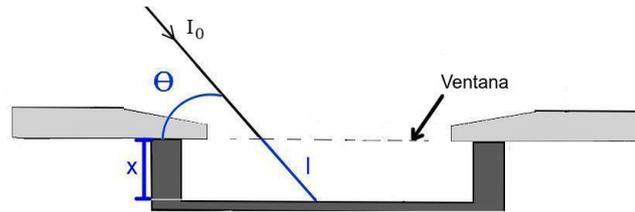


Figura 2.7: Atenuación de un haz de rayos X, incidiendo con un ángulo  $\theta$  e intensidad  $I_0$  en una muestra de espesor  $x$ .

Para caracterizar el haz transmitido definimos la transmitancia:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-(\mu/\rho)\rho \cdot x} \quad (2.6)$$

Dónde  $\mu/\rho$  es el coeficiente de atenuación másico (de dimensión  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) y  $\rho$  es la densidad del material.

Por otro lado, como esquematiza la figura 2.7, si el haz de radiación no incide perpendicularmente, la distancia de penetración del haz cambia en función del ángulo:

$$T = \exp\left(-\frac{(\mu/\rho) \cdot \rho \cdot x}{\text{sen}\theta}\right) \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta la existencia de más de una capa de material, el cálculo de la transmisión para todas ellas se obtiene de la transmisión acumulada:

$$T_{acu} = T_1 \dots T_n = e^{-\frac{(\mu/\rho)_1 \cdot \rho_1 \cdot x_1 + (\mu/\rho)_2 \cdot \rho_2 \cdot x_2 + \dots}{\text{sen}\theta}} \quad (2.8)$$

Este cálculo se realiza capa a capa con un programa en Python específico para los materiales involucrados en el presente trabajo (ver sección 5.1).

### Coefficiente de Absorción de Rayos X

La cantidad de RX absorbidos por un blanco irradiado depende del coeficiente  $\mu$  caracterizado por su sección eficaz  $\sigma_{tot}$  (con dimensiones  $cm^2/g$ ):

$$\mu = \sigma_{tot} \rho \frac{N_A}{A} \quad (2.9)$$

donde  $\rho$  es la densidad del material,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $A$  es la masa atómica del elemento.

La sección eficaz cuantifica la probabilidad de que ocurran cada una de todas las interacciones posibles del haz de rayos X con la materia teniendo en cuenta el tamaño de los orbitales atómicos cercanos al núcleo que pueden ser excitados absorbiendo RX, el número de electrones en esos orbitales y cuantos átomos están empaquetados en un dado volumen. Si  $\tau$  es la sección eficaz fotoeléctrica ;  $\sigma_{coh}$  la sección eficaz coherente o Rayleigh y  $\sigma_{inc}$  es la sección eficaz incoherente o Compton (ver sección 2.3) la sección eficaz total resulta:

$$\sigma_{tot} = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (2.10)$$

Según sea la energía de la radiación incidente y la naturaleza del blanco, es más importante uno u otro efecto (por ejemplo en la figura 2.8). Para energías entre 300 eV y 10 keV el efecto fotoeléctrico es dominante. En este rango,  $\mu$  presenta un comportamiento monótonamente decreciente con la energía para un elemento dado con saltos abruptos llamados *bordes de absorción*. Los saltos se producen cuando la energía de los rayos X (fórmula (2.1)) es igual a la energía requerida para excitar un electrón de las distintas capas electrónicas a un orbital desocupado. La estructura de niveles de energía de un átomo es propia de su número atómico por lo tanto, cada elemento tiene su propio conjunto de bordes de absorción identificados por la capa ionizada ( $K$ ,  $L$ ,  $M$ , etc.). Si el átomo irradiado está aislado, como se dijo anteriormente el coeficiente de absorción decrece monótonamente con la energía entre borde y borde. Pero en otras situaciones, formando un sólido o una molécula, el borde de absorción presenta una estructura compleja.

Notar que la diferencia entre el borde de absorción  $K$  y la radiación característica de RX ( $K_\alpha$  y  $K_\beta$ ) es que el primero resulta de absorción de fotones en el material y el segundo de la emisión [8].

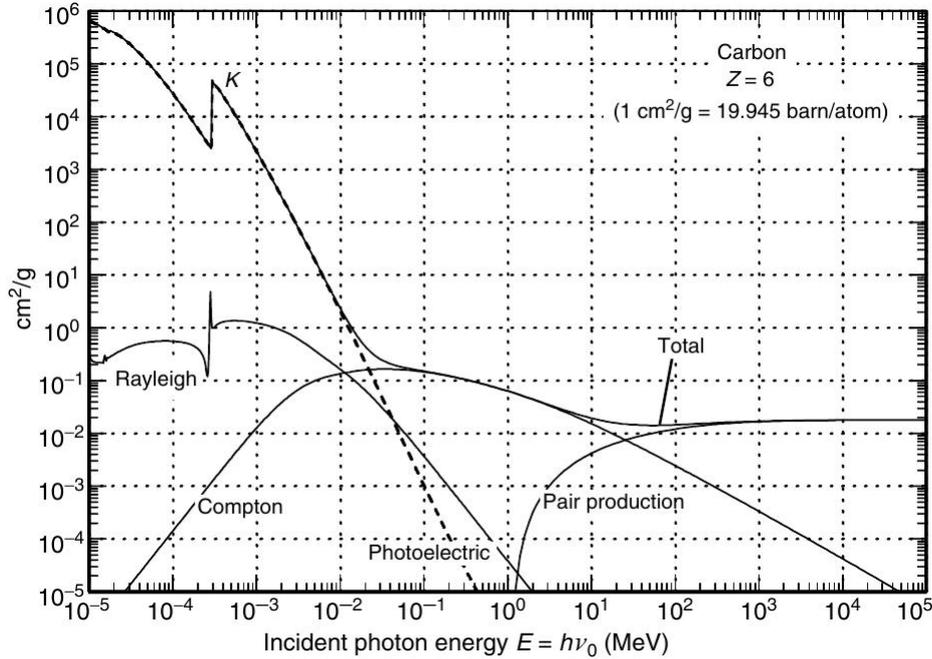


Figura 2.8: Sección eficaz total del carbono (es similar para el grafito) en función de la energía de la radiación incidente (fotoeléctrica, Rayleigh (coherente), Compton (incoherente), producción de pares y total) [8].

## 2.4. Geometría de cristales

A los cristales se los modela como sólidos cristalinos que presentan un arreglo regular de partículas (con uno o varios tipos de simetría). En la figura 2.9 se ilustra una celda primitiva de una red cúbica simple (SC por sus siglas en inglés). A esta celda se la describe con un conjunto de vectores primitivos ( $a_i$  en la figura 2.9). El arreglo periódico de varias de estas celdas permite definir distintas familias de planos cristalinos, con distancia interplanar  $d$ . Cada punto en estos planos se puede alcanzar con múltiplos enteros de los vectores primitivos que expanden toda la red.

Las distancias interplanares dependen del tipo de celda unidad y de la familia de planos bajo consideración. Lo primero lo determinan los parámetros de red de la celda primitiva:  $|\vec{a}_1|$ ,  $|\vec{a}_2|$  y  $|\vec{a}_3|$ , lo segundo los índices de Miller.

Consideremos un plano que intersecta los ejes  $\vec{a}_i$  en los lugares  $\alpha_i |\vec{a}_i|$  donde  $\alpha_i$  toma valores tal que los índices de Miller ( $h, k, l$ ) resultan números enteros y

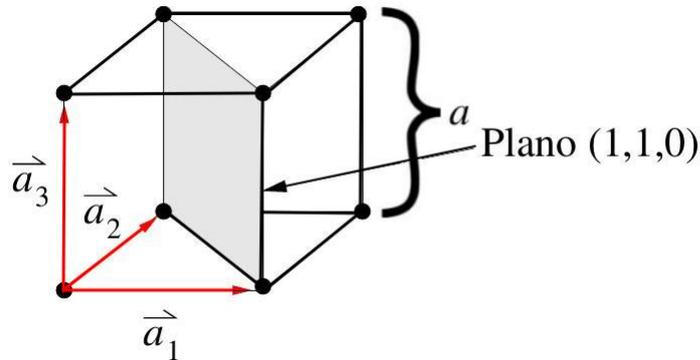


Figura 2.9: Red cúbica simple con parámetro de red  $a$  y sus vectores primitivos. Plano con índices de Miller: (1,1,0).

denotan un plano definido por:

$$h : k : l = \frac{1}{\alpha_1} : \frac{1}{\alpha_2} : \frac{1}{\alpha_3} \quad (2.11)$$

Por ejemplo, si en una red simple cúbica,  $|a_1| = |a_2| = |a_3| = a$ , definimos el plano (1,1,0) como se ve en la figura 2.9 podemos calcular la distancia interplanar con la ecuación 2.12 resultando en  $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$ .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.12)$$

En una celda hexagonal, en cambio,  $|a_1| = |a_2| = a$  y  $|a_3| = c$ . Usando la ecuación 2.13 para el plano (0,0,2), la distancia interplanar resulta  $d = \frac{c}{2}$  [3].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.13)$$

## 2.5. Difracción de rayos X

La longitud de onda de los RX es del orden del espaciamiento interplanar de la mayoría de los cristales inorgánicos ( $\approx 3 \text{ \AA}$ ). La interferencia de los RX interactúa con los distintos planos de un sólido cristalino y da lugar a lo que se

## CAPÍTULO 2. RAYOS X

conoce como Difracción de Rayos X (DRX), este fenómeno permitió el desarrollo de técnicas para determinar la estructura interna de los cristales.

Para comprender el haz difractado hay que tener en cuenta la dispersión coherente (sección 2.3) pero no sólo de un átomo aislado sino de todos los átomos que forman el cristal. El hecho de que estén dispuestos de forma periódica en el espacio significa que la estructura cristalina actúa como red de difracción de modo que la radiación dispersada está severamente limitada a ciertas direcciones definidas formando un conjunto de haces difractados cuya condición se puede resumir en la ley de Bragg.

$$2d\text{sen}(\theta_B) = n\lambda \quad (2.14)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta_B$  el ángulo de Bragg y  $n$  indexa cada plano cristalino determinando el orden de la difracción tomando sólo valores enteros. Como  $n$  es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de camino entre rayos dispersados por planos adyacentes, para valores fijos de  $\lambda$  y  $d$  puede haber muchos ángulos de incidencia ( $\theta_1, \theta_2, \dots$ ) para los cuales puede ocurrir difracción, correspondiendo a  $n = 1, 2, \dots$ .  $\theta_B$ , llamado ángulo de Bragg, es el ángulo donde se cumple la condición de difracción (interferencia constructiva). En todas las otras direcciones los rayos dispersados no están en fase y se anulan mutuamente (interferencia destructiva).

Como consecuencia de lo excepcional que es coincidir con las condiciones de la ecuación (2.14) el haz difractado resulta débil comparado con el incidente y solamente ocurre para ángulos muy específicos dependientes del arreglo cristalino.

Es por lo anterior que la difracción de RX es una poderosa técnica para determinar la estructura interna de materiales desconocidos, tanto la estructura cristalina, como transiciones de fases, etc [7].

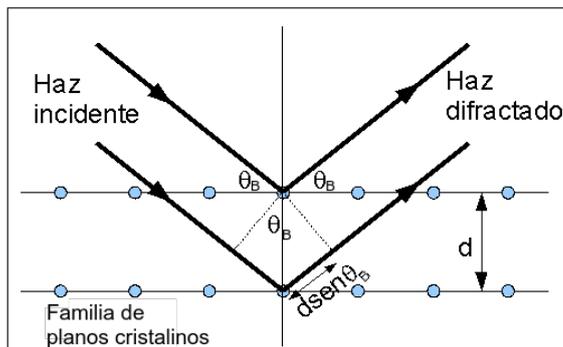


Figura 2.10: Esquema de difracción sobre los planos de un cristal con 2 planos cristalinos, sus átomos están acomodados en arreglos de planos paralelos perpendiculares al plano de la hoja y separados una distancia  $d$ . El haz de RX incide con un ángulo  $\theta_B$  y una longitud de onda  $\lambda$  ilustrado con rayos paralelos.

## 2.6. Difractómetros

Existen distintas disposiciones experimentales que satisfacen la ley de Bragg. Esto puede hacerse variando continuamente ya sea  $\lambda$  o  $\theta$  durante el experimento. La forma en que estas cantidades se varían llevan a distinguir entre tres métodos de difracción:

Cuadro 2.1: Métodos de difracción de RX

Método	$\lambda$	$\theta$
Von Laue	variable	fijo
Cristal giratorio	fija	variable (en parte)
Polvo	fija	variable

En este trabajo se midió con el tercer método. En el método de polvo, el cristal a examinar se reduce a un polvo muy fino. Cada partícula es un cristal diminuto orientado al azar con respecto al haz incidente. El resultado es que cada conjunto de planos de la red será capaz de difractar. La masa de polvo es equivalente, de hecho, a un solo cristal rotado, no alrededor de un eje, pero sobre todos los ejes posibles.

Los difractómetros utilizan fuentes de RX de longitudes de onda conocida para determinar espaciamentos cristalinos interplanares.

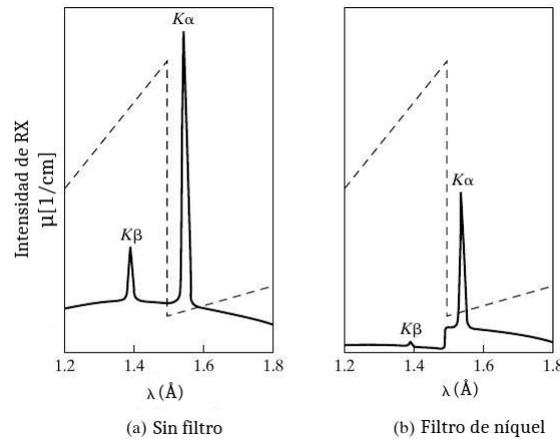


Figura 2.11: Comparación de los espectros de radiación de cobre (a) antes y (b) después del paso a través de un filtro de níquel (esquema). La línea discontinua es el coeficiente de absorción másico de níquel[7]

Para obtener un haz monocromático a partir de un espectro como el de la figura 2.2 se usan filtros o monocromadores. En la figura 2.11 esquematizo el efecto de un filtro de níquel en un ánodo de Cobre, el borde de absorción del níquel elimina en gran medida la línea  $K_{\beta}$  del espectro de cobre.

Como esquematiza la figura 2.12, un difractómetro cuenta con una fuente de RX, un soporte para la muestra y un detector en una configuración geométrica y de alineación particular. El haz difractado lo colecta un contador de fotones (detector) y los espectros se obtienen variando sincronizadamente el ángulo, entre el cristal y la fuente o el detector, cada cierto intervalo de tiempo contando los fotones en cada intervalo.

Una posible configuración es cargar la muestra en un recipiente y colocarla en un eje del difractómetro inclinándola en un ángulo  $\theta$  mientras el detector gira alrededor de él en un brazo al doble de este ángulo. Esta configuración se conoce con el nombre de Bragg – Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (ver Figura 2.12). Otra configuración posible es:  $\theta - \theta$  la muestra permanece estacionaria mientras el tubo de rayos x y el detector rotan alrededor de la misma barriendo el mismo ángulo. Resultando en un ángulo de  $2\theta$  entre el tubo y el detector. Esta configuración es más conveniente para polvos finos y muestras sueltas (ver Figura 2.12).

En el espectro medido se pueden ver intensos picos cuya posición está asociada a la familia de planos cristalinos que lo generó (por ejemplo la figura 3.6 en el próximo capítulo).

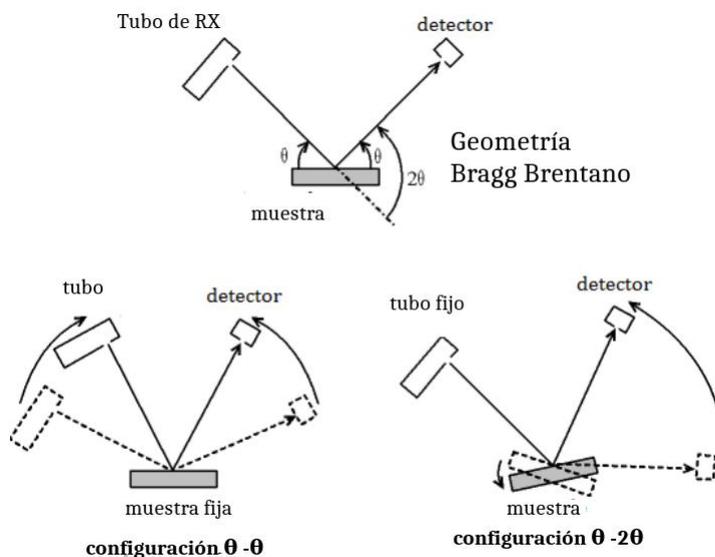


Figura 2.12: Geometría Bragg Brentano para difracción de rayos X en polvos. Arriba muestra la relación entre los ángulos en esta geometría. A continuación, las dos configuraciones posibles, donde la muestra está fija y el tubo de rayos X está fijo, respectivamente. al tener una fuente fija y hacer que la muestra y el detector se muevan, manteniendo la relación  $2\theta$  entre los 3 componentes[7].

### 2.6.1. Difractómetro PANalytical

Los datos del experimento de difracción fueron recolectados con un equipo PANalytical X'Pert PRO perteneciente al Departamento de Físico Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC, como se puede ver en la figura 2.13. Por su geometría  $\theta - \theta$  es ideal para el montaje de una celda electroquímica pues la muestra permanece inmóvil y se dispone de un gran volumen de trabajo. Dado que la posición de los átomos en la red depende fuertemente de la temperatura, el equipo está en un ambiente que es mantenido a  $23^{\circ}\text{C}$  permanentemente.

#### Tubo de RX

El tubo de rayos x posee un ánodo de cobre alimentado con un voltaje de hasta 50kV. El espectro generado se esquematiza en la figura 2.2. En el cuadro 2.2 indexo los picos característicos de emisión del cobre [9]. Cuyas energías asociadas (vía ecuación (2.1)) resultan:  $E_{K\alpha_1} = 8,04782 \text{ keV}$ ,  $E_{K\alpha_2} = 8,02788 \text{ keV}$  (con una energía media de  $\overline{E_{K\alpha}} = 8,03785 \text{ keV}$ ) y  $E_{K\beta} = 8,91973 \text{ keV}$ .

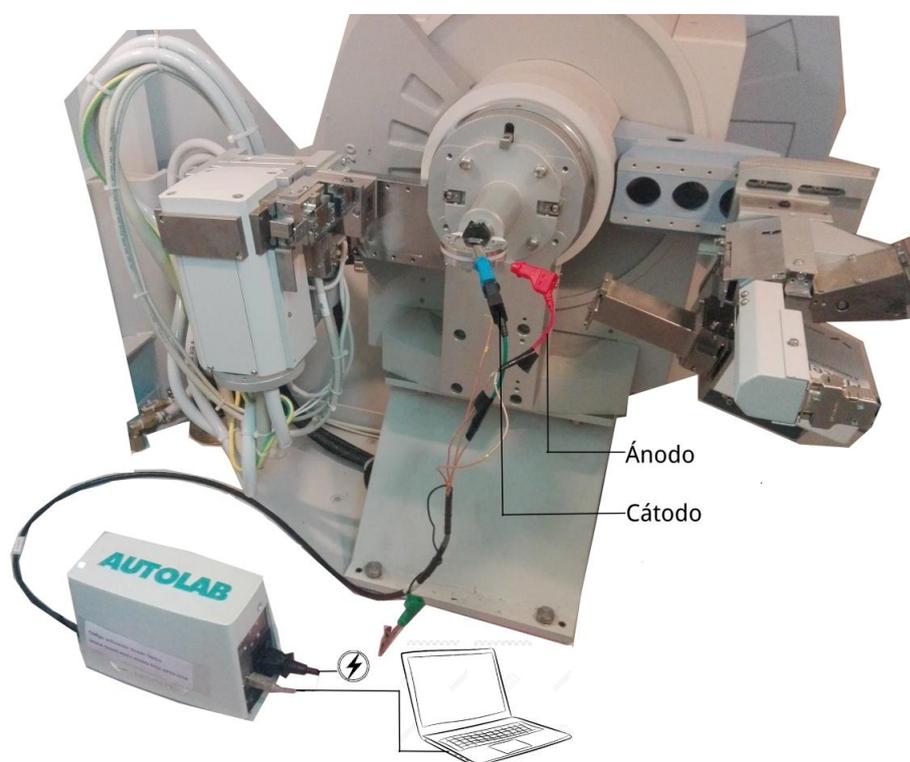


Figura 2.13: Ciclado de celda in situ en el difractómetro PANalytical X'Pert PRO.

Elemento	Z	$[\lambda(K\alpha_1)]=\text{\AA}$	$[\lambda(K\alpha_2)]=\text{\AA}$	$[\lambda(K\beta)]=\text{\AA}$	$[\lambda_K]=\text{\AA}$
Cu	29	1,540593	1,54442	1,39	–
Ni	28	–	–	–	1,488

Cuadro 2.2: Longitudes de onda de las líneas características de emisión  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  para el cobre junto con el borde de absorción  $K$  del níquel

La longitud de onda de la radiación  $K_\beta$  del cobre está por debajo del borde de absorción  $\lambda_K$  del níquel, mientras que el doblete  $K_\alpha$  del cobre está justo por arriba (ver cuadro 2.2 y figura 2.11). Con lo cual la radiación Cu- $K_\alpha$  está ligeramente atenuada en un filtro de níquel, mientras que Cu- $K_\beta$  es intensamente absorbida. Con el aditamento de hojas de níquel la radiación característica de los RX del ánodo de cobre pueden ser filtrados para obtener un haz aproximadamente monocromático [7]. Esto se puede visualizar cómo una banda angosta formada por el pico  $K_\alpha$  en la figura 2.2.

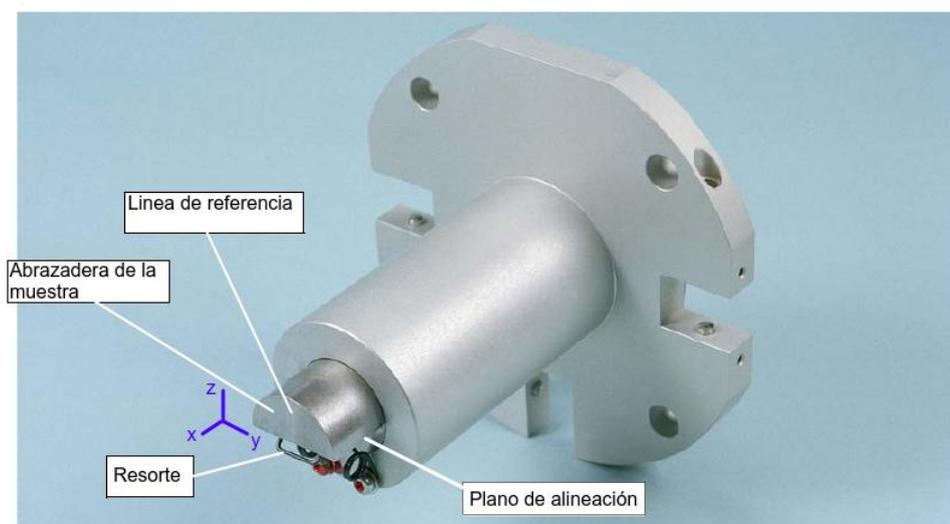
### Soporte

En la figura 2.14 describo brevemente el soporte. un resorte junto con un escalón de acero, actúan como abrazadera para muestras o dispositivos de alineación. Además el escalón de acero define los planos ópticos de interés para la alineación y medición.

### Enmascaramiento y alineación del haz

La posición del centro de alineación del haz se determinó experimentalmente. Es muy importante que el plano de incidencia de la radiación en la muestra coincida con el plano de alineación pues, de lo contrario, los picos de difracción aparecerán corridos en ángulo o no serán detectados. Cuando el plano de la muestra está por encima del plano de alineación los picos se corren hacia ángulos mayores, del mismo modo que se desplazan hacia ángulos menores cuando el plano de la muestra está por debajo del plano de alineación del equipo. Aunque este efecto es más notorio a bajo ángulo.

Haciendo incidir el haz de radiación con un ángulo de  $2\theta = 15^\circ$  en una pastilla fluorescente (para poder ver la huella del haz de RX) alineada en el equipo



(a) Vista superior



(b) Detalle del resorte (vista inferior)

Figura 2.14: Soporte del equipo

## CAPÍTULO 2. RAYOS X

probamos distintas máscaras y rendijas que controlan la divergencia del haz y determinan el ancho de los picos (figuras 2.15 y 2.16). Decidimos que la combinación óptima es una máscara de  $5^\circ$  y rendija de divergencia de  $1/4^\circ$  (las mas angostas del equipo). Eligiendo esta combinación pues, enmascarando el haz, obtenemos la huella de un tamaño lo suficientemente pequeño para que quede contenida dentro del diámetro de la ventana de la celda *in-situ* (explicado en los capítulos 4 y 5).



Figura 2.15: Rendijas de divergencia: La del extremo derecho es la de  $1/4$  de grado.



Figura 2.16: Máscaras para el haz emitido en el tubo. La del extremo izquierdo es la de  $5^\circ$ .

### Área activa del haz de RX en la muestra

Como estamos usando difracción en reflexión simétrica, el recorrido del haz hasta llegar a la muestra es el mismo que al salir. De acuerdo a la figura 2.17, la muestra de grafito se irradia a partir de 'y', entonces sólo llega al detector la intersección de los haces que es  $(w-2y)$  y si lo multiplicamos por el tamaño de haz en la dirección perpendicular a la página, el área activa queda:

$$A_{activa} = \Delta x(w - 2y) \quad (2.15)$$

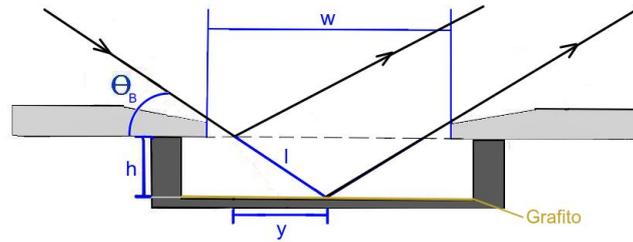


Figura 2.17: Longitud de penetración del haz en la muestra:  $l$ , profundidad  $h$ , con un espesor  $\Delta x$  (perpendicular al plano de la página) y  $w$  diámetro de la ventana.

Si aumentamos  $h$ ,  $A_{activa}$  disminuye, éstos son los efectos de sombra dados por el tamaño de la ventana, a la vez implica que, jugando con este parámetro se puede alinear la muestra con el plano de alineación del equipo manteniendo un área activa no despreciable.

### Detección

Este difractor cuenta con un detector de RX diseñado para usarse con radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$ . El detector PIXcel 1D de 55 mm x 55 mm de tamaño, basado en tecnología de estado sólido, tiene alta resolución espacial y rango dinámico. Con más de 65,000 pixels cada uno cuenta con su propio circuito de conteo pudiendo medir  $\approx 100$  puntos a la vez por zonas angulares permitiendo hacer una lectura rápida del espectro.

## CAPÍTULO 2. RAYOS X

## Baterías de ion Litio

### En este capítulo

3.1	Definiciones básicas y funcionamiento . . . . .	32
3.2	Métodos Electroquímicos . . . . .	36
3.3	DRX en baterías de ion litio con ánodo de grafito . . . . .	40

Las baterías, como hoy las conocemos, se dividen en primarias -las que pueden ser usadas una vez sola y agotada la energía que acumulaban, se desechan-; y las secundarias que se pueden recargar y reutilizar. En estas últimas, el avance que implica la posibilidad de recarga tiene por consecuencia una densidad de energía inferior si las comparamos con las baterías primarias (como la batería de plomo-ácido, la primera batería recargable de la historia).

Las baterías de litio tienen la característica de almacenar energía para usar de manera controlada. Ofrecen al mismo tiempo gran densidad energética, seguridad operacional y capacidad de manufactura a pequeña escala [10]. En la Figura 3.1, se ve que la batería a base de litio posibilita almacenar la misma cantidad de energía en sistemas más pequeños y livianos.

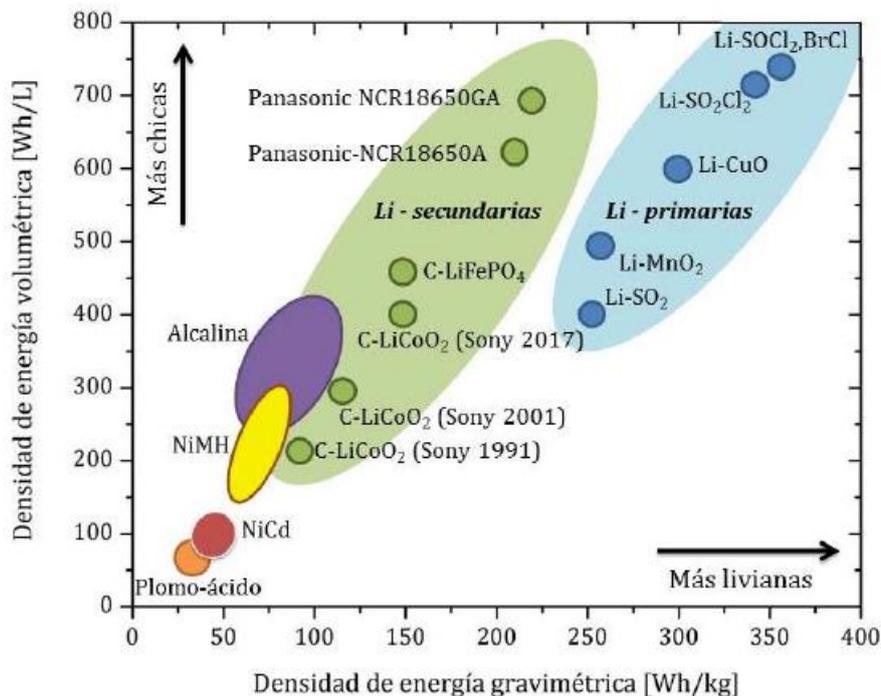


Figura 3.1: Densidad de energía por unidad de volumen (Wh/L) y unidad de masa (Wh/kg) para distintos tipos de baterías primarias y secundarias (recargables)[11].

### 3.1. Definiciones básicas y funcionamiento

Se entiende por celda electroquímica aquel dispositivo capaz de producir tanto energía eléctrica por medio de reacciones químicas como el efecto contrario. Un conjunto de *celdas electroquímicas*, cada una de las cuales constituye la unidad fundamental de acumulación de energía, se denomina batería. Según las peculiares características de las celdas empleadas y cómo éstas se concatenan -en serie o en paralelo- se dispondrá de un potencial y una capacidad determinados en la batería.

La Figura 3.2 muestra cómo son los pasos de descarga (a) y carga (b) de una celda. Su funcionamiento se explica en el proceso de reducción-oxidación, conocido como redox, durante el cual uno de los componentes pierde electrones oxidándose, mientras el otro los gana, reduciéndose. Esto ocurre de manera espontánea durante la descarga y los electrones, que circulan de un componente a otro por un circuito exterior, se aprovechan como corriente eléctrica. Al mismo tiempo, el equivalente de iones positivos se intercambia entre electrodos para mantener la neutralidad de carga. El tipo de componentes que se oxiden y reduzcan marcará la diferencia de

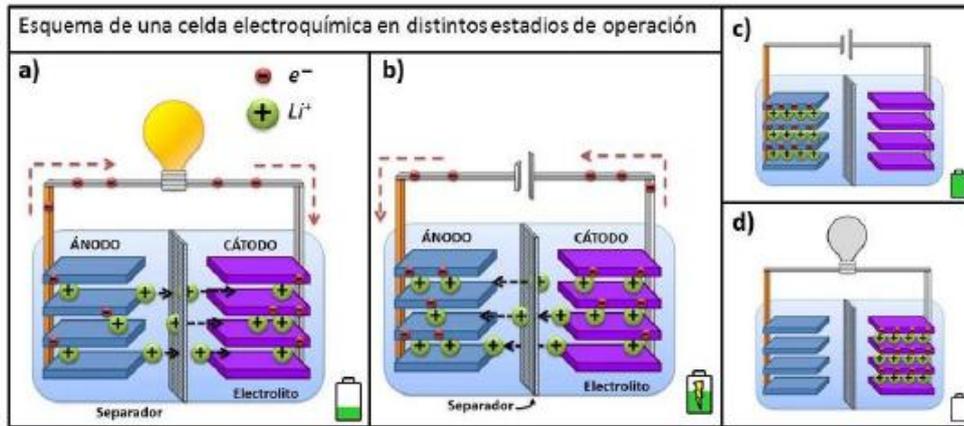


Figura 3.2: Esquema de una celda electroquímica en distintos estadios de operación:(a) descarga ,(b) carga ,(c) completamente cargada , (d) completamente descargada . En los primeros 2 esquemas se destacan los componentes principales de una celda: ánodo, cátodo, electrolito y separador [11].

potencial y la corriente. Por otro lado, una corriente externa inversa que se aplique sobre el mismo sistema provocará la reacción opuesta para volver al estado inicial, con lo cual se obtiene la recarga de la celda.

Cuatro componentes básicos forman una celda: El ánodo o electrodo negativo, donde tiene lugar la oxidación o pérdida de electrones, mientras la celda se descarga. En la carga o recarga una fuente externa induce el proceso de reducción o de ganancia de electrones. El cátodo o electrodo positivo es el componente donde sucede la reducción o ganancia de electrones mientras la celda se descarga. El electrolito es un líquido, aunque en algunos casos también un sólido, que actúa como aislante electrónico pero como conductor iónico durante el proceso de carga y descarga. El separador es una barrera física que impide el contacto directo entre electrodos para que los electrones se trasladen siempre por el circuito exterior. Lo mismo que con el electrolito, el separador debe posibilitar el tránsito de los iones. Su presencia es esencial para evitar cortocircuitos entre los electrodos y para permitir el paso de iones litio en el proceso de carga y descarga. Los separadores están hechos de una membrana polimérica microporosa en base a polietileno o polipropileno o una combinación de ambas. Están dotados de óptima estabilidad química y cualidades mecánicas [12].

Los distintos tipos de celdas electroquímicas utilizan diferentes materiales como ánodo y cátodo y en función de las características de esos materiales se modifica el ion intercambiado y los posibles electrolitos y separadores a emplear.

### 3.1.1. Baterías de litio recargables

El hecho de que el litio metálico sea el más liviano de todos los metales -lo que le confiere una gran capacidad gravimétrica (cantidad total de carga útil por unidad de masa )- y de que además posea el más alto de todos los potenciales de reducción son factores que le otorgan un especial interés para los sistemas de baterías pues posibilita la fabricación de celdas con potenciales de más de 3 V [11].

Durante su único ciclo de operación en las primeras baterías de litio de tipo primario, el ánodo de litio metálico se oxidaba cediendo electrones al circuito exterior siguiendo la reacción:



(Donde  $\rightarrow$  representa la descarga y  $\leftarrow$  la carga).

La mediación del electrolito habilitaba a que los iones de litio formados atravesaran el separador para reaccionar en el cátodo (Figura 3.2 a)). Pero la incidencia de los iones litio en el cátodo cambiaba irreversiblemente su estructura por lo que este proceso no posibilitaba la recarga.

Estos sistemas tenían algunas ventajas aunque su capacidad bajaba vertiginosamente con el ciclado; y se verificaban fallos repentinos que ponían en riesgo la seguridad.

Cuando aparecieron las primeras baterías recargables con ánodos de litio metálico, su gran densidad de energía gravimétrica permitió un notorio aumento en el uso de artefactos electrónicos portátiles. Sin embargo en la práctica mostraban sus problemas: la capacidad se reducía muy rápido al ciclar, había cortocircuitos y desperfectos de seguridad que incluso acababan en igniciones. Todo ello además de su alto precio. Análisis posteriores evidenciaron que el litio metálico no regresa a su estado inicial en la recarga, sino que modifica el estado de la batería en cada ciclo, con los inconvenientes citados. Según se demostró, ello se debe a que la gran reactividad del litio metálico al hacer contacto con compuestos polares produce una inmediata corrosión de la superficie que persiste hasta disolver

## CAPÍTULO 3. BATERÍAS DE ION LITIO

el metal. Téngase en cuenta no obstante que esa cualidad es la que hace del litio metálico un formidable generador de electrones. De esa dualidad se desprende la necesidad de manipularlo en ámbitos libres de oxígeno y agua.

La compañía Sony<sup>R</sup> fue la responsable de alcanzar el adelanto tecnológico más importante en el mercado al producir las baterías de ion-litio recargables. En ellas, un ánodo de grafito con iones litio intercalados en su estructura reemplaza al litio metálico. El grafito tiene la habilidad de funcionar por centenares de ciclos de carga/descarga porque el mecanismo de intercalación para el almacenamiento de los iones litio no deteriora mayormente su estructura. Ello permite que el ánodo de grafito retorne a su estado inicial con solo escasos signos de degradación a medida que se usa, sin fallos de seguridad y alta densidad de energía, aunque se necesite un fuerte incremento en ella para aplicarla masivamente. Esta solución ofrece más capacidad que los materiales de cátodo, aceptable estabilidad térmica, un potencial de operación bajo -incrementando el potencial de celda- pero lo bastante alto como para prevenir exitosamente el depósito de litio metálico y la formación de dendritas, que son las responsables de eventuales cortocircuitos en la celda.

Varias cualidades del grafito lo hacen especialmente apropiado. Por un lado su abundancia en la corteza terrestre y costos de producción bajos. Además la industrialización simple del grafito implica que no precisa de atmósfera controlada ya que tampoco, por su gran estabilidad, es propenso a reaccionar fuertemente con otros materiales con lo cual se consiguen altos grados de pureza sin problemas. Y aunque para manipularlo es necesario el uso de guantes y barbijo, la toxicidad del grafito en sí es baja. Ya considerando sus cualidades al interior de la batería como material activo, además de la ya mencionada capacidad de almacenar iones litio, el grafito tiene la ventaja de ser un material con excelente conducción eléctrica.

### **Celdas electroquímicas tipo botón**

Hay dos tipos de celdas electroquímicas: de dos y de tres electrodos. La Figura 3.3 muestra esquemáticamente el primer tipo de celdas con sus distintos elementos. En las celdas 2032 tipo botón de dos electrodos se configura el sistema electroquímico a considerar en forma equivalente al representado en la Figura 3.2. En la Figura 3.2 el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) -generador

de iones de litio- y el separador sumergido en electrolito son los componentes fundamentales y están identificados como (1), (2) y (3). Los demás son elementos estructurales cuya función es mantener un buen contacto eléctrico: rotulados como (6) y (7) son en ese orden, el resorte para asegurar compresión entre las partes y uno o más espaciadores que llenan el espacio interior vacío (su número depende del grosor de los electrodos). Ese conjunto es finalmente ajustado, quedando expuestos los contactos eléctricos asociados el electrodo de trabajo y al contraelectrodo, numerados (4) y (5) respectivamente.

Lo que diferencia la celda de dos de la de tres electrodos es la introducción del electrodo de referencia (RE) que como su denominación señala se emplea de referencia para la medición del potencial en el interior de la celda. Este electrodo muestra un potencial estable porque no lo atraviesa corriente alguna y así posibilita medir con exactitud los potenciales de los otros electrodos.



Figura 3.3: Esquema del interior de una celda electroquímica de dos electrodos (celda botón). Se señalan cada una de sus principales partes constituyentes [11].

### 3.2. Métodos Electroquímicos

Mediante el método de forzar la migración de carga entre electrodos es posible el estudio del rendimiento en distintos materiales a la hora de almacenar y liberar iones litio, es decir de completar un ciclo de carga y descarga.

Al establecer un valor de corriente fijo en la fuente que alimenta al sistema es posible forzar en forma controlada la migración de iones en la celda. El ciclado

### CAPÍTULO 3. BATERÍAS DE ION LITIO

galvanostático (denominación para este tipo de prueba) permite establecer una corriente con valor absoluto constante, positiva o negativa que induce la carga o descarga del sistema electroquímico. Esta técnica es la implementada en la sección experimental 5.

Si el material de estudio de interés es el ánodo las corrientes inducen los procesos esquematizados en la Figura 3.4 donde se puede ver el potencial en función del tiempo para un ciclado inducido por una señal cuadrada en la fuente de corriente. Las corrientes resultan invertidas en el caso de que sea un material catódico el objeto de estudio pero el análisis conceptual de los procesos que ocurren es equivalente.

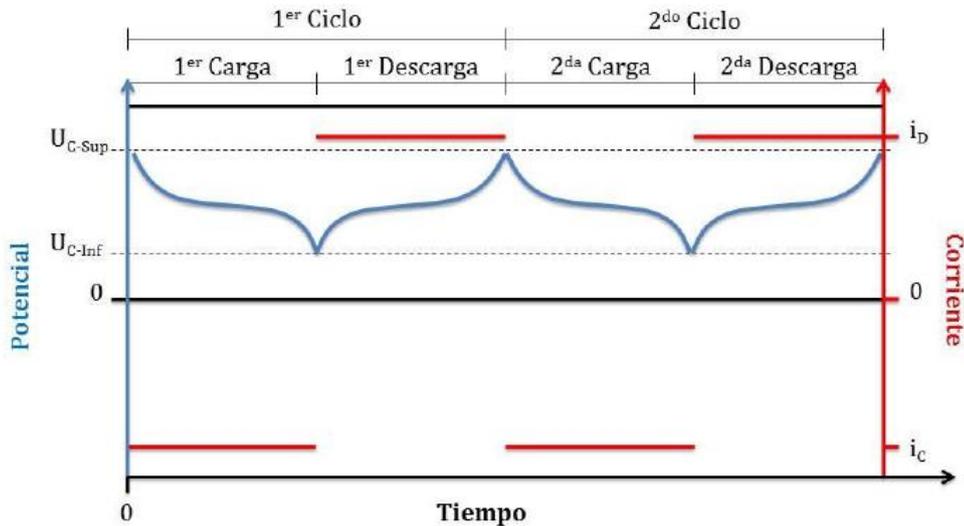


Figura 3.4: Esquema del proceso de medición de carga/descarga galvanostático. Se presenta la señal de excitación (corriente, escala derecha) y su respuesta (potencial, escala izquierda) en función del tiempo. El ejemplo presentado considera el caso del estudio de un electrodo negativo (ánodo).

En primera instancia una corriente fijada desde el circuito externo induce el proceso de carga forzando a los iones litio hacia el ánodo. Esto genera que la diferencia de potencial entre electrodos disminuya a medida que los iones litio se almacenan a una tasa constante, pueden existir períodos con diferencia de potencial constante como se puede ver en la Figura 3.4y también se puede observar que el potencial disminuye abruptamente una vez que el ánodo almacenó la cantidad máxima de iones litio posibles.

## CAPÍTULO 3. BATERÍAS DE ION LITIO

Al establecer una corriente del mismo módulo pero de signo contrario que la anterior se desata el proceso de descarga en el que las cotas en la ventana de operación están demarcadas por los potenciales de corte superior e inferior (cutoff) cuyos valores deben permitir la completa carga y descarga del material activo a la vez que previenen dañar el sistema por forzarlo más allá de su límite de operación.

Dado que la masa de los electrodos es conocida y que el proceso de ciclado de la celda se realiza a corriente constante por períodos de tiempo conocidos resulta de gran interés y muy sencillo calcular la cantidad de carga total que almacena la celda y así obtener directamente la capacidad gravimétrica de los materiales activos que la constituyen.

### 3.2.1. Ciclado galvanostático en baterías de ion litio con ánodo de grafito

Si en una celda con ánodo de grafito (WE), un contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (RE) de litio metálico realizamos una carga y descarga a corriente constante obtenemos resultados como los ilustrados en la figura 3.5. Donde, la primera está asociada a la intercalación de átomos de litio entre láminas de grafeno y la segunda al proceso inverso [11].

Como en el caso que estamos describiendo existe un electrodo de referencia de litio metálico, todos los potenciales informados están referidos al potencial de  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Al comienzo del experimento el ánodo de grafito tiene su estructura totalmente libre de iones litio, es decir que está descargado completamente con un potencial que iguala al potencial de corte superior en el límite de ventana ( $\approx 1.5 \text{ V}$ ). Luego de establecer la corriente que induce el proceso de carga en la batería se puede observar (figura 3.5) que el grafito disminuye su potencial rápidamente hasta  $\approx 0,2 \text{ V}$  a medida que los iones litio se van intercalando en su estructura. Posteriormente el descenso del potencial continúa hasta alcanzar el valor de corte inferior ( $\approx 0.05 \text{ V}$ ) luego de lo cual la corriente invierte su signo y se inicia el proceso de descarga de la batería. En esta segunda etapa del ciclado los iones litio se liberan del grafito y vuelven al contraelectrodo de litio metálico. En esta descarga el potencial crece monótonamente hasta alcanzar el cutoff superior presentando potenciales constantes en el rango de voltajes por encima del cutoff inferior y por debajo de  $\approx 0,2 \text{ V}$  como en el proceso de carga.

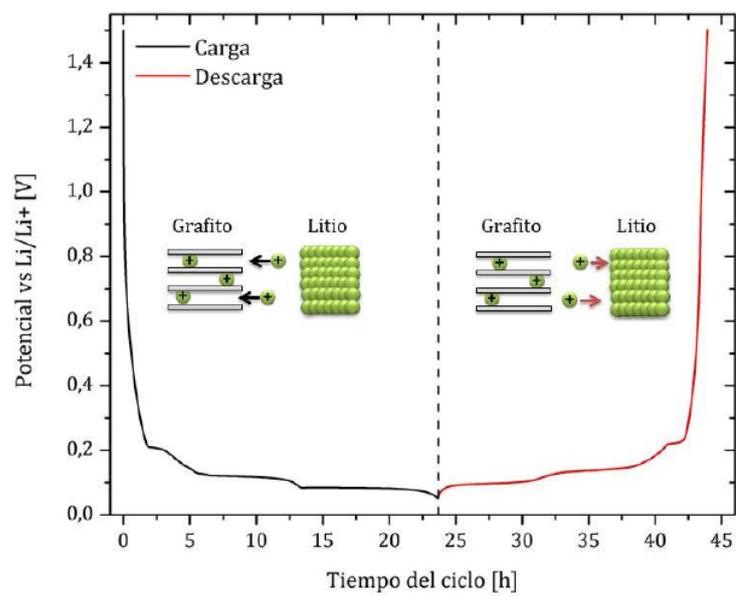


Figura 3.5: Ciclado galvanostático de un ánodo de grafito: Variación del potencial en función del tiempo para una carga (línea negra) y una descarga (línea roja). El gráfico representa el tercer ciclo para una densidad de corriente aplicada de módulo  $20 \mu A/cm^2$  en la ventana de potenciales de 0,05 V a 1,50 V referido al potencial Li/Li+. Se presenta esquemáticamente el proceso que tiene lugar en cada paso [11].

## CAPÍTULO 3. BATERÍAS DE ION LITIO

El potencial de operación de una batería está dictaminado por estas zonas de potencial aproximadamente constante y es fundamental que los ciclados de carga y descarga ocurran allí pudiendo durar hasta  $\approx 24$  hs un solo ciclo.

En una carga a corriente constante el ánodo almacena iones litio, siempre que pueda hacerlo, a la velocidad asignada. La forma no informe de las curvas de potencial en la carga y la descarga cerca del límite inferior de ventana están asociadas justamente a la cantidad de iones intercalados en la estructura del ánodo. Cuando los iones almacenados son muy numerosos el proceso de litiación se vuelve cada vez más lento hasta alcanzar el punto en el cual el grafito no puede cumplir con la tasa impuesta motivo por el que, para mantener la corriente constante, se vuelve necesario variar el potencial al ánodo hasta el cutoff inferior en voltajes para compensar la necesidad de una mayor fuerza impulsora. En forma similar se da este proceso durante el inicio del semiciclo de descarga.

### 3.2.2. Ciclador electroquímico

Las mediciones las realizamos en un equipo ciclador que funciona aplicando una corriente o voltaje fijo a la celda, dependiendo si se quiere medir a corriente o potencial constante. Primeramente usamos el equipo Autolab (ver figura 2.13). y después el equipo *Arbin<sup>TM</sup>*.

Para ciclados a corriente constante (señal cuadrada) del orden de un ciclo por hora, en general, se trabaja con corrientes del orden de  $\approx 50 \mu\text{A}$  y se definen los potenciales de cutoff en  $\approx 1.5 \text{ V}$  y  $\approx 0.05 \text{ V}$  pues por encima o por debajo la celda se rompe.

### 3.3. DRX en baterías de ion litio con ánodo de grafito

Al considerar la configuración inicial de la estructura del ánodo de grafito descargado, teniendo en cuenta lo explicado en el capítulo 2, es posible describir el tipo de formaciones que se dan debido a la intercalación de litio.

En la figura 3.6 se pueden ver 3 patrones de DRX correspondientes a un ánodo de grafito cuyos picos están rotulados:  $(h, k, l)$  de acuerdo al plano cristalino

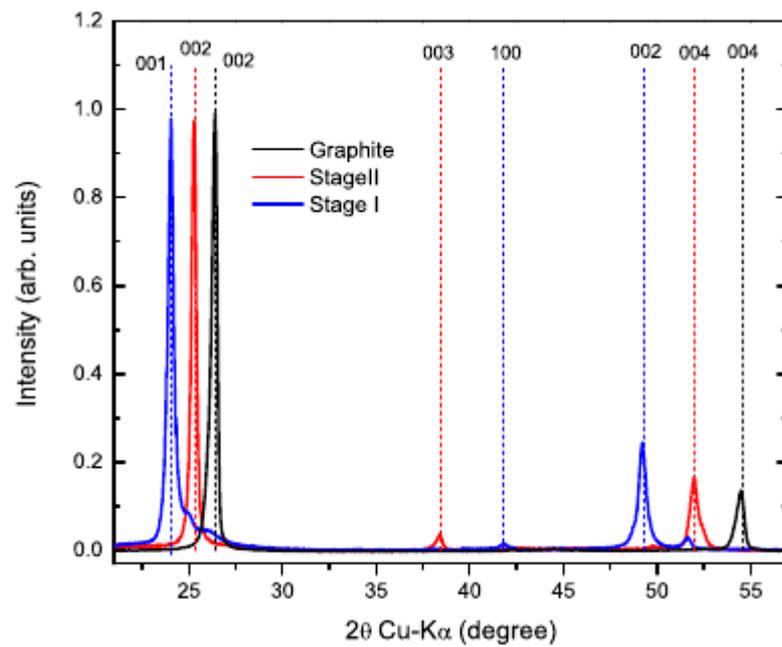


Figura 3.6: Patrón de difracción de rayos X (DRX) para muestras de grafito cargado con distintas cantidades de iones litio. Grafito sin cargar (curva negra). Grafito cargado al 50 % (Stage II, curva roja) y cargado al 100 % (Stage I, curva azul). Los planos de reflexión  $(h, k, l)$  se indican mediante líneas punteadas [11].

### CAPÍTULO 3. BATERÍAS DE ION LITIO

que le dio lugar. La curva negra le concierne al ánodo totalmente descargado y se puede ver que, mientras la familia de planos  $\{1, 0, 0\}$  presenta una bajísima intensidad en el espectro difractado, la familia  $\{0, 0, 2\}$  evidencia gran intensidad relativa. Que la difracción ocurra bajo estas orientaciones cristalinas particulares puede explicarse mediante la estructura plano paralela que presenta el grafito pudiendo modelarse como un apilamiento de láminas de grafeno evidenciando una estructura cristalina hexagonal (sección 2.4).

Haciendo uso de la Ley de Bragg (ecuación 2.14) se obtiene una distancia interplanar de  $d \approx 3,36 \text{ \AA}$  a partir de la posición angular de los picos de mayor intensidad del ánodo descargado [11].

Por otro lado, al cargarse completamente el grafito, el litio se intercala en las láminas de grafeno como se muestra esquemáticamente en la figura 3.6. La intercalación produce un aumento de la distancia interplanar entre los planos  $(0,0,1)$ , siendo en este caso  $d = 3,7 \text{ \AA}$ . Esto se evidencia notablemente en una disminución de la posición de los picos difracción, pasando por ejemplo de  $26^\circ$  a  $24^\circ$  para la reflexión  $(0,0,2)$ . Este estado se lo denomina Stage I (ver figura 3.6) y se llega a él en proceso de carga a través de estados intermedio de litiación parcial como el Stage II [11]. El gran cambio en ángulo de los picos de difracción hace de este sistema un buen candidato para pruebas de funcionamiento de una celda in-situ para DRX.

## *Celdas in situ*

### En este capítulo

4.1	Desarrollo histórico . . . . .	44
-----	--------------------------------	----

En una batería ocurren procesos en los que moléculas y sólidos intercambian electrones (ver sección 3.1.1) lo que requiere una medición de la naturaleza de la zona activa en la que ocurren dichos eventos. Lo más deseable es poder medir detalladamente la dinámica de las reacciones a medida que se van desencadenando. La forma de hacer esto es reuniendo suficiente información de cada momento de la vida media de un elemento desde su generación hasta su desactivación.

La espectroscopía *ex-situ* se enfoca en el estudio de etapas particulares, ya sea la celda recién preparada, intercalada tras algún número de ciclados o desactivada y, en general, estos experimentos se hacen en condiciones de temperatura y presión estándar. Aunque se puede obtener información interesante, ésta no revela qué sucede durante las reacciones electroquímicamente estimuladas pues los compuestos que se forman durante el ciclado pueden cambiar o desaparecer llegado el momento de la medición.

Con lo cual una solución es adaptar las técnicas espectroscópicas para que puedan monitorear los procesos físico químicos a medida que van ocurriendo, este es el campo de estudio de la espectroscopía *in-situ*.

Un perfecto experimento in-situ debería poder mirar dentro del sistema y revelar hasta el mas mínimo detalle de las reacciones químicas, incluyendo cambios de estado, composición química y variaciones espaciales sobre el volumen con una gran resolución temporal, todo esto en condiciones de temperatura y presión propias del sistema en estudio [13].

Como expliqué en la sección 3.2, a las baterías se las estudia de diversas maneras y su rendimiento depende de muchos factores entre los cuales está la evolución estructural de los materiales de los electrodos con el ciclado. Además del fenómeno de intercalación por etapas del litio en el ánodo también se generan compuestos nuevos en el sistema que dan lugar a la formación de dendritas y posible pasivado de los electrodos.

Para responder a estas necesidades se han destinado esfuerzos hacia mediciones in-situ confiables, rápidas y de fácil realización. Los avances en el diseño de celdas, como las emergentes celdas plásticas acrecentaron la implementación de la caracterización in-situ por RX en nuevos materiales para electrodos destinados al almacenamiento de energía [14].

Las mediciones ex-situ no se suelen realizar en muestras litiadas electroquímicamente sino preparadas aunque las primeras son más relevantes desde el punto de vista tecnológico[15].

Como mencioné en 1.1 el Laboratorio de Energías Sustentables (LaES) de la Universidad Nacional de Córdoba trabaja fuertemente en el desarrollo y caracterización de baterías de Li. Actualmente en este laboratorio las caracterizaciones de las baterías por técnicas de rayos X se realizan de manera *ex-situ*. Por lo explicado más arriba se hace indispensable contar con una celda electroquímica adaptada para poder estudiar las baterías durante su ciclado en experimentos *in-situ*. En este capítulo hago un raconto de las celdas in-situ ya existentes más relevantes para este trabajo .

### 4.1. Desarrollo histórico

En las primeras celdas de dos electrodos diseñadas en este campo se tenían 2 placas de acero inoxidable cada una con un alojamiento. En el electrodo positivo

se colocaba una ventana de berilio pintada con el material a estudiar mientras que en el otro electrodo se ponía una lámina de litio metálico. Entre las placas se colocaba un separador empapado en electrolito y en los bordes una junta de polipropileno para prevenir cortocircuitos y asegurar el cierre hermético. Todo esto se mantenía unido usando tornillos aislantes.

Las dificultades comenzaron a aparecer al estudiar compuestos que operan a potenciales mayores que 4,2V (algo muy deseable en una batería) pues la ventana de berilio en contacto con el electrolito comienza a oxidarse y se vuelve porosa. Luego de introducir modificaciones en esta celda, como invertir el armado de la batería o dejar una capa de aire entre el berilio y el material activo y así impedir la corrosión, se logró aislar la fase  $\text{LiCoO}_2$  que es hoy el material más utilizado en electrodos en tecnología de ion litio [3](#).

En desarrollos posteriores se hicieron celdas con distintas formas, manteniendo la parte electroquímica inalterada. Una innovación importante en la década del '90 fue al cambiar a la geometría de transmisión en los experimentos de difracción aprovechando lo delgada que puede ser la hoja de litio metálico [\[14\]](#).

Distintas modificaciones sobre los trabajos antes mencionados llevaron a los diseños más utilizados hoy en día en este campo, a continuación una descripción de los más icónicos.

### 4.1.1. Celda tipo Swagelok para estudios in-situ por rayos X

Las celdas comerciales tipo Swagelok<sup>TM</sup> son típicamente utilizadas en los laboratorios para el ciclado de baterías (actualmente también utilizada en el LaES). Una versión modificada de estas celdas (como se ve en la figura [4.1](#)) acopla el cuerpo de la misma (junta de goma de por medio) con un bloque de acero que actúa como soporte de la celda en el difractómetro a la vez que aloja la ventana de berilio. El cuerpo de la celda en contacto con ambos electrodos está sujeto con un resorte mediante un émbolo de níquel aislado eléctricamente de las paredes con una lámina de Mylar<sup>TM</sup>. La parte inferior de la celda que asegura hermeticidad permanece inalterado respecto a la celda Swagelok<sup>TM</sup> estándar.

Cabe notar que por las características que esta celda posee se utiliza en difractómetros en geometría de reflexión y se puede desarmar, limpiar y reensamblar sin perturbar la ventana de berilio y por lo tanto la alineación en el equipo [\[14\]](#).

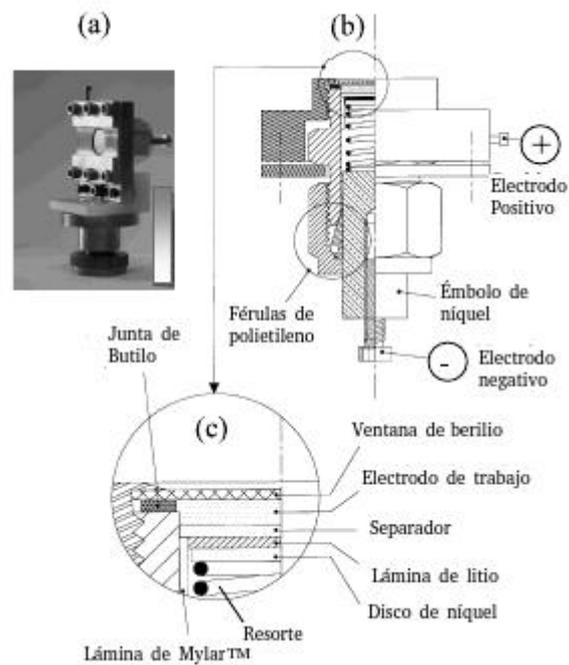


Figura 4.1: a) Celda tipo Swagelok<sup>TM</sup> modificada para estudios in-situ con rayos X usando electrodos plásticos tipo Bellcore. b) vista en corte detallando el ensamblado. c) Ampliación de la parte electroquímicamente activa de la celda. Notar que dentro de esta configuración, además del litio, se puede usar carbón metálico como electrodo negativo [14].

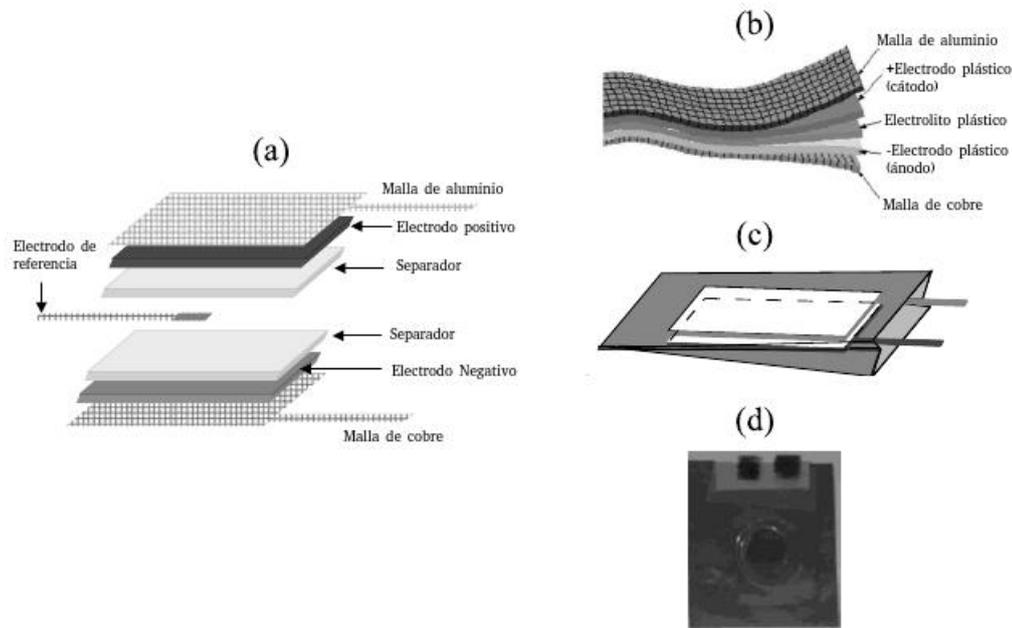


Figura 4.2: Celda tipo Bellcore de tres electrodos (a) interior (b)ampliación del proceso en el que las láminas se unen por termo-fusión (c) envoltorio de empaque (d)variante de la celda con una ventana de berilio sellada térmicamente en el empaque[14].

#### 4.1.2. Celda tipo 'saquito de café'

Un asunto completamente diferente es el diseño de celdas para geometría de transmisión como la que se usa para experimentos de espectroscopía de absorción (XAS) que consiste en una celda plástica de ion litio muy delgada aprovechando la tecnología plástica desarrollada por Bellcore (figura 4.2). Estas celdas tienen electrodos basados en polímeros, cada uno laminado con una malla metálica (para la colección de corriente) y un separador electrolítico entre medio. Un saquito adaptado (4.2 (c)) para sellado termo adhesivo con un laminado de aluminio (lo suficientemente fino para dejar pasar los RX) sirve de alojamiento a la batería garantizando un cierre hermético [14].

En la figura 4.3 se muestra el arreglo experimental y una imagen de la celda modificada con una ventana de mylar (un poliéster). Esta celda fue preparada haciendo un agujero de  $\approx 4,5mm$  de diámetro en el centro del saquito sobre el que se pega con epoxi (resina epoxídica, un tipo de adhesivo de ingeniería), y desde el lado de afuera, un disco de Mylar<sup>TM</sup> que se termosella a  $90^\circ$  C y al vacío [16].

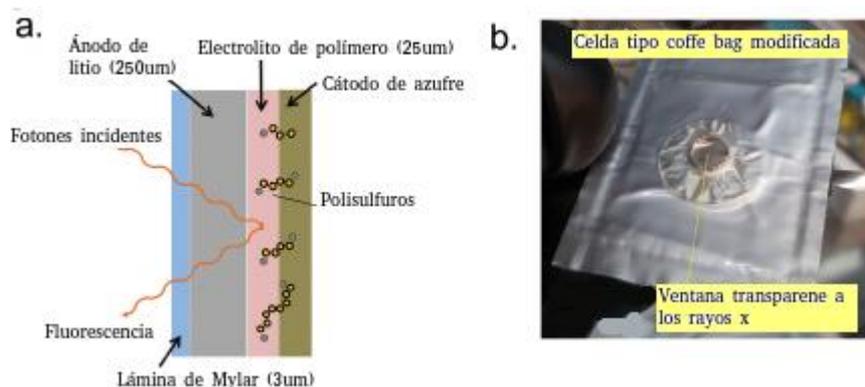


Figura 4.3: a) Esquema del experimento con RX. b) Diagrama de la celda tipo saquito de café modificada [16].

#### 4.1.3. Celda botón con ventana de kapton para estudios por difracción y absorción de rayos X

Estos prototipos de litio azufre (ver Figura 4.4) fueron fabricados usando celdas botón CR2032 modificadas (como las mostradas en la sección 3) haciéndoles un agujero de 3mm en sus alojamientos metálicos y poniéndoles una ventana de kapton con epoxi .

Para los experimentos de difracción de RX utilizan ambos electrodos modificados para minimizar la contaminación atmosférica (figura 4.4 a), mientras que en los experimentos de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) se usa una celda modificada sólo del lado del ánodo con ventana de kapton de  $8\mu\text{m}$  de espesor para minimizar la atenuación en el borde K del azufre (figura 4.4 b)) Además cada ventana tiene un aluminizado de  $70\text{nm}$  para reducir la difusión de humedad y aire a través de la ventana a la vez que provee buen contacto eléctrico. Todas las celdas son ensambladas y permanecen selladas en una campana de argón hasta el momento de medir [17].

#### 4.1.4. Celda electroquímica para espectroscopía por absorción de rayos X

En la figura 4.5 hay una vista en corte de una celda para XAS. El material de interés está sellado herméticamente con un o-ring (junta tórica) de teflón (figura

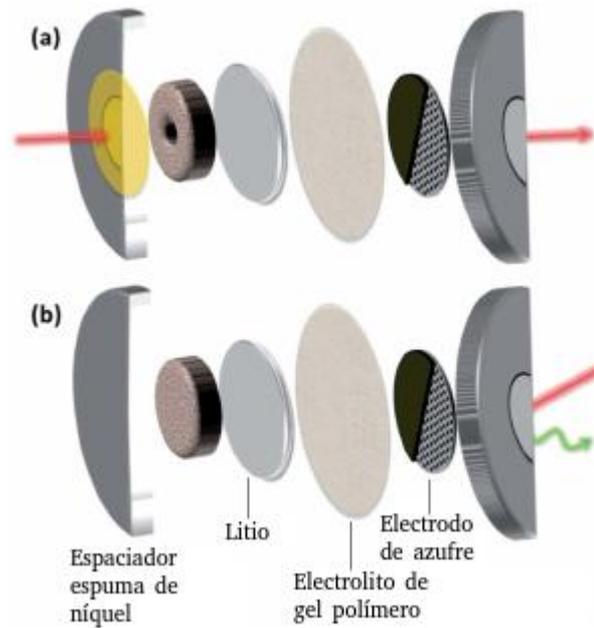


Figura 4.4: Celdas botón modificadas para análisis in-situ de baterías de litio azufre. (a) Celda diseñada para XRD en geometría de transmisión. (b) Celda diseñada para XAS en el borde K del azufre con detección fluorescente

4.5 i) detrás de una ventana de nitruro de silicio (en la figura 4.5 viii). Además la ventana funciona como electrodo pintando una cara de sus caras con una capa conductora de platino ((vi) en la figura 4.5) de  $40\text{nm}$  de espesor [18].

El nitruro de silicio (SiN) es un aislante eléctrico y suele fabricarse colocando una capa ultrafina de SiN ((viii) en la figura 4.5) en una grilla de silicio (vii en la figura) [19].

#### 4.1.5. Celda in-situ para análisis por espectroscopía Raman de baterías tipo botón

La celda mostrada en la figura 4.6 es el modelo EQ-STC (Electro Chemical Spectroscopic Test Cell) de celda de prueba diseñada por la MTI Corporation (all rights reserved) para baterías recargables tipo botón de distintos diámetros de electrodos y separadores (entre  $10$  y  $24\text{mm}$ ).

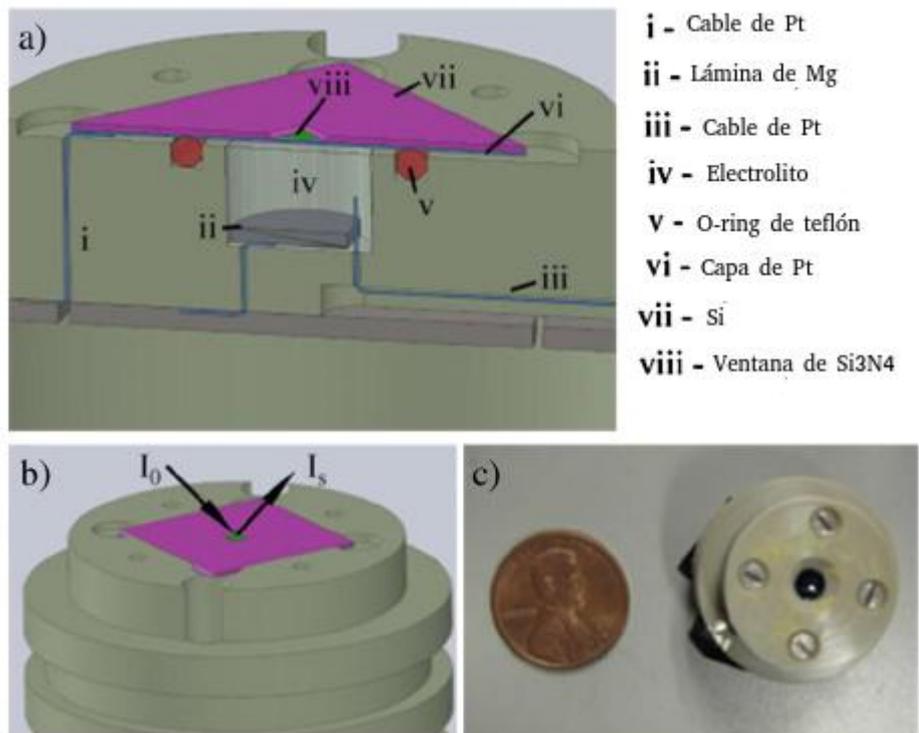


Figura 4.5: [a] Vista en corte de la celda para análisis por XAS dónde i) Es el electrodo de trabajo ii) el contraelectrodo y iii) electrodo de referencia. [b] Esquema de la celda ensamblada reflejando radiación a través de la ventana. [c] fotografía de la celda ensamblada [18]

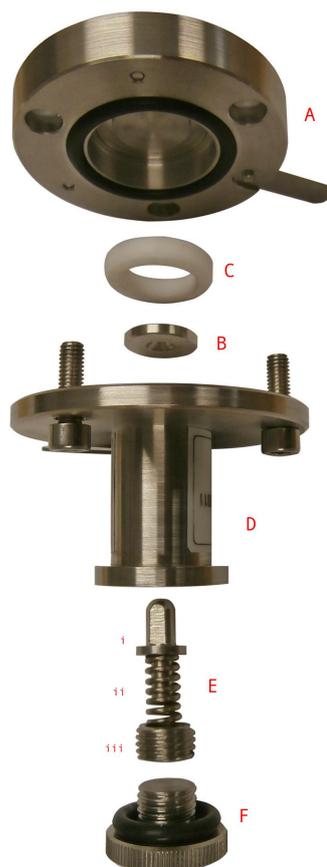


Figura 4.6: Ensamblado y componentes de la celda EQ-STC. A) vista de la parte inferior del electrodo que aloja la ventana con o-ring de goma y pestaña para conector cocodrilo, B)placa de acero, C)aro de teflón perforado, D)contraelectrodo con sistema de inyección electrolítica, E) muelle formado por i) buje ii)resorte y iii)rosca, F) Rosca exterior con o-ring.

## CAPÍTULO 4. CELDAS IN SITU

Esta celda con simetría circular cilíndrica cuenta con dos estructuras de acero inoxidable 304 que actúan como electrodos para la batería contenida dentro. El electrodo de acero superior (A) en la figura 4.6) posee un alojamiento para una batería de testeo del tipo botón de hasta 6mm de espesor (cátodo+separador+ánodo). En el anverso, y conectado con el anterior a través de un agujero de  $\approx 1\text{mm}$  de diámetro, se coloca una ventana transparente a la radiación que se utilice. En un experimento de espectroscopía Raman se usan fuentes luminosas que abarcan desde el espectro infrarrojo pasando por el visible hasta el ultravioleta con longitudes de onda de  $\approx 10\mu\text{m} - 100\text{nm}$ .

Es de destacar que la ventana no funciona como electrodo sino simplemente habilita el ingreso de radiación a la muestra, teniendo poca influencia en el ciclado de la batería debido a la relación de tamaños entre dicho agujero y el material activo de la batería ( $\approx 1\text{mm}$  versus  $\approx 10\text{mm}$  de diámetro).

El electrodo de acero inferior rotulado D) en la figura 4.6 cuenta además con un canal roscado a lo largo de su eje central que permite introducir electrolito y simultáneamente ajustar una placa de acero (B) que actúa como muelle presionando la batería, previniendo que se curve a la vez que garantiza el buen contacto eléctrico. Este electrodo cuenta con una rosca en la parte inferior (F en la figura 4.6) que está sellada con un o-ring para mantener la hermeticidad del sistema electroquímico cerrando el canal.

En la interfaz entre electrodos la celda tiene un o-ring de goma y un aro guía de politetrafluoroetileno (PTFE) más conocido como teflón (C en la figura 4.6) que, además de permitir una buena alineación entre cátodo+separador+ánodo, resiste la corrosión generada por el electrolito. Estos aros aislantes cumplen un doble rol: mantienen la batería herméticamente sellada y, simultáneamente, impiden el contacto eléctrico entre electrodos.

Unos bujes de MC nylon cumplen una función similar, recubriendo los tornillos hexagonales que mantienen unidas las 2 piezas de acero, imposibilitando el cortocircuito al enroscar el cátodo con el ánodo. En 2 de los tornillos se enroscan además unas pestañas metálicas para conectores tipo cocodrilo provenientes de la fuente que alimenta la celda y la batería.

Por otro lado esta celda es cómoda para sus usuarios pues, por su tamaño al estar ensamblada (ver figura 4.7), es compatible con una caja de guantes y además es fácil desarmarla luego de medir. [20].

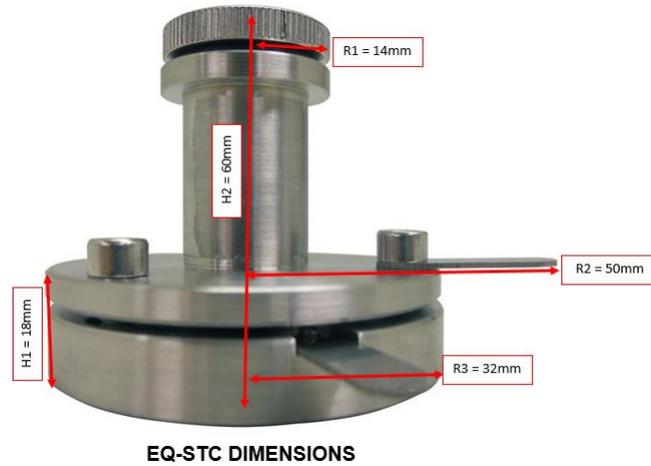


Figura 4.7: Dimensiones de la celda EQ-STC ensamblada.

El costo de esta celda ronda los  $560USD$ . MTI ofrece opcionalmente un baño de oro anticorrosivo en el alojamiento de la batería de testeo que incrementa su costo en  $296USD$ .

#### 4.1.6. Celda in-situ para análisis por rayos X de baterías recargables tipo botón

La celda mostrada en la figura 4.10 es el modelo EQ-STC-BEW (Electro Chemical Spectroscopic Test Cell- Berilium Window) de celda de prueba diseñada por la MTI Corporation (all rights reserved) para baterías recargables tipo botón de distintos diámetros de electrodos y separadores (entre (10 y 24)mm).

Debido a lo mencionado en la sección 4.1.5 una ventana como la allí descrita no sería transparente a radiación con menor longitud de onda como los rayos X  $\approx (0,1 - 10)nm$ . Modificando un poco el diseño anterior se puede poner una ventana de berilio, material conductor de bajo número atómico. A la vez que es transparente a los rayos X, el hecho de que sea conductor permite que la ventana forme parte del electrodo de la batería habilitando el ciclado de la muestra justo en la zona de incidencia del haz, una notable diferencia con el diseño mencionado en 4.1.5 pero similar a otros diseños explicados previamente en este capítulo.

Esta celda con simetría circular cilíndrica cuenta con dos estructuras de acero inoxidable 304 que actúan como electrodos para la batería contenida dentro.

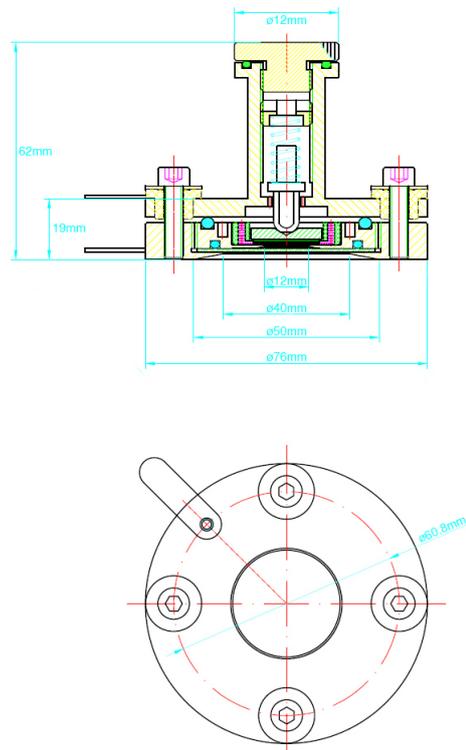


Figura 4.8: Vista en corte transversal de la celda modelo EQ-STC ensamblada



Figura 4.9: Detalle de los componentes de la celda EQ-STC por separado. A) vista de la parte inferior del electrodo que aloja la ventana con pestaña para conector cocodrilo, B)placa de acero, C)aro de teflón perforado, D) vista de la parte inferior del contraelectrodo con sistema de inyección electrolítica y pestaña para conector cocodrilo, E) muelle formado por i) buje ii)resorte y iii)rosca, F) Rosca exterior con o-ring

## CAPÍTULO 4. CELDAS IN SITU



Figura 4.10: Celda con alojamiento para la ventana de berilio: 1)vista inferior de la base del electrodo de acero que aloja la batería y la ventana de berilio, 2)aro de teflón blanco, 3)ventana de berilio, 4)soporte para los electrodos de la batería, 5)o-ring de teflón negro, 6)contraelectrodo con sistema de inyección electrolítico, 7)tornillos de sujeción de cabeza hexagonal.

El electrodo de acero rotulado '6' en la figura 4.10 es idéntico al 'D' mostrado en la figura 4.9 pero en vista superior y con 4 tornillos de sujeción en lugar de 3 y bujes similares a lo antes descrito.

El otro electrodo de acero (1 en la figura 4.10) posee un alojamiento para una batería de testeo del tipo botón de hasta 6mm de espesor (cátodo+separador +ánodo). La principal modificación respecto al electrodo (A) ilustrado en 4.9 es que tanto el alojamiento de la batería como la ventana se ensamblan juntos gracias a la incorporación de una pieza roscada ((4) en la figura 4.10) que permite sellar el sistema electroquímico a la vez que deja un agujero en la parte superior de  $\approx 8\text{mm}$  por donde la radiación ingresa en la ventana de berilio y luego penetra en la batería. El aro de teflón ((3) en la figura 4.10) garantiza que no haya fuga de corriente hacia los laterales del electrodo superior y por lo tanto el ciclado se produzca sólo a través de la batería a analizar, en la figura 4.11 se ilustra dicho ensamblaje .

En la interfaz entre electrodos se coloca el o-ring de teflón que actúa como aislante eléctrico a la vez que preserva hermeticidad. La celda EQ-STC-BEW se vende con un pie que la sujeta para poder alinearla en altura con el plano de alineación del equipo de difracción (Figura 4.13)



Figura 4.11: Detalle del montaje de la ventana de berilio



Figura 4.12: izquierda: vista inferior del porta electrodo ensamblado. derecha: vista superior de la celda ensamblada

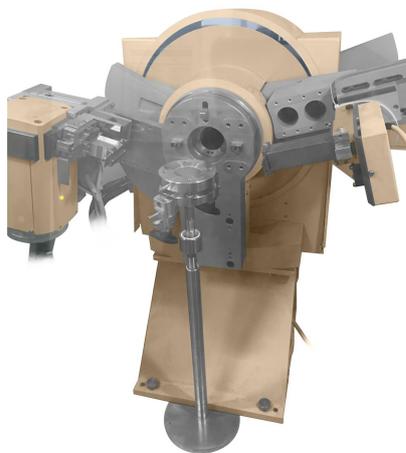


Figura 4.13: Alineación de la celda en un equipo de DRX realizado con un pie ajustable en alturas.

El costo de esta celda es de USD 1,998,00,  $\approx$  %300 mas cara que la versión sin ventana de berilio.

## CAPÍTULO 4. CELDAS IN SITU

## Oreo cell

### En este capítulo

5.1	Simulación: Atenuación de RX	59
5.2	Diseño de una celda electroquímica para estudios in-situ por difracción de rayos X . .	67
5.3	Resultados . . . . .	90

### 5.1. Simulación: Atenuación de RX

Una de las primeras problemáticas en el desarrollo de este trabajo fue modelar, mediante una simulación, la atenuación del haz de rayos X al incidir en la muestra de interés.

Utilizando la ley de atenuación descrita por la ecuación 2.8 simulamos la transmitancia de un haz de radiación para distintos ángulos de incidencia en su paso a través de las capas que conforman la celda in-situ (sección 5.2.2) y estimamos así cuánta va a ser la pérdida por atenuación en distintos materiales debido a la densidad, el coeficiente de atenuación o el espesor. También simulamos la transmitancia para un ángulo de  $90^\circ$  en función de distintos espesores de los materiales.

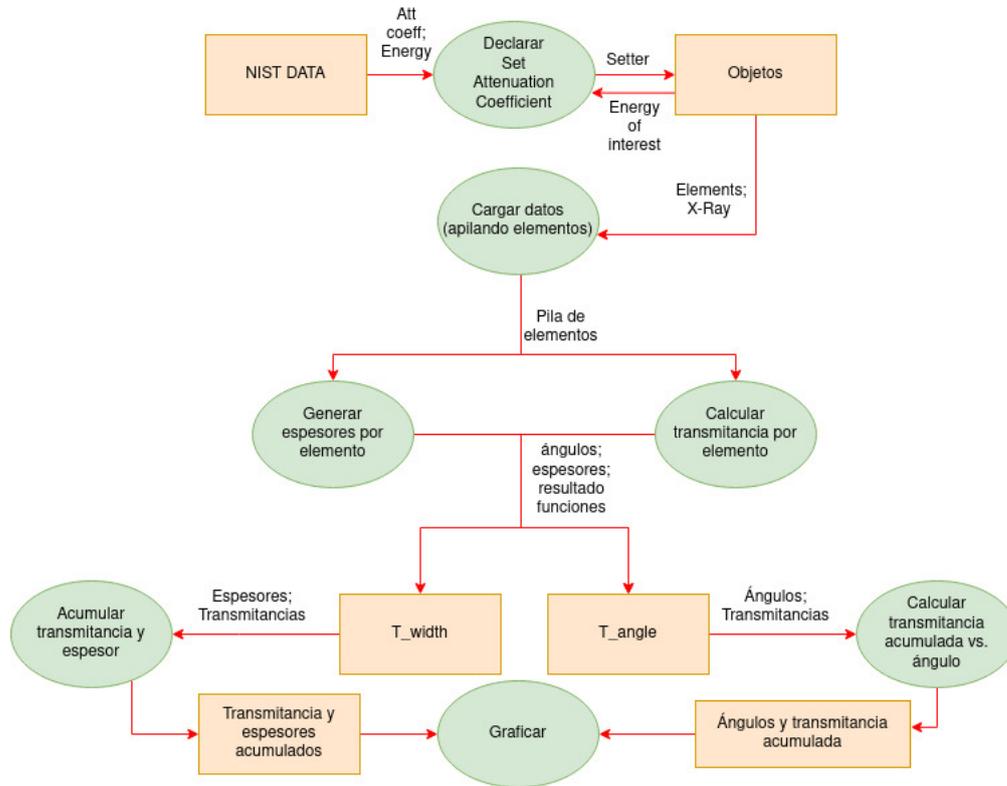


Figura 5.1: Diagrama de flujo de datos (DFD)

En la figura 5.1 esquematizo el diagrama de flujo de datos (DFD) del programa, escrito en Python [2], para modelar el problema en cuestión. Los rectángulos representan información siendo escrita o leída de una base de datos y los globos representan operaciones o procesos mientras que en las flechas figura el nombre de la variable involucrada.

En primera instancia, utilizando la base de datos XCOM del NIST (National Institute of Standards and Technology [5]), obtuve un directorio con archivos de texto plano. Las tablas contenidas en cada archivo tienen, para cada elemento, mezcla o compuesto de interés, el coeficiente de atenuación másico total:  $\mu_{tot}$  (ver sección 2.3.1) para un rango energético de  $1 \times 10^{-3}$  hasta  $2 \times 10^{-2}$  MeV.

Debido a que el haz de radiación del difractor es casi monocromático declaro el valor de energy of interest igual a la energía de la línea  $K_{\alpha}$  del cobre (ver sección 2.6.1) y lo uso para interpolar las tablas obteniendo un coeficiente de atenuación másico para cada elemento en la energía de interés (en la figura 5.1 : Declarar Set Attenuation Coefficient).

En un siguiente paso construyo la base de datos 'Objetos' asignando la densidad  $\rho$  y el espesor  $x_{max}$  a cada elemento de interés, este último medido en el laboratorio (ver sección 5.2.2). Esto, a su vez permite definir un conjunto de Objetos (como explico en 5.1) que representan a los elementos y sus características. Luego construyo una pila de elementos en el orden en que aparecen ante el haz de radiación en la batería in-situ: kapton, níquel, litio, etc. pudiendo variar el tipo de elemento, el orden o la cantidad.

Para cada elemento en la pila el programa calcula, por un lado, un conjunto de valores de espesor linealmente espaciados entre 0 y  $x_{max}$  y los guarda en un archivo (en el directorio '*T\_width*' representado en el diagrama). Simultáneamente el algoritmo calcula la transmitancia, con una función basada en la ecuación 2.8 (con  $\theta = 90^\circ$ ), para cada espesor generado y lo guarda en el mismo archivo que los espesores del elemento correspondiente. Todos estos archivos se almacenan con el nombre del elemento en cuestión.

La función de transmitancia está definida por partes para cada elemento al igual que los espesores, con lo cual para graficar es necesario empalmar los valores que toma al barrer los objetos apilados. Por un lado la transmitancia final del primer elemento debería multiplicar a todas las transmitancias del segundo elemento.

Por otro lado, calculo la transmitancia del segundo elemento para su espesor y se lo asigno a un espesor acumulado, esto es sumándole el valor de  $x_{max}$  del primer elemento. Este proceso se repite para cada elemento en la pila. Ambos procesos están representados en el globo con la leyenda 'Acumular transmitancia y espesor' y la tabla resultante se escribe en el archivo 'Transmitancia y espesores acumulados'. Al graficar la transmitancia acumulada versus el espesor acumulado obtenemos gráficos como los de las figuras 5.4 y 5.6.

Volviendo a la pila de elementos, el programa calcula además e independientemente de lo anterior, un conjunto de valores de ángulo  $\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$  con pasos de  $0.1^\circ$ . El rango angular lo podemos elegir representando en este caso la geometría del difractor utilizado en las pruebas (sección 2.6.1). Por cada elemento en la pila, el algoritmo calcula la transmitancia para cada ángulo y guarda esos valores en un archivo con el nombre del elemento en cuestión (dentro del directorio '*T\_angle*' representado en el diagrama). Por el mismo motivo descrito anteriormente la transmitancia de cada elemento para cada ángulo hay que

multiplicarla por la transmitancia para ese ángulo del elemento anterior generando la transmitancia acumulada. Una vez obtenida se genera el archivo 'Ángulos y transmitancia acumulada' con los valores que su nombre indica. Las gráficas obtenidas se pueden ver en las figuras 5.5 y 5.7.

### **Orientación a objetos**

En este trabajo utilizamos el paradigma de orientación a objetos OOP (Por sus siglas en inglés: Object Oriented Programming) cuyas primas son: modularizar, compartimentar y encapsular. Con aplicaciones que van desde áreas como la medicina, ecología, zoología o sistemas agrícolas pasando por redes neuronales, domótica e inteligencia artificial la OOP se caracteriza por simplificar la simulación de sistemas complejos que varían en el tiempo [21].

Dado que las componentes de una batería pueden cambiar dependiendo el sistema de interés, la base de datos podría hacerse extensiva a varios elementos de la tabla periódica además de compuestos o mezclas de sustancias. Considerando que esa base de datos solo iría en aumento y que cada una involucra el uso de muchas variables (pudiendo incorporar otros parámetros de interés de la celda) una estructura como la de OOP resulta indispensable.

Los objetos como tales poseen una identidad y se caracterizan por tener atributos (datos) y métodos (procedimientos), además los objetos pueden, a través de sus métodos, interactuar entre sí y modificarse a sí mismos.

La estructura de los objetos está determinada por el concepto abstracto que lo representa y se denomina *Clase*. Ésta consta de un constructor, donde defino los atributos, los métodos y declaro además la privacidad de los mismos para cualquier objeto contenido en ella.

Por otra parte el encapsulamiento es una característica esencial de la OOP y consiste en ocultar al usuario el estado del objeto (sus atributos) de modo que sólo se puedan acceder y modificar mediante los métodos. La utilidad del encapsulamiento está en simplificar lo complejo, ya que las clases son como cajas negras de las cuales conozco su comportamiento pero no los detalles internos. Esto se hace prohibiendo selectivamente el acceso a métodos y atributos.

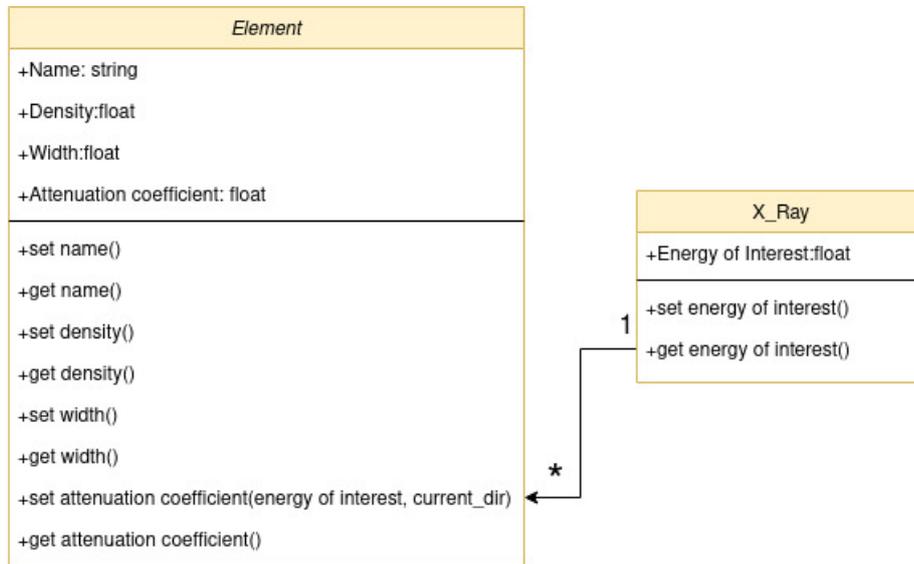


Figura 5.2: Diagrama de clases

La estructura OOP de este programa se puede visualizar en el diagrama de clases de la figura 5.2 dónde los rectángulos representan las 2 clases principales del código. A la izquierda de cada atributo en la figura 5.2 un signo '+' indica si el atributo es público y '-' si es privado. En este trabajo todos los atributos y métodos son públicos pero debería restringirse el acceso a varios de ellos si la estructura de los datos de entrada se complejizara mucho.

En la clase *X-Ray()* declaré un único objeto con el atributo 'energy of interest' asociado a una única energía del haz resultando muy sencillo generalizar a radiación no monocromática cargando más objetos.

Por otro lado generé, como objetos de la clase *Element()*, a los elementos que simulan la celda in-situ, como se puede ver en la figura 5.2 los atributos de cada elemento son: nombre, densidad, espesor y coeficiente de atenuación. El último atributo de un elemento, al depender de la energía de la radiación incidente, genera un vínculo entre las 2 clases (representado por una flecha negra en la figura 5.2). La relación es desde un objeto de la clase X-Ray a muchos de la clase Element, simbolizado con las leyendas: '1' '\*'. El valor de la energía incidente permite interpolar los datos de entrada del programa y generar el setter del atributo 'attenuation coefficient', este flujo de información se puede visualizar en la primera línea de la figura 5.1. Al agregar cada elemento a la pila se carga

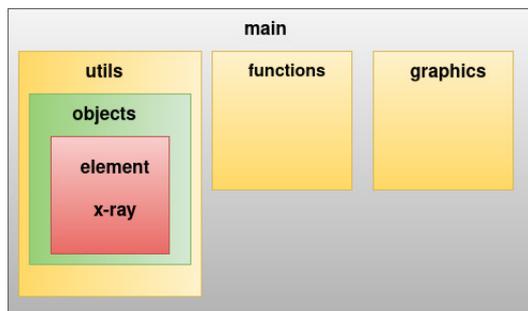


Figura 5.3: Estructura del software

el objeto asociado con todos sus atributos y métodos permitiendo manipular una gran cantidad de datos en una breve lista.

La portabilidad del programa no resulta sencilla de lograr pues para interpolar archivos es necesario conocer el directorio dónde se encuentran. Por este motivo declaro una variable dentro de la clase Element que pregunta la dirección actual del programa dentro del equipo dónde se lo quiere ejecutar. En este sentido también le agregué al código un entorno virtual con las librerías necesarias para correr el algoritmo.

En la figura 5.3 puede verse la estructura global del software desde las capas mas internas que contienen los constructores de las clases hasta las capas externas dónde se generan los gráficos de salida.

## Gráficos

Considerando que el haz de radiación impacta en la muestra atenuándose a medida que atraviesa las sucesivas capas de material y que en su camino hacia el detector atraviesa nuevamente dichas capas simulamos una pila para estudiar el haz justo antes de impactar en el grafito. En el gráfico de la figura 5.4 puede verse la transmitancia en función de la profundidad de penetración para los elementos: kapton, níquel, litio y celgard apilados en la celda in-situ para un ángulo de incidencia de  $90^\circ$ . Del gráfico podemos ver que para un espesor total de los componentes de 0.08958cm y un ángulo de incidencia de  $90^\circ$  la transmitancia resultante es de 0.914.

Teniendo en cuenta la misma pila de elementos pero analizando la transmitancia en función del ángulo en lugar del espesor obtenemos una gráfica como la

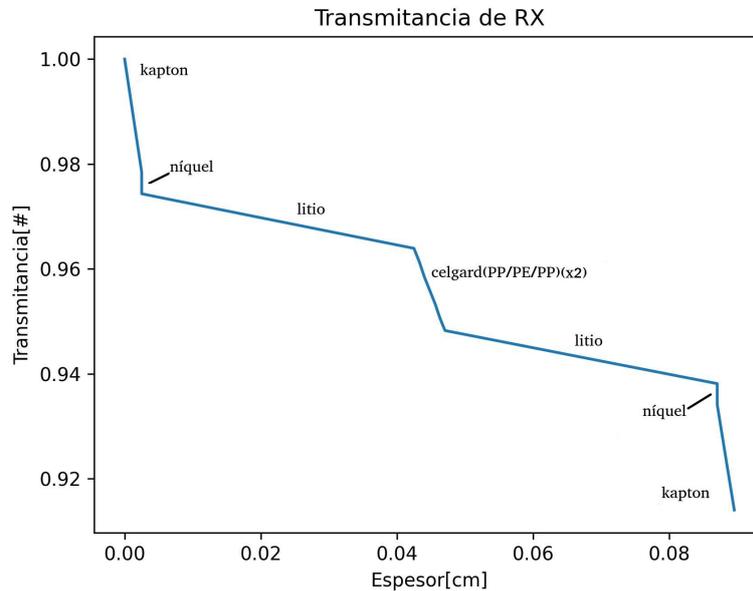


Figura 5.4: Transmitancia en función de la profundidad de penetración para un haz que incide a  $90^\circ$  en una pila de: kapton, níquel, litio y celgard.

de la figura 5.5 en la que se puede ver que la transmitancia acumulada se incrementa en función del ángulo disminuyendo su tasa lentamente. También tenemos que para un ángulo de  $\theta=13.3^\circ$  que corresponde a la reflexión (002) del grafito (ver figura 3.6) la transmitancia toma un valor de 0.677. Mientras que para  $\theta=90^\circ$  recuperamos el valor de transmitancia de 0.914, coincidiendo con el gráfico de la figura 5.4 para el máximo espesor como era de esperar.

Por otra parte simulamos una pila para estudiar el haz justo después de atravesar el grafito. En el gráfico de la figura 5.6 puede verse la transmitancia en función de la profundidad de penetración para los elementos: kapton, níquel, litio, celgard y grafito apilados en la celda in-situ para un ángulo de incidencia de  $90^\circ$ . Del gráfico podemos ver que para un espesor total de los componentes de 0.10358cm y un ángulo de incidencia de  $90^\circ$  la transmitancia resultante es de 0.792.

Teniendo en cuenta la misma pila de elementos pero analizando la transmitancia en función del ángulo en lugar del espesor obtenemos una gráfica como la de la figura 5.7. En la cual podemos ver que para un ángulo de  $\theta=21.7^\circ$  la transmitancia toma un valor de 0.532. Mientras que para  $\theta=90^\circ$  recuperamos el

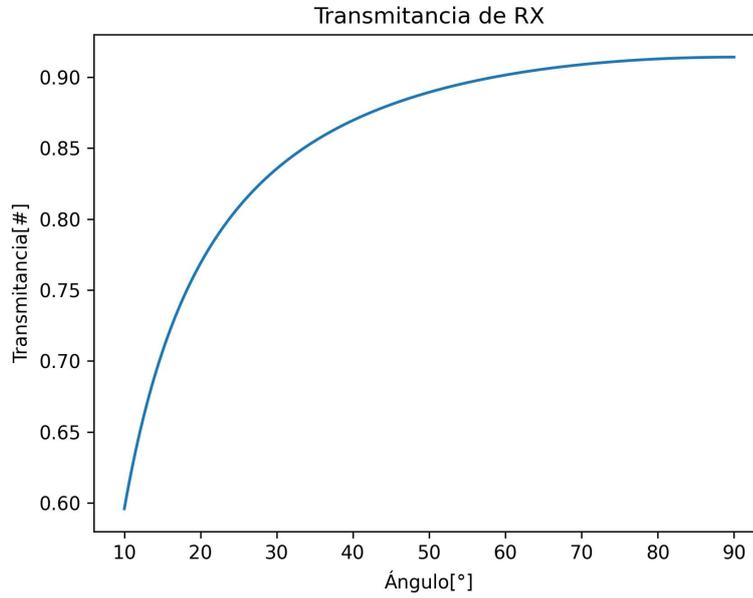


Figura 5.5: Transmitancia para un ángulo de incidencia  $\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$  en una pila de: kapton, níquel, litio y celgard.

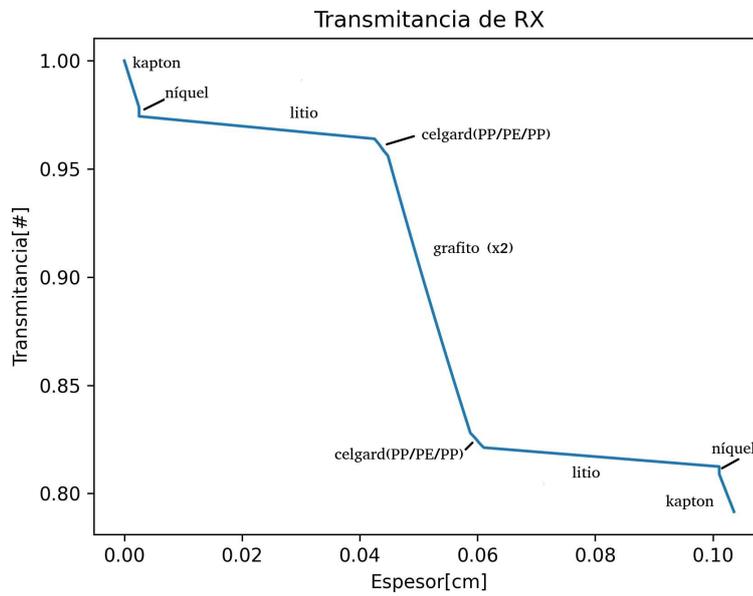


Figura 5.6: Transmitancia en función de la profundidad de penetración para un haz que incide a  $90^\circ$  en una pila de: kapton, níquel, litio, celgard y grafito.

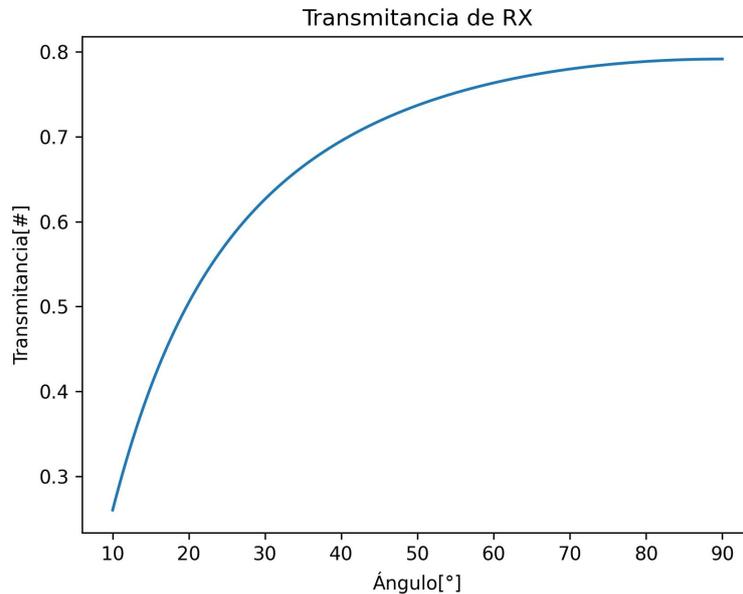


Figura 5.7: Transmitancia para un ángulo de incidencia  $\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$  en una pila de: kapton, níquel, litio, celgard y grafito.

valor de transmitancia de 0.792, coincidiendo con el gráfico de espesores para el máximo espesor como era esperable.

## 5.2. Diseño de una celda electroquímica para estudios in-situ por difracción de rayos X

Teniendo en cuenta los diseños antes explicados puedo afirmar que además de la indispensable ventana transparente a los rayos X existen otros puntos a tener en cuenta en el diseño de celdas in-situ para estudios por XRD. Estos puntos dependen del tipo de fuente de rayos X (difractómetro de laboratorio o luz sincrotrón) y los modos de colección de espectros (reflexión versus transmisión). Mientras que algunas baterías presentan problemas con la corrosión requiriendo materiales del tipo plástico, en las baterías recargables de litio, debido a la alta reacción del litio con el oxígeno, se debe trabajar en un ambiente sin humedad y de atmósfera controlada. Con respecto a la recolección de datos la geometría de reflexión es más frecuentemente usada en difractómetros en contraste a la geometría de transmisión. Además las celdas deben estar diseñadas en base al soporte

que las contendrá en el experimento pues su funcionamiento está fuertemente ligado al equipo de medición. Con lo antes dicho no se puede decir que exista una celda electroquímica ideal. Es por eso que el diseño de una celda in-situ que pueda ser fácilmente fabricada y reproducida además de ser amigable para quien la use debería contemplar características como: que los materiales reactivos sean de sencillo ensamble, que la alineación en el difractor sea rápida y poco compleja al igual que el posterior desmantelado y limpieza, todo ello sin incurrir en costos excesivos.

### Elección de la ventana

En una ventana transparente a los rayos X se busca que haya buena transmisión de fotones de RX con bajas energías (rayos X blandos). Para ello se usan membranas ultra finas, preferiblemente de elementos de bajo número atómico para evitar la absorción de los mismos. Idealmente la ventana debería ser extremadamente delgada, soportar la radiación, ser resistente ante deformaciones mecánicas y hermética ante difusión de gases o líquidos. Debería tolerar grandes cambios de temperatura y soportar vibraciones e impactos. La combinación de estas propiedades, en parte contradictorias, impone un desafío en la elección de la ventana para el diseño. Teniendo en cuenta las celdas comerciales antes descritas haré una breve comparación entre ellas:

Debido a su bajo número atómico, el berilio (usado celdas in-situ como la descritas en 4.1, 4.1.1 y 4.1.6) transmite bien los RX de mediana y alta energía.

Además este material tiene una pobre resistencia a la corrosión, con lo que se hace necesario colocarle una película pasivante, para protegerlo, que reduce aún más la transmisión. Por si fuera poco la toxicidad del berilio genera preocupaciones respecto a riesgos de salud, volviéndolo complicado de manipular [22]. Finalmente el costo de este material puede llegar a triplicar el costo de la celda (4.1.5 vs. 4.1.6) con un valor de  $\approx 1200USD$ .

Los polímeros como el Mylar<sup>TM</sup> (más conocido por sus siglas en inglés: PET) o el Kapton<sup>TM</sup> ( $C_{22}H_{10}N_2O_5$ ) tienen aplicaciones en la industria textil y de envases alimenticios como también en electrónica flexible, impresión 3D, en máquinas de RX o como parte de mantas térmicas para instrumentos, satélites o

naves espaciales. Con unos pocos micrómetros de espesor ( $\approx 25\mu\text{m}$ ) transmiten rayos X (de altas y bajas energías) y, por su naturaleza elástica, soportan bien diferencias de presión, son inertes químicamente y resistentes al vacío. Por otra parte son aislantes eléctricos y ofrecen una limitada capacidad de permanecer estancos a los gases, desventajas que se superan con un metalizado de unos pocos nanómetros de espesor en la cara interior de la ventana volviéndola conductora y estanca (secciones [4.1.2](#), [4.1.3](#) y [4.1.4](#)).

El mylar opera en un rango de temperaturas de  $(-70$  a  $+180)^\circ\text{C}$  mientras que el kapton mantiene sus propiedades físicas, eléctricas y mecánicas en un mayor rango de temperaturas  $(-273$  a  $+400)^\circ\text{C}$  y tiene más capacidad de resistir la deformación por tensión que su contraparte. Una lámina polimérica de  $(560 \times 304)\text{mm}$  cuesta  $\approx 32USD$ .

Recientemente, las ventanas de nitruro de silicio (SiN, descrita en [4.1.4](#)) se convirtieron en un serio competidor para las ventanas antes mencionadas. El SiN es un material inerte químicamente, aislante eléctrico, con buena estabilidad frente a los grandes cambios de temperatura (temperatura máxima de trabajo:  $1900^\circ\text{C}$ ) además de ser muy resistente para ser manipulada y ante diferencias de presión. La ventana fabricada con este material es estanca y exhibe mejor transmisión de rayos X blandos que sus homólogas de berilio o polímeros. Aunque la grilla de silicio que la contiene atenúa la radiación en parte[19].

Un pack de 10 ventanas de SiN de  $(5 \times 5)\text{mm}$  montadas en un marco de silicio cuesta  $\approx 350USD$  y su espesor oscila entre 100 y 200 nm. Como este material es aislante eléctrico también se le hace un metalizado (como mencioné en [4.1.4](#)).

La lámpara de cobre del difractor PANalytical emite RX duros (explicado en la sección [2.6.1](#)) con lo cual no es esencial que la ventana sea transparente a RX de bajas energías aunque quizás si sería necesario en el caso de diseñar un modelo adaptado a algún tipo de luz sincrotrón de bajas energías.

Por otro lado, teniendo en cuenta la simulación explicada en la sección anterior una ventana de kapton metalizada con unos pocos nanómetros y una elección adecuada de componentes en la celda electroquímica tiene suficiente transmitancia para levantar un espectro de DRX del ánodo de grafito.

Finalmente decidimos que el kapton metalizado reúne las mejores características, resumiendo: es el de menor espesor, más liviano, de alta resistencia mecánica y buena flexibilidad, con buena transparencia a RX duros. También es inerte químicamente y de baja toxicidad, lo que lo hace fácil de manipular, volviéndose conductor y estanco una vez metalizado además que posee un valor monetario inmejorable.

La siguiente etapa involucró una serie de prototipos vía un software de diseño tipo CAD (Computer Aided Design) para diseño, fabricación e ingeniería asistida por computadora, esto permitió obtener, vía impresión 3D (en los LEFs de FaMAF (UNC)), los primeros prototipos de la celda.

### **Primer Prototipo**

En el primer diseño (ver Figura 5.8) repliqué en gran medida el método de inyección electrolítica de las celdas in-situ comerciales de los modelos explicados en 4.1.5 y 4.1.6; al igual que el sistema de electrodos metálicos con simetría cilíndrica aislados entre sí por un o-ring de goma y bujes aislantes para los tornillos.

La batería de testeo contenida en la celda sería similar a la descrita en la figura 3.3, exceptuando las cazoletas de contacto y ensamblada como explico en 5.2.2.

Por razones que tienen que ver con economía en el diseño, estética y razones de mecanizado, en el diseño CAD situé el origen de coordenadas de cada pieza coincidiendo con un eje (a lo largo de la dirección z) que coincidiera a su vez con el centro de alineación del haz y centro de simetría de la ventana, buscando que la celda sea lo más simétrica posible. Por otro lado, una idea central en este diseño, es no tener que recurrir a un pie para alinear la celda en el equipo (como el de la figura 4.13) por eso en este prototipo rompimos la simetría cilíndrica para adaptar la celda al soporte descrito en la figura 2.14. Las dimensiones de la celda las determiné a partir de las figuras 4.7 y 4.8, mientras que la porción recortada de los cilindros provino de tomar medidas del soporte del difractor con un calibre y de haber establecido la posición del centro de alineación del haz con una pastilla fluorescente (como explico en la sección 2.6.1).

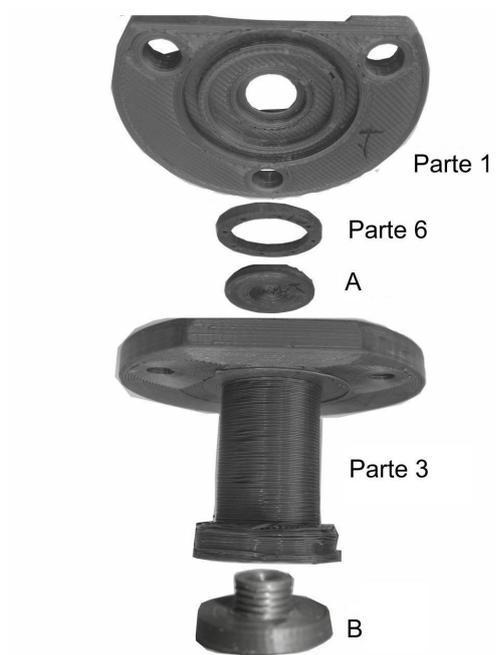


Figura 5.8: Impresión 3D del primer prototipo: Parte 1) vista que representa la parte inferior del electrodo que aloja la ventana y un o-ring de goma; Parte 6) representa el aro de teflón perforado; A) rosca exterior con o-ring; Parte 3) representa el contraelectrodo con sistema de inyección electrolítica; B) representa la placa metálica.

El prototipo mostrado en la figura 5.8 consta de 5 piezas (no incluye los bujes para los tornillos ni el o-ring): La Parte 1 aloja un agujero para pegarle en la cara interior una ventana de kapton, el diámetro ( $\approx 10\text{mm}$ ) lo elegí teniendo en cuenta las dimensiones de la celda botón 3.3. Además el borde de la ventana cuenta con una forma cónica de  $\approx 20^\circ$  de inclinación pues espero medir el grafito puro que presenta un pico de DRX intenso un poco por encima de los  $20^\circ$  (como muestra la figura 3.6). Tanto el diámetro de la ventana como la inclinación de su perfil los elegí de modo que la huella del haz de RX se mantenga dentro de la ventana (como describo en 2.6.1).

En esta misma pieza también se pueden ver los alojamientos para un o-ring y un aro de teflón (Parte 6 en la figura 5.8). El primero destinado al aislamiento eléctrico entre electrodos y sellado del sistema electroquímico y el segundo a garantizar que la circulación de corriente ocurra a través de las capas de la celda botón .

La Parte 3 representa el electrodo de trabajo de la batería alojada en su interior. Los 3 agujeros roscados para tornillos se ajustan desde abajo hacia arriba asegurando buen contacto eléctrico (igualando el potencial eléctrico de los tornillos con el contraelectrodo).

La estructura de la batería de testeo dentro de esta celda sería algo similar a la figura 3.3 ensamblada sin los contactos(WE) y (CE) ya que los reemplazarían la Parte 3 y Parte 1 respectivamente. La pieza A en la figura 5.8 representa la placa metálica que, junto con el buje resorte, actúan como muelle presionando la batería de testeo contra la ventana garantizando buen contacto eléctrico. La pieza B es la rosca que sella el canal electrolítico.

### **Segundo prototipo**

En este prototipo adoptamos una nueva forma de ensamblar la batería de testeo contenida entre los electrodos (como explico en la figura 5.14, sección 5.2.2) elementos que de ahora en adelante llamaré 'parte activa' de la celda. Esto induce cambios de diseño importantes, empezando por la Parte 3 (Figura 5.9). Por un lado le quitamos el sistema de inyección de electrolito junto con el sistema de muelles y lo reemplazamos por un nuevo electrodo de trabajo del mismo diámetro que el

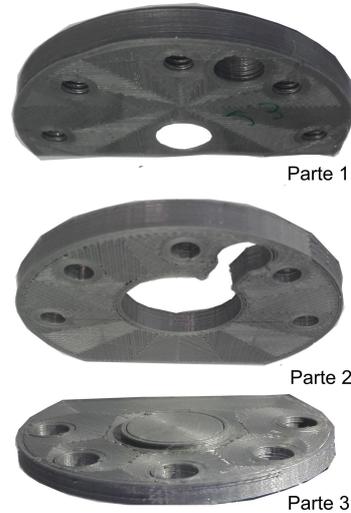


Figura 5.9: Impresión 3D del segundo prototipo: Parte 1) vista que representa la parte inferior del electrodo que aloja la ventana con rosca de alojamiento para un septum comercial; Parte 2) representa una pieza aislante con canal de inyección de gases y líquidos; Parte 3) representa el contraelectrodo.

contraelectrodo, a su vez truncado para poder adaptarlo al equipo incorporando un escalón circular (del diámetro de la cazoleta de la celda botón) en la parte central de  $2mm$  de alto. La idea es que entre el escalón, la incorporación de espaciadores y de 5 tornillos de ajuste en lugar de 3, podamos asegurar un buen contacto eléctrico dentro de la batería de testeo.

En reemplazo del canal de inyección electrolítica introducimos un septum comercial en la celda que consiste en una rosca con control de ingreso de gases y o líquidos y que además puede adaptarse para funcionar como un tercer electrodo.

En la Parte 1 decidimos eliminar el o-ring y aro de teflón (Parte 6 en la 5.8) como sistema de aislamiento eléctrico entre electrodos y reemplazarlos por una pieza nueva: la Parte 2 en la figura 5.9. Con lo cual los agujeros de alojamiento para esas piezas en la Parte 1 se eliminan, presentando ahora una cara lisa, cara que considero de ahora en más, que debe coincidir con el plano de alineación ilustrado en la figura 2.14. Además incorporo un nuevo agujero roscado para alojar el septum y 2 agujeros roscados nuevos para tornillos.

La Parte 2 en la figura 5.9 tiene un espesor de ( $\approx 5mm$ ) y cumple otra función en este diseño que consiste en ser la pieza que, sosteniendo toda la celda,

se agarre al soporte del equipo (detallado en la figura 2.14). Esto es necesario para prevenir un cortocircuito entre electrodos mediado por el equipo debido al contacto entre partes metálicas de la celda in-situ y el soporte. Teniendo en cuenta estas consideraciones, esta pieza debería ser de algún material aislante pero a la vez rígido (por ejemplo teflón). Esta parte cuenta además con 5 agujeros pasantes para los tornillos de ajuste, un agujero central para alojar la celda de testeo y un canal cuya función es comunicar el sistema de inyección del septum con la batería.

En reemplazo del o-ring decidimos incorporar gomas cortadas a medida entre cada electrodo y la pieza central para garantizar hermeticidad (ver figura 5.10 más adelante). El incremento en el número de tornillos permite aumentar la presión sobre estas gomas posibilitando un sistema estanco.

Además notamos un error en las medidas de la parte truncada para adaptar al equipo, con lo cual luego de cambiarla, la ventana queda situada mucho más próxima al borde plano de la Parte 1.

Con el segundo prototipo impreso, ensamblado con 5 tornillos metálicos y el septum hicimos la primera prueba en el difractor PANalytical. Testeo de índole puramente geométrica y de alineación grosera que permitió elegir qué colimadores del equipo PANalytical permiten enfocar el haz dentro de la ventana (ver sección 2.6.1). Para alinear usamos HOPG (Highly Oriented Pyrolytic graphite). Estas pruebas arrojaron resultados que nos hicieron introducir algunos cambios en el diseño.

### **Tercer prototipo**

Dado que la fluorescencia del hierro es fuente de ruido si está muy cerca de la muestra, decidimos quitar el septum del electrodo superior y mover la ventana unos mm más cerca del borde, tomando así una forma semi-circular (Parte 1 figura 5.10). Por otra parte notamos que el contacto eléctrico de conectores tipo banana son mejores que las pestañas metálicas para conectores cocodrilo (como en la figura 4.9) con lo cual incorporamos los primeros al diseño (Parte 1 y Parte 3 en la figura 5.10) siempre teniendo en cuenta que nada se interponga en el camino óptico del haz de RX.



Figura 5.10: Tercer prototipo: Parte 1) vista superior de la impresión 3D del electrodo que aloja la ventana con 5 agujeros roscados y conector tipo banana; Parte 2 septum) pieza aislante con canal de inyección de gases y líquidos; Parte 3) impresión 3D del contraelectrodo con rosca para un septum, 5 agujeros pasantes para bujes y conector tipo banana. Parte 5) y Parte 5 septum) Piezas de goma aislante, una de ellas con orificio para septum. Septum roscado

Respecto a la pieza aislante central decidimos mecanizarla usando resina aislante: POM (polioximetileno), material similar al teflón que se caracteriza por su alta resistencia mecánica, buenas características dieléctricas, fácil mecanización y bajo costo (Parte 2 septum en la figura 5.10). Modifique además el agujero del septum para que coincida con la geometría del canal de inyección basado en cambios en la parte 3. El proceso de mecanización requirió el diseño de los primeros planos impresos de la celda (que se pueden ver en los anexos A.1 y A.2)) hechos en las máquinas de CNC (control numérico por computadora) del taller de FaMAF.

Además decidimos hacer 2 versiones de la celda: una que incorpore el septum en su funcionamiento y una que no, lo que dio lugar a dos diseños de la parte aislante central, una con y otra sin canal para el septum (Parte 2 septum en la figura 5.10).

En la Parte 3 incorporé un agujero de menor tamaño para alojar al septum (algo que explico en la sección 5.2.3). Además establecimos las medidas de los bujes aislantes (Parte 4) para los tornillos (ver anexo A.3). Estas piezas también la mecanizamos en POM.

Por último agregamos dos partes de goma de 2mm de espesor ('Parte 5' y 'Parte 5 septum' en la figura 5.10) cortadas con láser, lo que requirió vectorizar un pdf con los planos del diseño (ver anexos: A.4 y A.5)).

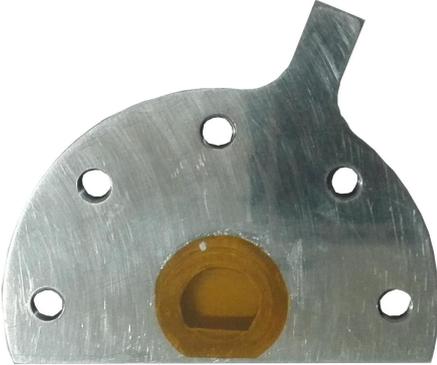
### **Primer celda mecanizada**

Para el mecanizado de los electrodos metálicos consideramos inicialmente utilizar el mismo acero que las celdas 4.1.5 y 4.1.6 pero éste no aguanta ambientes salinos o soluciones de cloruro con lo cual nos decidimos por usar acero 316 L cuya principal diferencia con el antes mencionado es la incorporación de molibdeno a la aleación de níquel y cromo y una menor cantidad de carbono, lo que lo hace uno de los aceros más resistentes de la industria [23].

Los planos de los 5 bujes de aislación de los tornillos los detallo en el anexo A.3 y están mecanizados en POM (mismo material que para la Parte 2).



(a) Parte 1 enmascarada con papel autoadhesivo.



(b) Ventana colocada

Figura 5.11: Procedimiento para colocar la ventana de kapton



Figura 5.12: Primer mecanizado con ventana de kapton, metalizado de oro paladio y pintura de plata en la interfaz.

Luego colocamos la ventana de kapton en la Parte 1 como muestra la figura 5.11. Con un sacabocados (cuyos diámetros se pueden ver en la misma figura) corté máscaras de papel autoadhesivo y la ventana de kapton. Luego de colocar las máscaras, esparcí el pegamento epoxi con la espátula, quité las máscaras y con la pinza coloqué la ventana. Seguidamente metalizamos la ventana (en el LAMARX) con 25nm de oro (% 70) paladio (%30) (pues un aluminizado podría reaccionar con el litio).

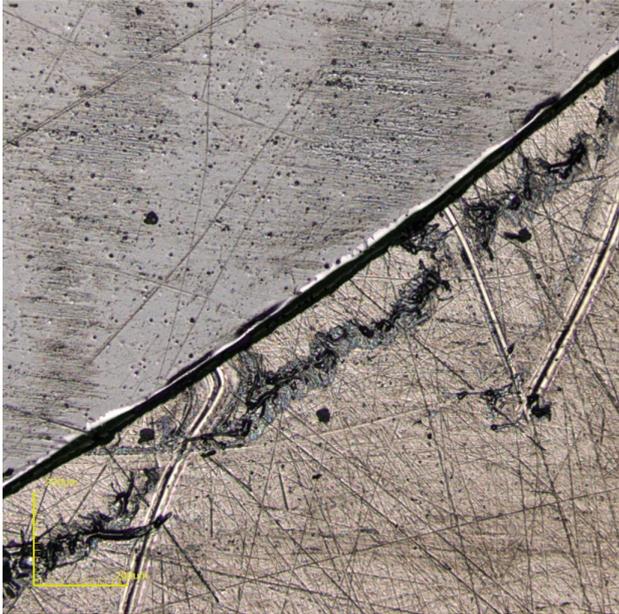
### 5.2.1. Conductividad

Para estudiar el contacto eléctrico entre la ventana y el contraelectrodo testearmos con un multímetro, al no obtener conductividad decidimos observar la interfaz kapton-contraelectrodo en el microscopio confocal del LAMARX (ver figuras 5.13a y 5.13b).

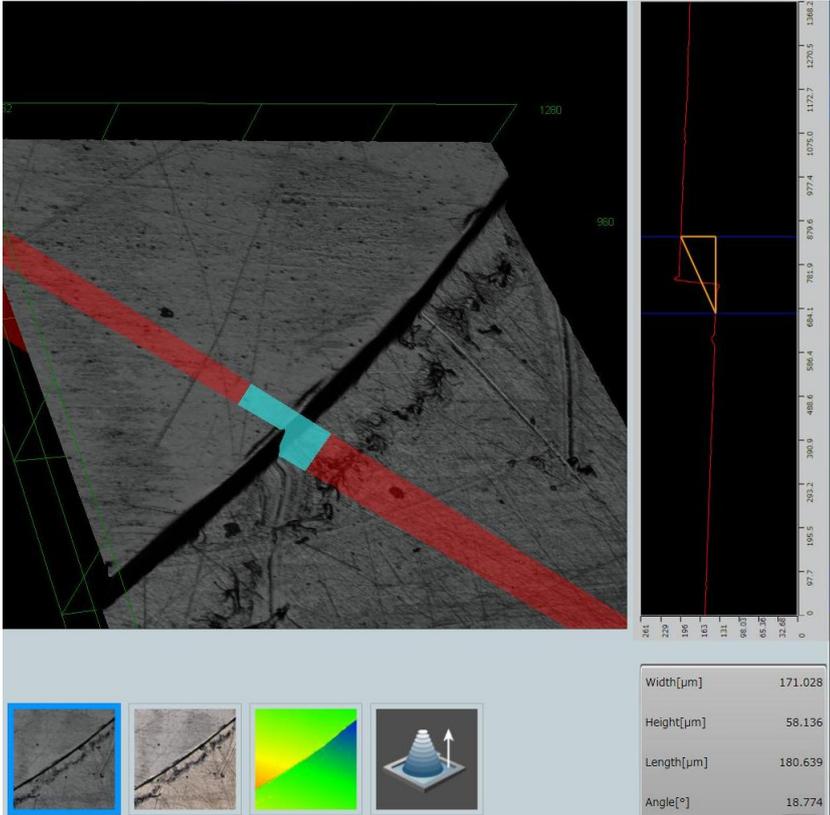
Con el primer mecanizado terminado observamos en el microscopio confocal la interfaz entre el kapton y el acero, como muestran las imágenes 5.13a y 5.13b. Medición que evidencia una barrera muy alta (58.136  $\mu\text{m}$  de altura) para la conducción electrónica entre ambas partes.

Para superar la barrera de potencial de los electrones decidimos pintar la interfaz con pintura de plata (como se ve en la figura 5.12). Una nueva medición con el multímetro indicó conductividad entre el acero y el metalizado.

A continuación describo en detalle el ensamblado de la celda electroquímica, que aloja la oreo celda, utilizada en los sucesivos testeos de diseño.



(a) Interfaz kapton - acero



(b) Interfaz kapton - acero. Diferencia de alturas: 58.136  $\mu\text{m}$

Figura 5.13: Microscopio confocal.

### 5.2.2. Preparación de la celda electroquímica

Dado que el material de interés para el experimento de XRD es el grafito, lo óptimo es que la radiación ingrese al sistema a través de las capas que menos absorben. Así es el litio quien tiene que estar en contacto con el contraelectrodo.

La forma básica de ensamblar la celda es como esquematiza la figura 5.14. El ensamblado se hace en atmósfera de argón controlada (con proporciones menores a 1 p.p.m. (parte por millon) de agua y oxígeno) con una presión de  $\approx 6$  mbar (0.006 atm) quedando cerrada herméticamente.

Como contraelectrodo utilizamos discos de litio metálico (99.9 %, ALDRICH 265993) de  $400\mu\text{m}$  de espesor. Y como electrodo de trabajo: grafito de  $\approx 70\mu\text{m}$  de espesor pintado (con pintura PVDF ( $(C_2H_2F_2)_n$ )) sobre una lámina de cobre de  $9\mu\text{m}$  de espesor.

Usamos separadores Celgard<sup>®</sup> 2325 ( $23\mu\text{m}$  de espesor con poros de  $25\mu\text{m}$ ) embebidos en  $60\mu\text{l}$  de electrolito en una mezcla 1:1 (en volumen) de carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC) con una concentración de 1 mol de LiPF<sub>6</sub> (EC/DMC11). Como expliqué en 3.1 el separador es una membrana polimérica microporosa, éste en particular tiene una estructura tricapa *PP/PE/PP* [12]. La cazoleta la armamos con el cuidado de que cada componente en su interior esté lo más alineado posible con los demás para garantizar un correcto ciclado. El número de espaciadores incorporados al sistema puede variar.

### 5.2.3. Testeos de diseño

En el primer testeo de la celda mecanizada ensamblamos la batería con espaciador+resorte+espaciador y la parte electroquímica dentro de la cazoleta con 6 espaciadores más entre la cazoleta y el electrodo de trabajo, midiendo una diferencia de potencial entre electrodos de  $\approx 0,2V$  indicando que la celda está en cortocircuito.

Notamos que cerrar la celda enroscando de abajo hacia arriba al mismo tiempo que la celda botón tiene que mantener sus componentes lo más alineados posible dificulta enormemente el armado.



Figura 5.14: Ensamblado de la parte básica de la celda botón tradicional (3.3) con la cazoleta de contacto del CE en el lugar del WE (4), siguiendo en orden: 5)resorte, 6)espaciador, y la parte electroquímica: 1)electrodo de trabajo, 3)separador y 2) contraelectrodo.

Montamos la celda en el difractómetro PANalytical (sin conectar los electrodos a una fuente), desde un comienzo la celda no se adaptaba bien al soporte del equipo, por un lado nos percatamos que los electrodos iban a entrar en contacto con el metal del mismo produciendo un cortocircuito, consecuentemente colocamos cinta aislante en las partes metálicas de la celda expuestas. Por otro lado, la Parte 3 era muy alta haciendo tope con el frente curvado del resorte y además la Parte 2 se sujetaba pobremente del mismo por ser muy baja. Por lo anterior y por su propio peso toda la celda vencía el resorte inclinándose hacia adelante. Con un poco más de cinta aislante la enderezamos para alinearla.

En el difractograma notamos que la señal se separaba del fondo recién a los  $\approx 25^\circ$  claramente indicando que los RX no incidían en la ventana a partir de los  $20^\circ$  como esperábamos. Buscamos los picos del cobre (presente en el electrodo de trabajo) pero sólo pudimos observar unas pocas variaciones sobre el fondo con más forma de montaña que de pico. Además observamos fluorescencia a bajo ángulo proveniente del hierro (seguramente debido a la ionización de los átomos de hierro debido a la lámpara de cobre) y algunos picos de acero ligeramente corridos hacia ángulos mayores que lo indicado en bibliografía. Todo lo anterior nos llevo a concluir que alguna parte de hierro estaba haciendo sombra sobre la ventana.

Además se hizo evidente que la goma usada era muy gruesa (haciendo necesario usar hasta 8 espaciadores en el ensamblaje).

## CAPÍTULO 5. OREO CELL

Terminado el experimento desarmamos la celda y la limpiamos notando que la cazoleta se deformó homogénea y simétricamente por la fuerte presión ejercida por los tornillos.

Por los resultados obtenidos decidimos introducir varios cambios en el diseño dando lugar a la celda de la figura 5.15 consecuencia de modificar el primer mecanizado.

En primer lugar rebajamos los bordes de la Parte 1 para que coincidieran con la zona de incidencia y difracción del haz (en la Parte 1 en la figura 5.15 se puede ver la diferencia de alturas en el borde exterior).

En la parte 3 decidimos quitar bastante material dejando la altura original solo en los bordes donde se alojan los bujes aislantes y el septum (en la Parte 3 de la figura 5.15 se ve el escalón resultante). Esto último tuvo el beneficio adicional de hacer a la celda mucho más liviana.

Reemplazamos la goma que conforma la Parte 5 y Parte 5 septum por una más delgada (de 0,8mm de espesor). Y rediseñamos la Parte 2 (equivalentemente Parte 2 septum) incrementando su espesor unos milímetros y haciéndole un escalón en forma de media luna en cada cara como alojamiento para la goma, modificaciones que se pueden ver en las Parte 2 en la figura 5.15.

El rebajado de la Parte 1 y el cambio de goma llevó a que los tornillos asomen sobre la superficie de la pieza 1 interrumpiendo el camino del haz, con lo cual hubo que cortarlos. De los 5 tornillos M5 con roscado de 20mm de largo rebajamos 2 de los 3 a 15mm y los otros a 17mm, además introdujimos ranuras en la parte inferior de los tornillos (es decir la parte en contacto con la cara superior de la celda) para que la celda se pueda alinear enroscando desde arriba y recién ahí ajustar desde abajo, facilitando el ensamblado.

Con este diseño hicimos la segunda prueba de funcionamiento: ensamblamos la Oreo celda(sin la batería dentro) para evaluar como se adaptaba el nuevo diseño al soporte del difractor. Pudimos notar una mejora en la sujeción: el resorte no se vencía y agarraba bien la Parte 2 manteniendo la celda alineada. Además la Parte 3 no hacía tope ni entraba en contacto eléctrico con el soporte. Sólo persistía un problema: la Parte 1 estaba en contacto eléctrico con el soporte (como se puede ver en la figura 5.16), justamente porque la cara plana de esta pieza la diseñe de

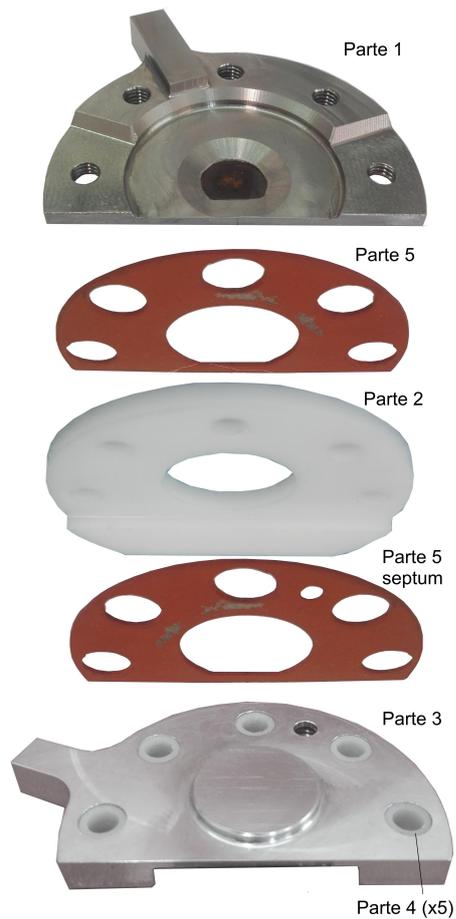


Figura 5.15: Vista en picado del primer mecanizado modificado de la oreo cell: Parte 1) vista superior del electrodo que aloja la ventana con 5 agujeros roscados y conector tipo banana, con ventana de kapton y metalizado de oro paladio; Parte 2) pieza aislante y de soporte; Parte 3) contraelectrodo con rosca para un septum, 5 agujeros pasantes con bujes aislantes y conector tipo banana. Parte 5) y Parte 5 septum) Piezas de goma aislante, una de ellas con orificio para septum.



Figura 5.16: Montaje en el equipo PANalytical del primer diseño mecanizado modificado. La cara posterior de la Parte 1 entra en contacto con una parte metálica del equipo.

modo que coincida con el plano de alineación (indicado en la figura 2.14) razón por la cual colocamos cinta aislante en el soporte.

Colocamos en el interior de la celda una muestra de titanio, en el difractograma notamos que la señal se separaba del fondo a menor ángulo que en la medición anterior pero aún indicando que los RX no incidían en la ventana a partir de los  $20^\circ$ . Pudimos levantar exitosamente algunos picos del titanio para ángulos altos.

Como la celda se adaptó mayormente bien al equipo decidimos hacer el primer experimento in situ, para ello hizo falta metalizar nuevamente la ventana con oro paladio y sucesivamente pintar la interfaz con pintura de plata.

En esta prueba in-situ ensamblamos la celda con arandela metálica+ espaciador+resorte+ espaciador+ parte electroquímica y medimos un voltaje inicial de 3.36 V indicando que la celda estaba cargada y no en corto como en el primer testeo. Montamos la celda en el difractómetro y la conectamos al AutoLab como muestra la figura 2.13, el conector rojo se conecta en el electrodo de interés (en este caso el electrodo de trabajo), el conector azul va en el contraelectrodo y el tercer electrodo (de referencia) no se conecta pero lo haría en caso de que la celda incorpore un tercer electrodo.

El primer difractograma lo hicimos en la celda armada sin ciclar en un rango angular entre  $20^\circ$  y  $34^\circ$  en búsqueda del pico de grafito en  $\approx 26^\circ$ , como el

mostrado en la figura 3.6. No tuvimos éxito indicando que aún la radiación no estaba incidiendo en la muestra. Al desarmar la celda el litio, el celgard, el grafito y la ventana estaban pegados entre sí pero bien alineados lo que sugiere que el haz de RX no estaba incidiendo en la muestra por otro motivo.

El experimento galvanostático, también llamado cronovoltametría, como expliqué en la sección 3.2 arrojó resultados que indicaban que la celda cicló una sola vez habiendo entrado en corto poco después de ser ensamblada.

### Diseño Final

Los resultados de la última prueba, en principio desconcertantes, nos hicieron percatar de un error de diseño en la ventana, como mencioné en 5.2 la inclinación angular de la ventana es de  $20^\circ$  pero el difractómetro tiene una configuración  $\theta - \theta$  lo que implica que el ángulo de inclinación del cono debe ser de  $10^\circ$  para levantar un espectro a partir de los  $20^\circ$ . Además de esto, en la figura 5.16 se ve que la ventana no es simétrica, esto se debió a que en el diseño dejé un 'ángulo vivo', una cuña sin espesor que hace muy complejo el mecanizado. Teniendo en cuenta lo anterior rediseñé el cono de la ventana con un nuevo perfil de inclinación de  $10^\circ$  y un espesor mínimo de material en el borde interior, con esto recuperó su forma circular original (como se puede ver en los modelos de las figuras 5.17 y 5.18). El plano de esta pieza se puede ver en el anexo A.7.

Como ya mencioné antes, para que haya buen contacto eléctrico, los componentes de la batería tienen que estar fuertemente presionados contra la ventana por la cual ingresa radiación, pero además es el litio el que tiene que estar en contacto con la ventana metalizada, no la cazoleta de la celda botón pues produce cortocircuito. Para garantizar ambas cosas, tras delicadas mediciones, decidimos rebajar ligeramente el escalón central circular de la Parte 3 y reintroducimos en el diseño el aro aislante del primer prototipo ligeramente modificado (Parte 6 de ese diseño) cuya forma se detalla en el anexo A.6. Su propósito es estar alojado en la cazoleta de la celda botón cubriendo el borde superior de la misma de material aislante a la vez que ayuda a alinear los componentes de la batería durante el ensamblado (figuras 5.17 y 5.18). Esta pieza está ligeramente descentrada respecto al eje de simetría para permitir una buena alineación entre la celda de testeo, la ventana y la huella del haz de radiación.

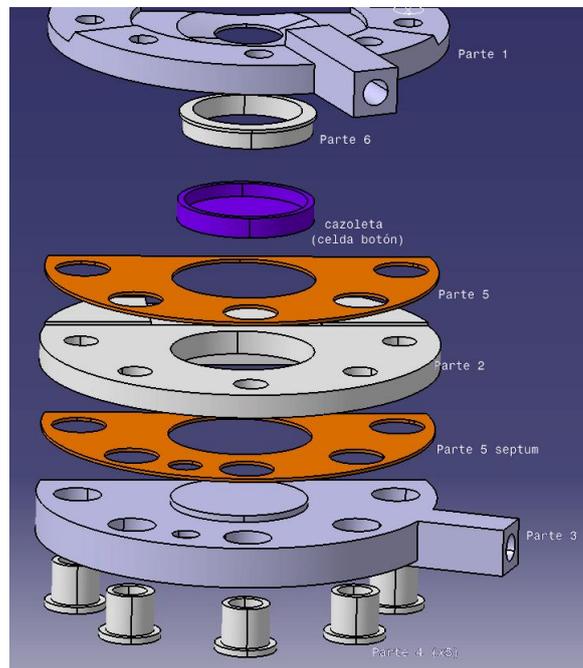


Figura 5.17

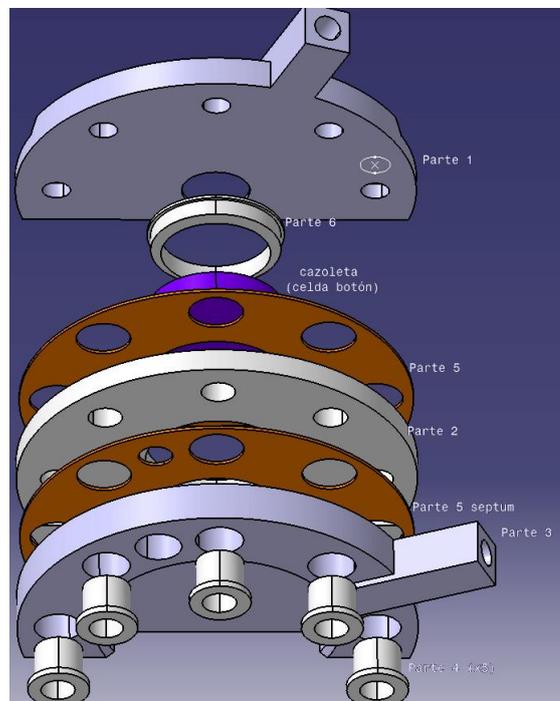


Figura 5.18

## CAPÍTULO 5. OREO CELL

Con este nuevo diseño hicimos el cuarto testeo. En esta prueba estudiamos si funcionaba la parte electroquímica únicamente, para eso hicimos un experimento ex-situ con la oreo celda conectada al AutoLab. Tras 3 días de ciclado observamos que la celda cicló solo una vez. Al desarmarla observamos corrosión en la ventana, indicando que ocurrió una reacción química entre el metalizado y el litio metálico, algo que antes no habíamos notado pues el sistema no había permanecido el suficiente tiempo cerrado para desencadenar este tipo de reacciones. Por otro lado, al desarmarla se observó que la lamina de Li permaneció inalterada evidenciando indirectamente que la celda era efectivamente estanca.

Los resultados arrojados por el test ex-situ llevó a reemplazar el metalizado de oro paladio del contraelectrodo por un baño de níquel de 100 nm de espesor y la pintura de plata de la interfaz por cinta de carbono para prevenir que el litio reaccione al entrar en contacto con la ventana.

Además introdujimos una última modificación en la Parte 2: incorporamos un escalón en la zona de agarre con el soporte del equipo para poder controlar la alineación de celda usando suplementos. En las figuras 5.17 y 5.18 se puede ver la Parte 2 con su última modificación, mientras que en la figura 5.19 está ilustrada la geometría de inyección del sistema del septum. Los planos se pueden ver en los anexos A.1 y A.7.

Con los nuevos cambios introducidos realizamos un nuevo experimento ex-situ. Midiendo un voltaje que indicaba que la celda no estaba en corto la montamos en un ciclador similar al Autolab marca Arbin. La celda ciclo un total de 49 veces, permitiendo obtener los resultados explicados en 5.3.2. Aunque cabe mencionar que a partir del tercer ciclo la corriente incrementó abruptamente su valor absoluto.

Este test nos permitió concluir que es posible ciclar en la celda. Esto nos impulsó a probar nuevamente la celda en el equipo de DRX para determinar el plano de alineación de la muestra de interés.

En primer lugar hicimos difracción en el grafito pintado en cobre montado en un sujeta muestras de cuarzo del equipo PANalytical. Detectando el pico de mayor interés del grafito (el de menor ángulo en la figura 3.6) en  $\approx 26.6^\circ$ , un poco por encima del valor hallado en la bibliografía).

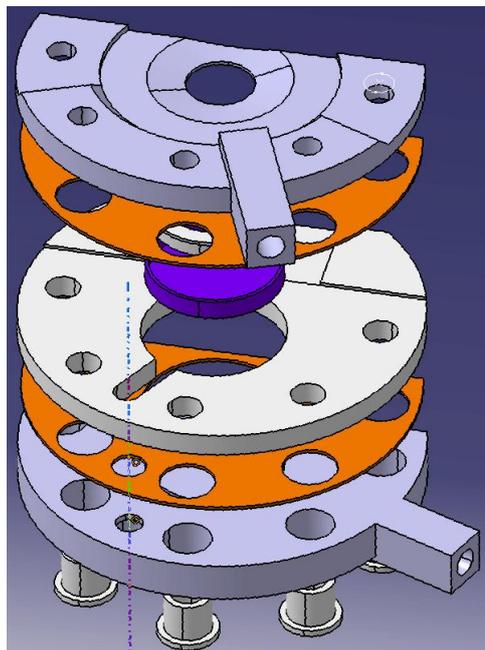


Figura 5.19: Detalle del canal de inyección del septum

Posteriormente armamos la oreo celda alojando en el interior de la cazoleta el grafito pintado en cobre antes medido y encima espaciadores perforados (con un diámetro lo suficientemente grande para no obstruir la radiación), estas arandelas representan un "falso litio" pues el litio metálico es fuertemente reactivo y es mejor usarlo cuando es estrictamente necesario. La alineación la llevamos a cabo colocando y quitando suplementos (de  $250 \mu\text{m}$  y  $500 \mu\text{m}$ , imitando los tamaños típicos de los discos apilados por encima del ánodo en una celda funcional). Estos suplementos los ubicamos en el escalón donde engancha el soporte en la Parte 2, comparando con el difractograma de referencia cada vez que agregábamos o quitábamos uno. El efecto de los suplementos es modificar el área activa explicada en la sección 2.6.1. Luego de numerosas mediciones determinamos que combinar un suplemento de  $500 \mu\text{m}$  y uno de  $250 \mu\text{m}$  es lo óptimo, con una diferencia cercana a  $1^\circ$  entre picos del difractograma medido y el de referencia. Levantando por primera vez el pico de grafito de  $\approx 26^\circ$  dentro de la oreo cell.

Por otro lado medimos el espectro de difracción del separador celgard encima del ánodo de grafito en cobre en el portamuestras de cuarzo, para determinar la influencia de su espectro en el difractograma de la celda armada. Este polímero demostró tener picos significativos a bajo ángulo ( $\approx 20^\circ$ ) sin modificar la posición de los picos del grafito.

## CAPÍTULO 5. OREO CELL

Al armar la celda notamos que las gomas presentan signos de degradación lo que pone en peligro la estanqueidad del sistema.

Habiendo realizado la alineación hicimos una última prueba con la celda ensamblada en el equipo de DRX. Primeramente ensamblamos la celda con resorte+separador+resorte+separador + parte electroquímica, con el litio más delgado que pudimos conseguir ( $400 \mu\text{m}$ ), midiendo un voltaje inicial de  $3.4 \text{ V}$  indicando que la celda no estaba en corto. El espesor del litio es del orden de magnitud de los suplementos de alineación ya testeados.

Colocando la celda en el difractómetro con los separadores elegidos en la medición anterior pudimos levantar exitosamente el espectro del grafito contenido en la batería de ion litio, algo que explico en detalle en la sección 5.3.3. Después de estudiar el DRX desmontamos la celda del equipo y la conectamos a un ciclador electroquímico donde detectamos que la celda, si bien cargada, no cicló adecuadamente. La resistencia de la celda era muy alta violando su propio umbral de trabajo seguro alcanzando los  $10\text{V}$  (a pesar de los seteos de cutoff del equipo). Finalmente la diferencia de potencial entre electrodos resultó ser mayor que la inicial con un valor de  $3.64 \text{ V}$ , algo muy extraño teniendo en cuenta que la celda recién ensamblada está completamente cargada. El voltaje entre electrodos es independiente de la cantidad de materia pero si existe una pequeña parte de la batería en corto no le puedo extraer la misma corriente lo que podría hacer que la resistencia se incremente notablemente. Por otro lado si el sistema no es estanco se pueden formar burbujas que cambian la geometría del mismo y arruinan el ciclado.

Teniendo en cuenta el aditamento de los suplementos de alineación consideramos que el diseño final de la celda es efectivamente el que se adapta mejor a las necesidades planteadas a lo largo de este trabajo.

En la figura 5.20 puede verse un modelo de la oreo celda ensamblada (sin los tornillos) en 4 vistas. En el anexo A.9 están las dimensiones de la celda ensamblada, con una altura máxima de  $\approx 2 \text{ cm}$  y un largo máximo de  $\approx 7 \text{ cm}$ .

En la figura 5.21 a) puede verse como funciona el contacto eléctrico dentro de la celda entre las partes conductoras (gris y violeta) y las partes aislantes (blanco y naranja). Además puede verse que la alineación de la cazoleta con el aro aislante

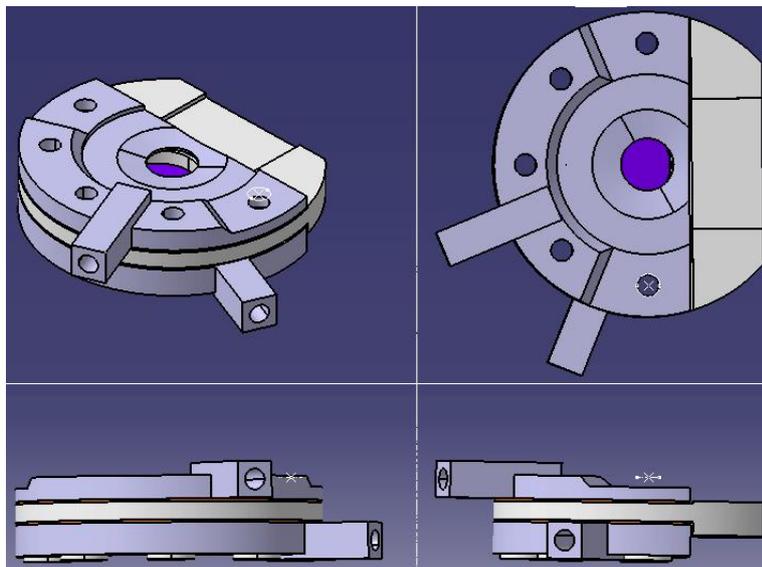


Figura 5.20: Modelo de la Ore celda ensamblada en 4 vistas

contenido en su interior es crucial, teniendo que estar ensamblado lo mas cerca posible del lado izquierdo (donde está el agarre al soporte del difractor), para que la radiación halle un camino libre de obstáculos hacia la muestra ubicada en el fondo de la cazoleta.

En la figura 5.21 b) puede verse como funciona el sistema de bujes que aísla los tornillos. Y en la figura 5.21 c) se puede ver en detalle el sistema de inyección, ensamblando la celda con la Parte 2 septum. En el hueco visible de la Parte 3 se aloja la rosca del septum, igualando el potencial eléctrico del mismo con este electrodo, dejando una abertura para que circulen gases o líquidos inyectados desde el exterior hacia el sistema electroquímico. Sistema que se bloquea al ensamblar la celda con la Parte 2, eliminando el canal de inyección. Además, tanto en a) como en b) y c) puede verse que la ubicación de la goma (naranja) evidencia que el sistema sea estanco.

En la figura 5.22 puede verse una transparencia de la alineación de la ventana con las componentes contenidas dentro, reflejando un camino libre de obstáculos para el haz de radiación.

### 5.3. Resultados

Una de las principales diferencias entre la celda diseñada en este trabajo con el estado del arte consiste en su adaptabilidad al equipo de PANalytical gracias a

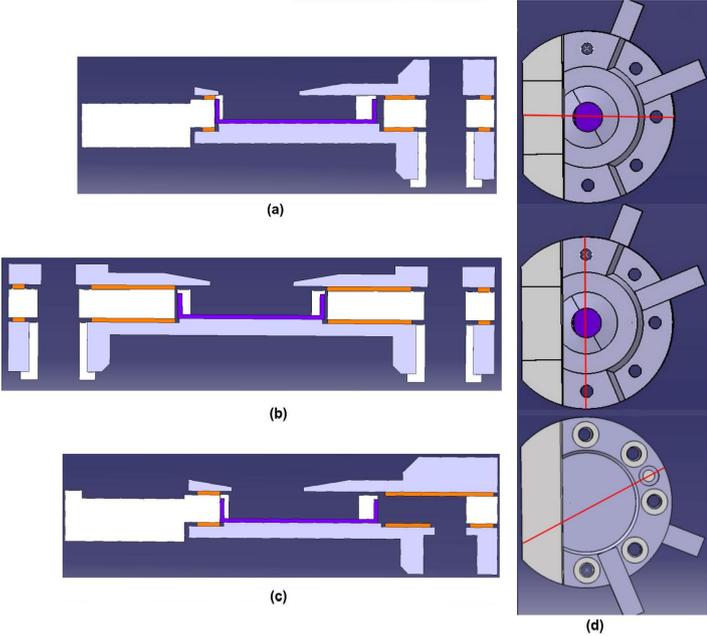


Figura 5.21: Vistas en corte de la celda ensamblada: a) Corte perpendicular a la dirección de incidencia del haz (en violeta la cazoleta de la celda botón). b) Corte perpendicular a la dirección de incidencia del haz. c) Corte a lo largo del canal de inyección de la celda ensamblada con Parte 2 septum. d) Esquema de las vistas en corte.

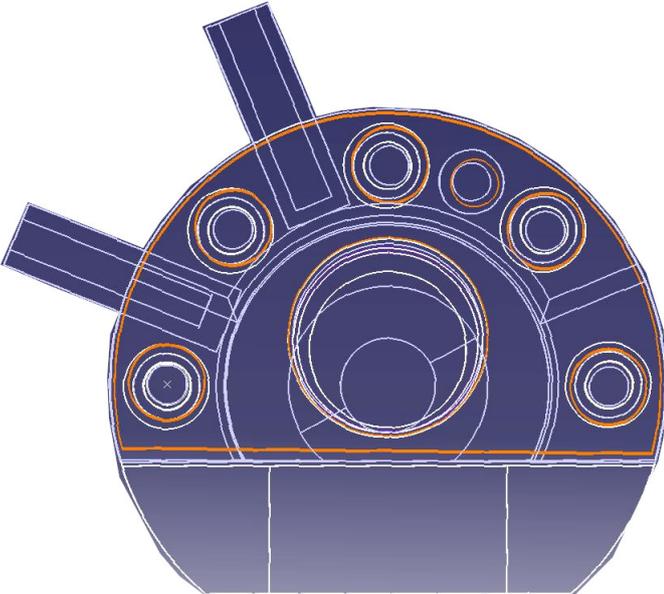


Figura 5.22: Vista superior en transparencia de la alineación de los componentes de la oreo cell.

su forma de disco truncado y diseño liviano. Esto último posibilitado por el uso de una ventana de kapton, de una cazoleta de celda botón con espaciadores en lugar de un muelle y además del uso de un septum comercial que puede actuar como un tercer electrodo y a la vez como sistema de control de inyección de líquidos y gases.

Esta celda aprovecha el sistema de alineación de fábrica del equipo, por esto su montaje en el difractómetro es rápida (comparada con, por ejemplo, un pie de sujeción, el cual depende de la superficie donde está apoyado). La alineación fina requiere determinar el número de suplementos a utilizar para que coincida el plano de alineación del equipo con el de la muestra dependiendo del espesor de los materiales contenidos dentro.

El hecho de que el diseño no presente simetría cilíndrica complejiza el mecanizado pero permite una mejor adaptabilidad al equipo. Por otro lado al utilizar gomas cortadas con láser los electrodos de acero no necesitan alojar o-rings presentado caras planas de fácil mecanizado.

Desde el primer testeo fue evidente que la incorporación de 5 tornillos y espaciadores garantizan un buen contacto eléctrico, ejerciendo suficiente presión como para deformar el acero contenido en su interior en forma homogénea y simétrica. Este resultado es interesante por varios motivos, por un lado, la presión homogénea en la parte activa de la celda es fundamental para garantizar un buen contacto eléctrico, volumen activo grande y forma plana en la superficie de la muestra de interés para analizar por DRX. Por otro lado, un aspecto importante en el diseño es que el acero prensa fuertemente las gomas para mantener estanco el sistema. Evidentemente controlando el número de espaciadores podemos garantizar lo anterior sin deformar el contenido.

Repetidos experimentos en la celda permiten concluir que hay buena conducción eléctrica a través de la batería, sin fuga de corriente hacia los laterales ni a través de componentes metálicos como los mismos tornillos. Los bujes (Parte 4), el aro (Parte 6) y la pieza central de POM (Parte 2) juegan un rol esencial en este aspecto.

Uno de los principales desafíos en el diseño de una celda que contiene litio metálico es elegir materiales que no reaccionen con él ni con el electrolito, en este

## CAPÍTULO 5. OREO CELL

sentido el níquel no presenta evidencia de reaccionar con el litio metálico mientras que el oro paladio si. Por otro lado, si bien el acero 316L y el POM resultan inertes químicamente, las gomas (parte 5 y Parte 5 septum) presentan signos de degradación tras algunos usos.

La ventana de kapton se deformó en más de una ocasión, presentando una ligera curvatura por encima del plano que la contiene, retornando a su forma original sin perder el contacto eléctrico con el acero ni despegarse, lo que permite concluir que tiene buena resistencia mecánica ante deformaciones gracias a su naturaleza flexible. Los conectores banana, en vez de pestañas para conectores cocodrilo garantizan un mejor contacto eléctrico durante el ciclado y hacen que su uso sea más amigable para quien ensamble la celda.

### 5.3.1. Simulación

Los gráficos obtenidos en la sección 5.1 a partir de la simulación basada en la ecuación 2.8 predicen que la atenuación de la radiación en función de la profundidad de penetración para incidencia normal del haz de radiación es más acentuada en el níquel o en polímeros como el kapton o el celgard. Aunque el primero, debido a su reducido espesor impacta en menor medida posee el mayor coeficiente de atenuación y la mayor densidad en la pila. Por otro lado para el litio, debido a su bajo número atómico, la simulación predice una tasa de cambio en la transmitancia menor y es su espesor el que impacta de forma apreciable. De considerar también el grafito, cuya densidad y coeficiente de atenuación siguen al níquel en orden de magnitud, el modelo evidencia un impacto apreciable en la atenuación del haz aunque no lo suficiente como para ocultar la difracción del sustrato de cobre.

La simulación de la transmitancia en función del ángulo de incidencia del haz de radiación predice un aumento monótonamente creciente a medida que  $\theta$  se aproxima a los  $90^\circ$ .

De los gráficos 5.4 y 5.5 podemos ver que para un espesor total de los componentes de 0.08958cm y un ángulo de incidencia de  $90^\circ$  la transmitancia resultante es del  $\approx 91\%$  justo al impactar en la muestra de grafito. Mientras que en

la figura 5.5 podemos ver además que para un ángulo de  $\theta=13.3^\circ$  la transmitancia es de  $\approx 68\%$ .

De los gráficos 5.6 y 5.7 podemos ver que para un espesor total de los componentes de 0.10358cm y un ángulo de incidencia de  $90^\circ$  la transmitancia resultante es del  $\approx 79\%$ . Además, como vemos en la figura 5.7, para un ángulo de  $\theta=21.7^\circ$ , es decir  $2\theta=43.4^\circ$  la transmitancia es del  $\approx 53\%$ .

### 5.3.2. Electroquímica

En la quinta prueba de la celda obtuvimos un ciclado ex situ de 49 ciclos. En la figura 5.23 se muestran la corriente (en Amperes) y el voltaje (en Volts) en función del tiempo (en segundos) del segundo ciclo, con una duración total de  $\approx 11h$ .

En una carga a corriente constante el ánodo almacena iones litio, siempre que pueda hacerlo, a la velocidad asignada. La celda recién ensamblada tiene un potencial de  $\approx 1.5V$  (diferencia de la función trabajo inicial entre el litio y el grafito), en el primer semiciclo, con una corriente de  $-50 \mu A$ , se produce una caída de potencial entre electrodos y la celda se descarga hasta  $\approx 0.05V$  (ver sección 3.2.2). En el segundo semiciclo, con una corriente aplicada de  $+50 \mu A$ , la celda se carga nuevamente alcanzando un potencial de  $\approx 1.5V$  (cutoff seteado en el ciclador).

Si comparamos las figuras 5.23 y 3.5 (sección 3.3) podemos asociar el primer semiciclo con la carga del ánodo de grafito (disminuyendo la diferencia de potencial entre electrodos) y el segundo semiciclo con el proceso inverso de descarga del ánodo de grafito (respectivo aumento de la diferencia de potencial). Como expliqué en la sección 3.2.1 los procesos de carga y descarga están asociados con la intercalación y desintercalación del litio respectivamente, mostrando que la celda funciona correctamente

Luego de estos ciclos la corriente se incrementa abruptamente generando cargas y descargas más rápidas en la batería pero el sistema no soporta un ciclado a esa velocidad. Podría ser un fenómeno asociado a la pérdida de estanqueidad si la corriente no hubiese cambiado y el comportamiento del sistema si, como la corriente se modificó parece ser un efecto asociado a la misma.

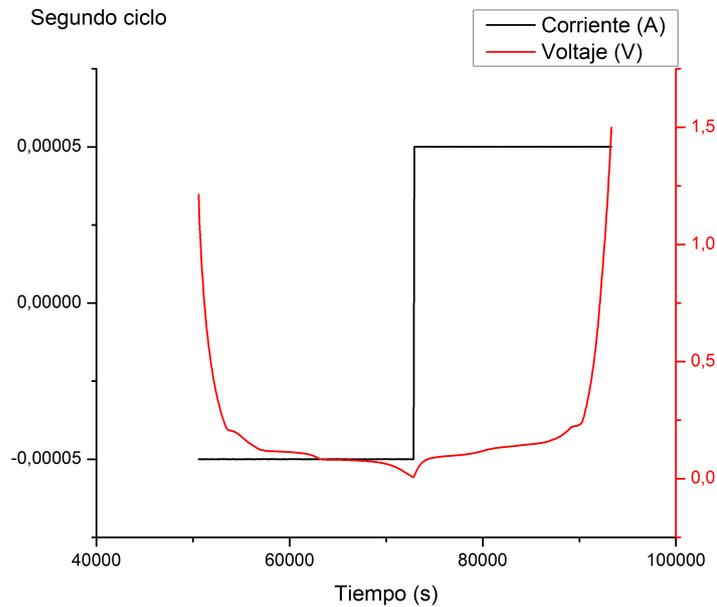


Figura 5.23: Corriente (A) y Voltaje (V) en función del tiempo (s), ciclado galvanostático (onda cuadrada en la corriente).

Las horas que tarda cualquier celda para ciclar un electrodo depende directamente de la corriente que use y de la cantidad de material activo que hay adentro de la celda. Con lo cual para determinar si el grafito alcanzó algún stage de intercalación habría que hacer un ciclado completo y caracterizar esta celda en particular.

### 5.3.3. DRX

Para entender las estructuras cristalinas que se forman durante el almacenamiento de iones litio en grafito es necesario considerar la configuración inicial del grafito descargado teniendo en cuenta lo explicado en el capítulo 3 y 2. Mientras que la intensidad de los picos determina el arreglo de los átomos en la celda unidad, es la posición angular de los mismos la que determina la distancia entre los planos de grafeno.

El séptimo testeo de la celda arrojó el difractograma de la figura 5.24 donde se observa un barrido en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $60^\circ$ . En  $2\theta_B = (26.696 \pm 0.002)^\circ$  se puede ver claramente el pico de grafito que esperábamos hallar evidenciando que el cono

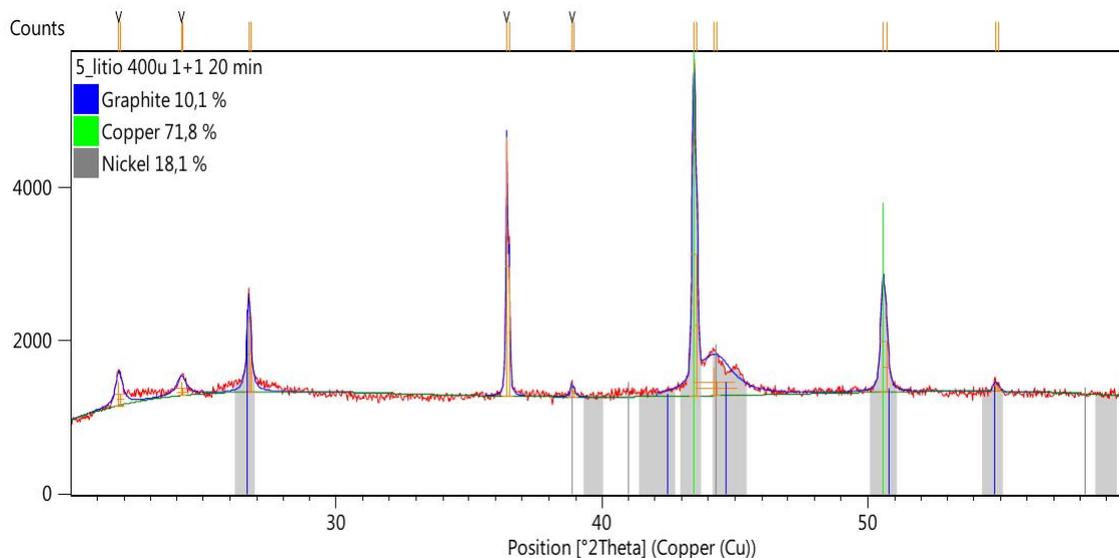


Figura 5.24: Difractograma de la celda electroquímica (procesado con el software de análisis de espectros: Highscore).

de apertura que aloja la ventana en la Parte 1 combinado con un área efectiva no despreciable levantan señal desde los  $\theta_B = 10^\circ$  (ver figura 2.17). Usando la longitud de onda de la línea para  $\text{Cu-K}\alpha$  (ver sección 2.6.1), el ángulo de bragg obtenido del difractograma de la figura 5.24, el orden de la difracción para ese pico y la ecuación 2.14 obtenemos una distancia interplanar de  $d \approx 3,35 \text{ \AA}$  en coincidencia con lo explicado en 3.3. Al pico mencionado de mediana intensidad le sigue otro pico de baja intensidad en  $(54.79 \pm 0.002)^\circ$ .

En  $(50.711 \pm 0.002)^\circ$  el difractograma levanta un pico de grafito superpuesto en intensidad al pico en  $(50.576 \pm 0.002)^\circ$  del cobre.

Es muy notorio el pico de gran intensidad del cobre en  $(43.4516 \pm 0.0007)^\circ$  donde se puede ver un 'hombro' ensanchando la base del pico, esto probablemente se deba a la deformación en la estructura cristalina por las tensiones a las que está sometido el material acentuado por la coincidencia con un pico de níquel de mediana intensidad en  $(44.21 \pm 0.02)^\circ$  y uno de baja intensidad en  $(38.864 \pm 0.009)^\circ$ .

De los 4 picos detectados por el programa sólo 2 coinciden con el espectro detectado. A bajo ángulo aparecen 2 picos que caracterizamos como expliqué en la sección 5.2.3 y están asociados con el celgard, su posición angular permite despreciarlos en el análisis del presente difractograma.

No se ven picos de acero 316L (aleación conocida como austenita) con lo cual podemos decir que la radiación no incide en el material que conforma la celda, resultado que permite concluir que la celda no proyecta sombras en la muestra. También implica que el haz de radiación llega hasta el cobre pero no lo llega a atravesarlo. Esto está en concordancia con lo predicho por la simulación (sección 5.1).

Además es notoria la ausencia de picos de litio o kapton, indicando que, efectivamente, estos elementos no aportan significativamente al patrón de difracción. El electrolito por ser líquido tampoco influye en el espectro.

La simulación representada en las figuras 5.4 y 5.5, en las cuales estudiamos el haz al incidir en la interfaz del grafito predice una transmitancia es de  $\approx 68\%$  en  $\theta=13.3^\circ$ . Contrastando dicho modelo con el pico de grafito medido en  $2\theta=26.6^\circ$  podemos concluir que el primero describe adecuadamente la atenuación del haz pudiendo detectar efectivamente este pico.

Además la simulación representada en las figuras 5.6 y 5.7, en las cuales estudiamos el haz al atravesar la capa de grafito e incidir en la interfaz con el cobre, predice una transmitancia de  $\approx 53\%$  en  $\theta=21.7^\circ$ . Contrastando dicho modelo con el pico de cobre medido en  $2\theta=43.4^\circ$  podemos concluir que el primero describe adecuadamente la atenuación del haz pudiendo detectar efectivamente este pico.

En general parece evidente que es la delgada hoja de litio metálico la que permite trabajar en geometría de reflexión 5.1

En  $(36.4176 \pm 0.0006)^\circ$  (correspondiente a una distancia interplanar de  $d \approx 2.46511 \text{ \AA}$ ) se puede ver un pico muy intenso que no pudimos asignar a ningún patrón de difracción de los componentes de la celda armada, contrastando este difractograma con los obtenidos previamente, este pico parece deberse a alguna degradación en la batería, una reacción química no deseable. De todos modos es el primer pico de grafito el que sirve para caracterizar su litiación durante el ciclado.



## Conclusiones y perspectivas futuras

### En este capítulo

6.1	Conclusiones . . . . .	99
6.2	Perspectivas . . . . .	101

### 6.1. Conclusiones

En este trabajo diseñamos una celda para el estudio in-situ por DRX del ciclado de baterías de ion litio tipo botón en un difractorómetro PANalytical. Construimos la celda de modo que pueda ciclar mientras se le hace un difractograma con RX.

El diseño final de la celda, mecanizado en el taller de FaMAF, presenta una ventana de kapton niquelada casi transparente a los RX (con una transmitancia simulada de  $\approx 98\%$ ) y estanca ante difusión de gases y líquidos. Su flexibilidad le permite ser resistente ante deformaciones, al ser polimérica es extremadamente liviana y no tóxica, con lo cual resulta sencilla de manipular. Como está metalizada funciona como electrodo garantizando un buen volumen efectivo de ciclado. Su diámetro es lo suficientemente grande como para que el área activa de radiación en la muestra sea significativa.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Con una altura máxima de  $\approx 2$  cm y un largo máximo de  $\approx 7$  cm es ideal para ensamblarla en una caja de guantes, algo fundamental para el testeo de sistemas que incorporan litio metálico. En este sentido casi todos los materiales que componen la celda son inertes químicamente.

Un buen ciclado electroquímico depende mucho del ensamblado de la misma celda. Para que haya conducción y buen contacto eléctrico la pila de elementos activos dentro de la batería tiene que hacerse lo más cerca al borde en contacto con el equipo de DRX. En base a los resultados del experimento ex-situ mediante el método electroquímico galvanostático explicado en la sección 5.3.2 podemos concluir que es posible ciclar en la celda pues la curva de carga descarga presenta el aspecto típico esperado y, al menos durante los primeros ciclos, parece mantener su interior estanco. Permitiendo concluir que el sistema electroquímico contenido en el interior de la celda permanece sellado herméticamente.

El estudio del espectro de DRX nos permitió ver el pico de grafito mostrando que se pueden hacer experimentos de difracción para caracterizar el ánodo. Además la adaptación al equipo PANalytical resulta óptima, pudiendo alinearse rápidamente.

En un experimento in-situ esperaríamos ver cómo los picos de grafito se van moviendo en ángulos a medida que ocurre la intercalación y desintercalación del litio. Lamentablemente el experimento in-situ per se no lo pudimos realizar, en parte por razones de público conocimiento y en parte porque el difractómetro sólo se puede usar mediante la asignación de turnos que pueden tardar hasta un mes en ser obtenidos

Por otro lado en este trabajo simulé la atenuación de la radiación incidente y difractada al atravesar la ventana de la celda y las sucesivas capas que conforman la muestra tanto para estudiar la transmitancia del haz justo antes de impactar en el grafito como al atravesarlo y llegar al detector. El difractograma obtenido evidencia que la simulación refleja las condiciones del experimento de DRX.

Las librerías de python son lo más potente de este lenguaje en este contexto. La incorporación de las librerías numpy y matplotlib en combinación con un alto nivel de abstracción son esenciales para manejar fluidamente arrays de datos (estructuras similares a los tensores). Por otra parte el paradigma OOP es extremadamente versátil en el manejo de grandes volúmenes de datos, permitiendo

dar una estructura muy bien definida al input. Además la estructura compartimentada permite introducir cambios globales en el código mediante pequeñas modificaciones.

El costo del acero, POM, kapton, tornillos y septum, gomas (y corte láser de las mismas) y el niquilado alcanza un valor de 1850 ARS, aproximadamente 27 USD. A pesar de no estar teniendo en cuenta la mano de obra en el mecanizado puedo afirmar que el costo de esta celda es ínfimo en comparación con las celdas comerciales.

### 6.2. Perspectivas

En un futuro inmediato sería deseable poder realizar el experimento in-situ, dado que ya demostramos el funcionamiento de cada parte por separado.

Sería deseable introducir algunas modificaciones en el diseño como: reemplazar los tornillos por unos hexagonales más sencillos de roscar e incorporar unos bujes de alineación para simplificar el ensamblaje y asegurar la alineación que el sistema electroquímico necesita para funcionar. También es necesario reemplazar la goma que se utilizó por una que resista mejor la corrosión química, como silicona o algo similar, lo que probablemente incremente el costo total.

Además esta celda podría utilizarse con otras baterías u otros experimentos electroquímicos in-situ, no necesariamente de ion litio.

Por otra parte en este trabajo la celda la ensamblamos siempre en configuración de 2 electrodos, sellando el sistema electroquímico al inicio del experimento. Sería interesante testear el sistema incorporando el septum que permitiría, mediante una aguja alojada en su interior, incorporar un tercer electrodo (el de referencia) además de que se podría variar la composición electroquímica en la celda de testeo. En este sentido también sería útil estudiar si la difusión de gases y líquidos es uniforme en el interior, ya que se inyecta por un lateral y no por el centro.

Por otro lado sería necesario determinar algunas características operativas de la celda como: su rango de trabajo y operatividad ante cambios de temperatura o cuanta diferencia de presión es capaz de soportar la ventana de kapton.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

No estaría de más estudiar la celda post ciclado (ex-situ o in-situ) para determinar su composición química, quizás con técnicas como EDX (energy dispersive x ray analyzer) o con el SEM (Scanning electron microscope), ambos disponibles en la UNC. En este sentido, determinar el compuesto que da lugar al intenso pico en  $\approx 36.4^\circ$  en el difractograma del sistema podría evidenciar alguna reacción que genere un mal funcionamiento en la celda.

Respecto a la simulación sería bueno probar la portabilidad del código ejecutándolo en otras máquinas y a futuro creo que habría que implementar la librería Pandas en la simulación pues es una poderosa herramienta de manipulación y análisis de bases de datos en las que se basa este programa.

Desde un punto de vista estético y de cara a hacer celdas comerciales a partir del diseño presentado, sería bueno mecanizar los perfiles de acero con formas menos angulosas y líneas suaves (como los squircle utilizados ampliamente en diseño industrial [24]).

Finalmente, en el desarrollo de este trabajo adquirí experiencia en el diseño de una celda in-situ para DRX, como así también en la simulación de la interacción de un haz de RX con una muestra, es por esto que creo que podría diseñar otro tipo de celda in-situ para estudiar baterías de litio con experimentos de RX que no sean de difracción, como absorción de rayos X (XAS), fluorescencia (XRF) o dispersión inelástica (IXS) que además podría adaptarse a otro equipo, tanto en la UNC como en alguna facilidad abierta a la que se tenga libre acceso.

## Apéndice **A**

---

*Planos celda in situ*

APÉNDICE A. PLANOS CELDA IN SITU

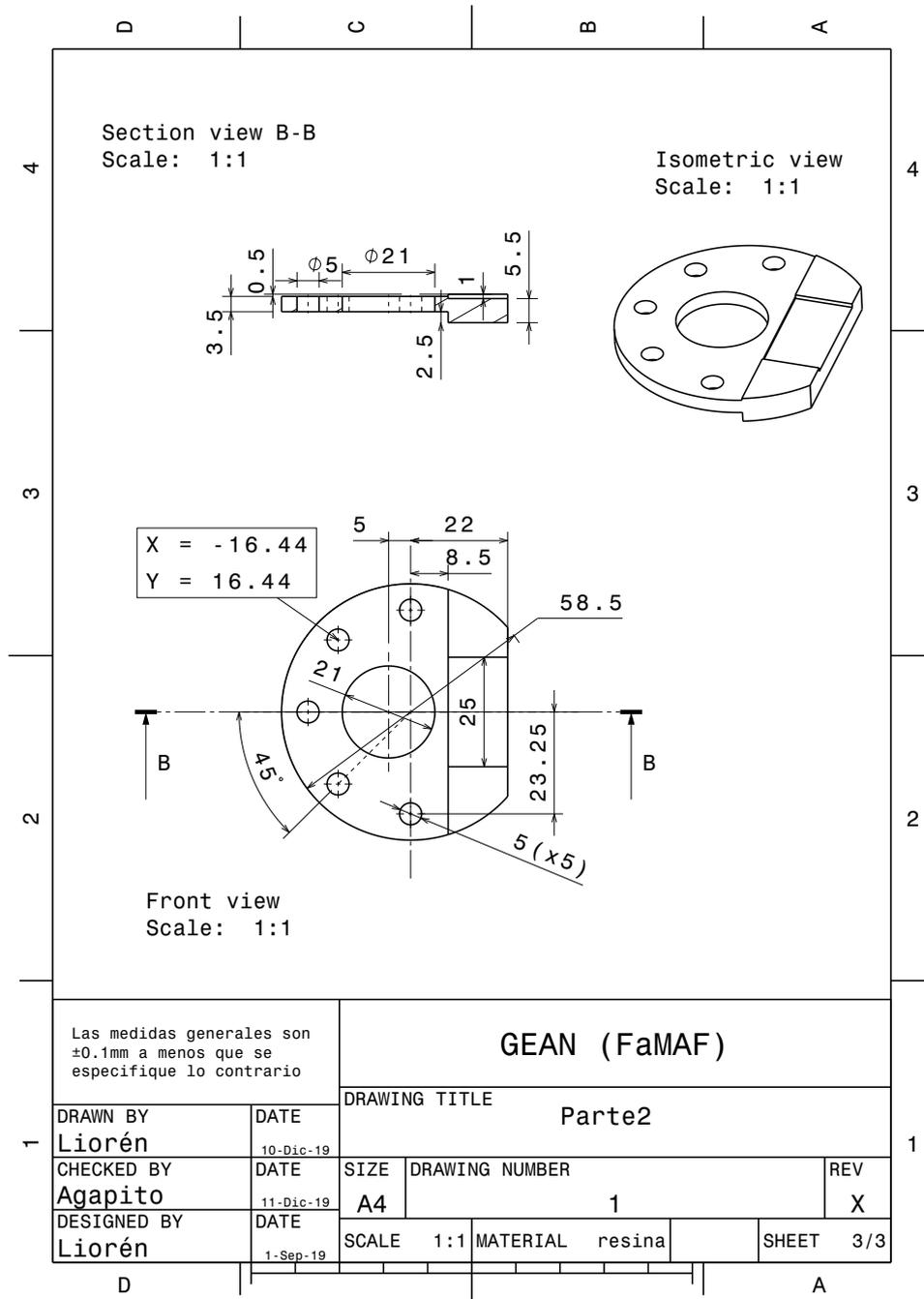


Figura A.1: Parte 2 (no a escala)

APÉNDICE A. PLANOS CELDA IN SITU

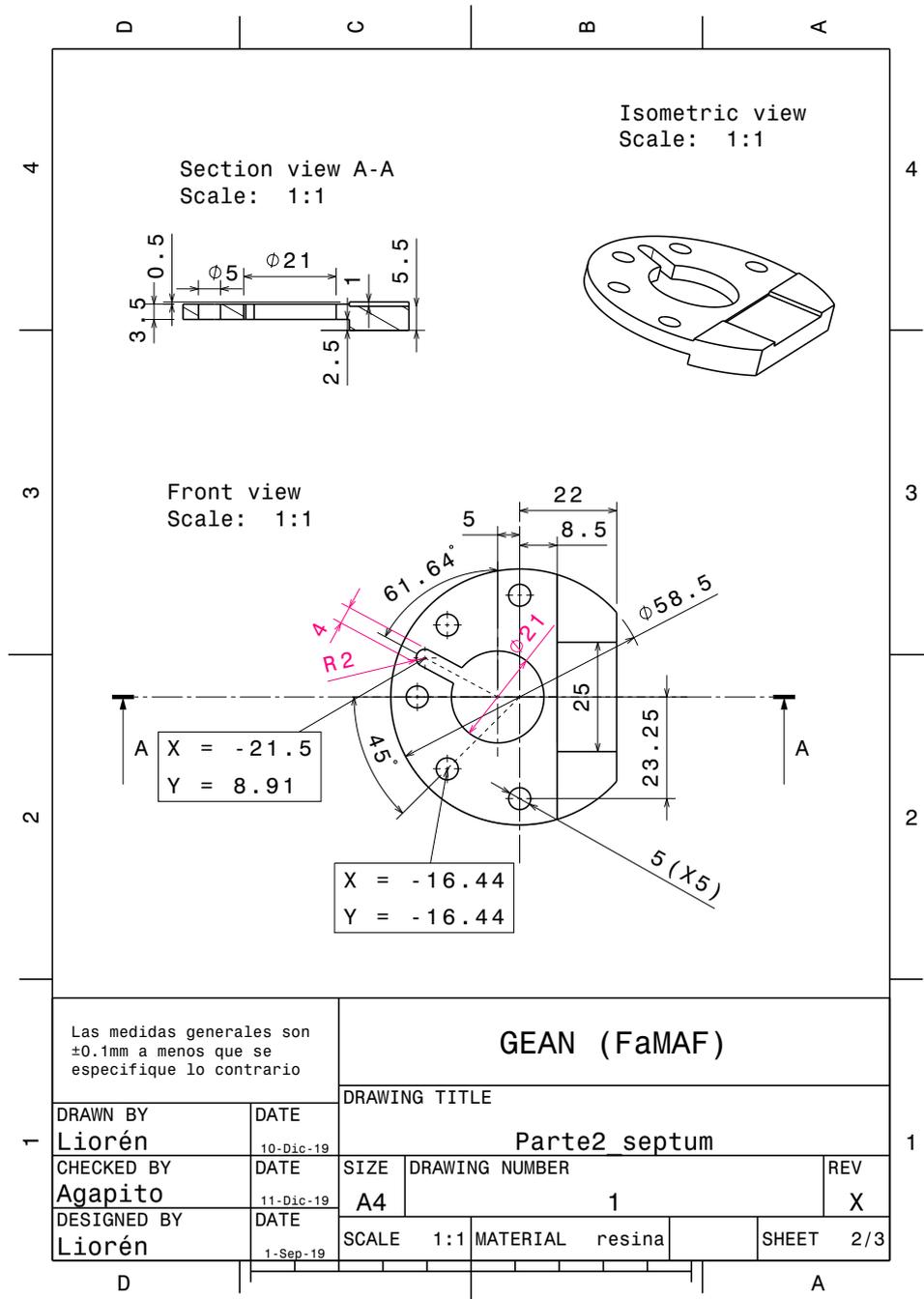


Figura A.2: Parte 2 con canal para septum (no a escala)

APÉNDICE A. PLANOS CELDA IN SITU

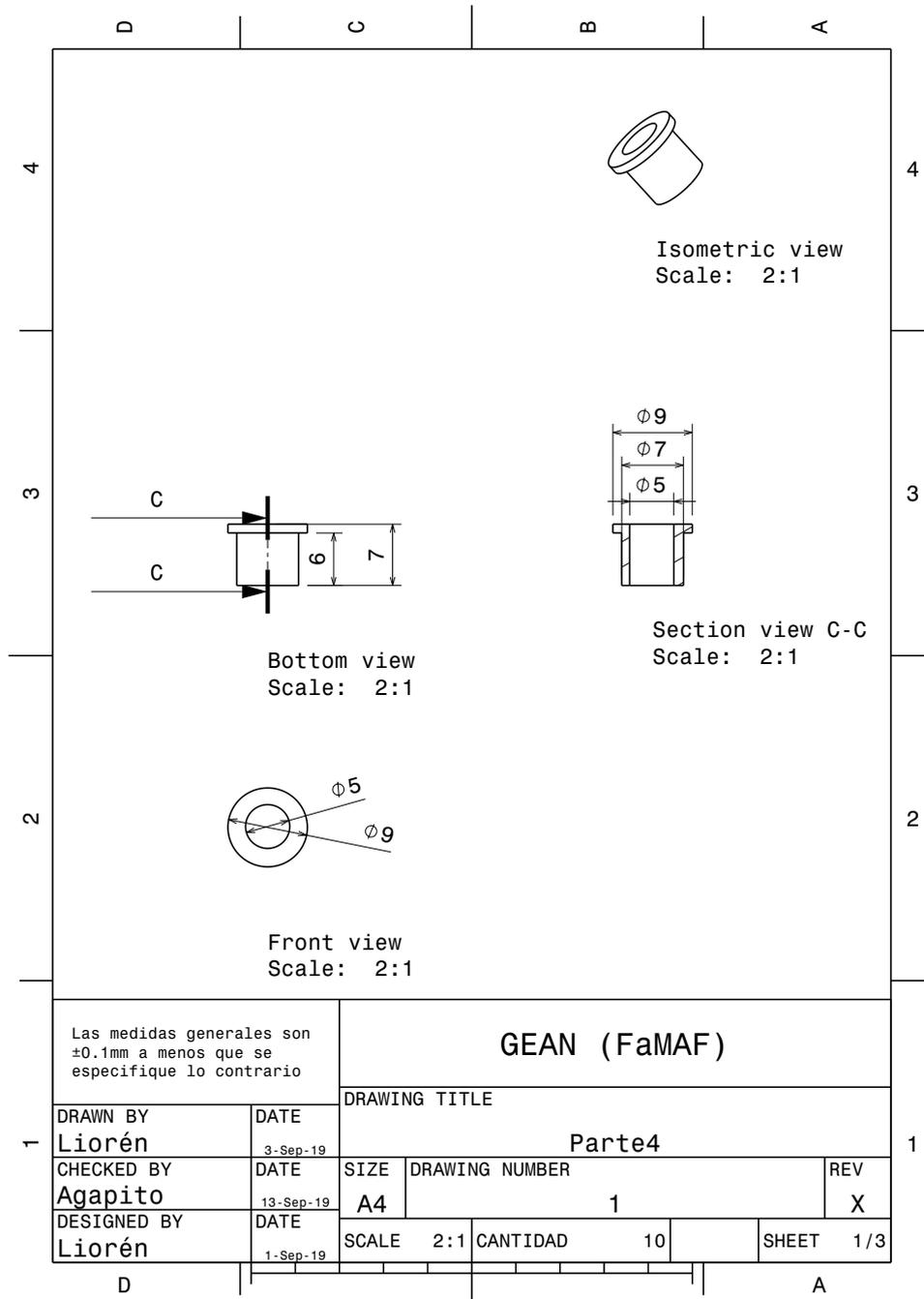


Figura A.3: Parte 4: bujes de resina para aislamiento eléctrico (no a escala)

APÉNDICE A. PLANOS CELDA IN SITU

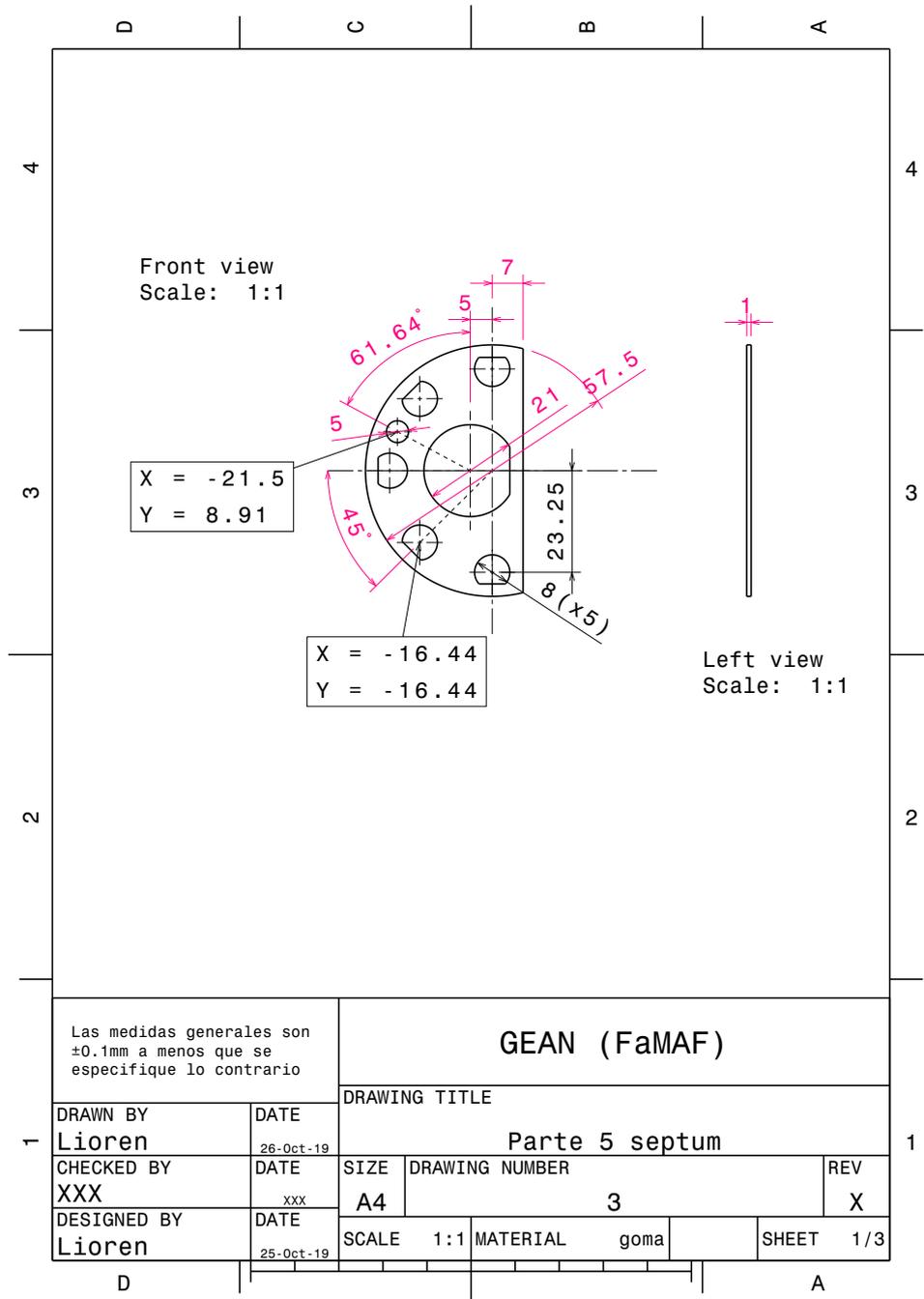


Figura A.4: Parte 5: Goma (no a escala)

APÉNDICE A. PLANOS CELDA IN SITU

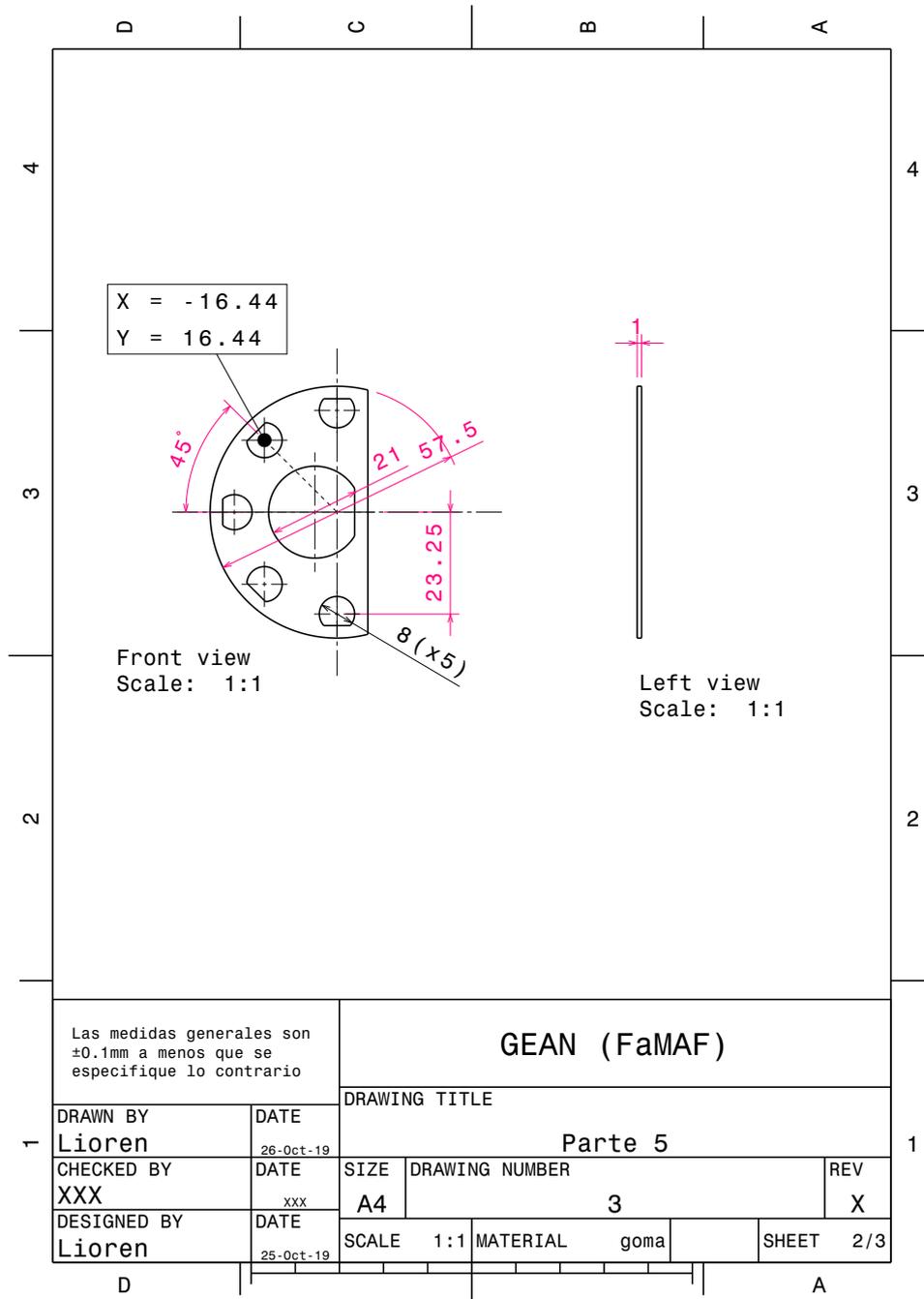


Figura A.5: Parte 5: Goma (no a escala)

APÉNDICE A. PLANOS CELDA IN SITU

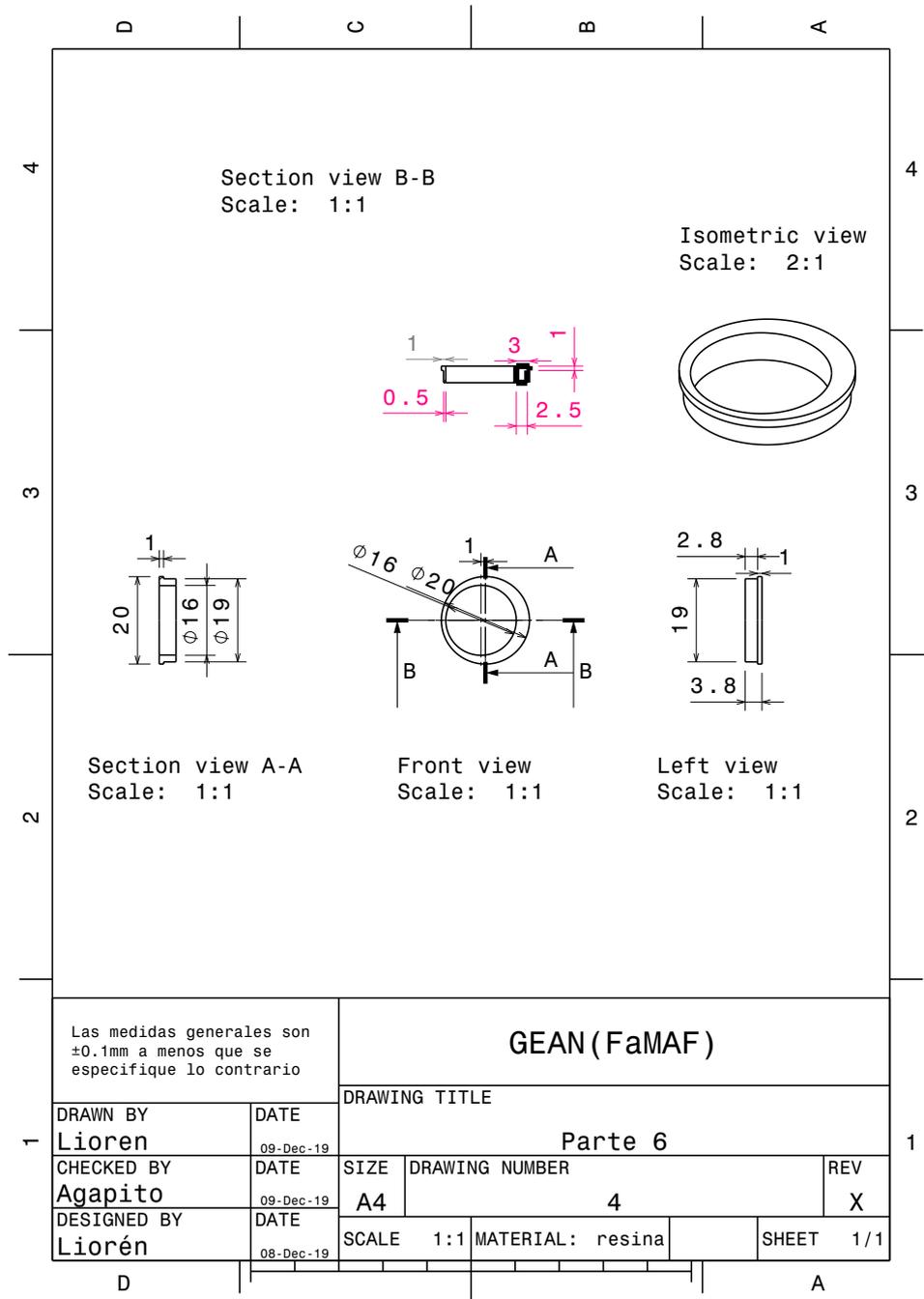


Figura A.6: Parte 6: Aro (no a escala)

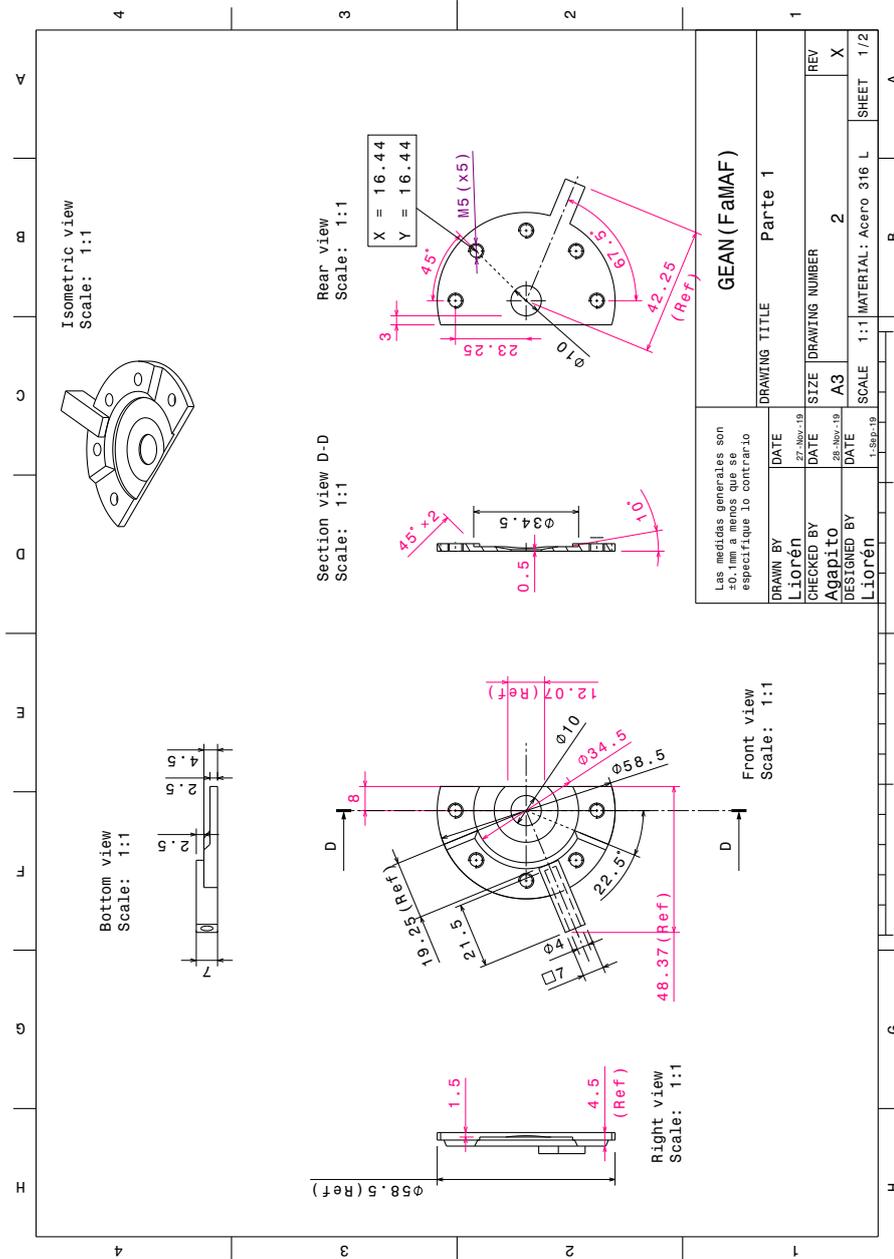


Figura A.7: Parte 1 (no a escala)



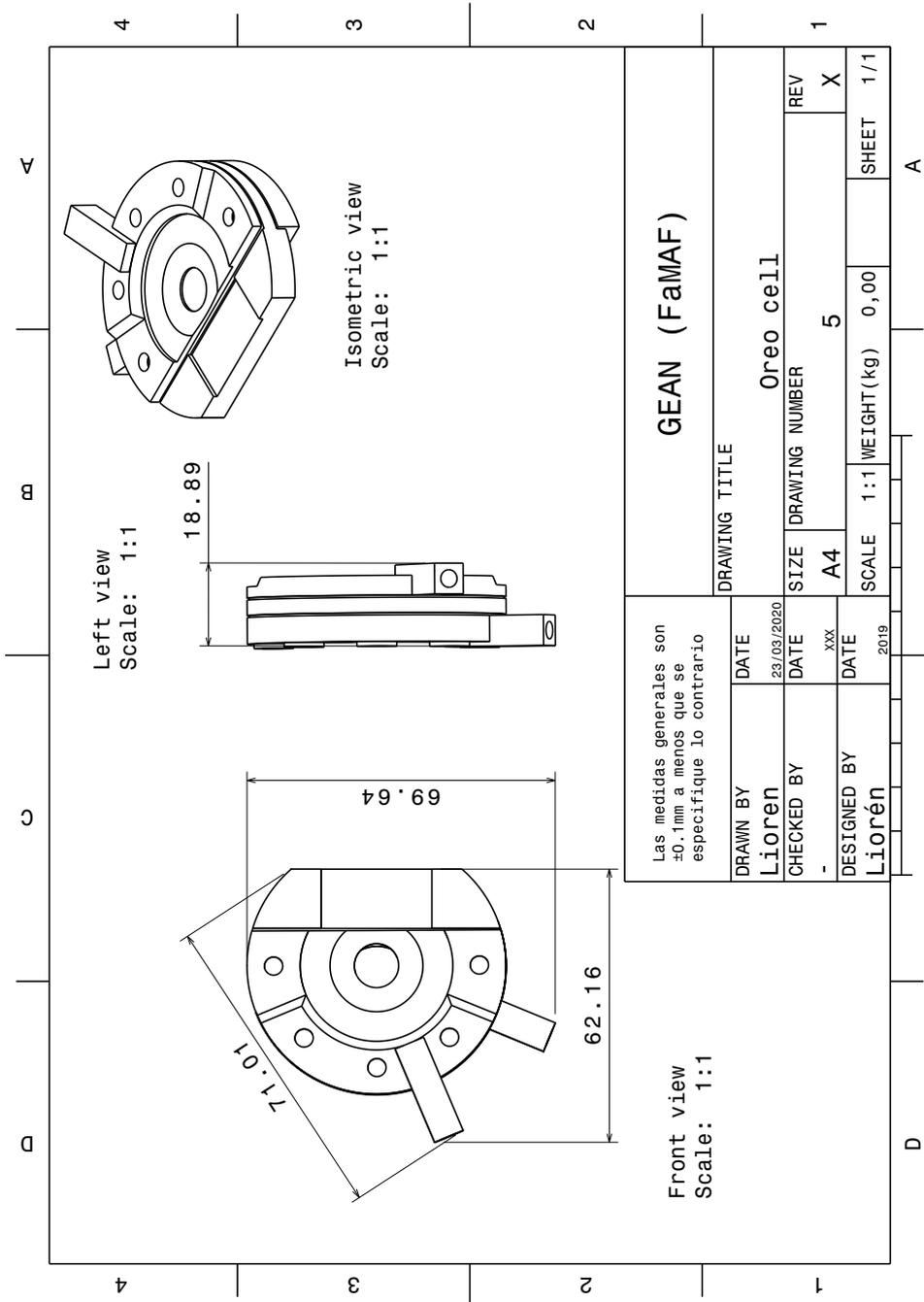


Figura A.9: Celda completa ensamblada (sin tornillos)

## Imágenes

1.1	El litio en Latinoamérica: Los vértices que dan forma al “triángulo del litio” están en el salar de Hombre Muerto (Argentina), el salar de Uyuni (Bolivia) y el salar de Atacama (Chile). . . . .	5
1.2	El litio en Latinoamérica: Yacimientos de salmuera de litio . . . . .	5
2.1	Tubo de rayos x formado por un filamento caliente y un blanco metálico (Cu, Mo, W), con una gran diferencia de voltaje entre electrodos. Cada vez que electrones generados en el filamento caliente impactan a alta velocidad en un blanco metálico fijado en el ánodo la radiación sale en todas direcciones. . . . .	10
2.2	Espectro de rayos x de un ánodo de cobre (esquemático). Los anchos de las líneas no están a escala[4]. Se puede identificar la radiación continua de frenado y la radiación característica.[5] . . . . .	11
2.3	Esquema de ionización fotoeléctrica y desexcitación a través de emisión radiativa fluorescente. Las líneas horizontales representan los niveles de energía, los puntos negros los electrones y los blancos las vacancias. Se desprecian los efectos de relajación, la energías involucradas corresponden a las energías de los niveles. . . . .	14
2.4	Diagrama de niveles de energía de un átomo (líneas horizontales) y las transiciones electrónicas que dan lugar a los procesos de emisión (flechas) [] . . . . .	15
2.5	Efectos producidos por la interacción de los RX con la materia, destacando aquellos descritos en este capítulo con fondo de color [7]. . . . .	16
2.6	Atenuación de un haz de rayos X (incidiendo normalmente) con intensidad $I_0$ al atravesar un material de espesor $x$ . . . . .	17
2.7	Atenuación de un haz de rayos X,incidiendo con un ángulo $\theta$ e intensidad $I_0$ en una muestra de espesor $x$ . . . . .	17

2.8	Sección eficaz total del carbono (es similar para el grafito) en función de la energía de la radiación incidente (fotoeléctrica, Rayleigh (coherente), Compton (incoherente), producción de pares y total) [8]. . . . .	19
2.9	Red cúbica simple con parámetro de red $a$ y sus vectores primitivos. Plano con índices de Miller: (1,1,0). . . . .	20
2.10	Esquema de difracción sobre los planos de un cristal con 2 planos cristalinos, sus átomos están acomodados en arreglos de planos paralelos perpendiculares al plano de la hoja y separados una distancia $d$ . El haz de RX incide con un ángulo $\theta_B$ y una longitud de onda $\lambda$ ilustrado con rayos paralelos. . . . .	22
2.11	Comparación de los espectros de radiación de cobre (a) antes y (b) después del paso a través de un filtro de níquel (esquema). La línea discontinua es el coeficiente de absorción másico de níquel[7] . . . .	23
2.12	Geometría Bragg Brentano para difracción de rayos X en polvos. Arriba muestra la relación entre los ángulos en esta geometría. A continuación, las dos configuraciones posibles, donde la muestra está fijo y el tubo de rayos X está fijo, respectivamente. al tener una fuente fija y hacer que la muestra y el detector se muevan, manteniendo la relación $2\theta$ entre los 3 componentes[7]. . . . .	24
2.13	Ciclado de celda in situ en el difractómetro PANalytical X'Pert PRO. . . . .	25
2.14	Soporte del equipo . . . . .	27
2.15	Rendijas de divergencia: La del extremo derecho es la de 1/4 de grado. . . . .	28
2.16	Máscaras para el haz emitido en el tubo. La del extremo izquierdo es la de 5 °. . . . .	28
2.17	Longitud de penetración del haz en la muestra: $l$ , profundidad $h$ , con un espesor $\Delta x$ (perpendicular al plano de la página) y $w$ diámetro de la ventana. . . . .	29
3.1	Densidad de energía por unidad de volumen (Wh/L) y unidad de masa (Wh/kg) para distintos tipos de baterías primarias y secundarias (recargables)[11]. . . . .	32

3.2	Esquema de una celda electroquímica en distintos estadios de operación:(a) descarga ,(b) carga ,(c) completamente cargada , (d) completamente descargada . En los primeros 2 esquemas se destacan los componentes principales de una celda: ánodo, cátodo, electrolito y separador [11]. . . . .	33
3.3	Esquema del interior de una celda electroquímica de dos electrodos (celda botón). Se señalan cada una de sus principales partes constituyentes [11]. . . . .	36
3.4	Esquema del proceso de medición de carga/descarga galvanostático. Se presenta la señal de excitación (corriente, escala derecha) y su respuesta (potencial, escala izquierda) en función del tiempo. El ejemplo presentado considera el caso del estudio de un electrodo negativo (ánodo). . . . .	37
3.5	Ciclado galvanostático de un ánodo de grafito: Variación del potencial en función del tiempo para una carga (línea negra) y una descarga (línea roja). El gráfico representa el tercer ciclo para una densidad de corriente aplicada de módulo $20 \mu A/cm^2$ en la ventana de potenciales de 0,05 V a 1,50 V referido al potencial Li/Li+. Se presenta esquemáticamente el proceso que tiene lugar en cada paso [11]. . . . .	39
3.6	Patrón de difracción de rayos X (DRX) para muestras de grafito cargado con distintas cantidades de iones litio. Grafito sin cargar (curva negra). Grafito cargado al 50 % (Stage II, curva roja) y cargado al 100 % (Stage I, curva azul). Los planos de reflexión ( $h, k, l$ ) se indican mediante líneas punteadas [11]. . . . .	41
4.1	a) Celda tipo Swagelok <sup>TM</sup> modificada para estudios in-situ con rayos X usando electrodos plásticos tipo Bellcore. b) vista en corte detallando el ensamblado. c) Ampliación de la parte electroquímicamente activa de la celda. Notar que dentro de esta configuración, además del litio, se puede usar carbón metálico como electrodo negativo [14]. . . . .	46
4.2	Celda tipo Bellcore de tres electrodos (a) interior (b)ampliación del proceso en el que las láminas se unen por termo-fusión (c) envoltorio de empaque (d)variante de la celda con una ventana de berilio sellada térmicamente en el empaque[14]. . . . .	47

4.3	a)Esquema del experimento con RX. b) Diagrama de la celda tipo saquito de café modificada [16]. . . . .	48
4.4	Celdas botón modificadas para análisis in-situ de baterías de litio azufre. (a) Celda diseñada para XRD en geometría de transmisión. (b) Celda diseñada para XAS en el borde K del azufre con detección fluorescente . . . . .	49
4.5	[a] Vista en corte de la celda para análisis por XAS dónde i)Es el electrodo de trabajo ii) el contraelectrodo y iii)electrodo de referencia. [b] Esquema de la celda ensamblada reflejando radiación a través de la ventana. [c] fotografía de la celda ensamblada [18] . . .	50
4.6	Ensamblado y componentes de la celda EQ-STC. A) vista de la parte inferior del electrodo que aloja la ventana con o-ring de goma y pestaña para conector cocodrilo, B)placa de acero, C)aro de teflón perforado, D)contraelectrodo con sistema de inyección electrolítica, E) muelle formado por i) buje ii)resorte y iii)rosca, F) Rosca exterior con o-ring. . . . .	51
4.7	Dimensiones de la celda EQ-STC ensamblada. . . . .	53
4.8	Vista en corte transversal de la celda modelo EQ-STC ensamblada	54
4.9	Detalle de los componentes de la celda EQ-STC por separado. A) vista de la parte inferior del electrodo que aloja la ventana con pestaña para conector cocodrilo, B)placa de acero, C)aro de teflón perforado, D) vista de la parte inferior del contraelectrodo con sistema de inyección electrolítica y pestaña para conector cocodrilo, E) muelle formado por i) buje ii)resorte y iii)rosca, F) Rosca exterior con o-ring . . . . .	54
4.10	Celda con alojamiento para la ventana de berilio: 1)vista inferior de la base del electrodo de acero que aloja la batería y la ventana de berilio, 2)aro de teflón blanco, 2)ventana de berilio, 4)soporte para los electrodos de la batería, 5)o-ring de teflón negro, 6)contraelectrodo con sistema de inyección electrolítico, 7)tornillos de sujeción de cabeza hexagonal. . . . .	55
4.11	Detalle del montaje de la ventana de berilio . . . . .	56
4.12	izquierda: vista inferior del porta electrodo ensamblado. derecha: vista superior de la celda ensamblada . . . . .	56
4.13	Alineación de la celda en un equipo de DRX realizado con un pie ajustable en alturas. . . . .	57

5.1	Diagrama de flujo de datos (DFD) . . . . .	60
5.2	Diagrama de clases . . . . .	63
5.3	Estructura del software . . . . .	64
5.4	Transmitancia en función de la profundidad de penetración para un haz que incide a 90° en una pila de: kapton, níquel, litio y celgard. . . . .	65
5.5	Transmitancia para un ángulo de incidencia $\theta$ entre 10 ° y 90 ° en una pila de: kapton, níquel, litio y celgard. . . . .	66
5.6	Transmitancia en función de la profundidad de penetración para un haz que incide a 90 ° en una pila de: kapton, níquel, litio, celgard y grafito. . . . .	66
5.7	Transmitancia para un ángulo de incidencia $\theta$ entre 10 ° y 90 ° en una pila de: kapton, níquel, litio, celgard y grafito. . . . .	67
5.8	Impresión 3D del primer prototipo: Parte 1)vista que representa la parte inferior del electrodo que aloja la ventana y un o-ring de goma; Parte 6) representa el aro de teflón perforado; A) rosca exterior con o-ring; Parte 3) representa el contraelectrodo con sistema de inyección electrolítica; B) representa la placa metálica. . . . .	71
5.9	Impresión 3D del segundo prototipo: Parte 1)vista que representa la parte inferior del electrodo que aloja la ventana con rosca de alojamiento para un septum comercial; Parte 2) representa una pieza aislante con canal de inyección de gases y líquidos; Parte 3) representa el contraelectrodo. . . . .	73
5.10	Tercer prototipo: Parte 1)vista superior de la impresión 3D del electrodo que aloja la ventana con 5 agujeros roscados y conector tipo banana; Parte 2 septum) pieza aislante con canal de inyección de gases y líquidos; Parte 3) impresión 3D del contraelectrodo con rosca para un septum, 5 agujeros pasantes para bujes y conector tipo banana. Parte5) y Parte 5 septum) Piezas de goma aislante, una de ellas con orificio para septum. Septum roscado . . . . .	75
5.11	Procedimiento para colocar la ventana de kapton . . . . .	77
5.12	Primer mecanizado con ventana de kapton, metalizado de oro paladio y pintura de plata en la interfaz. . . . .	78
5.13	Microscopio confocal. . . . .	79

5.14	Ensamblado de la parte básica de la celda botón tradicional (3.3) con la cazoleta de contacto del CE en el lugar del WE (4), siguiendo en orden: 5)resorte, 6)espaciador, y la parte electroquímica: 1)electrodo de trabajo, 3)separador y 2) contraelectrodo. . . . .	81
5.15	Vista en picado del primer mecanizado modificado de la oreo cell: Parte 1)vista superior del electrodo que aloja la ventana con 5 agujeros roscados y conector tipo banana, con ventana de kapton y metalizado de oro paladio; Parte 2) pieza aislante y de soporte; Parte 3) contraelectrodo con rosca para un septum, 5 agujeros pasantes con bujes aislantes y conector tipo banana. Parte5) y Parte 5 septum) Piezas de goma aislante, una de ellas con orificio para septum. . . . .	83
5.16	Montaje en el equipo PANalytical del primer diseño mecanizado modificado. La cara posterior de la Parte 1 entra en contacto con una parte metálica del equipo. . . . .	84
5.17	. . . . .	86
5.18	. . . . .	86
5.19	Detalle del canal de inyección del septum . . . . .	88
5.20	Modelo de la Oreo celdaensamblada en 4 vistas . . . . .	90
5.21	Vistas en corte de la celda ensamblada: a) Corte perpendicular a la dirección de incidencia del haz (en violeta la cazoleta de la celda botón). b) Corte perpendicular a la dirección de incidencia del haz. c) Corte a lo largo del canal de inyección de la celda ensamblada con Parte 2 septum. d) Esquema de las vistas en corte. . . . .	91
5.22	Vista superior en transparencia de la alineación de los componentes de la oreo cell. . . . .	91
5.23	Corriente (A) y Voltaje (V) en función del tiempo (s), ciclado galvanostático (onda cuadrada en la corriente). . . . .	95
5.24	Difractograma de la celda electroquímica (procesado con el software de análisis de espectros: Highscore). . . . .	96
A.1	Parte 2 (no a escala) . . . . .	104
A.2	Parte 2 con canal para septum (no a escala) . . . . .	105
A.3	Parte 4: bujes de resina para aislamiento eléctrico (no a escala) . . . . .	106
A.4	Parte 5: Goma (no a escala) . . . . .	107
A.5	Parte 5: Goma (no a escala) . . . . .	108

## IMÁGENES

A.6	Parte 6: Aro (no a escala) . . . . .	109
A.7	Parte 1 (no a escala) . . . . .	110
A.8	Parte 3 (no a escala) . . . . .	111
A.9	Celda completa ensamblada (sin tornillos) . . . . .	112

## IMÁGENES

## Bibliografía

- [1] B. Fornillo. *Geopolítica del Litio: Industria, Ciencia y Energía en Argentina*. Editorial El Colectivo, 2015 (vid. pág. 4).
- [2] G. van Rossum. *Python tutorial, Technical Report CS-R9526*. Python Software Foundation. Centrum voor Wiskunde en Informatica (CWI), Amsterdam, 1995 (vid. págs. 6, 60).
- [3] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976 (vid. págs. 10, 20).
- [4] J.K. Cockcroft. *Generation of X-rays*. [Online; accessed 26-December-2019]. 2006 (vid. pág. 11).
- [5] NIST. *elements*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>. [Online; accessed ] (vid. págs. 11, 60).
- [6] S. A. Ceppi. «Espectroscopía de emisión  $K\beta$  de rayos X de alta resolución. Instrumentación y aplicaciones.» Tesis doct. UNC, 2012 (vid. págs. 13, 16).
- [7] B.D. Cullity y S.R. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Vol. 3. Prentice hall New Jersey, 2001 (vid. págs. 16, 21, 23, 24, 26).
- [8] N. Carron. *An introduction to the passage of energetic particles through matter*. 2006, págs. 1-355 (vid. págs. 16, 18, 19).
- [9] A.C. Thompson y col. *X-ray data booklet*. Vol. 8. 4 (vid. pág. 24).
- [10] B. Nykvist y M.Nilsson. «Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles». En: *Nature Climate Change* 5 (mar. de 2015), págs. 329-332 (vid. pág. 31).

## BIBLIOGRAFÍA

- [11] M. Otero. «Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio». Tesis doct. UNC, 2018 (vid. págs. [32-34](#), [36](#), [38](#), [39](#), [41](#), [42](#)).
- [12] R.S. Bladwin. «A Review of State-of-the-Art Separator Materials for Advanced Lithium-Based Batteries for Future Aerospace Missions». En: (2009) (vid. págs. [33](#), [80](#)).
- [13] B.M. Weckhuysen. *In-situ Spectroscopy of Catalysts*. American Scientific Publishers, 2004 (vid. pág. [44](#)).
- [14] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier y J-M. Tarascon. «In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials». En: *Electrochimica Acta* 47.19 (2002), págs. 3137-3149 (vid. págs. [44-47](#)).
- [15] G. E. Stutz, M. Otero, S. A. Ceppi, C. B. Robledo, G. Luque, E. Leiva y D. E. Barraco Díaz. «Intercalation stage dependence of core electronic excitations in Li-intercalated graphite from inelastic X-ray scattering». En: *Applied Physics Letters* 110.25 (2017), pág. 253901 (vid. pág. [44](#)).
- [16] Kevin H. Wujcik, Tod A. Pascal, C. D. Pemmaraju, Didier Devaux, Wayne C. Stolte, Nitash P. Balsara y David Prendergast. «Characterization of Polysulfide Radicals Present in an Ether-Based Electrolyte of a Lithium–Sulfur Battery During Initial Discharge Using In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Experiments and First-Principles Calculations». En: *Advanced Energy Materials* 5.16 (2015), pág. 1500285 (vid. págs. [47](#), [48](#)).
- [17] M.A. Lowe, J. Gao y H.D. Abruña. «Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy». En: *RSC Advances* 4 (35 2014), págs. 18347-18353 (vid. pág. [48](#)).
- [18] T S. Arthur, P-A Glans, M Matsui, R Zhang, B Ma y J Guo. «Mg deposition observed by in situ electrochemical Mg K-edge X-ray absorption spectroscopy». En: *Electrochemistry Communications* 24 (2012), págs. 43-46 (vid. págs. [49](#), [50](#)).
- [19] P. T. Törmä, H. J. Sipilä, M. Mattila, P. Kostamo, J. Kostamo, E. Kostamo, H. Lipsanen, N. Nelms, B. Shortt, M. Bavdaz y C. Laubis. «Ultra-Thin Silicon Nitride X-Ray Windows». En: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 60.2 (2013), págs. 1311-1314 (vid. págs. [49](#), [69](#)).

## BIBLIOGRAFÍA

- [20] MTI. *celda1*. <https://www.mtixtl.com/SplitFlatCellforRandDBattery-15mmDiameterCell-STC.aspx>. [Online; accessed ] (vid. pág. 52).
- [21] P Jalote. *An integrated approach to software engineering*. Springer Science & Business Media, 2012 (vid. pág. 62).
- [22] E.P. Bertin. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, 1975 (vid. pág. 68).
- [23] Reliance Foundry. *Aceros*. <https://www.reliance-foundry.com/blog/acero-inoxidable-304-vs-316-es>. [Online; accessed ] (vid. pág. 76).
- [24] Wikipedia. *Squiracle*. <https://en.wikipedia.org/wiki/Squiracle>. [Online; accessed ] (vid. pág. 102).

Los abajo firmantes, miembros del Tribunal de evaluación de tesis, damos fe que el presente ejemplar impreso se corresponde con el aprobado por este Tribunal.