

LiFePO₄ CO-DOPADO CON rGO COMO MATERIAL CATODICO PARA BATERIAS DE ION Li: CARACTERIZACION XAS EN CONDICIONES “IN OPERANDO”

K. Jori*¹, M.P. Quiroga Argañaraz¹, M.G. Ortiz^{1,2}, A. Rodriguez¹, M. Mizrahi¹, J.M. Ramallo López¹, F. Requejo¹, A. Visintin¹.

¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

*khaliljori10@gmail.com

Palabras claves: XANES, OXIDO DE GRAFENO, SÍNTESIS SOLVOTERMAL, BATERIAS DE ION LI, CÁTODO.

RESUMEN

Los estudios recientes en baterías de ion Li están dedicados a entender los procesos que se generan en la interfaz electrodo/electrolito los cuales son cruciales en la litación/delitación. En general, el mecanismo de intercalación de estos iones está gobernado por procesos que ocurren de manera homogénea y en diferentes escalas de tamaño, que van desde micrones hasta unos pocos nanómetros, por lo tanto, los estudios *in operando* surgen como una excelente forma de comprender los mecanismos que originan estos procesos. Dentro de las técnicas de rayos X, la absorción es una excelente candidata debido a que es químicamente selectiva y posee una alta sensibilidad para determinar el estado de oxidación de los átomos absorbentes.

En este trabajo se sintetizaron materiales activos para cátodos, de la familia del LiFePO₄ (LFP), utilizando diferentes estrategias con la incorporación de compuestos a base de carbono. Mediante estudios de caracterización avanzados (XANES *in operando*) se correlacionó la estructura y las características químicas de los cátodos con su capacidad de carga y estabilidad.

Introducción

En la búsqueda de energías alternativas, sustentables y amigables con el medio ambiente, las baterías de ion litio se han desarrollado rápidamente [1], y las baterías comerciales de este tipo ocupan la mayor parte del mercado. Los materiales empleados en los cátodos comerciales

actuales presentan baja seguridad y alto costo de síntesis, además la escasez de recursos de los elementos que los componen y algunos tóxicos, no los hace aptos para el desarrollo sostenible. Como consecuencia de estas desventajas, la industria está volviendo al empleo del LiFePO_4 estructurado, ya que presenta alta capacidad específica, alta estabilidad térmica, insuperable seguridad y bajo costo [2]. Sin embargo, el desarrollo y la aplicación de LFP están sujetos a ciertas restricciones, debido a su baja tasa de difusión para los iones litio y su baja conductividad eléctrica.

En este sentido, varias modificaciones han sido introducidas para superar la deficiencia en la conductividad, tales como el tratamiento superficial con compuestos a base de carbono. El recubrimiento de LFP con óxido de grafeno puede construir una red conductora tridimensional que puede mejorar la conductividad de transporte de Li^+ de los materiales LiFePO_4 [3].

Existe además una relación entre el rendimiento electroquímico de las baterías y el estado de oxidación de los elementos presentes. Por este motivo, el estudio de los cambios en el estado de oxidación de los metales del material activo del cátodo durante su ciclado resulta esencial para entender sus propiedades electroquímicas.

Experimental

Los nanorods de LiFePO_4 fueron sintetizados por vía solvotermal empleando $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 y etilenglicol como solvente; el óxido de grafeno (GO) fue agregado en diferentes etapas de la síntesis. Los materiales sintetizados (cátodos) fueron evaluados electroquímicamente en una celda de tres electrodos, ensamblada en la caja de guantes en atmosfera controlada, como electrolito se utilizó una solución 1M de LiPF_6 en una mezcla de EC-DMC (1:1) como solvente y como contraelectrodo Li metálico. Para la caracterización electrónica se utilizó Absorción de rayos X en la región cercana al borde K del Fe (XANES). Estas medidas fueron realizadas en condiciones *in operando* en el sincrotrón ALBA en la línea NOTOS. El mecanismo de formación y la influencia del GO en la morfología de los micro y nanocristales de LiFePO_4 fueron analizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Resultados y discusión

Los materiales activos para cátodos exhiben morfología de nanorods con diferentes contenidos de carbono. Las imágenes TEM muestran que las partículas sintetizadas en ausencia de GO (LFP/C), y en los cuales el rGO se adicionó en la segunda etapa de la síntesis (LFP/C_rGO), parte de la superficie está cubierta con carbono, como puede ser observado en la Figura 1, a) y b),

respectivamente. Por otra parte, en el caso de los materiales en los cuales el GO fue incorporado vía la síntesis solvotermal (LFP/C_HTrGO), estos están totalmente cubiertos por una capa de carbono amorfo de 2.5 nm aproximadamente, como es evidenciado en la Figura 1 c). Esto puede asociarse probablemente al tipo de crecimiento que experimentan las partículas de acuerdo con las diferentes estrategias de síntesis empleadas.

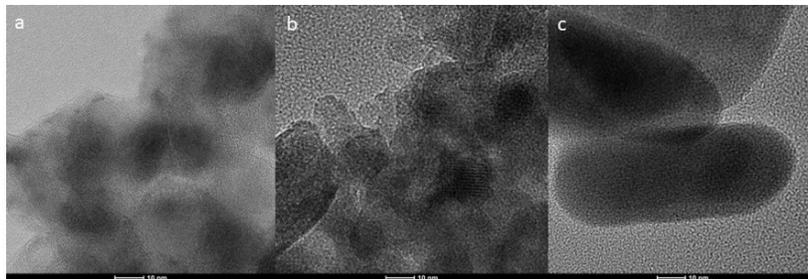


Figura 1. Imágenes TEM de partículas de LiFePO₄ sintetizadas por vía solvotermal a) LFP/C, b) LFP/C_rGO y c) LFP/C_HTrGO.

La estabilidad se evaluó mediante ciclados galvanostáticos como se muestra en la figura 2, donde se observa que los materiales sintetizados en GO durante la vía solvotermal son más estables en esa ventana de potencial.

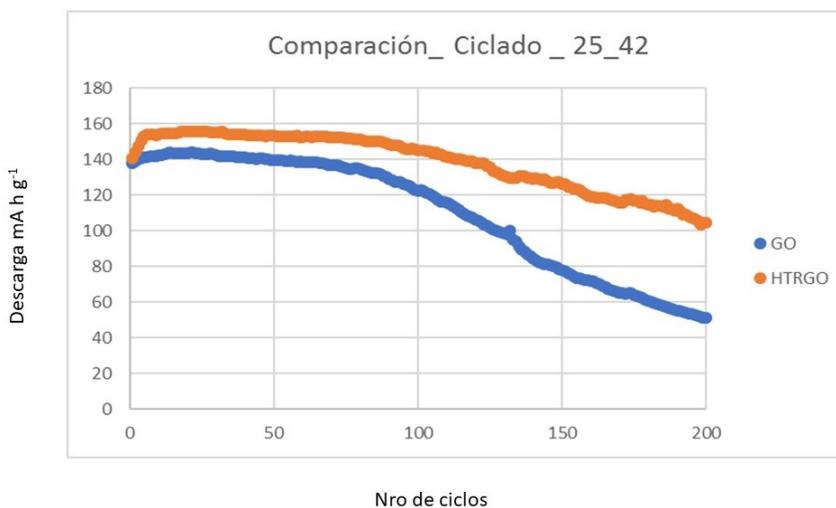


Figura 2. Curva de la capacidad de descarga vs. el número de ciclos empleando LFP/C_rGO y LFP/C_HTrGO de 2.5 a 4.2 V vs Li/Li⁺ como material catódico.

En los espectros XANES en el borde K del Fe para el LFP/C_HTrGO, figura 3, en condiciones in operando, se observa el proceso de carga/descarga de la celda y la reacción de oxidación/reducción de los átomos de Fe entre estados Fe⁺³ y Fe⁺².

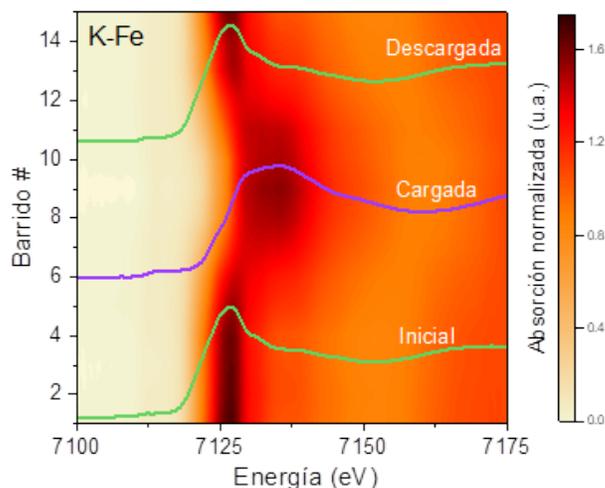


Figura 3. Curva de niveles de la absorción de rayos X correspondiente a la muestra LFP/C_HTrGO durante un ciclo de carga/descarga

Conclusiones

Las imágenes TEM exhiben partículas nanométricas con morfología de rods.

Los resultados de los ciclos de carga/descarga revelan que el rendimiento electroquímico varía de acuerdo contenido de carbono en el recubrimiento.

La utilización de XAS in situ permite ver los cambios referidos a las propiedades electrónicas, estado de oxidación y entorno del Fe, contenido en el cátodo de la celda de ión Li. La selectividad química de ésta espectroscopia permite determinar los cambios que se producen durante los ciclos de las baterías, contribuyendo significativamente al entendimiento de las propiedades fundamentales, funcionamiento y mecanismos de degradación del LFP.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CONICET (PIP 0267), la ANPCyT (PICT 2019-0784), la UNLP (Proyecto 11/X790) y el sincrotrón ALBA (ID 2022097159).

Referencias

- [1] Y. Chen, K. Xiang, W. Zhou, Y. Zhu, N. Bai, H. Chen, J. Alloys Compd. 749 (2018) 1063–1070.
- [2] X. Huang, K. Zhang, F. Liang, Y. Dai, Y. Yao, Electrochimica Acta 258 (2017) 1149–1159.
- [3] X. Wei, Y. Guan, X. Zheng, Q. Zhu, J. Shen, N. Qiao, S. Zhou, B. Xu, Appl. Surf. Sci. 440 (2018) 748–754.