

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

**Estudio de Películas de Diamante  
Ultrananocristalino Depositadas por CVD sobre los  
Electrodos de las Baterías de Litio**

Que para obtener el grado de:  
Doctor en Nanotecnología

Presenta:

**M. N. MICHELLE JUDITH SALGADO MEZA**

Teniendo como Director a:

**Dr. RAFAEL GARCÍA GUTIERREZ**

Teniendo como Co-Director a:

**Dr. ORLANDO AUCIELLO**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# Dedicatoria

Para Daniel y Danielle

## Agradecimientos

A mi esposo el maestro Daniel Castro por ustedes y para ustedes. Gracias por acompañarme en cada paso y por guiarme a volver a confiar en mí. Sin ti no hubiera sido posible.

Eternamente agradecida con los maestros de mi vida: Profr. Misael Salgado y Profra. Eduwiges Meza, mis padres, por todo lo que me han enseñado siempre.

A mi hermana la chef Marisol Salgado y a mi sobrina Mirandah por cada segundo de risas.

Agradezco a CONCYT por becarme para realizar este programa.

Al Dr. Rafael García por su siempre oportuna dirección durante el proceso.

Al Dr. Orlando Auciello por su colaboración y co-dirección y por permitirme trabajar en su laboratorio en la Universidad de Texas en Dallas.

A la Dra. Elida de Obaldía por su participación y mentoría.

Al Dr. Pablo Tirado por ser un excelente compañero en esta investigación

Al Ing. Daniel Villareal por ser parte medular de esta investigación y apoyarme sin importar las fronteras.

Al Dr. Mario Enrique Álvarez por tener a bien coordinar de manera excelsa el posgrado.

Al Dr. Dainet Berman por su apoyo e impulso.

A los Doctores Arturo Rosas, Martín Pedroza, Rodrigo Melendrez y Rosendo López por formar parte de mi comité y estar siempre atentos a mis avances.

## Índice

Dedicatoria .....	ii
Agradecimientos .....	iii
Índice de Figuras. ....	vi
Resumen .....	8
Abstract .....	10
Capítulo I: Introducción .....	12
Antecedentes.....	13
Hipótesis.....	19
Objetivo general.....	19
Objetivos particulares.....	19
Infraestructura .....	20
Capítulo II: Estado del arte.....	21
Antecedentes de las baterías.....	21
Antecedentes del diamante y su síntesis como película delgada .....	23
Clasificación de las películas de diamante policristalino .....	28
Propiedades eléctricas de las películas de diamante.....	32
Capítulo III: Materiales y métodos .....	36
Síntesis de películas delgadas de NUNCD por CVD. ....	36
HFCVD.....	37
MPCVD .....	38
Etapa I: Método para la obtención de películas delgadas de NUNCD. ....	39
Etapa II: recubrimiento de los electrodos de las LIB´s con NUNCD y armado de las baterías. ....	41
Método para el ensamble de las LIBS .....	43
Método (Protocolo) para la carga/descarga de las LIBs.....	45
Método para las mediciones de EIS .....	46
Capítulo IV: Resultados y discusión .....	53
Resultados de la Etapa I. ....	53
Caracterización XRD .....	53
Caracterización SEM.....	55

Caracterización XPS.....	56
Caracterización Raman.....	57
Mediciones eléctricas.....	58
Resultados de la Etapa II.....	59
Caracterización de los electrodos recubiertos de NUNCD.....	60
El electrolito sólido.....	60
Caracterización estructural (Raman y XRD) .....	61
Caracterización HRTEM.....	63
Caracterización de las baterías ensambladas.....	63
Caracterización del protocolo de carga/descarga y capacitancia específica	64
Caracterización por Espectroscopía de Impedancia electroquímica.....	64
Simulación de los efectos internos por circuito equivalente.....	67
Capítulo V: Conclusiones .....	70
Trabajo a futuro.....	71
ANEXO A: Difracción de rayos X y difracción de electrones.....	72
ANEXO B: Espectroscopía RAMAN .....	74
Bibliografía.....	77

## Índice de Figuras.

Figura 1: Esquema de celda LIB con ánodo de carbón en forma grafeno mostrando transferencia de $\text{Li}^+$ .....	15
Figura 2: LIBs con ánodo de grafito y cátodo de óxido de Cobalto.....	15
Figura 3: Procesos para sintetizar películas de diamante .....	28
Figura 4: Vista lateral de la celda periódica de diamante optimizado para un límite de grano 13. Se muestran dos límites de grano. Los átomos negros son coordinados 3 y los átomos grises son coordinado 4.....	34
Figura 5: Reactor CVD.....	36
Figura 6: a) Esquema interno del reactor HFCVD, b) arreglo de filamentos, c) fotografía del reactor en funcionamiento.....	37
Figura 7: Equipo MPCVD.....	38
Figura 8: Esquema del MPCVD.....	39
Figura 9: Condiciones de depósito de la serie experimental #1.....	40
Figura 10: Condiciones de depósito de la serie experimental #2.....	40
Figura 11: Posición del electrodo recubierto con NUNCD dentro de la estructura de la LIB.....	41
Figura 12: Procedimiento del ensamble de baterías a) mezclado de los componentes en mortero, b) distribución de los slurrys en papel de cobre, c) cortado de los electrodos .....	42
Figura 13: Cámara de argón para el ensamble de baterías .....	43
Figura 14: Estructura interna de la batería.....	44
Figura 15: Protocolo de carga/descarga CCCV .....	46
Figura 16: Grafica de Bode con la distribución de fenómenos observados por EIS.....	48
Figura 17: Parámetros obtenidos por EIS a través del diagrama de Nyquist ....	49
Figura 18: Fotografía del equipo para EIS a) apagado y b) encendido .....	50
Figura 19: Posicionamiento correcto de la batería en el analizador de 8 canales .....	51
Figura 20: Puesta en marcha del software de medición.....	51
Figura 21: Corrida experimental .....	52
Figura 22: Pantalla para guardar los datos obtenidos de la medición.....	52
Figura 23: Difractogramas XRD de las películas de NUNCD a diferentes presiones a una potencia de 4,500 W .....	54
Figura 24: Micrografías SEM .....	55
Figura 25: Picos del XPS para las películas de NUNCD .....	56
Figura 26: Micrografías Raman obtenidas de las películas de NUNCD .....	57
Figura 27: Mediciones eléctricas y de temperatura para ambas series experimentales.....	59

Figura 28: Batería tipo moneda comercial (lado izquierdo) VS batería construida para la investigación (lado derecho).....	60
Figura 29: Formación de la interfaz de electrolito sólido.....	61
Figura 30: Resultados de la caracterización Raman para los electrodos recubiertos con NUNCD.....	62
Figura 31: Difractograma de rayos X para los electrodos recubiertos con NUNCD.....	62
Figura 32: Resultados de la caracterización HRTEM para los electrodos recubiertos con NUNCD.....	63
Figura 33: Medición de la capacitancia específica de la batería de acuerdo a los ciclos de carga/descarga .....	64
Figura 34: Equipo de caracterización para espectroscopía de impedancia electroquímica.....	65
Figura 35: Diagrama de Nyquist de la espectroscopía de impedancia electroquímica de la batería con recubrimiento de NUNCD vs batería sin recubrimiento.....	66
Figura 36: Mediciones de EIS a diferentes niveles de voltaje .....	67
Figura 37: Estructura interna de la LiB y sus correspondientes fenómenos eléctricos.....	68
Figura 38: Simulación y ajuste de los parámetros eléctricos de la batería.....	69
Figura 39: Gráfica de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman .....	75



## Resumen

El nanodiamante ha tomado mucha fuerza en los últimos tiempos por ser una alternativa como recubrimiento debido a su alta resistencia a la corrosión. Dentro de sus principales aplicaciones: se ha incorporado sobre los electrodos de níquel químico para evitar la corrosión ocasionada por el electrolito líquido, así como opción al cromo duro para evitar su toxicidad. Por ello en esta investigación se pretende recubrir los electrodos de las baterías de iones de Litio con nanodiamante.

Se investigó el efecto de la presión total y la potencia de microondas sobre la conductividad eléctrica de películas de diamante ultra-nano-cristalino incorporando nitrógeno (N-UNCD) crecidas mediante deposición química de vapor asistida por plasma de microondas (MPCVD). La inserción de átomos de N (Nitrógeno) en los límites de grano de la película UNCD induce la liberación de electrones, lo que da como resultado la conductividad eléctrica. Las mediciones eléctricas de la sonda de cuatro puntas muestran que las películas de N-UNCD eléctricamente conductoras más altas, producidas hasta ahora, presentan una resistividad eléctrica de 1 Ohm (W).cm aproximadamente, lo que es varias órdenes de magnitud menor que los 10<sup>6</sup> W.cm que presentan las películas de UNCD sin Nitrógeno. El análisis de difracción de rayos X y la espectroscopía Raman revelaron que el crecimiento de las películas N-UNCD por MPCVD no producen una fase de grafito sino solo granos cristalinos de nanodiamante. El análisis de espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS) confirmó la presencia de nitrógeno (N) en las películas N-UNCD y alta conductividad ya que no se observa carga eléctrica durante el análisis XPS.

Las películas de NUNCD se utilizaron para recubrir los electrodos de las baterías de iones de litio, mismas que se caracterizaron estructural y

eléctricamente mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

El NUNCD se depositó sobre los electrodos de grafito de las baterías utilizando Deposición Química de Vapores por filamento caliente (HFCVD), se caracterizaron por Raman, XRD, SEM y HRTEM, demostrando la presencia de NUNCD, se realizó la comparación de EIS entre baterías con y sin NUNCD. Se determina que el NUNCD actúa como interfaz de electrolito sólido (SEI), reduciendo la impedancia de la batería y aumentando la capacitancia, debido a que el Litio no se consume en el primer ciclo de carga / descarga de la batería para la formación del SEI, proporcionando al sistema más litio disponible para llevar a cabo las reacciones de las baterías.

## Abstract

The nanodiamond has gained a lot of strength in recent times as an alternative as a coating due to its high corrosion resistance. Among its main applications: it has been incorporated on the electrodes of chemical nickel to avoid the corrosion caused by the liquid electrolyte, as well as an option to hard chromium to avoid its toxicity. For this reason, this research aims to coat the electrodes of lithium ion batteries with nanodiamond.

The effect of total pressure and microwave power on the electrical conductivity of ultrananocrystalline diamond films was investigated by incorporating nitrogen (N-UNCD) grown microwave plasma-assisted chemical vapor deposition (MPCVD). The insertion of N (Nitrogen) atoms into the grain boundaries of the UNCD film induces the release of electrons, resulting in electrical conductivity. Electrical measurements from the four-prong probe show that the highest electrically conductive N-UNCD films produced so far have an electrical resistivity of approximately 1 Ohm (W) .cm, which is several orders of magnitude less than 10<sup>6</sup> W.cm presented by Nitrogen-free UNCD films. X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy revealed that the growth of N-UNCD films by MPCVD does not produce a graphite phase but only crystalline nano-diamond grains. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirmed the presence of nitrogen (N) in the N-UNCD films and high conductivity since no electrical charge is observed during the XPS analysis.

NUNCD films are used to coat the electrodes of lithium-ion batteries, which are structurally and electrically characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The NUNCD was deposited on the graphite electrodes of the batteries using Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD), they were characterized by Raman, XRD, SEM and HRTEM, demonstrating the

presence of NUNCD, the comparison of EIS between batteries with and without NUNCD. It is determined that the NUNCD acts as a solid electrolyte interface (SEI), reducing the impedance of the battery and increasing the capacitance, because the Lithium is not consumed in the first charge / discharge cycle of the battery for the formation of the SEI, experience the system more lithium available to carry out the reactions of the batteries.

## Capítulo I: Introducción

Entre los esfuerzos globales para disminuir la dependencia de combustibles fósiles e incidir con estrategias tendientes a la mitigación y/o adaptación al cambio climático, está la promoción de la investigación científico-técnica para el desarrollo e implementación de baterías basadas en ion-litio (LIBs, por sus siglas en inglés) para mejorar el ciclo de vida de estas baterías, que contribuyan al desarrollo económico del país y simultáneamente controlar las emisiones hacia el medio ambiente.

Ejemplos de aplicaciones de las baterías de Litio son: a) marcapasos/desfibriladores que hoy requieren cambio de LIBs en 7-8 años después de ser implantados en los pacientes, debido a la degradación de los ánodos, b) LIBs que permitan cargar los teléfonos portátiles cada semana o dos en vez de cada noche como ocurre con los teléfonos con LIBs hoy en día, c) laptops y otros dispositivos portátiles energizados por LIBs, d) existe una posible aplicación en la industria de fabricación de automóviles eléctricos y mercados regionales de energía beneficiados por los mecanismos de eficiencia y/o rendimiento de LIBs que la investigación propuesta pueda llegar a producir.

Unas de las problemáticas principales de estos dispositivos son: el sobrecalentamiento, la durabilidad (por ciclo de carga/descarga) y el voltaje muy variable, ya que estos hacen que las LIBs actuales tengan un ciclo de vida corto. Así mismo se estima que el consumo de carburo de litio para el diseño de LIBs, aumentó en un 350% desde el 2008 hasta el 2016, hecho que pone de manifiesto un desbalance entre la demanda y el suministro de la materia prima, por la escasez del elemento en la corteza terrestre. En esta investigación se propone un adelanto transformativo en el ciclo de vida, capacidad de almacenamiento de energía y seguridad de LIBs mediante el recubrimiento de los electrodos con películas de Diamante Ultra Nano Cristalino con nitrógeno (N-UNCD,

por sus siglas en inglés) que reducen en gran manera la corrosión química de Litio. Estos nuevos procesos de recubrimiento incrementarán la eficiencia de la nueva generación de LIBs, aliviando la demanda de la materia prima.

### Antecedentes

El acelerado desarrollo de la tecnología de acumuladores energéticos tanto de ordenadores portátiles, teléfonos celulares inteligentes (smartphones), tabletas electrónicas portátiles u otros dispositivos móviles, ha planteado la necesidad de producir baterías de más larga vida después de carga, tal que provean un aumento de un orden de magnitud, si es posible, en el ciclo de vida de estos dispositivos, después de cargar la batería, a efecto de aprovechar simultáneamente la eficiencia que ofrecen, así como la posibilidad de perpetuar la misma durante su uso, indicador que nos señalaría el incremento de la vida útil del dispositivo. Un efecto adicional, que es muy importante, es que las baterías sean mucho más seguras para evitar accidentes causados por el calentamiento descontrolado como el que ocurrió con la batería de un teléfono celular en el 2016, que resultó en dos billones de dólares de pérdida para la compañía de clase mundial en Corea, Samsung.

Existen diversas tecnologías en las celdas electroquímicas que constituyen las baterías, no obstante, en lo que respecta a la presente propuesta nos avocaremos a aquellas celdas de tipo secundario, las cuales incluyen a las baterías de ion-litio que son las más importantes comercialmente en el tiempo presente.

La revisión del estado del arte nos señala que el Litio (Li), elemento perteneciente al grupo I, de la tabla periódica, tiene el potencial reductor más negativo que el de los demás metales, lo cual resulta en que el ion

Li proporciona un alto voltaje de circuito abierto y en consecuencia tiene la tasa de autodescarga más baja (alrededor de 2% mensual), así como la inexistencia del efecto de memoria de la batería. Las primeras baterías LiBs fueron creadas por la compañía Sony en la década de los 80's, donde el medio electrolítico era acuoso, sin embargo, no fue hasta el año 1996 cuando fue sustituido por un polímero sólido compuesto, y los electrodos y el separador laminados.

En las LiBs, el flujo de iones de Li desde el ánodo al cátodo se produce mediante el uso de un electrolito no acuoso, que a su vez permite la separación de los electrodos debido a que el Li es demasiado reactivo para ponerse en contacto directo. Cabe señalar que los electrolitos a emplearse deben ser completamente apróticos (no ceden, ni aceptan protones, aunado a que no tienen enlace O-H ni N-H en su estructura (Parker, 1962)) y lo suficientemente polares para disolver las sales de Li, tal como se puede observar en la figura 1, donde una celda que utiliza como ánodo el carbón en su forma grafeno (el cual tiene una hibridación  $sp^2$ , y un orbital tipo sigma ( $\sigma$ ) que es perpendicular al orbital  $n$  restante, y por lo tanto el orbital  $\sigma$  tiene un electrón débilmente ligado en consecuencia puede saltar de orbital a orbital (Fernandez, 2007)), y un óxido de metal de transición como cátodo, donde el proceso electroquímico consiste básicamente en la des-intercalación de los iones Li de la estructura del grafeno en el ánodo, mientras que en el cátodo ocurre simultáneamente la intercalación de iones Li en la estructura de óxido metálico la cual representa la descarga de la celda (Xu, 2004). El grafito ha sido tradicionalmente el material utilizado ampliamente para la fabricación de los ánodos para LiBs, como se presenta en la figura 2.

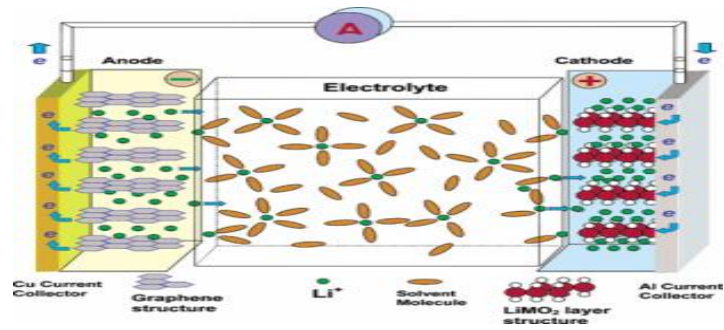


Figura 1: Esquema de celda LIB con ánodo de carbón en forma grafeno mostrando transferencia de Li+

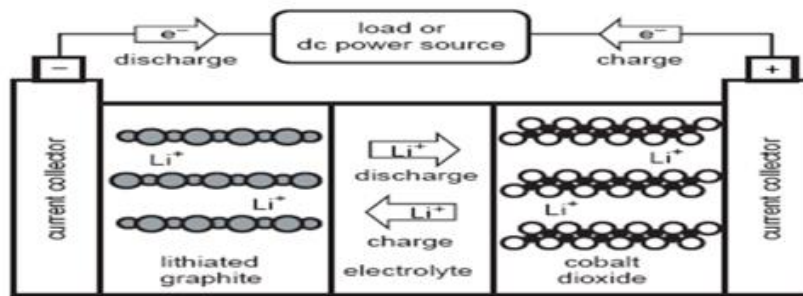


Figura 2: LIBs con ánodo de grafito y cátodo de óxido de Cobalto

Las reacciones implicadas en la celda anterior se esquematizan en la Tabla 1.

Rx. Principal	$Li(s) \rightarrow Li + (solv) + e^-$	$E^\circ = -3.03V$
Ánodo	$LiC_6(s) \leftrightarrow Li^+(solv) + 6C(s) + e^-$	$E^\circ = -3.86V$
Cátodo	$CoO_2(s) + Li + (solv) + e^- \leftrightarrow LiCoO_2(solv)$	$E^\circ = 0.57V$
Rx. Global	$LiC_6(s) + CoO_2(s) \leftrightarrow 6C(s) + LiCoO_2(s)$	

Tabla 1: Reacciones químicas implicadas en las celdas de iones de Li.

Como se puede observar, se da la ionización de átomos de Li extraídos del ánodo sólido, como la reacción electrolítica del ánodo no es espontánea, es decir que la energía libre de Gibbs es mayor que cero



( $\Delta G > 0$ ), para ambas reacciones, mientras que en el cátodo es ( $\Delta G < 0$ ), siendo pues esta última una pila de tipo galvánica y por lo tanto produce una corriente eléctrica proporcional al potencial termodinámico según la expresión (Douglas, 1986, pág. 117):  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ; siendo  $n$ , el número de electrones por mol de producto y  $F$  la constante de Faraday de magnitud 96485 C/mol. La reacción global es reversible, por lo tanto, si aplicamos una corriente eléctrica inversa, se podría incrementar la vida útil de la batería, dado que las degradaciones de los electrolitos orgánicos tardan más tiempo que los electrolitos acuosos (Sosa, 2010). La tabla 2 muestra algunas de las reacciones del ion Li (Sosa, 2010):

Host Compound	Cell Reaction	$E_{\text{cell}}/V$
$\text{CoO}_2$	$n\text{Li}(s) + \text{CoO}_2(s) \rightarrow \text{Li}_n\text{CoO}_2(s)$	3.8–4.5
$\text{V}_2\text{O}_5$	$n\text{Li}(s) + \text{V}_2\text{O}_5(s) \rightarrow \text{Li}_n\text{V}_2\text{O}_5(s)$	2.9–3.6
$\text{MnO}_2$	$n\text{Li}(s) + \text{MnO}_2(s) \rightarrow \text{Li}_n\text{MnO}_2(s)$	2.5–3.2
$\text{TiS}_2$	$n\text{Li}(s) + \text{TiS}_2(s) \rightarrow \text{Li}_n\text{TiS}_2(s)$	1.6–2.5
$\text{MoO}_2$	$n\text{Li}(s) + \text{MoO}_2(s) \rightarrow \text{Li}_n\text{MoO}_2(s)$	0.8–1.9

Tabla 2: Algunas reacciones de los iones de Litio.

El grafito, usado como polvo de grafito natural (natural graphite-NG) embebido en láminas de cobre (Cu), para ánodos comerciales actuales de LiBs, presenta un ataque químico extenso, resultando en la degradación del ánodo y reduciendo la duración de la energía específica de la LIB como función de su carga/descarga. Un buen funcionamiento de las LiBs requiere una capa protectora entre los electrodos y el electrolito. Esta capa se forma instantáneamente con el contacto de los metales con la solución. Cuando el material activo (grafito natural (NG)) se expande y se contrae producto de la reacción de litiación/delitización, en la capa de la interfaz de electrolito sólido (SEI), se consume de forma irreversible

el Li necesario para que ocurra la reacción electroquímica, por lo que cada vez que la batería se carga o descarga, se incrementa esta capa acortando la vida de la batería (Hayner, Zhao, & Kung, 2012) (Peled & Menkin, 2017).

Por otro lado, las LiBs presentan un ciclo de vida relativamente pobre a altas corrientes, dado al aumento de la resistencia interna con ciclos y edades, así como problemas de seguridad producto del sobrecalentamiento y/o sobrecarga. Estos efectos requieren que las aplicaciones a altas corrientes contengan una alta capacidad de almacenamiento de la LIB, así como la perpetuidad de la eficiencia del dispositivo para garantizar un largo periodo de vida útil.

Basados en la información descrita arriba, la presente investigación se enfoca en estudiar las Películas de Diamante Ultrananocristalino Depositadas por CVD sobre los Electrodo de las Baterías de Litio. Esta investigación se aplicará en el desarrollo tecnológico para generar nuevas LiBs, basadas en el uso de películas delgadas de diamante ultrananocristalino (Auciello & Sumant, 2010) como recubrimiento de gran resistencia a la corrosión de Li, para proteger los componentes internos de las LIBs, a saber: ánodo, cátodo, membranas separadoras de ánodos y cátodos y las paredes internas de las cápsulas metálicas que contienen los componentes de las LIBs. Las películas de UNCD presentan una gran cantidad de propiedades únicamente integradas (Auciello & Sumant, 2010) en un solo material, dentro de las cuales: una mayor dureza, característica del diamante, comparada con cualquier otro material, gran resistencia al ataque químico de cualquier elemento corrosivo, y resistente al desgaste mecánico, es eléctricamente aislante cuando la película de UNCD es producida sin introducción de átomos de nitrógeno (N) en los bordes de grano y ópticamente transparente desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (IR) (Polyakov, 2005). Una

propiedad única de las películas de UNCD es que se pueden hacer eléctricamente conductoras cuando se incorporan átomos de nitrógeno (N) en los bordes de grano del UNCD (llamado N-UNCD) con hibridación  $sp^2$  en los enlaces químicos de los átomos de C, aportando un electrón débilmente adherido en el orbital sigma (Peled & Menkin, 2017), haciendo este material ideal para la protección de ánodos de LiBs de la corrosión química producida por iones Li. Básicamente, se espera una mejora de  $\geq 10x$  en la vida media de las LiBs con ánodos y cátodos recubiertos con N-UNCD, por medio de la prevención del ataque químico que existe dentro de la batería debido a los efectos en los ciclos de carga-descarga. Este desarrollo implica la integración de las películas de N-UNCD con nanocarbonos y matriz metálica para la obtención de ánodos mejorados. Cabe señalar que una de las principales características de las películas aislantes de UNCD y conductoras eléctricas N-UNCD es que ambas son inertes a los ataques químicos de líquidos corrosivos o gases, tal y cual se ha demostrado a través de experimentos realizados por el Dr. O. Auciello y colaboradores, evidenciando que los recubrimientos de UNCD y N-UNCD son resistentes al Li fundido, como a los ataques químicos e incluso al ácido fluorhídrico. Estudios previos han revelado que las LiBs con ánodo de NG/Cu recubiertos con N-UNCD no presentan desgaste estructural ni eléctrico después de 100 ciclos de carga/descarga, como sucede con el caso de las LiBs con ánodos no recubiertos con películas de N-UNCD; donde se muestra el ciclo de descarga/carga de electrodos de grafito natural sin recubrimiento y con recubrimiento de N-UNCD dopado con nitrógeno. (Auciello & Sumant, 2010)

## Hipótesis

Es posible obtener baterías de ion-litio cuyos electrodos estén recubiertos con películas de N-UNCD lo que incrementarán la eficiencia de la nueva generación de LIBs, aliviando la demanda de la materia prima.

## Objetivo general

El estudio (depósito y caracterización) de películas de UNCD/N-UNCD para aplicaciones en las LiBs.

## Objetivos particulares

1. Obtener películas de N-UNCD por la técnica de Depósito de vapores químicos asistido por plasma (MPCVD).
2. Realizar las caracterizaciones de las películas de N-UNCD por medio de las técnicas de Raman, SEM, XRD, AFM, XPS.
3. Determinar las condiciones de depósito para obtener las películas optimas en cuanto sus características eléctricas.
4. Recubrir los electrodos de las baterías de iones de litio con las películas de NUNCD y ensamblar baterías.
5. Realizar la caracterización de Espectroscopía por impedancia electroquímica de las baterías para determinar sus parámetros eléctricos
6. Divulgar nacional e internacionalmente los hallazgos de la investigación por congresos nacionales e internacionales y publicaciones de artículos en revistas indexadas y escritura de tesis doctoral.

## Infraestructura

Los equipos con los que se cuenta son:

Reactor HFCVD (Depósito químico de vapor por filamento caliente), Reactor MPCVD (Deposito químico de Vapor asistido por plasma de microondas), AFM (Microscopio de fuerza atómica), SEM (Microscopio electrónico de barrido), TEM (Microscopio electrónico de transmisión), Microscopio RAMAN, Microscopio XRD (Difracción de Rayos X), estación de pruebas eléctricas, XPS (Espectrometría de fotoelectrones por rayos X), Efecto Hall, centrífuga, EIS, modulo para 8 baterías.

## Capítulo II: Estado del arte

### Antecedentes de las baterías

Las fuentes de energía producen electricidad convirtiendo alguna otra forma de energía en fuerza eléctrica. Las fuentes de energía producen energía eléctrica originando cargas eléctricas opuestas en dos terminales. La diferencia de potencial o fuerza electromotriz (fem) entre las terminales, hace que la corriente eléctrica se mueva hacia la carga que está conectada a la fuente. Las fuentes de energía más comunes que existen son: la batería, el termopar, la celda fotovoltaica y el generador. Todas suministran un voltaje y una corriente eléctrica; pero cada una de ellas lo hace convirtiendo diferentes clases de energía. La batería, que es la que nos interesa, convierte la energía química.

La batería es una de las fuentes de energía más importantes en la actualidad debido a que produce energía por si sola. Esta es una ventaja que no tiene ninguna de las demás fuentes de energía. A todas las anteriores primero hay que alimentarlas con energía de fuera, por ejemplo; calor, luz o energía mecánica, antes de que puedan producir electricidad. En cambio, la energía eléctrica de la batería se produce por la energía química contenida dentro de ella misma.

La batería se utiliza fundamentalmente cuando se necesita una fuente de energía portátil. De hecho, es la fuente de energía más versátil en la actualidad.

Las baterías se clasifican en primarias o secundarias. La batería primaria convierte la energía química directamente en energía eléctrica, usando los materiales químicos que se hallan dentro de la celda para iniciar la acción. La batería secundaria debe cargarse primeramente con energía eléctrica antes de que pueda convertir energía química en energía

eléctrica. A este suele llamársele "acumulador" ya que "almacena" la energía que se le suministra.

Las baterías se clasifican también en celdas húmedas y secas. En las baterías de celda húmeda se utilizan sustancias químicas en estado líquido, en tanto que las secas contienen una pasta química.

La celda es la unidad básica de una batería. Una batería a menudo consta de numerosas celdas conectadas de manera que alimenten un voltaje o corriente mayor que le que pueda proporcionar una sola celda.

Las celdas primarias tienen graves limitaciones debido a que su vida útil es relativamente breve. La celda secundaria se creó para una vida útil muy larga. La diferencia básica entre la celda primaria y la secundaria es que la primaria convierte la energía química que tiene en energía eléctrica y, al hacerlo, se destruye lentamente. Al principio la celda secundaria no tiene mucha energía electroquímica y primero hay que cargarla, suministrándole la energía que necesita. Entonces la celda "almacena" dicha energía hasta que ésta se utilice. Cuando se toma energía eléctrica del acumulador se dice que la celda está descargándose. Cuando la celda está completamente descargada, ya no puede transmitir energía eléctrica. Pero, a diferencia de la celda primaria, se puede recargar. Básicamente al cargarse la celda secundaria convierte la energía eléctrica en energía química. Luego al descargarse vuelve a convertir la energía química en energía eléctrica. (Mileaf, 2006)

Dentro de los acumuladores más utilizados en la actualidad se encuentran las baterías de iones de Litio, mismas que estudiamos en la presente tesis.

### Antecedentes del diamante y su síntesis como película delgada

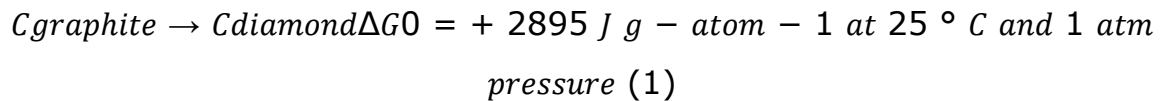
El diamante es un material único, que se produjo al interior de la Tierra por la acción combinada de una presión, temperaturas y tiempo extremadamente altos. Cuando los humanos descubrieron la existencia de diamantes dentro de la Tierra y los extrajeron, primero observaron la textura única y las propiedades ópticas del material, dándose cuenta de inmediato de que las gemas de diamantes extraídas de la Madre Tierra pueden usarse como pequeñas piedras con efectos visuales excepcionales que fueron implementado en la fabricación de hermosas joyas. Se demostró que el diamante es el material más duro conocido, presenta propiedades ópticas y mecánicas únicas y es extremadamente resistente a la unión química incluso de los ácidos más fuertes que se conocen actualmente. En el siglo XX, los científicos descubrieron la forma de obtener cristales a granel de diamantes en el laboratorio y se dedicaron a desarrollar procesos químicos para crecer películas delgadas de diamantes que inicialmente se obtuvieron como parte de la curiosidad científica y después se investigaron más ampliamente debido a las aplicaciones potenciales percibidas. Muchos años de investigación y desarrollo demostraron que las películas delgadas de diamantes presentan las mismas propiedades que las piedras preciosas de diamantes, como el ser tan duras, mostrando el coeficiente más bajo de expansión térmica, son extremadamente inertes al ataque químico incluso por los ácidos más fuertes conocidos, por ejemplo el HF, son extremadamente resistentes al desgaste mecánico, presentan el



coeficiente de fricción más bajo de cualquier material conocido, tiene la conductividad térmica más alta tanto perpendicular a la superficie como en el plano de la película, siendo eléctricamente aislantes y conductivas si están dopadas con ciertos materiales y ópticamente transparentes desde el ultravioleta al infrarrojo lejano. Más recientemente, se ha demostrado que las películas de diamante son extremadamente biocompatibles, proporcionando una fuente, como recubrimientos, para permitir una nueva generación de dispositivos médicos implantables, que pueden proporcionar un rendimiento muy superior al de los implantes actuales basados en metales y otros materiales cerámicos que presentan corrosión por fluidos corporales. El trabajo de muchos años por parte de científicos e ingenieros de todo el mundo ha demostrado que las propiedades excepcionales de las películas de diamante proporcionan un nuevo material paradigmático con multifuncionalidades que permitirá una nueva generación de dispositivos industriales, mecánicos de alta tecnología, electrónicos y médicos con un rendimiento excepcional. Además, el extenso trabajo realizado en los últimos años permitió una reducción sustancial en el costo de producción de películas de diamantes, lo que está permitiendo la inserción del diamante en una nueva generación de productos que impactarán positivamente en la forma y la calidad de vida en todo el mundo.

El primer intento de producir diamantes artificiales involucró un método costoso, que combinaba la aplicación de alta presión y alta temperatura (HPHT), por sus siglas en inglés High pressure, high temperature, para replicar las condiciones naturales que produjeron gemas de diamantes dentro de la Madre Tierra. Desde un punto de vista termodinámico, la conversión de grafito en diamante se caracteriza por un pequeño valor positivo de la energía libre de Gibbs, lo que nos permite predecir si una reacción química ocurrirá espontáneamente a una

temperatura particular, siendo el valor positivo el significado que la reacción no ocurrirá espontáneamente,  $\Delta G_0$ :



La ecuación (1) indica que el diamante es termodinámicamente inestable con respecto al grafito y que la reacción puede, desde el punto de vista de la termodinámica, proceder en la dirección opuesta. Desafortunadamente, la termodinámica no proporciona ninguna información sobre el tiempo necesario para que se produzca una reacción, y la conversión de diamante a grafito es extremadamente lenta en condiciones normales. El aumento de temperatura permite la aceleración de la mayoría de las reacciones químicas, lo que también es cierto para la conversión de diamante en grafito. Para permitir la conversión de grafito en diamante, es necesario llevar la reacción a una región donde la energía libre de Gibbs sea negativa, lo que se puede lograr, por ejemplo, aplicando presión. En este sentido, la presión requerida para inducir reacciones es directamente proporcional a la temperatura, es decir, cuanto mayor es la temperatura, mayor debe ser la presión. Desafortunadamente, los experimentos (Ferro, 2002) demostraron que la alta presión retarda la tasa de transformación del diamante en grafito y parece razonable suponer que el estado de transición para la conversión de grafito a diamante es el mismo. En este sentido, una presión más alta conduce a una termodinámica más favorable (un  $\Delta G_0$  más negativo) para la conversión de grafito en diamante, pero, al mismo tiempo, conduce a una cinética de reacción menos favorable.

Sin embargo, el grafito podría convertirse en diamante aplicando suficiente presión para acortar los enlaces entre las capas de grafito para forzar a los anillos de carbono a adaptarse a la red de diamantes, lo cual

es algo casi imposible. Por lo tanto, parecería deseable y un mejor enfoque separar la red de grafito átomo por átomo y construir los átomos uno a la vez en la red de diamante.

Ambos enfoques descritos anteriormente se han aplicado desde 1880, cuando J. B. Hannay afirmó haber producido los primeros diamantes sintéticos (Hannay, 1888). La síntesis requiere una mezcla de aceites de parafina ligeros y aceite de huesos (principalmente piridina, que contiene nitrógeno) y es catalizada por un metal de litio en un tubo de hierro grueso al rojo vivo. El rendimiento mínimo (14 mg) de diamantes azules de tipo II exhibió todas las características y propiedades de los diamantes naturales. El éxito de Hannay fue confirmado más tarde, por Lonsdale y Bannister en 1943, (Lonsdale & Bannister, 1943) quienes examinaron doce pequeños cristales, aplicándoles la nueva técnica de análisis de Difracción de Rayos X (XRD). De los doce cristales examinados, uno definitivamente no era un diamante, algunos estaban evidentemente contaminados con algunas impurezas, pero varios eran sin duda diamantes por lo que es concluyente la obtención de diamantes sintéticos.

Años después de que se obtuvo la síntesis del primer diamante sintético, surgió otra perspectiva con respecto a la formación de este; en esta ocasión el crecimiento del diamante se obtenía mediante la adición de un átomo de carbono a la vez a una plantilla inicial, de modo que resultara una red de carbono con enlaces tetraédricos (diamante). Este enfoque podría posiblemente lograrse desde la fase gaseosa a presiones más bajas que para la técnica HPHT, una ventaja obvia en términos de costos de equipo y energía. Eversole (Estados Unidos de America Patente nº US Pat., 3 030 187 , 1962) realizó experimentos basados en descubrimientos previos, en los que se utilizó la descomposición térmica de gases que contienen carbono para hacer crecer diamantes sobre cristales de diamantes naturales calentados. El rango de temperatura

debe limitarse de 900 a 1100 ° C, ya que a temperaturas más bajas se produce un crecimiento insuficiente del diamante y a temperaturas más altas se producen depósitos excesivos de carbón negro (grafito). Como se informó en la primera de las dos patentes de Eversole, se utilizaron presiones superiores a aproximadamente 10 atm cuando el diamante se sintetizó a partir de monóxido de carbono o una mezcla de óxidos de carbono.

En 1982, todos los hallazgos anteriores fueron compilados por investigadores japoneses del Instituto Nacional de Investigación en Materiales Inorgánicos (NIRIM), quienes construyeron un reactor de "filamento caliente" (Matsumoto, 1982), en el que se podían obtener partículas y películas de diamantes de buena calidad creciéndose en sustratos que no fueran de diamante, utilizando mezclas de gas de hidrocarburo e hidrógeno para proporcionar las especies a base de C para hacer crecer las películas. El sistema operó usando gas CH<sub>4</sub> del 0.5 al 2% mezclado con H<sub>2</sub>, a un caudal total de 4 a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, y una presión en el rango de 0.5 a varias decenas de Torr. Las películas o partículas de diamante se sintetizaron rompiendo las moléculas de CH<sub>4</sub> en la superficie caliente de los filamentos. Después, en 1983, el mismo grupo japonés informó sobre otro método para lograr el crecimiento de diamantes, en un llamado reactor de plasma de microondas (Kamo, 1983) (Saito, Matsuda, & Nogita, 1986), las condiciones de síntesis (mezcla de gas, flujo y presión) eran bastante similares a las reportadas anteriormente para el proceso basado en filamento caliente, la principal diferencia es que el rompimiento de las moléculas de CH<sub>4</sub> para producir especies basadas en C para hacer crecer películas de diamante, se produjo mediante el acoplamiento de energía de microondas en la mezcla de gas, en lugar de utilizar el filamento caliente. Se obtuvo una tasa de

crecimiento máxima de aproximadamente  $3 \mu\text{m} / \text{h}$ , lo que mejoró significativamente la deposición de vapor químico previamente reportada.

Además del trabajo centrado en la producción de películas de diamantes, también se dedicó un esfuerzo sustancial a desarrollar procesos y utilizarlos para sintetizar partículas de diamante desde tamaños nanométricos hasta micrométricos. Con todo lo anterior, en la Figura 3 se presenta un resumen de los procesos desarrollados para sintetizar nanopartículas y películas de diamante.

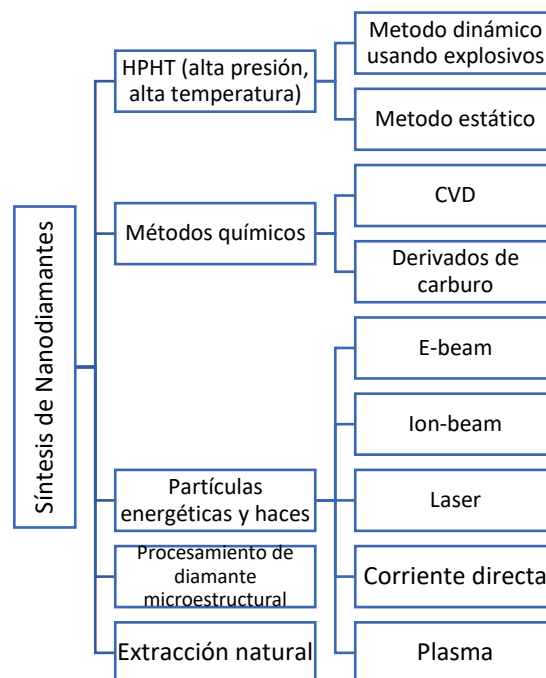


Figura 3: Procesos para sintetizar películas de diamante

### Clasificación de las películas de diamante policristalino

Las películas de diamante policristalino se clasifican, según el tamaño de grano de la siguiente manera:

- Diamante microcristalino (Abreviado MCD y correspondiente a tamaños de grano mayores o iguales a  $1 \mu\text{m}$ )

- Diamante nano-cristalino (Por sus siglas en inglés NCD, corresponde de 10 a 1000 nm)
- Diamante ultra-nano-cristalino (Por sus siglas en inglés UNCD y hace referencia a dimensiones menores o iguales a 10 nm)

El término nano-diamante (Shenderova & McGuire, 3 - Types of Nanocrystalline Diamond, in Ultrananocrystalline Diamond., 2006) se utiliza ampliamente para una variedad de materiales basados en diamantes a escala nanométrica (escala de longitud de aproximadamente 1 a 1000 nm), incluidas las películas de diamante de fase pura, las partículas de diamante y sus conjuntos estructurales, así como los aglomerados de partículas unidas de forma suelta, o partículas incorporadas en matrices de otros materiales.

El nombre especial de diamante ultra-nano-cristalino (UNCD) fue acuñado por primera vez por los investigadores que desarrollaron las películas UNCD, con un tamaño de grano característico de la película de diamante menor a 10 nm, (Shenderova & McGuire, 3 - Types of Nanocrystalline Diamond, in Ultrananocrystalline Diamond., 2006) (Gruen D. , 1999) esto para distinguirlos de las películas NCD caracterizadas por tamaños de grano en el rango de 10-1000 nm.

Más tarde, el nombre UNCD dejó de ser exclusivo para películas y también se utilizó para referirse a partículas de diamante con dimensiones menores o iguales a 10 nm. Entre las diferentes partículas nanoestructuradas de diamante, el UNCD representa la más prometedora para las aplicaciones nanotecnológicas futuras más cercanas, debido al hecho de que pueden usarse como semilla para hacer crecer películas de diamante en múltiples áreas de gran tamaño mediante los diferentes procesos de CVD.

Las partículas UNCD se producen por detonación de materiales explosivos de carbono cuyas partículas primarias tienen un tamaño característico aproximado de 4 a 5 nm, desarrollados en la antigua URSS en la década de los 60's y por su parte las películas de UNCD de fase pura son producidas por deposición química de vapor (CVD) cuyos tamaños de grano característicos rondan los 2 a 5 nm, estas fueron desarrolladas en los Estados Unidos de Norteamérica en el Laboratorio Nacional Argonne (Gruen D. , 1999) (Auciello & Sumant, 2010) (Technologies, 2003) y actualmente son comercializadas por Advanced Diamond Technologies (ADT), una empresa cofundada por O. Auciello y J.A. Carlisle en 2003, misma que se volvió rentable en 2014.

El consumo mundial actual de partículas UNCD de origen de detonación equivale a cientos de kilogramos por año. Tanto las partículas UNCD como las películas UNCD poseen propiedades únicas y diferentes aplicaciones específicas.

Los métodos para sintetizar polvo de diamante en forma de partículas individuales con tamaños de micro y nanómetros fueron inventados a principios de la década de los 60's por E. I. Du Pont de Nemours, en Estados Unidos de Norteamérica, y el producto ha estado disponible comercialmente desde la década de los 70's por la empresa Mypolex™. DuPont produjo partículas de diamante policristalino de hasta 50 micrones de tamaño utilizando la compresión de ondas de choque de materiales de carbono mezclados con un catalizador. El tamaño de los granos primarios en las partículas policristalinas era de aproximadamente 20 a 25 nm.

Recientemente el negocio de diamantes policristalinos de Mypolex de DuPont, fue adquirido por Microdiamant AG en Suiza, una empresa especializada en el mercado de diamantes micrométricos y submicrométricos. Las fracciones de diamante más finas producidas

abarcan el rango de 0 a 50 nm con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 25 nm. Desde que Microdiamant AG adquirió el producto Mypolex, fabrica tres clases de diamante de tamaño más pequeñas que las más pequeñas jamás disponibles de DuPont (Ownby, 2004). La comercialización de este material de nano-diamantes ha madurado y se ha utilizado para aplicaciones de pulido de alta precisión durante mucho tiempo.

Por otro lado, las películas UNCD son comercializadas con éxito actualmente por Advanced Diamond Technologies (ADT). Las películas UNCD son el resultado de un nuevo proceso de crecimiento patentado, donde el mecanismo de nucleación y crecimiento de la película implica la presencia de átomos de Ar que fluyen a una cámara de vacío en una mezcla con gases CH<sub>4</sub>. La mezcla de gas rico en Ar insertada en una cámara de vacío se expone a la energía de microondas, que produce plasmas ricos en argón en lugar de plasmas ricos en hidrógeno lo que normalmente se utiliza para depositar películas de diamantes microcristalinos. Las películas UNCD son superiores en muchos aspectos a las películas MCD y NCD tradicionales ya que presentan la superficie más suave con una rugosidad de 2 a 5 nm rms, comparada con cualquier otra película de diamante, la nanoestructura más densa, sin poros, una fase pura y se puede depositar de manera uniforme en una amplia variedad de materiales y estructuras 3D.

Una característica importante de las películas de diamante policristalino es el transporte de carga eléctrica fundamental para el funcionamiento de los futuros dispositivos electrónicos basados en diamantes. Las propiedades eléctricas de las películas de diamante se pueden adaptar mediante el dopado con átomos de boro (B), en el que estos pueden sustituir a los átomos de C en la red de diamante proporcionando electrones a la banda de conducción para el transporte



de carga. Alternativamente, la incorporación de átomos de nitrógeno (N) en los límites de grano de las películas UNCD también se pueden utilizar para adaptar el transporte de carga y las propiedades eléctricas de las películas de diamante policristalino. El crecimiento de diamantes policristalinos (MCD, NCD o UNCD) por el proceso CVD tiene una superficie hidrogenada, debido al uso de gases  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$  durante el proceso de crecimiento. Las simulaciones demostraron que los grupos de nano-diamantes con superficie hidrogenada conservan una estructura de superficie similar al diamante macroscópico hidrogenado. Según estudios computacionales, pueden coexistir formas estables bastante diversas de partículas de nano-diamantes de varios nanómetros de tamaño de manera estable. (Shenderova, Hu, & Brenner, Carbon Family at the Nanoscale, in Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, 2004)

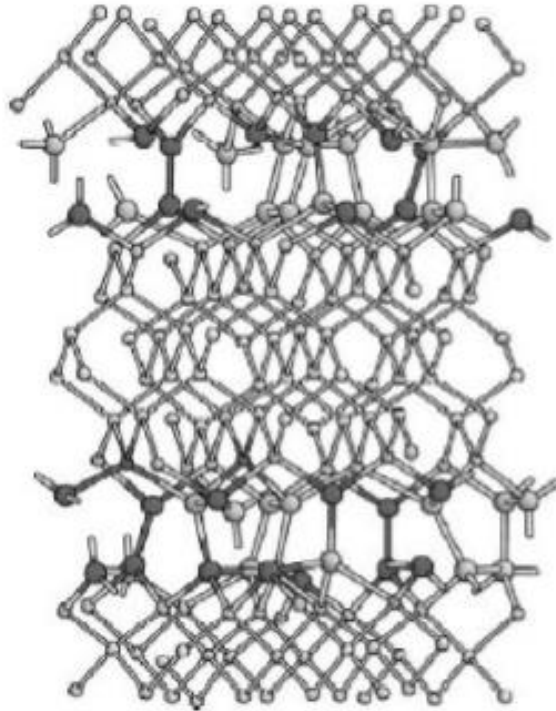
### Propiedades eléctricas de las películas de diamante

El hecho de que las películas de diamante policristalino ahora se puedan depositar mediante métodos CVD en grandes áreas (hasta 300 mm de diámetro) en forma de capas microcristalinas las que presentan propiedades eléctricas prometedoras frente a las del diamante monocristalino, ha abierto el campo para explorar un nuevo enfoque para la micro y nanoelectrónica basada en diamantes. Sin embargo, dado que las capas de diamante por CVD policristalino se caracterizan por cristalitos de diamante de tamaño micrométrico bastante ásperos, no es posible obtener recubrimientos finos y lisos continuos de este material. Por ello la alternativa para obtener películas delgadas UNCD extremadamente lisas mediante métodos CVD utilizando una mezcla de gases que contiene  $\text{CH}_4$ , Ar y / o N, nos remite a utilizar la técnica de HFCVD. En esta investigación, la relación de superficie a volumen es grande; por lo tanto,

muchas de las propiedades del UNCD aquí presentado están fuertemente influenciadas por la presencia de límites de granos y, posiblemente, del material contenido entre los granos.

La estructura de energía mínima para los límites de grano  $\Sigma 13$  (GB) se muestra en la Figura 4 (Gruen D. , Electron Transport and the Potential of Ultrananocrystalline Diamond as a Thermoelectric Material, in Ultrananocrystalline Diamond, 2006) (Zapol, 2001). Puede verse que el desorden estructural se limita a los dos planos GB mientras que el resto del cristal de diamante permanece ordenado, lo que es consistente con los estudios TEM (Jiao, 2001) que confirman un ancho GB de aproximadamente 0.2 nm. Un resultado muy significativo y notable de los cálculos de unión estrecha basados en funciones de densidad (DFTB) es que la minimización de energía en UNCD se logra mediante la rehibridación en lugar de desplazamientos atómicos significativos, como es el caso del silicio ultra-nano-cristalino. La energía de GB es de aproximadamente  $7.9 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Si bien la energía por átomo de carbono de GB es 1.6 eV más alta que las energías típicas de los GB especiales y de ángulo bajo, es mucho más baja que el valor de 2.3 eV de un átomo de carbono de superficie reconstruido  $(2\times 1)$   $(100)$ . Por tanto, la estabilidad de las películas de UNCD puede tener su origen en la estabilidad relativa de los límites de grano (Zapol, 2001). El método DFTB proporciona una banda prohibida de 6.4 eV valor que debe compararse con el experimental de 5.4 eV para el diamante en bulto. La introducción del desorden topológico a través de GB en el UNCD cambia profundamente la estructura electrónica incluso en ausencia de nitrógeno. La sustitución de carbono por nitrógeno da como resultado diferentes posiciones de enlace posibles caracterizadas por la hibridación  $sp^2$ ,  $sp^{2+x}$  y  $sp^3$ . La configuración más estable es la  $sp^{2+x}$  con una energía de formación de  $-0.64 \text{ eV}$  en comparación con la de sustitución en la red cristalina de diamante de 4.9

eV. En vista de esta gran diferencia energética, es muy probable que el nitrógeno se concentre en los GB.



*Figura 4: Vista lateral de la celda periódica de diamante optimizado para un límite de grano 13. Se muestran dos límites de grano. Los átomos negros son coordinados 3 y los átomos grises son coordinado 4*

Los estados de enlace del carbono hibridados con pares solitarios de nitrógeno están por encima del nivel de Fermi y donan electrones a los estados de defectos de carbono cercanos al nivel de Fermi, lo que hace que se desplace hacia arriba, es decir, hacia el enlace de carbono  $n^*$  deslocalizado. Por tanto, es razonable imaginar que los saltos de rango variable u otros mecanismos de conducción activados térmicamente pueden ocurrir en los GB y dar como resultado un transporte de electrones mejorado. Este mecanismo no requiere un verdadero estado de nitrógeno dopante (nitrógeno coordinado cuatro veces o nitrógeno coordinado tres veces con un doble enlace). Además, el aumento de la concentración de

nitrógeno podría conducir al comportamiento semimetálico observado debido al aumento de la conectividad del carbono unido a  $sp^2$ , una mayor deslocalización de la banda  $\pi^*$  y una ampliación de la banda  $\pi^*$  (Zapol, 2001). Un UNCD GB tiene una densidad local mucho más baja que el cristal de diamante a granel. Por lo tanto, es más favorable energéticamente acomodar átomos más grandes como Si y P en el GB que en la posición de la red de diamante, lo que brinda la oportunidad de que la incorporación de elementos cambie las propiedades eléctricas y proporcione un comportamiento de semiconductor similar.

Otra propiedad interesante del diamante, en general, está relacionada con las propiedades eléctricas de su superficie. Cuando se expone al hidrógeno atómico se obtiene una afinidad electrónica negativa de la superficie; la exposición posterior a moléculas de agua (o algunas otras moléculas específicas) da como resultado la formación de una capa de acumulación de superficie bidimensional que presenta una conductividad de tipo p. Para un material como el UNCD estas modificaciones superficiales pueden jugar un papel muy importante.

## Capítulo III: Materiales y métodos

La investigación se divide en dos etapas principales y de esa misma manera se organizará el presente capítulo. La Etapa I denominada obtención de películas delgadas de NUNCD y la Etapa II titulada recubrimiento de los electrodos de las LIB's con NUNCD y armado de las baterías.

### Síntesis de películas delgadas de NUNCD por CVD.

Por sus muchas ventajas y versatilidad el CVD cuenta con numerosas variaciones, nos abocaremos a explicar dos de ellas, MPCVD y HFCVD, debido a que son los equipos utilizados para esta investigación.

La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada, dicho reactor se muestra en la figura 5. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo.



*Figura 5: Reactor CVD*

En el laboratorio se dispone de diversos equipos de preparación de capas delgadas mediante técnicas de CVD, diferenciándose unas de otras en el método de activación de la reacción de deposición. El laboratorio está equipado con un amplio depósito de gases y líquidos precursores (silano, metano, amoníaco, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, TEOS, etc.) con el objeto de depositar una gran diversidad de materiales (óxidos y nitruros de silicio, carbonitruros, carbono en forma grafitica o diamante, etc.). Los sustratos utilizados son también de diferente naturaleza, como, por ejemplo: obleas de silicio, probetas metálicas, etc.

## HFCVD

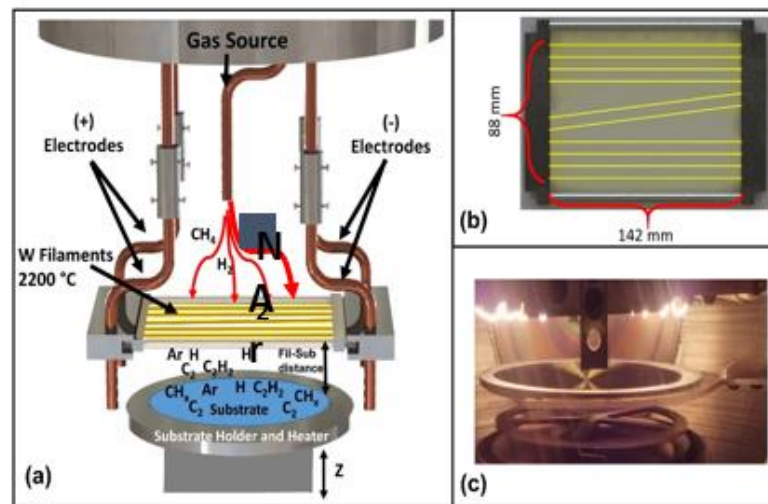


Figura 6: a) Esquema interno del reactor HFCVD, b) arreglo de filamentos, c) fotografía del reactor en funcionamiento

En la Figura 6 (Alcantar-Peña, 2016) se muestra un diagrama esquemático del CVD de filamento caliente. La cámara está construida de acero inoxidable con un filamento de alambre de tungsteno. Se utiliza un soporte de sustrato de acero inoxidable para la deposición de películas

delgadas. Las temperaturas de los filamentos son típicamente de 2000° C a 2200° C y las corrientes de los filamentos están entre 50 A y 60 A. Las temperaturas típicas del sustrato están entre 950° C y 1000° C para el crecimiento de películas delgadas de diamante CVD. Los gases de alimentación son hidrógeno puro al 99.999% y metano puro al 99.8%. La presión de la cámara se controla en el rango de 30 a 100 T.

### MPCVD

El aparato de CVD de microondas se presenta en la Figura 7. Se utilizó un tubo de cuarzo como cámara de reacción. Se utilizó un generador de 100 W a 2.45 GHz como fuente de excitación, que se conectó a una cavidad tipo Evenson. Los gases de alimentación que usamos incluyeron Ar, H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Las presiones típicas estaban entre 1 y 10 Torr.



*Figura 7: Equipo MPCVD*

En el sistema de MPCVD, un plasma es creado por impacto de energía de microondas en una mezcla de gases de Ar (79 sccm) / CH<sub>4</sub> (2 sccm)/N<sub>2</sub> (20 sccm), (Alcantar-Peña, 2016) (Auciello & Sumant, 2010) lo que produce rompimiento de las moléculas de CH<sub>4</sub> en átomos de C y radicales CH<sub>x</sub> (x=1, 2, 3) que inducen el crecimiento de las películas de N-UNCD sobre la película de NG sobre Cu, mientras que las moléculas de N<sub>2</sub> se rompen en átomos de N que se insertan en los bordes de grano de la lámina de N-UNCD satisfaciendo vínculos químicos abiertos de átomos de C y proveyendo electrones para dar paso a la conducción. En la figura 8 se muestra un esquemático del interior el MPCVD.

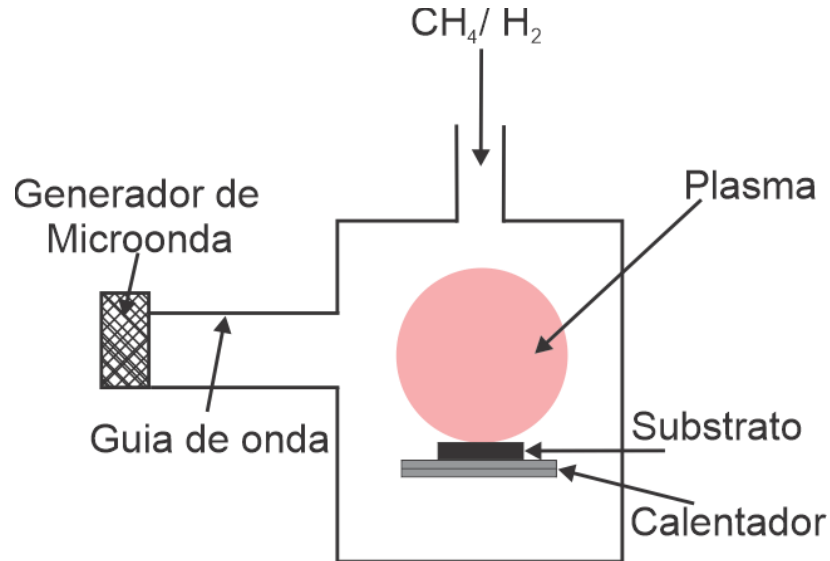


Figura 8: Esquema del MPCVD

### Etapa I: Método para la obtención de películas delgadas de NUNCD.

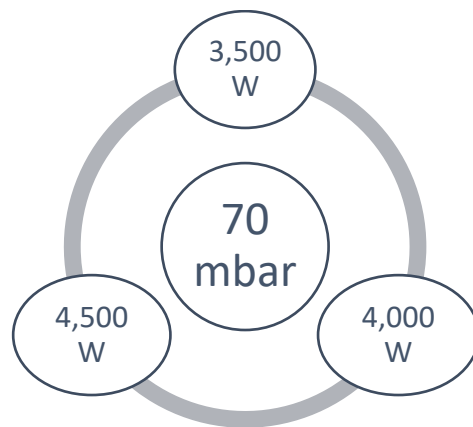
Las condiciones de depósito fueron las siguientes: se utilizaron sustratos de SiO<sub>2</sub> y Si, los precursores fueron Ar/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> en una proporción 78/2/20 sccm, respectivamente, con un tiempo de crecimiento de 2 horas.



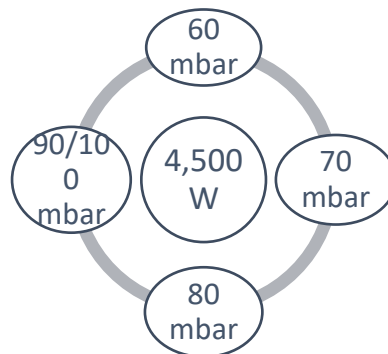
Además, se realizaron dos series experimentales, variando presión y potencia, respectivamente, para estudiar el impacto de dichos parámetros en las características eléctricas de las películas y determinar así las condiciones óptimas, como se muestra en las figuras 9 y 10.

En la 1era serie experimental la presión se mantuvo fija en 70 mbar y se utilizaron potencias de 3,500 W, 4,000 W y 4,500 W.

En la 2da serie experimental la potencia se mantuvo fija en 4,500 W y se variaron presiones a 60 mbar, 70 mbar, 80 mbar, 90 mbar y 100 mbar.



*Figura 9: Condiciones de depósito de la serie experimental #1*



*Figura 10: Condiciones de depósito de la serie experimental #2*

Inicialmente los electrodos son expuestos a un baño conteniendo una solución de nanopartículas de diamante de 2-5 nm de diámetro en metanol en un sonicador, estas nanopartículas serán utilizadas como semillas para crecer las películas de nano-diamante.

Una vez preparados los substratos e integradas las semillas, se introducen al equipo para realizar el depósito.

## Etapa II: recubrimiento de los electrodos de las LIB's con NUNCD y armado de las baterías.

En la figura 11 se presenta la estructura interna de la batería ensamblada. Del lado izquierdo se encuentran los componentes de una batería comercial y del lado derecho se muestra la ubicación exacta del electrodo de grafito que fue recubierto con NUNCD.

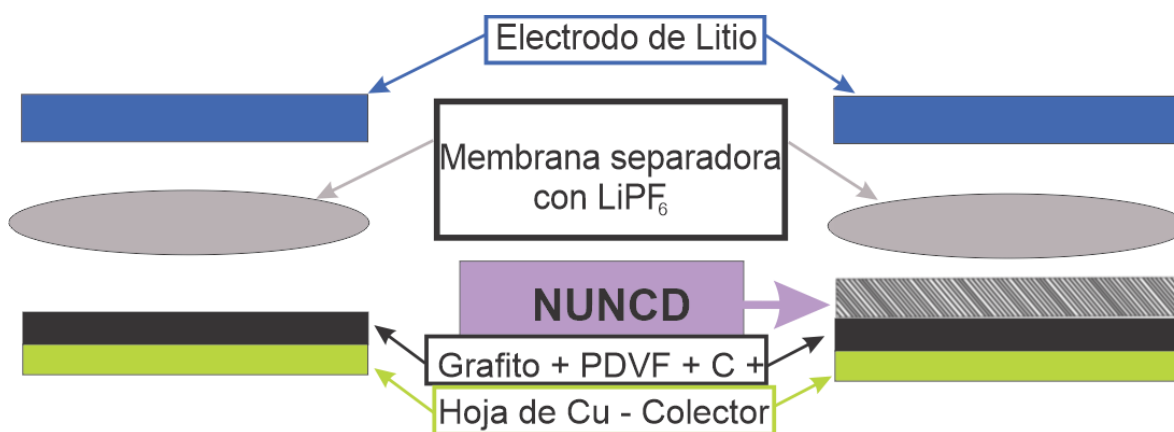


Figura 11: Posición del electrodo recubierto con NUNCD dentro de la estructura de la LIB

Una de las partes más relevantes en el armado de las baterías fue la realización artesanal de los propios electrodos por medio de la utilización de "slurrys", término para expresar una composición de una

mezcla acuosa con partículas suspendidas. El procedimiento utilizando se enlista a continuación y se muestra en la figura 12:

1. Se limpia el área de trabajo, se desinfectan los instrumentos y se calibra y ajusta todo lo necesario.
2. Se disuelven 125 mg de PVDF en 0.5 ml de NMP en una centrifuga a 550 rpm por 2 horas.
3. A la par se mezcla el litio con acetileno negro en un mortero durante las mismas 2 horas.
4. Se integran los elementos en los pasos 2 y 3 y se centrifugan a 550rpm por 12 horas.
5. Una vez retirada la mezcla se distribuyen de manera uniforme y cuidadosa en papel de cobre que será utilizado como base del electrodo y se dejan secar a temperatura ambiente por 3 horas.
6. Se llevan al horno de vacío a 120°C por 12 horas.
7. Se cortan del tamaño de la estructura de la batería que se vaya a armar, para concluir el proceso.

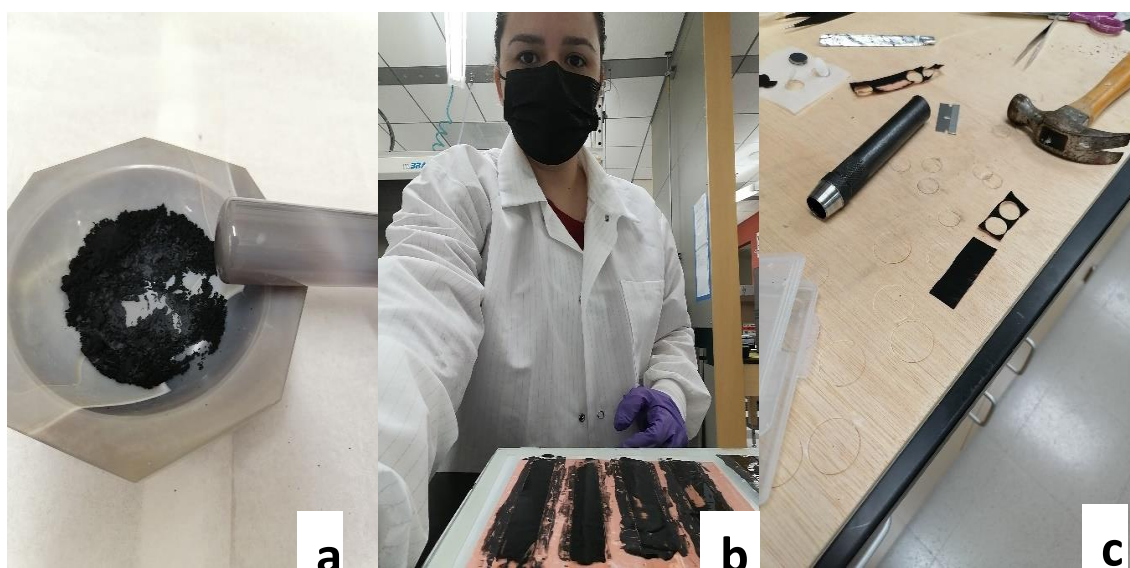


Figura 12: Procedimiento del ensamble de baterías a) mezclado de los componentes en mortero, b) distribución de los slurrys en papel de cobre, c) cortado de los electrodos

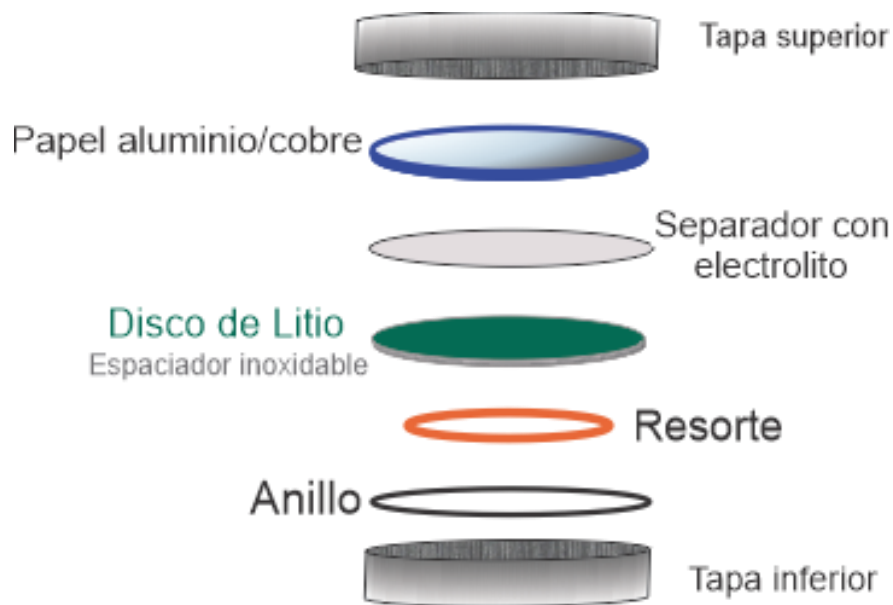
## Método para el ensamble de las LIBS

En este punto cabe recordar una diferenciación importante entre una pila y una batería para ubicar donde nos encontramos. Una pila es un dispositivo generador primario que convierte energía química en energía eléctrica en un proceso transitorio. Las pilas no pierden la carga eléctrica, si no que debido a la degradación física de sus componentes pierden la capacidad para producir una corriente eléctrica, lo que las convierte en NO recargables. Por su parte las baterías es un acumulador eléctrico considerado un generador secundario, que almacena energía eléctrica usando procesos electroquímicos y permite devolverla para ser usada. Esta es recargable y nos abocaremos a ella. Estas además pueden ser de celda completa contando con dos electrodos o de media celda. Los dispositivos aquí tratados serán baterías de media celda.

El ensamble de las baterías se llevó a cabo en una cámara con ambiente controlado por Argón, por el peligro potencial de explosión que representa la humedad para este tipo de estructuras, como se muestra en la figura 13. En la figura 14 se muestra la disposición interna de la batería.



*Figura 13: Cámara de argón para el ensamble de baterías*



*Figura 14: Estructura interna de la batería*

En este mismo orden se realiza el ensamblaje:

1. Se coloca el bottom que será la terminal positiva de la batería.
2. Se coloca el electrodo que se realizó por la técnica de slurry y que, como se mencionó anteriormente, ya fue recubierto con NUNCD y se humedece con el electrolito líquido.
3. Encima se pone el separador, en esta ocasión se utilizó una hoja de celulosa, misma que también fue humedecida con el electrolito.
4. Se coloca el disco de Litio.
5. Se coloca otro separador, en esta ocasión es metálico.
6. Se coloca el anillo
7. Se posiciona la tapa que será el negativo de la batería.
8. Se lleva la estructura a la prensa para asegurarse de que todo está bien comprimido y que no existirán fugas ni riesgos.

Una vez concluido el proceso anterior se puede extraer la batería del ambiente de Argón.

#### Método (Protocolo) para la carga/descarga de las LIBs

Se entiende por algoritmo o protocolo de carga, al método por el que el cargador restituye la carga a la batería. Es decir, como el cargador controla el voltaje que aplica a la batería, el monto de corriente de carga que suministra y dependiendo de la sofisticación en la tecnología de carga, los tiempos asociados a estos procesos o etapas.

Existen varios modos o etapas en un ciclo de carga de una batería. A saber, ciclos de 2, 3, 4 etapas y algunas combinaciones de estos. Virtualmente, cada fabricante de baterías ha desarrollado un protocolo diferente para optimizar la característica de recarga de un tipo de batería en una aplicación específica. Algunas veces las diferencias son pequeñas, pero dependiendo de la aplicación, esta diferencia en el algoritmo puede tener un impacto significativo en el ciclo de vida de la batería.

Si bien existen diferentes protocolos para realizar la carga/descarga de una batería al momento de ponerla a prueba, se eligió el protocolo CCCV (constant current, constant voltaje), debido a que este nos permite utilizarlo en diferentes baterías de la misma naturaleza, es decir los parámetros se pueden mantener constantes para cierto lote o familia de baterías.

Este es el protocolo más comúnmente utilizado en el proceso de carga/descarga de baterías en la actualidad, en el cual se aplica una corriente de valor constante hasta que se alcanza el voltaje nominal de la batería, como se muestra en la figura 15.

El voltaje por su parte, una vez que llega al valor nominal, se mantiene constante hasta llenar la batería.

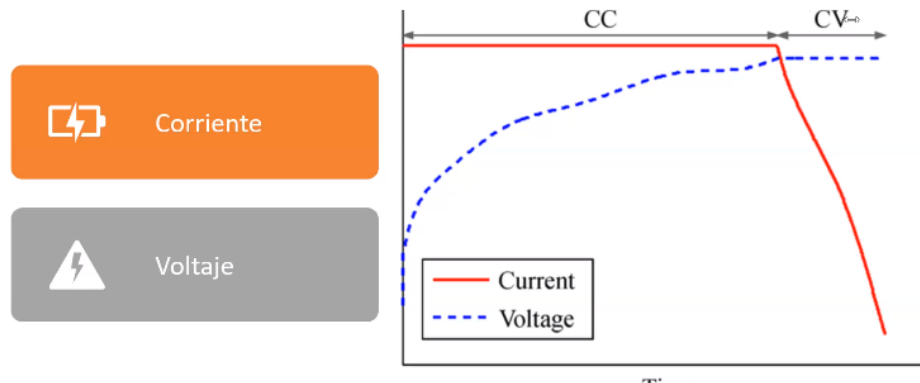


Figura 15: Protocolo de carga/descarga CCCV

#### Método para las mediciones de EIS

La Impedancia es la oposición al paso de la corriente dependiente de la frecuencia.

La EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) por sus siglas en inglés Espectroscopía de impedancia electroquímica, es una técnica en el dominio de la frecuencia compleja que nos permite conocer lo que ocurre al interior de una celda electroquímica, se basa en la perturbación de un estado de equilibrio, es una técnica de pequeña señal donde, en el análisis de los espectros de impedancia, se asume una relación lineal corriente-voltaje.

La espectroscopia de impedancia es una técnica no destructiva y, por lo tanto, puede proporcionar información dependiente del tiempo sobre las propiedades de un sistema.

Las mediciones se obtienen en forma de diagramas de Nyquist y Bode y de ellos se puede obtener la parte real e imaginaria de la impedancia con respecto a la frecuencia.

Debido a que la técnica se utilizará para medir baterías esperamos tenemos un comportamiento capacitivo. Para un capacitor la impedancia se calcula como:

$$Z_c = \frac{1}{i\omega c}$$

Donde:  $\omega = 2\pi \cdot f$

La fase en un capacitor es de 90°.

Las baterías tendrán un valor negativo en la parte imaginaria de la impedancia, el diagrama de Nyquist se reporta con -z.

Los fenómenos que se pueden determinar por medio de esta técnica se muestran en la tabla 3 y la distribución de estos en un diagrama de Bode se muestran en la figura 16. Las frecuencias en este tipo de gráficas se presentan de mayor a menor.

Frecuencias	Fenómeno
Altas	Inductivo/ Transporte electrónico
Medias	Intercambio iónico
Bajas	Difusión iónica

Tabla 3: Fenómenos observados en EIS respecto al nivel de frecuencia.



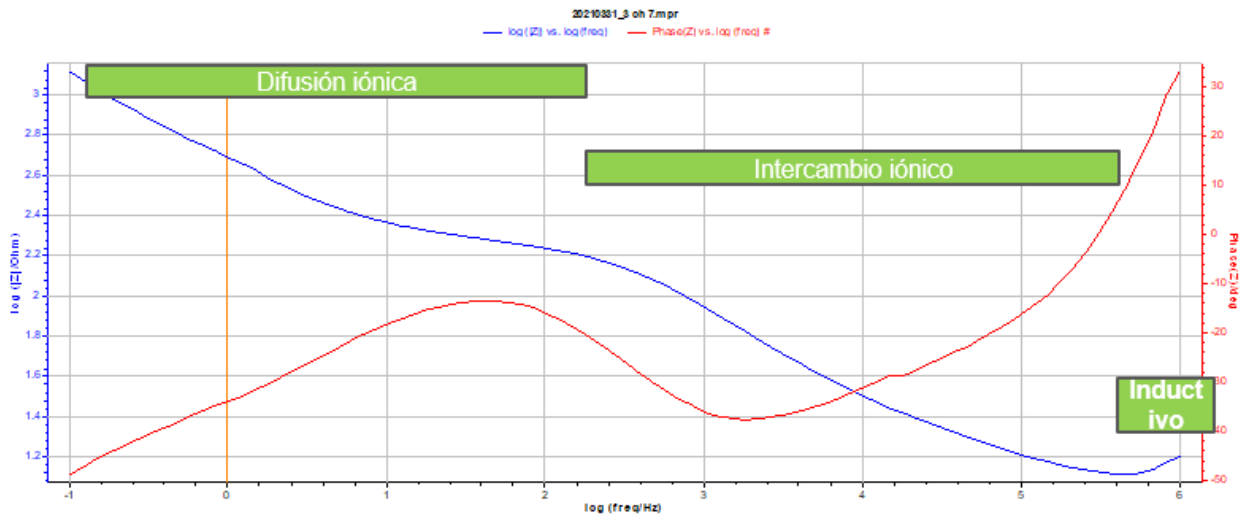


Figura 16: Grafica de Bode con la distribución de fenómenos observados por EIS

En la figura 17 se observan los parámetros obtenidos por EIS a través de un diagrama de Nyquist, los cuales se describen a continuación.

Inductancia ( $L_s$ ): a la frecuencia más alta, muestra el comportamiento inductivo debido a los elementos metálicos de la batería.

Resistencia óhmica ( $R_s$ ): su valor es la suma de la resistencia de los colectores de corriente, electrodos, electrolitos y separadores. Obtendremos un valor aproximado dado por la intersección entre la curva de impedancia y el eje real. La consideramos como la resistencia debida a los contactos óhmicos.

Segundo grupo RC:  $R_1$  es la resistencia en la transferencia de carga que ocurre en la superficie del electrodo;  $CPE_2$  es la capacidad de la doble capa. La doble capa es la región que presenta un campo eléctrico significativo entre el electrodo y el electrolito que actúa como un condensador. Este parámetro está representado por un elemento de fase constante (CPE), y un elemento de capacidad no ideal representado por

una función de transferencia irracional. El diámetro de este semicírculo es proporcional al valor de la impedancia.

Primer grupo RC: considera la película de impedancia de interfase de electrolitos sólidos (SEI), que se crea durante el ciclo en la superficie del ánodo.

Impedancia de Warburg (W): considera la difusión de Li-Ion en el material activo poroso de los electrodos. Esperamos una corriente a 45°, es decir a la mitad del defasamiento entre la resistencia y el capacitor.

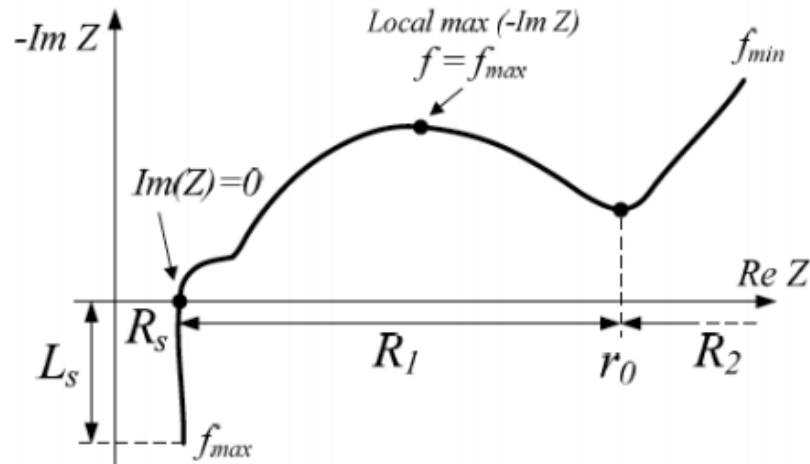


Figura 17: Parámetros obtenidos por EIS a través del diagrama de Nyquist

Antes de que inicie la caracterización eléctrica de las LIB's por espectroscopía de impedancia electroquímica es sumamente importante tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Saber si la celda es de estado sólido
- Determinar si la celda tiene electrolito
- Conocer si la celda se calienta
- Identificar si se trata de media celda (half cell), celda completa (full cell) y si se tienen dos, tres o cuatro electrodos.

- Conocer el voltaje de cd ( $V_{cd}$ , corriente directa) en circuito abierto de la batería y definir a que potencial se medirá la Impedancia. Determinar el punto de operación.
- El punto de Voltaje al que vamos a medir será el voltaje suministrado por la batería, para nivelar y que no haya otros efectos ocurriendo al momento de la medición (reacciones químicas).
- Definir el rango de frecuencias a evaluar.
- La batería debe estar en estado estacionario.

## PROCEDIMIENTO

1. Asegurarse de que el equipo está siendo alimentado por la línea de energía eléctrica.
2. Asegurarse de que el equipo está conectado a la computadora a través del cable USB.
3. Asegurarse de que los cables caimán están correctamente conectados a la terminal del canal del analizador de 8 canales que utilizará para la medición.
4. Abrir el software  $chi660e^{\circledR}$  desde su ubicación en la computadora.
5. Encienda el equipo en el botón push de Encendido (Power) mostrado en la figura 18, una vez que la luz verde esté encendida, el equipo ha prendido correctamente.

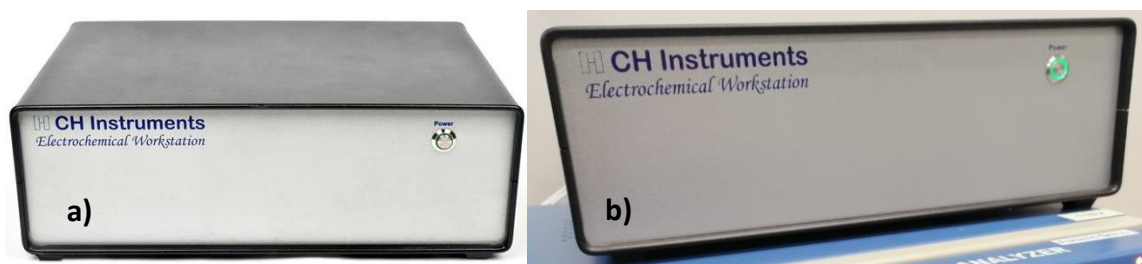


Figura 18: Fotografía del equipo para EIS a) apagado y b) encendido

6. Colocar la batería en el analizador de 8 canales como se muestra en la figura 19.



Figura 19: Posicionamiento correcto de la batería en el analizador de 8 canales

7. En la pantalla del software elija el experimento a realizar pulsando el icono de Técnica (Technique) → IMP-AC Impedance → Ok. Como se muestra en la figura 20.

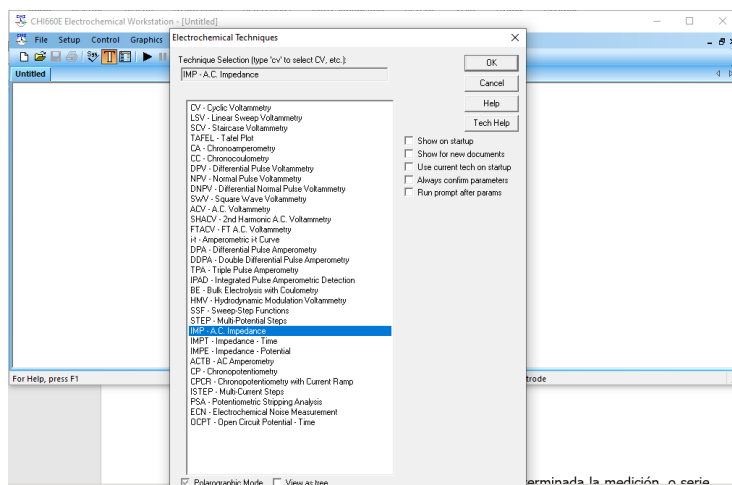


Figura 20: Puesta en marcha del software de medición

8. Una vez definidos los parámetros para la medición cárguelos en el software en la opción de Parámetros → (Parameters) → Ok
9. Corra la medición haciendo click en el botón Run, como se muestra en la figura 21. En la pantalla se mostrará la cantidad de segundos que esta tardará.

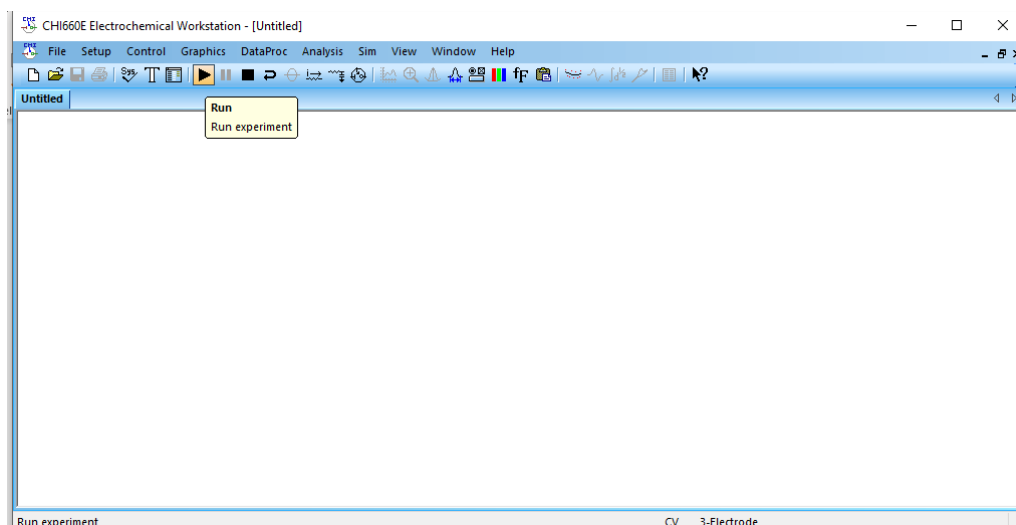


Figura 21: Corrida experimental

10. Guarde los datos en File→ Save As... Seleccione la ubicación deseada para guardarlos→ Guardar, como se muestra en la figura 22.

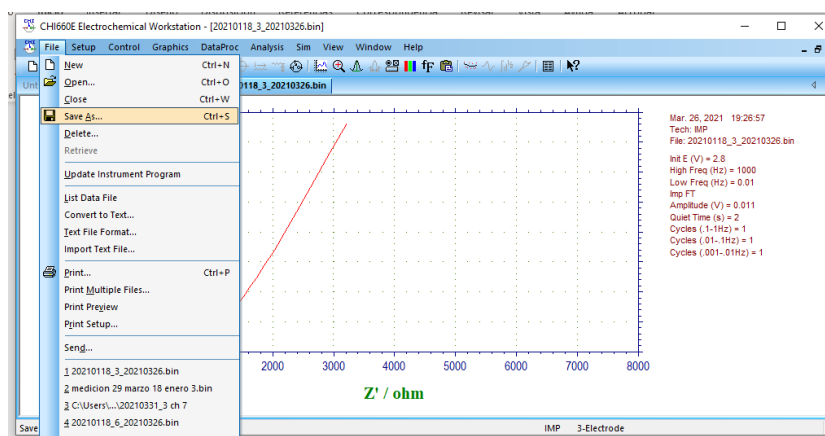


Figura 22: Pantalla para guardar los datos obtenidos de la medición

## Capítulo IV: Resultados y discusión

### Resultados de la Etapa I.

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización de la Etapa 1 de la investigación, correspondientes a las películas delgadas de NUNCD.

Las películas de NUNCD se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Rigaku (Ultima III, radiación Cu K $\alpha$ , 1.524 Å), por microscopía electrónica de barrido (SEM, Zeiss-SUPRA-40 -Thornwood-New York, Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS-PHI 5000 Versa Probe II-ULVAC) y espectroscopía Raman (Thermo Scientific-DXR, haz láser de longitud de onda de 532 nm). Se realizaron análisis XRD, SEM, XPS y Raman para determinar la estructura cristalina de las películas, la morfología, el espesor de la película, la estructura del límite de grano y para confirmar la presencia de átomos de N, respectivamente. Se realizaron mediciones de sonda de cuatro puntos para determinar la conductividad eléctrica de las películas NUNCD depositadas en diferentes condiciones y correlacionarla con las propiedades caracterizadas proporcionadas por las técnicas analíticas descritas anteriormente.

### Caracterización XRD

La Figura 23 muestra los resultados del análisis XRD de las películas NUNCD donde para todas, la orientación preferencial corresponde a los planos de diamante (111). Esta medición se realizó en una configuración 2Theta.

Los difractogramas XRD muestran solo los picos atribuidos al diamante a 43.9 ° (111), 75.4 ° (220) y 91.7 ° (331), lo que indica que las películas están compuestas principalmente por átomos de C unidos

tipo diamante sp<sup>3</sup> sin fase de grafito, según se determina utilizando software específico (Downs, Bartelmehs, Gibbs, & Boisen, 1993). La Tabla 4 muestra los tamaños de grano calculados de las películas de NUNCD (usando la ecuación de Scherrer-Debye), resultando en tamaños de grano estimados de 7 a 9 nm para todos los casos, consistente con los tamaños de grano de NUNCD reportados en trabajos anteriores para películas UNCD producidas por MPCVD (Estados Unidos de América Patente nº 6,793,849 B1, 2004). Para más detalles del uso de la técnica e interpretación de resultados consulte el anexo A, al final de este documento.

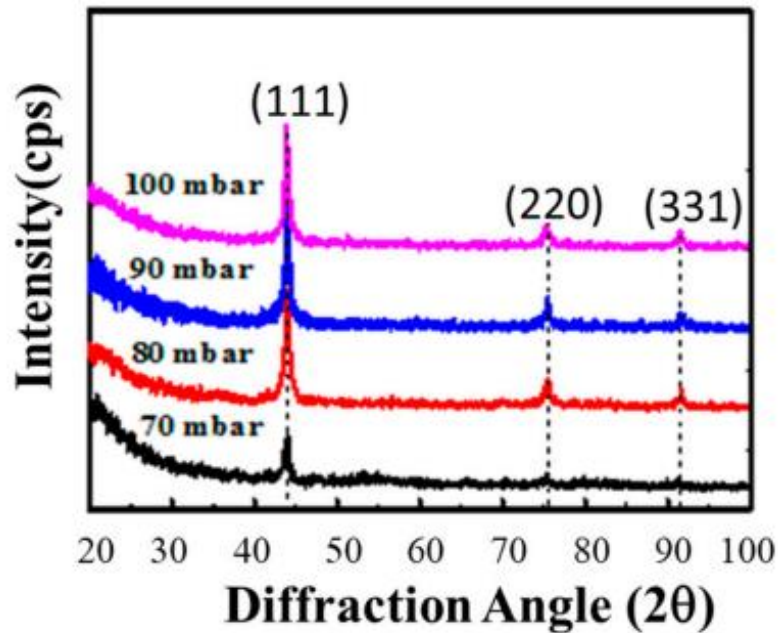


Figura 23: Difractogramas XRD de las películas de NUNCD a diferentes presiones a una potencia de 4,500 W

Pressure (mbar)	FWHM (θ)	Grain Size (nm)
70	1.20	7
80	1.23	7
90	1.11	8
100	0.93	9

Tabla 4: Tamaños de grano calculados.

## Caracterización SEM

Las Figuras 24a-c muestran las micrografías SEM (vista superior y sección transversal) de las películas de NUNCD depositadas a diferentes presiones totales, utilizando la misma potencia de microondas, revelando una morfología suave compuesta de muchos aglomerados como se espera para estas películas (Auciello & Sumant, 2010) (Tirado, y otros, 2018) (Estados Unidos de América Patente nº 6,793,849 B1, 2004) (Water Electrolysis-Based Water Purification System (Diamonox™),, 2020). Las imágenes de sección transversal de SEM muestran espesores de película de 550, 480 y 200 nm para las películas depositadas a 80, 90 y 100 mbar con 4500 W de potencia, respectivamente.

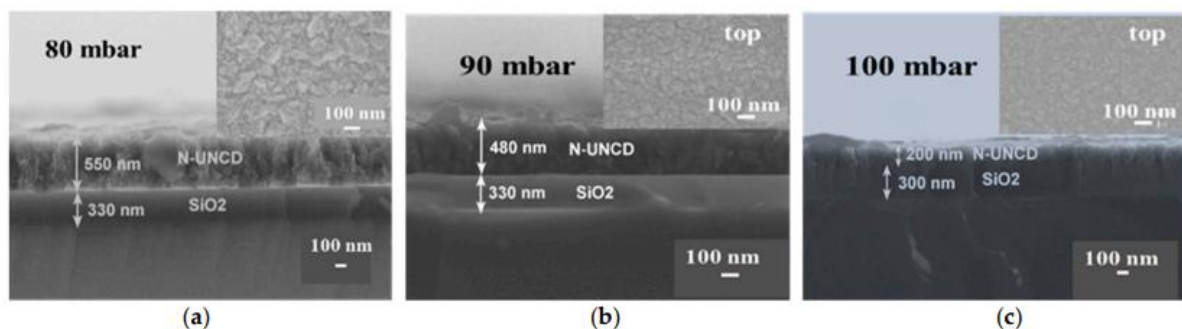


Figura 24: Micrografías SEM

Esto indica que la tasa de crecimiento disminuye a medida que aumenta la presión. La disminución del espesor de las películas de NUNCD en función de la presión de crecimiento podría deberse a una reducción en la llegada de dímeros C<sub>2</sub> y especies de crecimiento de radicales CH<sub>x</sub>, debido a la colisión con otras moléculas y átomos en el plasma, y la reducción del área plasmática, que ocurre a medida que aumenta la presión total, lo que hace que el sustrato no quede completamente cubierto por el plasma a altas presiones.



## Caracterización XPS

La Figura 25 muestra los espectros XPS, para: (a) el pico de N 1s observado de películas de NUNCD depositadas a diferentes presiones totales, usando la misma potencia de microondas; (b) el Pico N 1s y (c) el Pico C 1s para película NUNCD depositadas a 100 mbar y 4500 W. Dos picos forman la señal C 1s, como lo indica la simulación por computadora XPS in situ, que muestra picos a 284.4 y 285.5 eV. El pico de 285.5 eV se atribuye a los átomos de carbono con los enlaces sp<sup>3</sup> del diamante (Wagner, y otros, 2003), mientras que el pico de 284.4 eV se debe a la incorporación de átomos de argón en la red del diamante como subproducto de la limpieza de la muestra de contaminantes de la superficie con bombardeo de iones Ar<sup>+</sup> antes del análisis XPS (Veyan, y otros, 2018). El pico de 286.6 eV se atribuye a un enlace C = N ya la formación de un carburo, respectivamente (Wagner, y otros, 2003). El espectro XPS para la película de NUNCD en la región N1s (Figura 3b) muestra una señal relativamente débil pero clara correlacionada con un solo pico a 400 eV, lo que confirma la presencia de nitrógeno en las películas N-UNCD (Sankaran, Huang, Saravanan, Manoharan, & Tai, 2016).

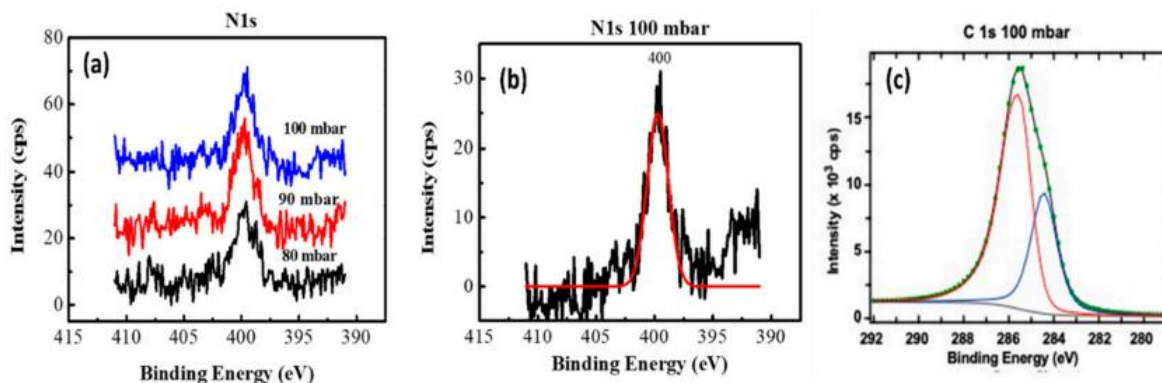


Figura 25: Picos del XPS para las películas de NUNCD

## Caracterización Raman

La Figura 26 muestra los espectros Raman de películas de NUNCD depositadas a: (a) 3000 W, (b) 4000 W y (c) 4500 W. Los espectros exhiben las bandas características del NUNCD reportadas en la literatura, que son la banda G a  $1550\text{ cm}^{-1}$  atribuida a enlaces de carbono  $\text{sp}^2$ , y la banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$  atribuida a enlaces de carbono  $\text{sp}^2$  inducidos por desorden en los límites de grano. La banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$  encapsula el pico de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , que es la huella digital del diamante.

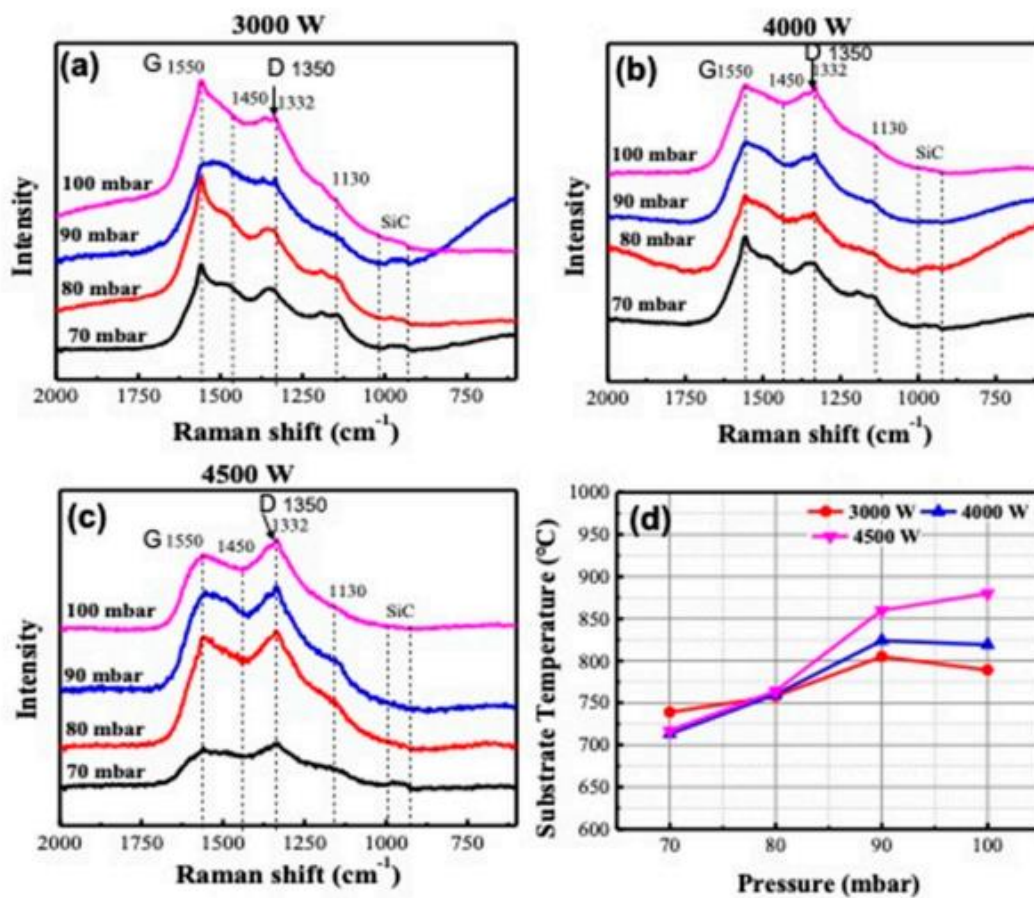


Figura 26: Micrografías Raman obtenidas de las películas de NUNCD

Además, las bandas a  $1450\text{ cm}^{-1}$  y  $1130\text{ cm}^{-1}$  corresponden a enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}-\text{H}$  en moléculas de transpoliacetileno (TPA), respectivamente, reportadas en (Filik, 2005) (Birrell, y otros, 2005). La

intensidad de los picos de TPA ( $1130$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ ), en los espectros Raman de las películas N-UNCD, disminuyó a medida que aumentaba la presión total y la potencia de microondas durante el crecimiento de la película. Esto indica que la química del límite de grano de las películas N-UNCD presenta más átomos de carbono con enlaces  $sp^2$  y menos enlaces TPA con un aumento en la presión total y la potencia de microondas. Esto podría deberse a una mayor incorporación de átomos de N, a medida que aumenta la presión total y la potencia de microondas, ya que los enlaces C-N compiten con los enlaces TPA en los límites de los granos a medida que se incorporan los átomos de N. Para más detalles del uso de la técnica e interpretación de resultados consulte el anexo B, al final de este documento.

### Mediciones eléctricas

La Figura 27 muestra las mediciones eléctricas para las películas de NUNCD depositadas a  $4000$  y  $4500\text{ W}$  con una presión del plasma en el rango de  $70$  a  $100\text{ mbar}$  y sus respectivas temperaturas. La conductividad eléctrica de las películas de NUNCD aumenta (la resistividad eléctrica disminuye) a medida que aumenta la potencia del microondas y la presión total del plasma durante el crecimiento, obteniendo una conductividad eléctrica máxima (resistividad eléctrica mínima) para la película N-UNCD crecida con una presión total de  $100\text{ mbar}$  y una potencia de microondas de  $4500\text{ W}$ . Este aumento en la conductividad eléctrica se correlaciona con una disminución en las intensidades Raman de las bandas de TPA y un aumento en la temperatura del sustrato discutido anteriormente, lo que indica la incorporación de átomos de N en las películas N-UNCD. Los límites de grano aumentan con la temperatura del sustrato. Por tanto, el efecto de incrementar la presión total y la potencia de microondas del plasma durante el crecimiento de las películas N-UNCD resulta en un

incremento de la temperatura del sustrato para potenciar, al mismo tiempo, la incorporación de átomos de N en los límites de los granos. de las películas de la N-UNCD.

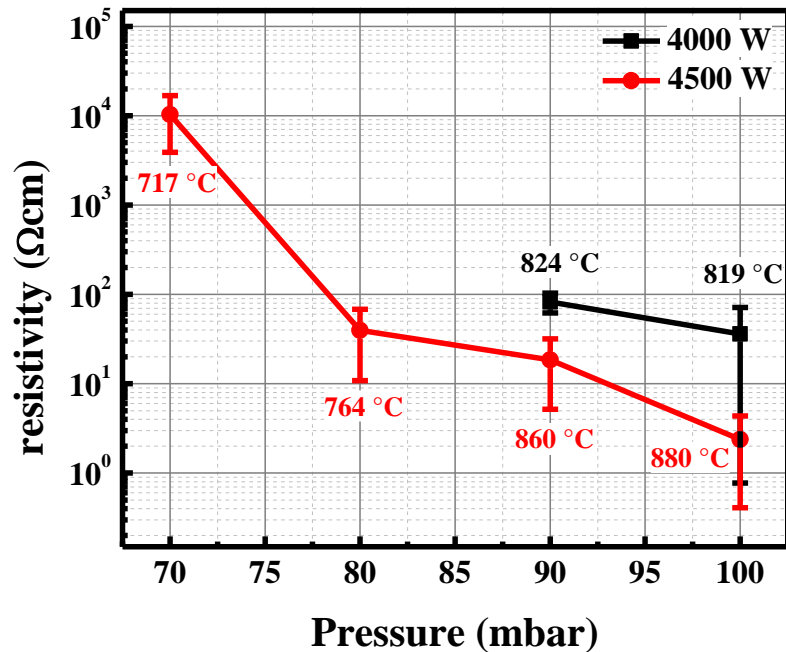


Figura 27: Mediciones eléctricas y de temperatura para ambas series experimentales

## Resultados de la Etapa II.

En esta etapa se estudió el efecto de recubrir el electrodo de Cobre de las baterías de iones de Litio con el NUNCD, previamente optimizado en la etapa anterior, esto se realizó por el método de deposición química de vapor por filamento caliente. Las baterías estudiadas son del tipo moneda como la que se muestra en la figura 28 donde, del lado izquierdo se presenta una batería comercial de la marca Energizer® y del lado derecho la batería armada para esta investigación.

Los equipos utilizados para la caracterización son los mismos que se presentaron durante la etapa 1.



Figura 28: Batería tipo moneda comercial (lado izquierdo) VS batería construida para la investigación (lado derecho).

## Caracterización de los electrodos recubiertos de NUNCD

### El electrolito sólido

La interfase de electrolito sólido, por sus siglas en inglés SEI, Solid Electrolyte Interface, es una reacción química irreversible (en su mayoría) entre el electrolito y el grafito. Se crea principalmente durante el primer ciclo de descarga-carga. Esta capa evita reacciones parásitas, es decir, reacciones redox aleatorias en los electrodos, lo que permite que el dispositivo funcione como una batería. La barrera SEI fuerza a los electrones a moverse a través de la carga. Desafortunadamente, esto continúa creciendo a medida que ocurren los ciclos de carga / descarga, consumiendo los iones de litio y destruyendo el grafito por ello es llamado "un mal necesario".

Como se observa en a figura 29 (Satu, Jongjung, & Brett, 2019), la reducción inicial genera LEDC ( $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) y LiF (Fluoruro de Litio). Tras el envejecimiento, la inestabilidad de LEDC da como resultado la descomposición y disolución aumentando la porosidad del SEI. El ciclo continuo de carga y descarga da como resultado un engrosamiento del SEI y crea especies inorgánicas más estables cerca de la superficie, lo que

resulta en una disminución de la vida útil de la batería y una reducción de la capacidad de carga. Por ello la importancia de recubrir los electrodos con NUNCD para reducir la formación del SEI y con ello alargar la vida útil de las LiBs.

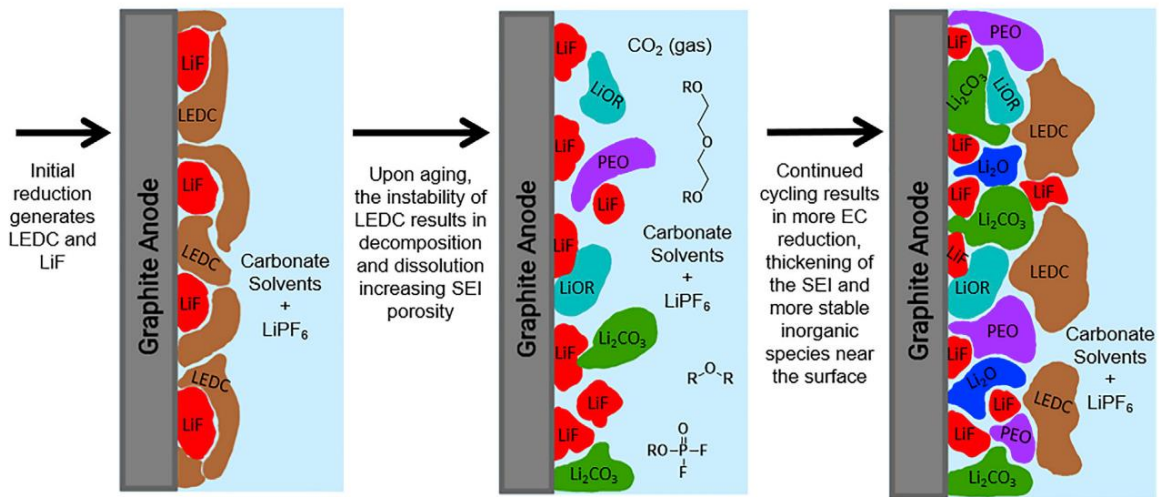


Figura 29: Formación de la interfaz de electrolito sólido

### Caracterización estructural (Raman y XRD)

En la figura 30 se muestra la caracterización Raman de los electrodos recubiertos con NUNCD. El espectro muestra las bandas características del NUNCD consideradas como la huella digital del diamante ubicadas en 1342 cm<sup>-1</sup> y 1586 cm<sup>-1</sup>.

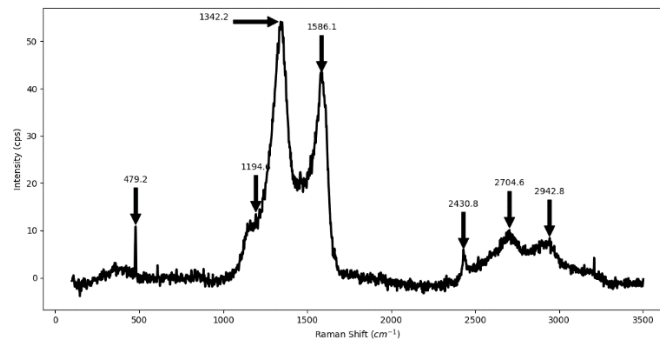


Figura 30: Resultados de la caracterización Raman para los electrodos recubiertos con NUNCD

En la figura 31 se muestra el difractograma de rayos X para los electrodos de cobre recubiertos con NUNCD donde se comprueba la presencia de diamante ultra-nano-cristalino difractado en los planos [111] y [220], así como también se alcanza a apreciar la presencia del cobre, en este caso, fue el material utilizado para realizar el electrodo de la batería de iones de Litio, como se mencionó previamente.

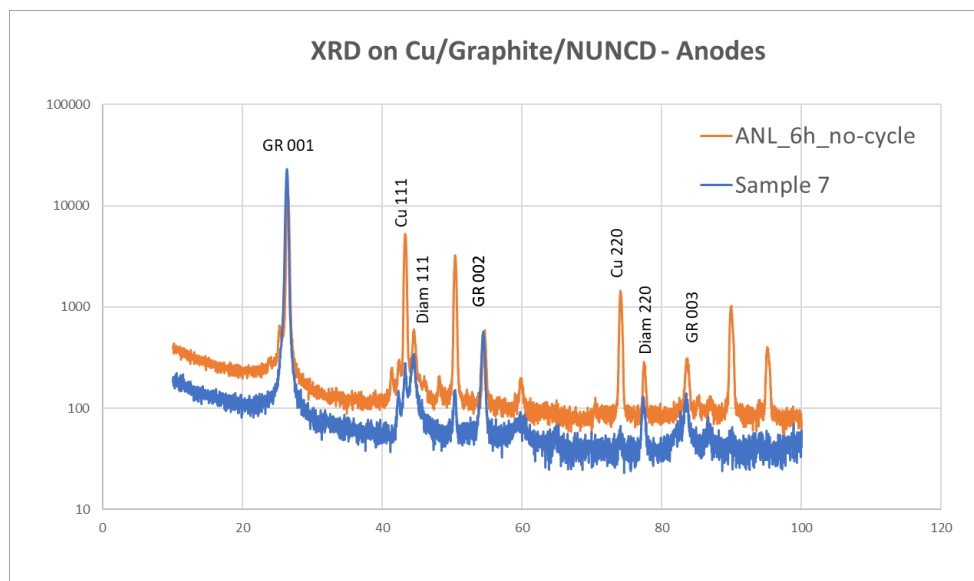


Figura 31: Difractograma de rayos X para los electrodos recubiertos con NUNCD



### Caracterización HRTEM

En la figura 32 se muestran los resultados de HRTEM donde se comprueba que se tiene Diamante en una escala correspondiente al Ultra Nano Cristalino con tamaños de grano de 2 a 5 nanómetros, y presenta estructuras policristalinas con planos preferenciales en [111], [220] y [311]. Para más detalles del uso de la técnica e interpretación de resultados consulte el anexo A.

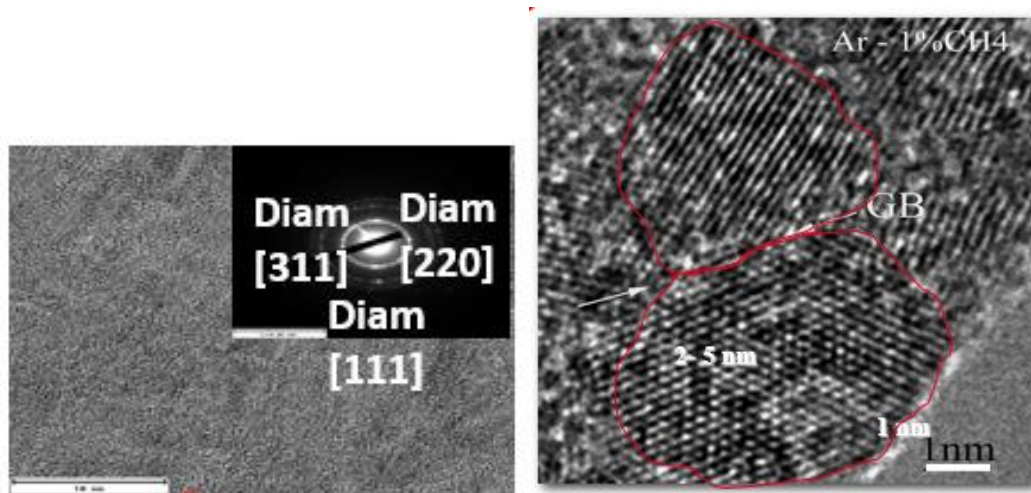


Figura 32: Resultados de la caracterización HRTEM para los electrodos recubiertos con NUNCD

### Caracterización de las baterías ensambladas

Una vez estudiado el efecto del NUNCD optimizado utilizado como recubrimiento para los electrodos de las LiBs se ensambló un lote de 20 baterías con las mismas características las cuales presentaron valores de voltaje en circuito abierto entre 2 y 4.7 V, para referencia en esta sección se estudia la batería con mayor voltaje de circuito abierto, es decir la que arrojó una medición de 4.7 V.



## Caracterización del protocolo de carga/descarga y capacitancia específica

En la figura 33 se muestran los resultados del ciclado de la batería, el protocolo utilizado es el mencionado en el capítulo 3, para la carga se utiliza una etapa de corriente constante y una segunda etapa de voltaje constante hasta que la corriente llegue al 10% de la utilizada para la carga, y la descarga se realiza a corriente constante. La capacitancia específica se mantiene dentro de los 30 a 35 mA\*h/g durante los primeros 100 ciclos a 10 $\mu$ A, entre 25 y 30 mA\*h/g durante los 100 ciclos 100 a 400 a 50 $\mu$ A y entre 30 a 35 mA\*h/g de los 400 a los 1,200 ciclos. Cabe resaltar que actualmente la batería ha sido ciclada más de 3,000 veces y continúa manteniendo un nivel constante de capacitancia específica sin presentar degradación.

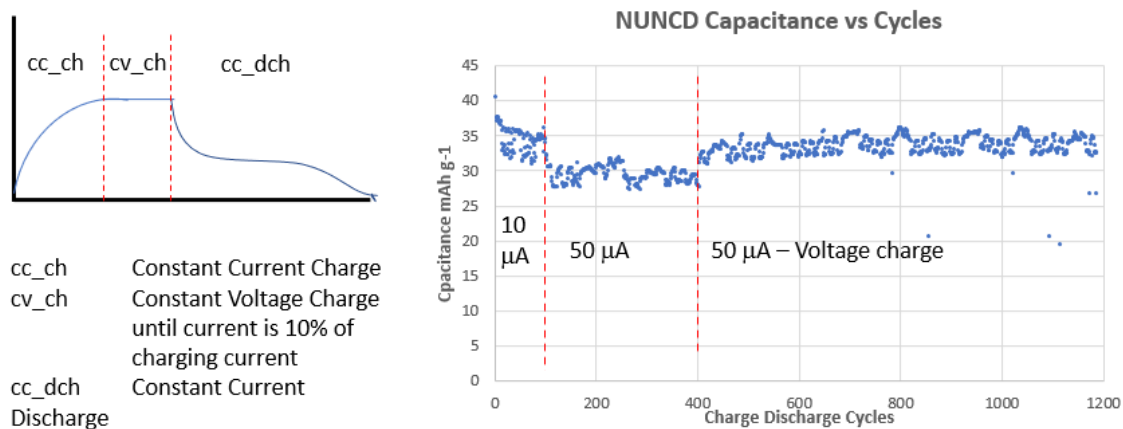


Figura 33: Medición de la capacitancia específica de la batería de acuerdo a los ciclos de carga/descarga

## Caracterización por Espectroscopía de Impedancia electroquímica.

En la figura 34 se muestra el módulo utilizado para el ciclado de las baterías, presentado en la sección inmediata anterior, así como el equipo utilizado para la caracterización de la espectroscopía de impedancia electroquímica de la marca CH instrumentos modelo 660 E, mencionado

en el capítulo 3, técnica que se utilizó para obtener los parámetros eléctricos de la batería.



*Figura 34: Equipo de caracterización para espectroscopía de impedancia electroquímica*

En la figura 35 se muestran dos gráficas de impedancia, la de color negro corresponde a la batería recubierta con NUNCD y la roja a la batería sin recubrimiento. El gráfico obtenido a partir de la medición de la impedancia es del tipo de Nyquist. La resistencia a la transferencia de carga, es decir, la impedancia es menor para la batería con el recubrimiento de NUNCD que para la que no lo tiene, lo que se puede medir por el radio del semicírculo principal al inicio de la curva de la gráfica de la impedancia en el eje real. De manera similar, la capacitancia de una batería recubierta con NUNCD es mayor que la sin recubrir, porque la capacitancia es inversamente proporcional a la resistencia. A demás se observó que la Resistencia de interfaz es inversamente proporcional al recubrimiento de NUNCD, esto optimiza las baterías y muestra una reducción de las impurezas superficiales.

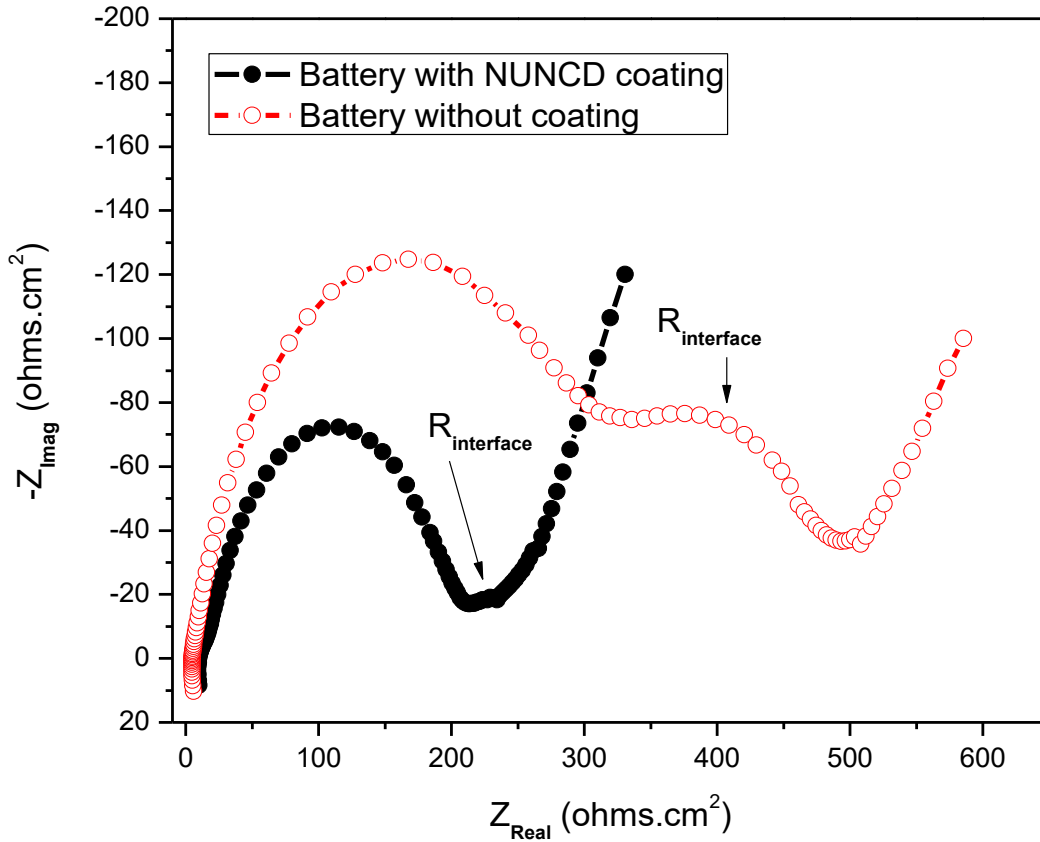


Figura 35: Diagrama de Nyquist de la espectroscopía de impedancia electroquímica de la batería con recubrimiento de NUNCD vs batería sin recubrimiento

Como se mencionó anteriormente, las mediciones de la ESI solo tienen sentido para valores específicos de voltaje en circuito abierto por lo que en la figura 36 se muestra un barrido de mediciones de ESI a diferentes niveles de voltaje, en el que se observa que la difusión de Walburg es uniforme, lo que es de esperarse e indica que la intercalación de iones de Li en el grafito no se ve afectada por el recubrimiento con NUNCD.

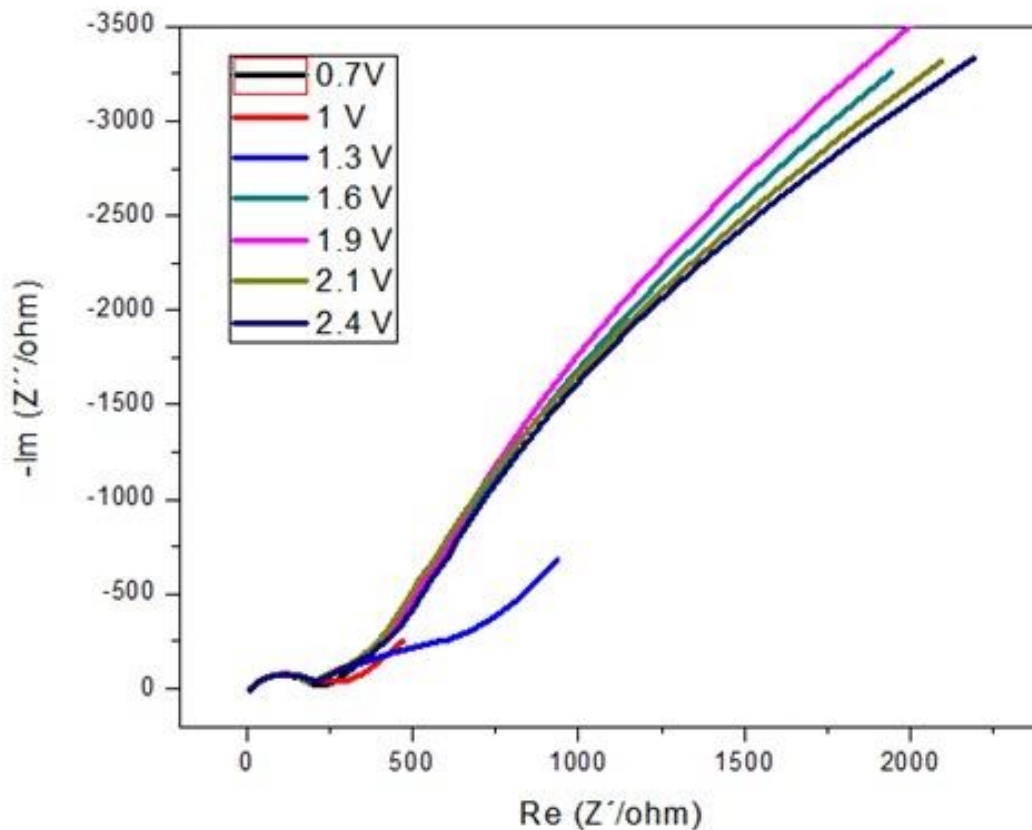


Figura 36: Mediciones de EIS a diferentes niveles de voltaje

### Simulación de los efectos internos por circuito equivalente

Como lo presenta Benavides en su tesis publicada en 2018 (Benavides Flores, 2018), los distintos segmentos de una batería de iones de litio presentan sus correspondientes fenómenos eléctricos como se muestra en la figura 37. Dentro de los principales podemos observar fenómenos resistivos, fenómenos capacitivos y fenómenos de difusión de Warburg, por lo que la batería puede caracterizarse eléctricamente asociándole un circuito equivalente adecuado que considere dichos efectos.

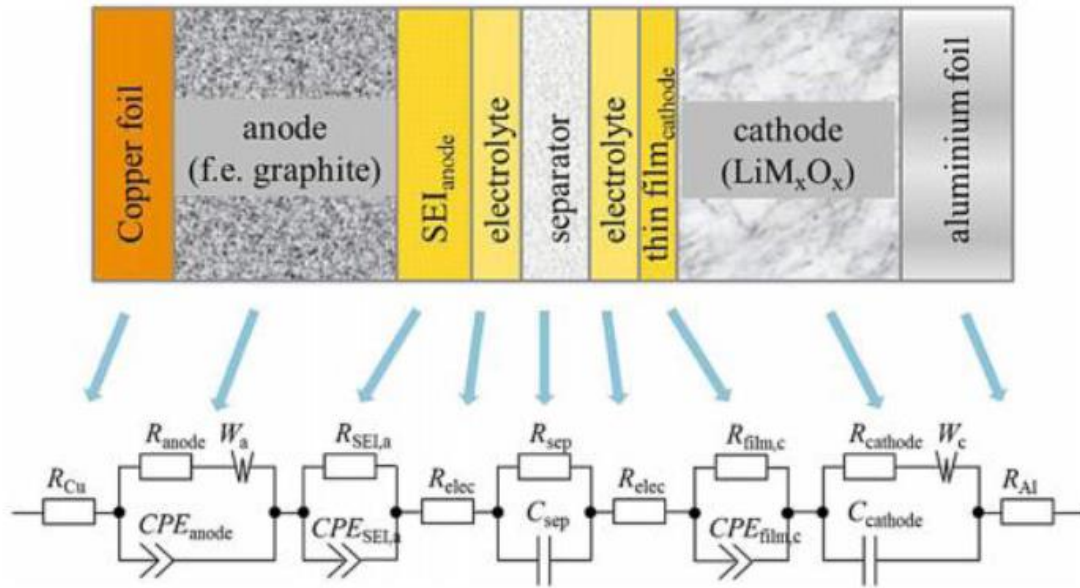
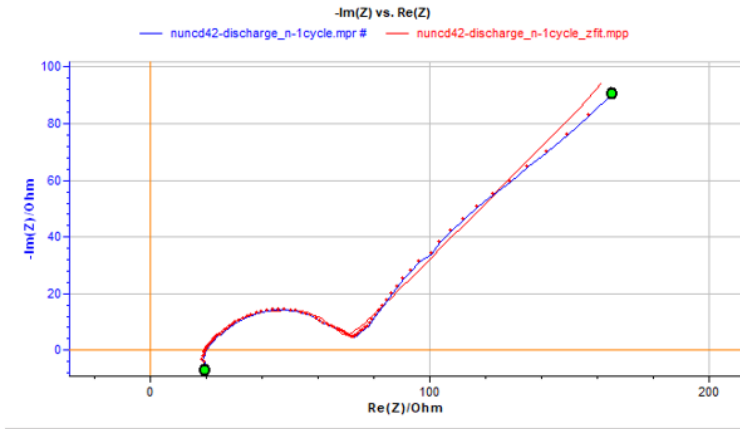


Figura 37: Estructura interna de la LiB y sus correspondientes fenómenos eléctricos

Por lo anterior se realizó la simulación de la batería utilizando el simulador Z fit y ajustando los datos obtenidos de la medida de la EIS al circuito equivalente que se muestra en la figura 38. En la figura se muestran también dos gráficas, la de color azul corresponde a la medición realizada y la de color rojo corresponde al modelo del circuito equivalente, en donde se aprecia que ambas gráficas están prácticamente superpuestas lo que significa que se obtuvo un ajuste muy bueno.

Esto indica que la batería se está comportando como esperamos y da una confirmación de los valores de los parámetros eléctricos.



=== Z fit Analysis (04/14/21 23:40)  
 ===

Equivalent circuit:  
 $R1 + Q1/R2 + (R3 + W4)/Q2$   
 $R1 = 16.77 \text{ Ohm}$   
 $Q1 = 0.390 \text{ 2e-6 F.s}^{(a-1)}$   
 $a1 = 4.198\text{e-6}$   
 $R2 = 3.242 \text{ Ohm}$   
 $R3 = 49.28 \text{ Ohm}$   
 $s4 = 23.36 \text{ Ohm.s}^{-1/2}$   
 $Q2 = 0.107 \text{ 5e-3 F.s}^{(a-1)}$   
 $a2 = 0.656 \text{ 8}$

Fit:  
 select: current cycle(s)  
 method: Randomize + Simplex  
 randomize: first cycle only  
 stop Randomize on: 1000  
 iterations  
 stop fit on: 50000 iterations  
 weight: |Z|

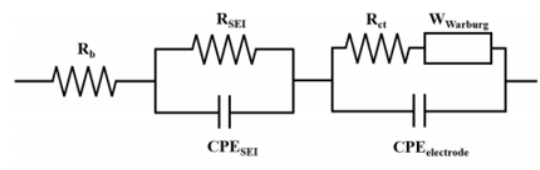


Figura 38: Simulación y ajuste de los parámetros eléctricos de la batería

## Capítulo V: Conclusiones

Tanto la presión como la potencia aplicada al microondas durante el crecimiento de las películas son críticas para la incorporación del Nitrógeno en el N-UNCD, las cuales, además están correlacionadas con la temperatura de crecimiento, la cual también fue monitoreada durante el proceso.

Los resultados muestran que se requiere una presión mínima de 80mbar a una potencia de 4500 W para obtener una alta conductividad eléctrica en el N-UNCD.

La temperatura del sustrato durante el crecimiento aumentó directamente proporcional con la presión y la potencia del microondas, obteniendo una temperatura máxima de  $\sim 880^{\circ}\text{C}$  para la película crecida a 100 mbar y 4500 W, la cual también fue la que presentó mayor conductividad eléctrica, por lo que pudiéramos seleccionar dichos parámetros como óptimos.

Se detectó la presencia de nitrógeno en las películas de N-UNCD por medio de XPS, junto con un aumento de conductividad eléctrica de 5 órdenes de magnitud con respecto al UNCD intrínseco indicando que se logró incorporar nitrógeno en las películas de N-UNCD.

Hemos cultivado diamante policristalino NUNCD de buena calidad sobre grafito mediante Hot Filament CVD.

Se ensamblaron medias celdas con y sin NUNCD para determinar las diferencias en las mediciones eléctricas.

Los resultados de Nyquist muestran que para las medias celdas sometidas a los mismos procedimientos la resistencia a la transferencia de carga es menor con el recubrimiento NUNCD que para aquellas sin el recubrimiento.

De manera similar, la capacitancia de una celda recubierta con NUNCD es mayor que una sin recubrimiento.

Una celda recubierta con NUNCD ha pasado por un ciclo de 3,000 sin mostrar degradación en la capacitancia específica, lo que resulta en un mejoramiento de la vida útil comparada con estudios previos realizados hasta los 100 ciclos (Cheng, y otros, 2014).

El NUNCD muestra resultados prometedores para servir como un SEI artificial eficiente.

### Trabajo a futuro

- Utilizar películas aislantes de UNCD dopadas con Boro para el recubrimiento de las paredes internas de las baterías de LIBs con la finalidad de evaluar la reducción de la corrosión química.
- Llevar el NUNCD a una mayor presión para evaluar si continúa mejorando la conductividad.
- Integrar una batería de celda completa con los electrodos tanto de cobre recubiertos de NUNCD como los electrodos de aluminio recubiertos de UNCD con boro y evaluar la vida útil.



## ANEXO A: Difracción de rayos X y difracción de electrones

El método de difracción de rayos X se utilizó para conocer la composición de las películas de NUNCD utilizadas para el recubrimiento de los electrodos de las baterías de iones de litio. Esta técnica nos permite identificar los materiales con disposición cristalina encontrados en el medio, siempre y cuando este se encuentre en un porcentaje mayor al 1%.

Si sobre un determinado material incide un haz de radiación X caracterizado por una intensidad  $I_0$  y una longitud de onda  $\lambda_0$ , la materia absorbe una mayor o menor medida la radiación, dependiendo de los distintos mecanismos de interacción que se producen. Estos mecanismos conllevan a la producción de dos tipos generales de radiación: la fluorescencia y la radiación dispersa.

La fluorescencia se origina a consecuencia de la absorción fotoeléctrica que el material irradiado produce en la radiación incidente. La emisión de este tipo de radiación se acompaña siempre de la liberación de electrones.

La radiación dispersa puede estar constituida por la fracción de la energía incidente que se vuelve a emitir sin que cambie su longitud de onda, por lo que se le denomina radiación dispersa coherente.

Cuando la radiación incidente atraviesa la lámina, experimenta una atenuación en función del espesor de la película, de los coeficientes de dispersión fotoeléctrica y de los coeficientes de dispersión de radiación. Para más información se puede consultar el libro de Bermúdez-Polonio escrito en 1981.

Además de la técnica de XRD utilizamos HRTEM para determinar el tamaño de los nanodiamantes que se estaban obteniendo, así como el patrón de difracción de electrones mostrado en la figura 32 y replicado en este anexo.

En Microscopía electrónica de transmisión, la muestra es iluminada mediante un haz paralelo de electrones, los cuales son difractados en diferentes direcciones debido al arreglo periódico de los átomos que forman el cristal, en este caso UNCD, formando los haces de Bragg. La interacción electrón-muestra produce un cambio en la amplitud y en la

fase de la onda del electrón, lo que puede ser determinado por la teoría de la mecánica cuántica de la difracción.

La difracción de electrones es una técnica de caracterización muy poderosa, incluso con ventajas superiores a las presentadas por la difracción de rayos X o neutrones, ya que la longitud de onda abre la posibilidad de analizar cristales muy pequeños, además que la sección de penetración es de  $10^3$  a  $10^4$  veces mayor que para los rayos X y su sonda se puede enfocar alrededor de 1nm de diámetro.

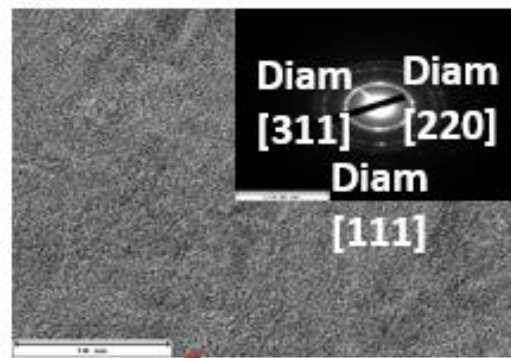


Figura 32: Patrón de difracción de electrones de área selecta, SAED.

El patrón de difracción mostrado en la figura 32 fue tomado de una muestra de UNCD. Los puntos en el patrón de difracción representan las posiciones atómicas en el espacio recíproco, mientras que el espacio en el plano de la muestra representa el espacio real, la transformación entre dichos espacios esta dada por la transformada de Fourier.

Una manera de relacionar los puntos del patrón de difracción con el espacio real es mediante la ecuación  $d = L \cdot \frac{\lambda}{r}$  derivada de la ley de Bragg y la geometría de difracción, donde r es la distancia del haz transmitido a cada uno de los puntos de difracción.

## ANEXO B: Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener en pocos segundos información química y estructural de diversos materiales. El análisis a través de esta técnica se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semi cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar.

Los fotones del haz incidente pueden experimentar los siguientes efectos:

- 1) **Colisiones elásticas** con los átomos de la muestra, prácticamente sin pérdida de energía y conservando la misma frecuencia con la que incidieron generando la llamada dispersión Rayleigh la cual, no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra debido a que las moléculas vuelven al mismo nivel de energía que tenían antes del choque como se muestra en la figura 39.
- 2) **Colisiones inelásticas** con los átomos de la muestra en donde se presentan transferencia de energía que modifican la frecuencia de los fotones dispersados (1 fotón de cada 10<sup>11</sup> que inciden) que forman la llamada dispersión Raman la cual contiene información sobre la composición y estructura de la muestra debido a que las moléculas son excitadas a un estado vibracional distinto del que tenían antes del choque, como se muestra en la figura 39, en dos formas posibles: a) El fotón

incidente transmite energía a la molécula con la que choca, (dispersión Stokes), induciendo vibraciones moleculares, y disminuyendo su frecuencia por la pérdida de energía al chocar. b) El fotón absorbe energía al chocar con moléculas excitadas, (dispersión anti - Stokes) aumentando su frecuencia al ganar energía durante el choque.

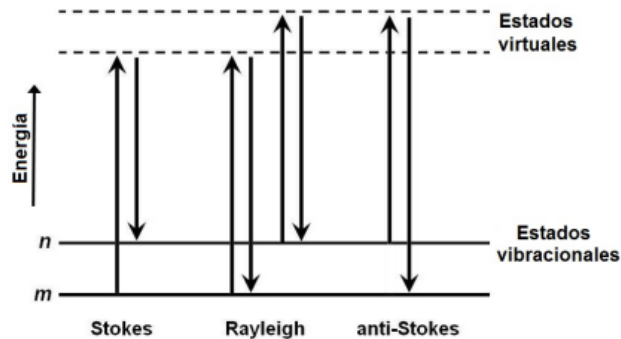


Figura 39: Gráfica de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman

Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Para que una forma de vibración natural, dentro de una molécula, absorba energía radiante, debe cumplir dos requisitos: 1) Que la frecuencia natural de vibración de la molécula sea la misma que la frecuencia de radiación. 2) Que la vibración que va a estimularse produzca un cambio en el momento dipolar de la molécula. Como condición tenemos que si una oscilación en particular de una molécula se vuelve imposible de realizar debido a

su simetría ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2C=CH_2$ ), no se observará ninguna radiación correspondiente a dicha oscilación siendo inactiva en infrarrojo, pero muy activa en Raman.

La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los disipados se analiza con un espectrómetro óptico para generar el espectro vibracional "Raman" el cual es único para cada tipo de compuesto y se le denomina "huella digital" para identificarlo. La diferencia de longitudes de onda entre la radiación incidente y la dispersada corresponden a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio la cual se encuentra entre 780 y 3000 nm. Aun así, existen suficientes diferencias entre los grupos funcionales que son activos ante la espectroscopia de infrarrojo y la espectroscopia Raman, por lo que las técnicas son complementarias. Además, por tratarse solamente de irradiación con luz, la técnica no resulta agresiva, por lo que se dice que es no destructiva.

## Bibliografía

- Alcantar-Peña, J. (2016). Low temperature hot filament chemical vapor deposition of Ultrananocrystalline Diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices. *Diamond and Related Materials*, 207-213.
- Auciello, O., & Sumant, A. (2010). Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices. *Diamond and Related Materials*, 699-718.
- Benavides Flores, M. I. (2018, Marzo 28). DETERMINACIÓN DE INDICADORES DE ESTADO DE SALUD DE BATERÍAS DE ION-LITIO, MEDIANTE EL USO DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DEL TÉRMINO DE LA VIDA ÚTIL BASADO EN LA GENERACIÓN DE CALOR DADA POR LA IMPEDANCIA INTERNA. *Tesis*. Santiago , Chile.
- Birrell, J., Gerbi, J., Auciello, O., Gibson, J., Jhonson, J., & Carlisle, J. (2005). Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline. *Diam. Relat. Mater*, 86-92.
- Chen, Y., Tai, N.-H., & Lin, I. (2008). Substrate temperature effects on the electron field emission properties of nitrogen doped ultrananocrystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.*, 457-461.
- Cheng, Y.-W., Lin, C.-K., Chu, Y.-C., Abouimrane, A., Chen, Z., Ren, Y., . . . Auciello, O. (2014). Electrically conductive ultrananocrystalline diamond-coated natural graphite-copper anode for new long life lithium-ion battery. *Adv Mater*, 3724-3729.
- Douglas, S. (1986). *Introducción a la química analítica*. Mexico, Bogotá, Barcelona, Caracas, Buenos Aires: Reverté.
- Downs, R., Bartelmehs, K., Gibbs, G., & Boisen, M. B. (1993). Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron. *Am. Mineral*, 1104-1107.
- Eversole, W. G. (1962). *Estados Unidos de America Patent No. US Pat., 3 030 187* .
- Fernandez, A. C. (2007). Propiedades físicas de grafeno en presencia de desorden topológico. *UC3M* , 113.
- Ferro, S. (2002). Synthesis of diamond. *Journal of Materials Chemistry*, 2843-2855.
- Filik, J. (2005). Raman spectroscopy: A simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials. *Spectrosc. Eur*, 10-17.
- Gruen, D. (1999). Nanocrystalline diamond films. . *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 211-259.
- Gruen, D. (2006). Electron Transport and the Potential of Ultrananocrystalline Diamond as a Thermoelectric Material, in Ultrananocrystalline Diamond. 157-184.

- Gruen, D., Krauss, A., Auciello, O., & Carlisle, J. (2004). *Estados Unidos de América Patent No. 6,793,849 B1*.
- Hannay, J. B. (1888). *Nature*, 255.
- Hayner, C., Zhao, X., & Kung, H. (2012). Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 445-471.
- Jiao, S. (2001). Microstructure of ultrananocrystalline diamond films grown by microwave Ar-CH<sub>4</sub> plasma chemical vapor deposition with or without added H<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 118-122.
- Kamo, M. (1983). Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of Crystal Growth*, 642-644.
- Lonsdale, K., & Bannister, F. A. (1943). *Nature*, 151-334.
- Matsumoto, S. (1982). Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *Journal of Materials Science*, 3106-3112.
- Mileaf, H. (2006). *Electricidad Serie 1-7*. Limusa Noriega.
- Ownby, P. D. (2004). Nano 6H Diamond Polytype Polycrystalline Powder., (pp. 210-213). Boston.
- Parker, A. J. (1962). The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 163-187.
- Peled, E., & Menkin, S. (2017). SEI: Past, Present and Future. *Journal of The Electrochemical Society*, 1703-1719.
- Polyakov, V. (2005). Photoconductive and photovoltaic properties of CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 594-597.
- Saito, Y., Matsuda, S., & Nogita, S. (1986). *J. Mater. Sci. Lett.*, 568.
- Sankaran, K., Huang, B., Saravanan, A., Manoharan, D., & Tai, N. (2016). Nitrogen incorporated ultrananocrystalline diamond microstructures from bias-enhanced microwave N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-plasma chemical vapor deposition. *Plasma Process. Polym.*, 419-428.
- Satu, K. H., Jongjung, K., & Brett, L. L. (2019). *Joule*, 2322-2333.
- Shenderova, O., & McGuire, G. (2006). 3 - Types of Nanocrystalline Diamond, in Ultrananocrystalline Diamond. *William Andrew Publishing*, 79-114.
- Shenderova, O., Hu, Z., & Brenner, D. (2004). Carbon Family at the Nanoscale, in Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. *Proceedings of the NATO*

*Advanced Research Workshop on Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* (pp. 1-14). St. Petersburg, Russia: Springer Netherlands.

- Sosa, G. G. (2010). Retrieved from [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/07.Baterias\\_8803.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/07.Baterias_8803.pdf)
- Technologies, A. (2003). *Commercial Production of UNCD Coating-Based Industrial Products*. Retrieved from [www.thindiamond.com](http://www.thindiamond.com)
- Tirado, P., Alcantar-Peña, J., Obaldia, E., Kudriavtsev, Y., Garcia, R., & Auciello, O. (2018). Boron doping of ultrananocrystalline diamond. *MRS Communications*, 1111-1118.
- Veyan, J., Obaldia, E., Alcantar-Peña, J., Montes-Gutierrez, J., Arellano -Jimenez, M., Yacaman, M., & Auciello, O. (2018). Argon atoms insertion in diamond: New insights in the identification of carbon C 1s peak in X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Carbon*, 29-36.
- Wagner, C., Naumkin, A., Kraut-Vass, A., Allison, J., Powell, C., & Rumble, R. J. (2003, Noviembre 17). *NIST Standard Reference Database 20, Version 3.3 (Web Version)*Version 3.3 (Web Version). Retrieved from [https://srdata.nist.gov/xps/Version\\_his.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/Version_his.aspx)
- Water Electrolysis-Based Water Purification System (Diamonox™)*,. (2020). Retrieved from with Corrosion Resistant B-UNCD-Coated Metal Electrodes: [www.thindiamond.com](http://www.thindiamond.com).
- Xu, K. (2004). Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 4303-4418.
- Zapol, P. (2001). Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries. , . *Physical Review B*, 045403.