

ARTÍCULO INVITADO**ANÁLISIS DE MATERIALES MEDIANTE RADIACIÓN SINCROTRÓN****A. Cuesta¹, A. G. De la Torre¹, I. Santracruz¹, M. A. G. Aranda¹**¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain, g_aranda@uma.es

Resumen: La radiación sincrotrón se produce en grandes instalaciones que albergan aceleradores de electrones y tienen generalmente la energía de los rayos-X. Los fotones de naturaleza sincrotrón tienen propiedades excepcionales que los hacen muy útiles para un abanico amplio de investigaciones incluyendo el análisis de materiales. Las propiedades más sobresalientes son: i) muy alto flujo (y brillo); ii) posibilidad de seleccionar la energía de los fotones, para adecuarla al experimento; iii) posibilidad de seleccionar el tamaño del haz de fotones; iv) polarización variable; v) estructura temporal; vi) parcialmente coherente y colimada. Estas propiedades se están utilizando para la caracterización avanzada, y en muchos casos complementaria a otras técnicas, de materiales. En este trabajo se va a dar un resumen muy breve de las técnicas más utilizadas así como ejemplos de sus usos para una mejor caracterización de materiales.

Palabras clave: análisis *in situ*, análisis operando, difracción, espectroscopía, microscopía y tomografía de rayos-X

1. INTRODUCCIÓN.

Los sincrotrones actuales (tercera generación) son un tipo especial de aceleradores circulares de electrones especialmente diseñados para producir radiación electromagnética de unas características excepcionales. Estas grandes instalaciones están orientadas a dar servicio tanto a usuarios académicos como industriales. La diferencia entre ambos es el modo de acceso: el primero competitivo, basado en la excelencia científica de las propuestas presentadas, gratis para los investigadores y con obligación de publicar los resultados obtenidos si son positivos; el segundo es propietario y por tanto sin obligación de publicar, pero hay que pagar las horas utilizadas.

Un artículo breve como éste no puede entrar en el pasado de estas instalaciones, ni en las diferentes formas de producir los fotones dentro del anillo de almacenamiento. Sin embargo, todas las tecnologías necesarias para tener líneas de luz que permitan investigaciones en la frontera del conocimiento son críticas. Se remite al lector interesado a libros y monografías generales de las que se pueden obtener detalles sobre estos temas [1-4].

La radiación sincrotrón (RS) se produce en dispositivos magnéticos (con diferentes configuraciones) y se transporta a las líneas de luz. Las líneas están, normalmente, divididas en tres espacios, denominados: i) cabaña óptica, ii) cabaña experimental; y iii) cabaña de control. Además, los sincrotrones suelen contar con laboratorios anexos para dar un mejor servicio a los usuarios donde se pueden realizar la preparación de muestras así como caracterizaciones preliminares. La cabaña óptica contiene los elementos que permiten convertir el haz policromático inicial en un haz monocromático con la longitud de onda (energía) y tamaño adecuado al experimento. Los principales

elementos ópticos son monocromadores, espejos, lentes, rendijas, monitores y elementos de diagnóstico en general. Detallar las características técnicas de estos elementos no entra dentro del ámbito de este trabajo.

La muestra se sitúa en la cabaña experimental y está rodeada de equipamientos que permiten realizar el experimento. Ejemplos de estos dispositivos son detectores, goniómetro(s), eje(s) de rotación, hornos, criostatos, celdas catalíticas, celdas de presión, celdas electroquímicas, imanes, etc. El experimento se lleva a cabo y se supervisa desde la cabaña de control.

Las propiedades excepcionales de la RS, que permiten una caracterización sin precedentes de los materiales, se dan en la Tabla 1. No hay espacio aquí para analizar en detalle todas estas propiedades (ni todas las técnicas disponibles, Figura 1) pero hay revisiones bibliográficas del uso de la RS en diferentes temáticas incluyendo: materiales electroquímicos en baterías recargables [5], materiales para el almacenamiento de hidrógeno [6], materiales procedentes de nuestro patrimonio cultural [7] y materiales de la construcción [8].

En la Figura 1 se detallan las principales técnicas de caracterización de materiales que permite la RS. La estructura de esta revisión es dar ejemplos seleccionados que usan técnicas de difracción/dispersión y espectroscópicas. Se hará un énfasis especial en estudios *in-situ* (y en condiciones *operando*), ya que son los que aprovechan en mayor medida todas las ventajas que proporciona la RS. No hay espacio para profundizar en las técnicas de imagen por rayos-X, aunque se destaca que cada vez tienen más importancia. Se termina con nuestra visión del uso de la RS en la caracterización de materiales en los años venideros.

2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN / DISPERSIÓN.

Como se detalla en la Figura 1, las técnicas de caracterización elásticas se subdividen en técnicas de difracción y de dispersión. En las de difracción, donde la repetición de motivos a larga distancia hace que la señal sea mucho más intensa (picos de Bragg), se subdividen según la naturaleza de la muestra: polvo, micro- mono-cristales, superficies, etc. Por otro lado, el tipo de caracterizaciones es muy amplio ya que se combina con los diferentes estímulos a los que se pueden someter las muestras: temperatura, presión, voltajes, etc., ver Figura 1 (parte superior izquierda).

Como ejemplo de difracción de polvo sincrotrón *in situ* se puede citar un estudio de materiales en baterías recargables [9]. En la Figura 2 se muestra una fotografía de una pila de botón en el difractómetro MSPD (Materials Science and Powder Diffraction) del sincrotrón ALBA. En este caso, el cátodo se descarga y carga de iones sodio mientras se toman difractogramas para entender las consecuencias estructurales de los procesos electroquímicos (en el cátodo) así como su reversibilidad en el proceso de ciclado. Para el estudio de materiales nanométricos y amorfos cada vez tienen más uso las técnicas de 'dispersión total' analizando los datos por la metodología PDF (Pair Distribution

Function). Se toman datos hasta valores de Q elevados, idealmente mayor de $22 \text{ \AA}^{-1}$. En esta temática se puede destacar el análisis de cementos hidratándose que contienen una fase nanocristalina, gel C-S-H, que es el que da las propiedades cementantes [10,11]. En la Figura 3 se representan los difractogramas tomados en ID15A (ESRF, European Synchrotron Radiation Facility) en el proceso de hidratación con el detector muy cerca de la muestra (datos adecuados para el análisis por PDF) y con el detector alejado (datos para análisis de fases por la metodología de Rietveld). Subrayar que la muestra es la misma y sólo cambia (online) la posición del detector.

3. ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS.

Como se muestra en la Figura 1, hay muchos métodos espectroscópicos para el estudio de materiales con RS. No sólo con rayos-X, sino también con foto-electrones y radiación infrarroja.

En esta sección se pueden destacar estudios *in situ* de materiales para la energía utilizando XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) en ALBA [12]. En este trabajo se tomaron espectros del borde de absorción-K del vanadio durante la carga y se observó una desproporción del V^{IV} en estas condiciones.

Tabla 1. Propiedades principales de la radiación sincrotrón.

Propiedades de la RS	Características / Usos / Inconvenientes (en cursiva)
Brillo y flujo extremos	● Relación señal/ruido muy alta, que permite tomar datos de gran calidad → Derivada de la anterior: límites de detección y cuantificación más bajos → Derivada de la anterior: Toma de datos muy rápida, que pueden llegar a los microsegundos, o bien ii) de muestras muy pequeñas (microcristales, etc.) ● Permite trabajar con entornos de muestra complejos que absorben mucha radiación ya que aun así se puede detectar señal ● <i>En muestras sensibles se puede producir daño por radiación</i>
Posibilidad de seleccionar la energía	● Selectividad química mediante los bordes de absorción de los diferentes elementos ● Altas energías permiten minimizar la absorción en entornos de muestras complejos ● Permite mejorar el contraste en imagen en rayos-X blandos (p. ej., usando la 'ventana del agua')
Posibilidad de seleccionar el tamaño del haz de rayos-X	● Permite un rango muy amplio de imagen de rayos-X desde centímetros en dispositivos hasta elementos nanométricos en nanotecnología ● Se puede adecuar (dentro de ciertos límites) el tamaño del haz al experimento para optimizar la calidad de los resultados ● Permite diseñar entornos de muestras con más grados de libertad
Muy alta estabilidad	● Permite obtener datos de alta resolución y alta reproducibilidad
Haces paralelos (colimados)	● Minimiza errores y aberraciones (por ejemplo, en difracción de polvo) ● Mejora las técnicas de reconstrucción en imagen de rayos-X de campo completo ● <i>Limita la magnificación posible en imagen por rayos-X</i>
Coherencia (transversal) parcial	● Se usa en las técnicas de imagen por contraste de fases ● Se usa en las técnicas de imagen por difracción coherente (Bragg y 'forward')
Polarización	● Permite estudiar materiales magnéticos con rayos-X ● Combinado con la posibilidad de seleccionar la energía permite estudiar materiales magnéticos con selectividad elemental (por ejemplo, en multicapas metálicas)

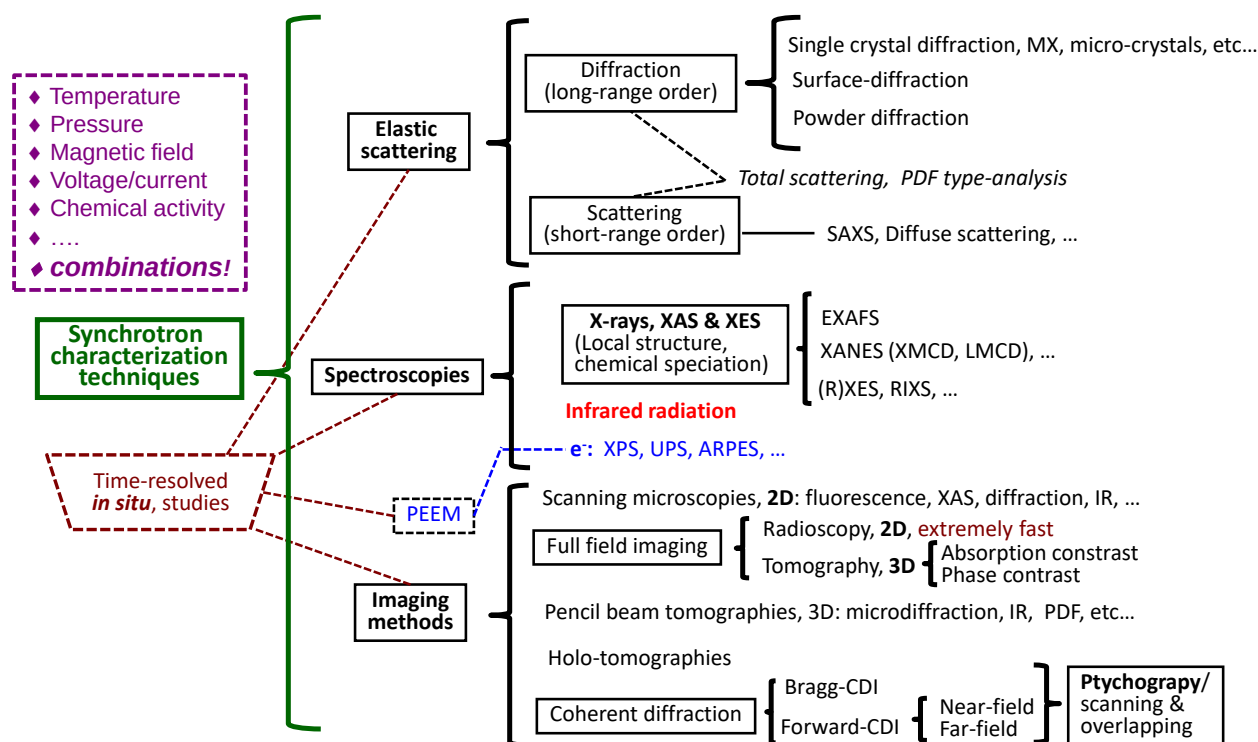


Figura 1. Resumen de las principales técnicas de caracterización con RS. Parte superior derecha – técnicas de difracción y dispersión. Parte central derecha – técnicas espectroscópicas. Parte inferior derecha – técnicas de imagen (con resolución espacial). Las técnicas que miden electrones se detallan en azul. Además, la mayoría de los análisis se pueden hacer en función del tiempo. Estas herramientas están especialmente diseñadas para aplicar estímulos adicionales (como temperatura, presión, etc.) que permiten hacer caracterizaciones in situ – parte superior izquierda.

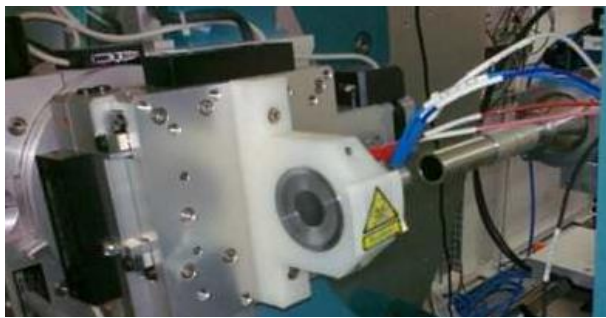


Figura 2. Dispositivo electroquímico en el difractómetro de polvo MSPD. © Sincrotrón ALBA.

4. SINCROTRÓN ESPAÑOL ALBA.

ALBA (www.cells.es) dispone actualmente de 8 líneas de luz en operación y cuatro en construcción, ver Figura 4. Las técnicas disponibles en ALBA se dan en https://www.cells.es/es/beamlines?set_language=es

Cabe destacar que tres de las cuatro líneas de luz en construcción se dedicarán principalmente al análisis de materiales. La línea NOTOS tendrá como principal característica el análisis cuasi-simultáneo de materiales mediante difracción de polvo y absorción de rayos-X.

Los datos se podrán tomar en el mismo punto por lo que se evita las posibles alteraciones derivadas de trasladar las muestras de una estación de medida a otra. Estará especialmente dedicada al estudio de catálisis heterogénea y materiales para la energía. LOREA se dedicará a la técnica espectroscópica de fotoemisión de electrones resuelta en ángulos para caracterizar estructuras de bandas de materiales. También dispondrá de un detector de electrones con polarización de espín para el estudio de materiales magnéticos. Finalmente, FAXTOR será una línea de luz dedicada a microscopía (2D) y tomografía (3D) de materiales con rayos-X duros. Se dispondrá tanto del mecanismo de contraste por absorción (detector muy cerca de la muestra) como del mecanismo de contrastes de fases (en diferentes modalidades incluyendo las de propagación).

5. PREVISIÓN PARA UN FUTURO CERCANO.

En esta sección se debe destacar el sincrotrón europeo ESRF (www.esrf.eu) que cuenta con 44 líneas de luz, entre las propias y las alojadas por entidades colaboradoras (CRG). Entre éstas es de especial utilidad para la comunidad científica española SpLine, www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25, que después de la parada del ESRF ofrecerá las técnicas de difracción de superficies, difracción de

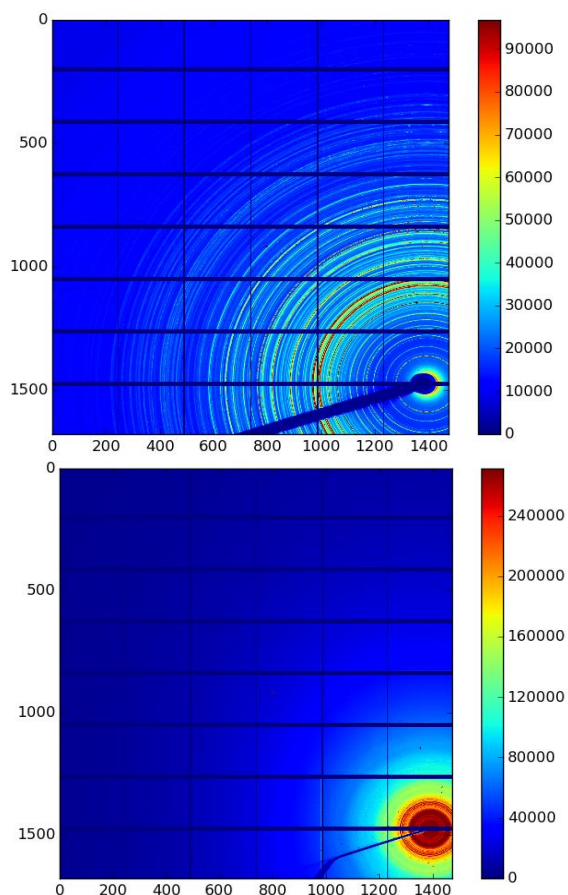


Figura 3. Difractogramas 2D de fases de cemento hidratándose tomados en ID15A (ESRF) con $E=65.35$ keV. Arriba: datos para análisis de tipo Rietveld con una distancia muestra- detector de 1000 mm ($Q_{\max}=8 \text{ \AA}^{-1}$). Abajo: datos para análisis de tipo PDF con una distancia muestra- detector de 180 mm ($Q_{\max}=30 \text{ \AA}^{-1}$).

monocristales y fotoemisión de rayos-X duros. Está previsto que el ESRF comience a operar a finales de agosto de 2020 después de una parada de 20 meses en la que ha transformado el anillo de almacenamiento de electrones en uno de muy baja emitancia (sincrotrones de cuarta generación), <https://ebs.esrf.fr/>. Esta mejora resultará en un aumento del brillo y de la coherencia transversal en casi dos órdenes de magnitud por lo que se podrán hacer experimentos con tamaños de haces muy pequeños, bastante menores del micrómetro. Las técnicas de difracción, dispersión e imagen se verán muy beneficiadas por estas mejoras. Además, la cantidad de datos que se producirán, teniendo en cuenta que los nuevos detectores graban datos a velocidades cada vez mayores (en algunos casos por debajo del milisegundo), será abrumadora lo que resultará en un gran desafío para el análisis eficiente de los conjuntos de datos que se produzcan. Por ello, se está evolucionando desde dar datos que sean analizados por los usuarios en sus instituciones a también proporcionar software para que se analicen los datos en las infraestructuras informáticas de los sincrotrones.

Una tendencia en el análisis de materiales es la de pasar de condiciones *in situ* a condiciones *operando* (similares a las que tienen lugar en los procesos industriales). Otra tendencia es potenciar los análisis multiescala (revelando detalles [micro]estructurales cada vez menores) y multimodales (combinando diferentes técnicas que dan diferentes informaciones del mismo sistema).

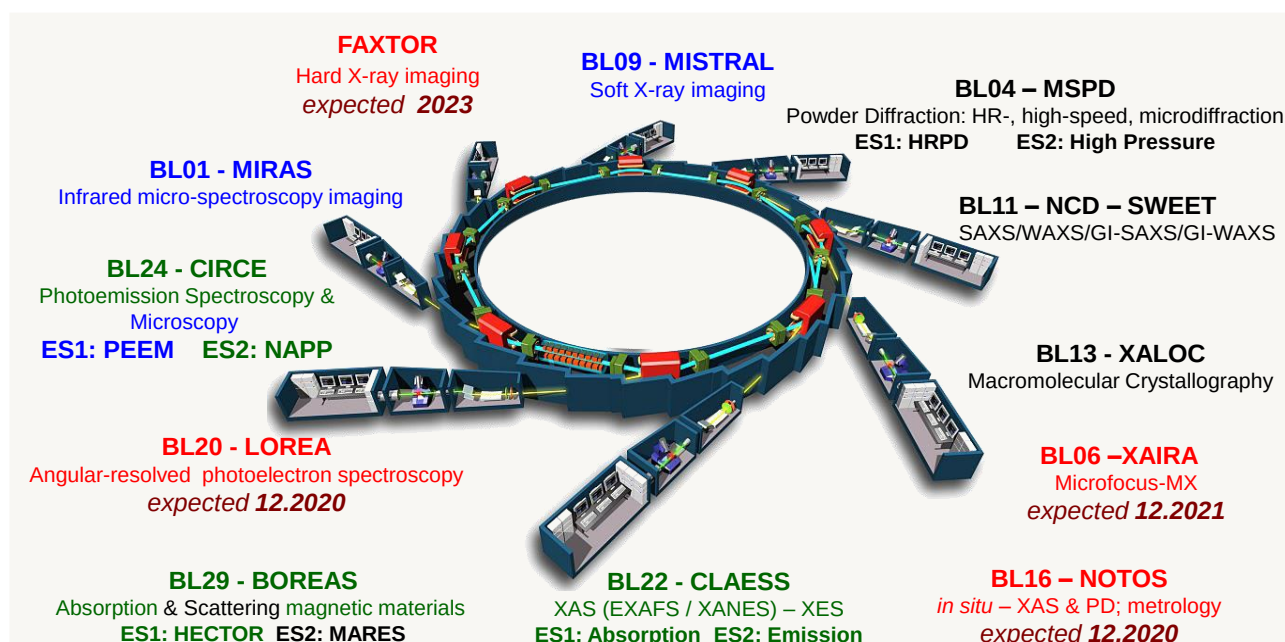


Figura 4. Esquema con las ocho líneas de luz en operación en el sincrotrón ALBA junto a las cuatro líneas en construcción (en rojo). Las líneas de luz con técnicas de dispersión/difracción se dan en negro, las técnicas espectroscópicas se dan en verde y las técnicas con resolución espacial en azul.

6. AGRADECIMIENTOS.

Se agradece la financiación del proyecto BIA2017-82391-R de MinCIU que está cofinanciado por FEDER.

7. REFERENCIAS.

- [1] Margaritondo, G., “Synchrotron light: A success story over six decades” *Rivista del Nuovo Cimento*, **2017**, 40(9), 411-471.
- [2] Battocchio, C., (Editor) “Advanced synchrotron radiation techniques for nanostructured materials” *Nanomaterials*, **2019**, Special Open Access Issue. ISBN 978-3-03921-681-9
- [3] Mobilio, S., et al., (Editors) “Synchrotron Radiation – Ed. Springer, **2015**. ISBN 978-3-642-55314-1
- [4] Willmott, P., “An Introduction to Synchrotron Radiation – Techniques and Applications” Ed. John Wiley and Sons, **2011**. ISBN 978-0-470-74578-6
- [5] Lin, F., et al., “Synchrotron X-ray analytical techniques for studying materials electrochemistry in rechargeable batteries” *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13123-13186
- [6] Cheng, H., et al., “Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials - A review” *Prog. in Nat. Sci.: Mater. Internat.*, **2017**, 27, 66–73.
- [7] Bertrand, L., et al., “Emerging approaches in synchrotron studies of materials from cultural and natural history collections” *Top. Curr. Chem. (Z)*, **2016**, 374:7.
- [8] Aranda, M.A.G., “Recent studies of cements and concretes by synchrotron radiation crystallographic and cognate methods” *Crystallog. Rev.* **2016**, 22(3), 150–196.
- [9] Bianchini, M., et al., “Comprehensive investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ – $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ system by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction” *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3009–3020.
- [10] Cuesta, A., et al., “Multiscale understanding of tricalcium silicate hydration reactions”, *Sci. Rep.* **2018**, 8:8544.
- [11] Zea-Garcia, J.D., et al., “A Comparative study of experimental configurations in Synchrotron Pair Distribution Function”, *Materials*, **2019**, 12, 1347.
- [12] Broux, T., et al., “ V^{IV} Disproportionation upon sodium extraction from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ observed by Operando X-ray Absorption Spectroscopy and Solid-State NMR”, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 4103-4111.