

# EFFECTOS DE LA IRRADIACIÓN CON NEUTRONES TÉRMICOS SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS ÓXIDOS DE TUNGSTENO DOPADAS CON BORO PARA MICROBATERÍAS.

Reporte Preliminar

Estrada W. <sup>(1)</sup> [westrada@ipen.gob.pe](mailto:westrada@ipen.gob.pe); Solís J. <sup>(1)</sup> [jsolis@ipen.gob.pe](mailto:jsolis@ipen.gob.pe);  
Rojas J. <sup>(1)</sup> [trojas@ipen.gob.pe](mailto:trojas@ipen.gob.pe); Gorestein A. <sup>(2)</sup> [annette@ifi.unicamp.br](mailto:annette@ifi.unicamp.br)

*(1) Departamento de Física – IPEN / Lima, Perú*

*(2) Laboratorio de Físico – Química – UNICAMP / Brasil*

## RESUMEN

Se presenta los resultados preliminares de la primera parte del trabajo relacionado con la obtención del Óxido de Tungsteno dopado con Litio para microbaterías. El material primario se obtuvo en el laboratorio de Físico-Química de la Universidad de Campinas (UNICAMP) – Brasil, en forma de película delgada dopada con Boro enriquecido usando la técnica de vacío “sputtering”. Posteriormente, las películas se irradiaron con neutrones térmicos, con la finalidad de transformar el B en Li. Se realizó la caracterización estructural usando técnica de difracción de rayos-X y FTIR y medición de las propiedades electroquímicas.

*Palabras claves:* neutrones térmicos, irradiación, XRD, FTIR, microbaterías, Boro, Litio, Óxido de Tungsteno.

## 1 INTRODUCCIÓN

El problema de almacenamiento de energía eléctrica mediante baterías, en particular en forma de microbaterías es un problema actual. De la variedad de tecnologías propuestas para las baterías, aquellas basadas en Li son las más prometedoras debido a su alta densidad de corriente y diseño flexible; desde el punto de vista comercial, actualmente el 63 % de las baterías para dispositivos portátiles están hechos a base de Li. Esto explica el tremendo interés por estudiar estos sistemas tanto en investigación básica como aplicada. Uno de los componentes importantes de una microbatería es el electrodo activo utilizado. Permanentemente se están ensayando diferentes tipos de electrodos basados principalmente en óxidos de metales de transición tales como el óxido de níquel, óxido de tungsteno, óxido de cobalto, óxido de molibdeno etc. Actualmente se continúa con este tipo de investigaciones y trabajando

en la obtención de nuevas estructuras a fin de mejorar la eficiencia y durabilidad de las baterías así como también la comprensión de los procesos de inserción y extracción de cationes (usualmente el  $\text{Li}^+$ ); dentro de este objetivo se está trabajando en mezcla de óxidos y materiales nano-estructurados como propuestas novedosas y prometedoras [1-3].

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de las muestras

Las muestras de óxido de tungsteno dopadas con boro ( $\text{WO}_3\text{-B}$ ) se prepararon usando la técnica de “sputtering”. Para ello se utilizó un equipo Balzer con una fuente RF en una atmósfera de  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . El blanco consistió de una lámina circular (5 cm de diámetro) de tungsteno 99.99% de pureza al cual se le hizo 14 agujeros de 1 mm de diámetro, todas ellas equidistantes a 2 cm del centro del mismo. Estos agujeros se rellenaron con polvos de boro enriquecido.

También se hizo un surco de 1.5 cm de diámetro para ser rellenado de boro. Los substratos utilizados fueron vidrio corning 7059 pre-cubierto con óxido de estaño indio (ITO). Antes de iniciar el proceso se hizo un vacío en la cámara de  $P_i = 3,1 \times 10^{-6}$  mbar; luego se introdujo el gas  $\text{Ar} + \text{O}_2$  hasta una presión total de  $6,7 \times 10^{-3}$  mbar, con un flujo de oxígeno de 2,5 scc/min y un flujo de argón de 51 scc/min. Las películas fueron obtenidas con una potencia de 50 W y un tiempo de 25 min.

De este modo se prepararon cinco tipos de muestras:  $\text{WO}_3$  (sin boro),  $\text{WO}_3\text{-4}$  (cuatro agujeros llenados con boro simétricamente),  $\text{WO}_3\text{-8}$  (8 agujeros con boro simétricamente distribuidos),  $\text{WO}_3\text{-14}$  (14 agujeros con boro) y  $\text{WO}_3\text{-anillo}$  (el anillo con boro).

## 2.2 Irradiación con neutrones

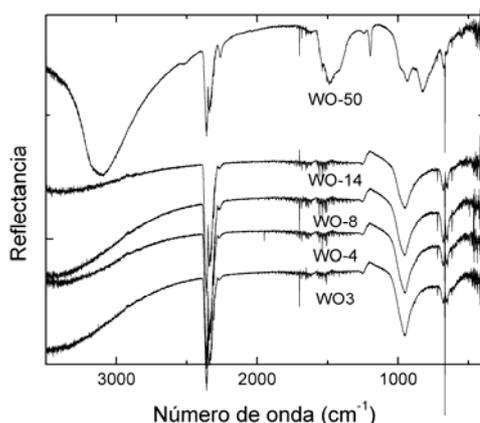
El objetivo de la irradiación con neutrones térmicos es la transmutación de los átomos de Boro presente en las muestras a Li, gracias a la alta sección eficaz para los neutrones térmicos del isótopo  $^{10}\text{B}$ .

La irradiación con neutrones se realizó en el reactor nuclear RP-10 del IPEN, utilizando una de las facilidades del conducto térmico.

Inicialmente se realizó una serie de pruebas con la finalidad de detectar la aparición de partículas  $\alpha$ . Para detectar la presencia de las partículas  $\alpha$  se colocaron junto a las muestras el detector CR-39. Luego se determinó las condiciones más apropiadas de irradiación: posición en el conducto térmico – 1.56 m de la pared del núcleo, donde el flujo de neutrones térmicos es del orden de  $10^9 \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  a una potencia nominal del reactor de 10 MW.

## 3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y RESULTADOS

Las muestras fueron caracterizadas en sus propiedades estructurales con Difracción de Rayos-x (XRD), Reflectancia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), y en sus propiedades electroquímicas. Estas caracterizaciones se realizaron antes y después de irradiar las muestras con neutrones.



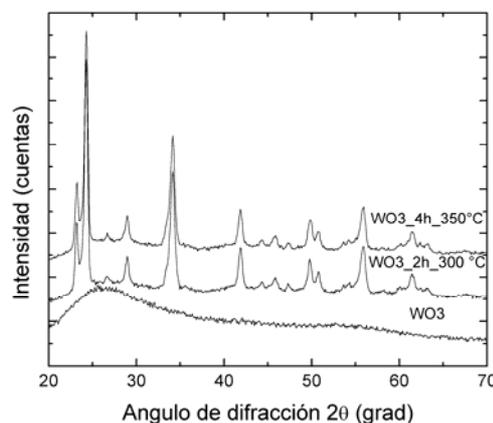
**Figura 1.** Variación de la reflectancia versus número de onda de las muestras antes de la irradiación.

### 3.1. Resultados FTIR y XRD

La Fig. 1 muestra los espectros de reflectancia infrarroja de las muestras sin irradiar. Para las muestras con bajos contenido de boro ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_4$ ,  $\text{WO}_8$ ) se

observa que los picos de absorción son similares, y se observa la banda característica de absorción alrededor de  $950 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración  $\text{W-O}$ ; también se puede observar que a medida que aumenta el contenido de boro disminuye la intensidad de la banda de absorción alrededor de  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , de modo que para la muestra  $\text{WO}_4$  prácticamente este pico no se observa, del cual podemos concluir que el nivel de hidratación para este contenido de boro es insignificante. Para la muestra con relativo alto contenido de Boro ( $\text{WO}_50$ ) los resultados muestran picos adicionales de absorción, indicando que el boro forma enlaces con el tungsteno y/o el oxígeno.

La Fig. 2 muestra los espectros de XRD para las muestras de  $\text{WO}_3$ , sin irradiar, para diferentes tratamientos térmicos. La curva inferior corresponde al  $\text{WO}_3$  sin tratamiento térmico, y en ella no se observa picos de difracción, indicando una estructura amorfa; a medida que se hace el tratamiento térmico se observa la aparición de picos de difracción correspondiente a fase monoclinica del  $\text{WO}_3$ . Se hicieron las mismas medidas para la muestra  $\text{WO}_3-50$  observándose que estructuralmente tienen el mismo comportamiento que las muestras sin contenido de boro. Aún queda pendiente estudios más detallados por hacer respecto al cambio estructural.



**Figura 2.** Difractogramas de la muestra  $\text{WO}_3$  sin Boro antes de la irradiación.

Los resultados de las caracterizaciones con FTIR y XRD de las muestras luego de la irradiación con neutrones térmicos no muestran cambios significativos respecto a los datos antes de la irradiación.

Los resultados del análisis electroquímico se muestran en la Fig. 3. La muestra  $\text{WO}_3-14$

presenta mejores características en comparación con las otras composiciones. Las muestras WO-50 (1,2) están inactivas, su capacidad de entrada y salida del Li es prácticamente nulo. Con la finalidad de estudiar con mayor detalle las posibles causas del resultado negativo, como la posible formación de otros compuestos, el grado de desorden y cristalinidad, capacidad de hidratación, se está preparando otras muestra del WO<sub>3</sub>-14B.

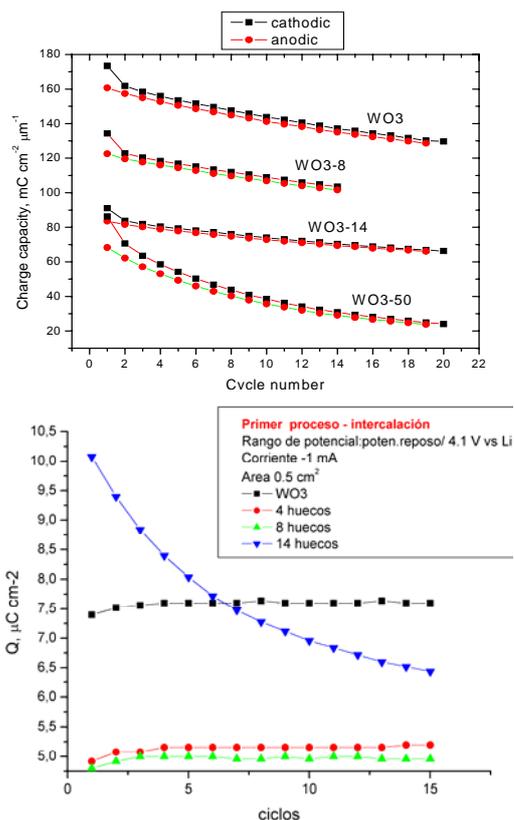


Figura 3. Capacidad de carga de las muestras en función del número de ciclos.

## 4 CONCLUSIONES

Se han preparado muestras de Óxido de Tungsteno dopados con diferentes concentraciones de Boro.

Durante la irradiación de las muestras con neutrones térmicos ocurre la transmutación del <sup>10</sup>B a Li ; las partículas α que se forman probablemente crean un desorden local, perturbando los canales en la estructura del material.

## 5 REFERENCIAS

- [1] Julien C, Nazri GA. Solid-State Batteries. Kluwer Academic Pub., USA, 1994.
- [2] Whittgham MS. Science. 1978; 192: 1226.
- [3] Murphy DW, Christian P. Science. 1979; 205: 651.
- [4] Scarmino JS, Estrada W, Andersson A, Gorenstein A, Decker F. J. Electrochem. Soc. 1992; 139: 1236.
- [5] Wu YP, Jiang C. Solid State Ionics. 2002; 156: 283.