

Estudio y modelado de electrodos de LiFePO4 dopados con cobalto mediante EIS

Martínez Marcos^{1*}, Díaz Verónica¹, Faccio Ricardo³, Teliz Erika², Zinola Carlos F.²

¹ Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, Grupo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica, J. Herrera y Reissig 565, CP 11300, Montevideo, Uruguay

² Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Electroquímica Fundamental, Iguá 4225, Montevideo, Uruguay

³ CentroNanoMat Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República (Udelar), Isidoro de María 1614, CP11800 Montevideo, Uruguay

*e-mail: mmartinez@fing.edu.uy

Introducción

En el presente trabajo se caracterizan mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) electrodos de LiFePO4 dopado con cobalto (LiFe_{0,99}Co_{0,01}PO₄) y sin dopar, destinados a su uso como cátodos de baterías de Li-ion.

El principal objetivo es relacionar la respuesta frente a la EIS con los resultados de otros estudios, permitiendo una comprensión más profunda del comportamiento electroquímico de cada electrodo.



Fig. 1. Modelo de conexión T Tsagelok utilizada para construir herméticamente las celdas estudiadas.

Métodos

El material activo fue previamente sintetizado (como se detalla en [1]) a dos temperaturas diferentes (700 y 750 °C). Los cátodos se prepararon mezclando 75% de material activo, 12,5% de carbón black y 12,5% de fluoruro de polivinilideno (PVDF). Se ensamblaron celdas de tres electrodos utilizando láminas de Li como ánodo y referencia, un separador de membrana y LiPF₆ 0,1M disuelto en carbonato de etilo/carbonato de dietilo (EC/DEC = 1:1) como electrolito. Las mismas se elaboraron en una caja de guantes bajo atmósfera de argón utilizando conexiones T Swagelok. Las medidas de EIS fueron tomadas a valores del estado de carga (SOC) de 25%, 50% y 75%, en un rango de frecuencias de 10⁻³– 10⁵ Hz, con una amplitud de 5 mV y tomando 10 puntos por década. Los ajustes se realizaron utilizando un programa de Octave desarrollado por nuestro grupo de investigación, diseñado para manejar con libertad los modelos de impedancia utilizados y los parámetros del ajuste.

Resultados

Resultados experimentales

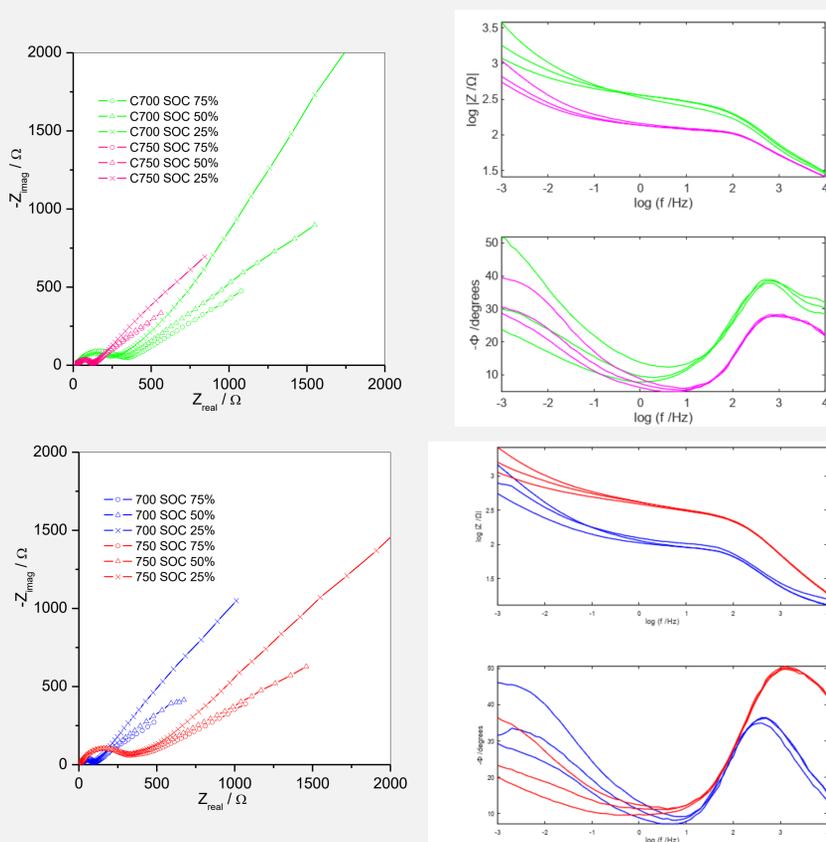


Fig. 2. Resultados experimentales. A la izquierda: gráficos en el plano complejo (o "de Nyquist"), a la derecha gráficos de Bode.

Modelo y ajuste

Los datos experimentales (de los cuales se grafican algunos en la Fig 1 como para ejemplificar) fueron ajustados a un circuito de Randles (representado en el interior del gráfico de la Fig. 1).

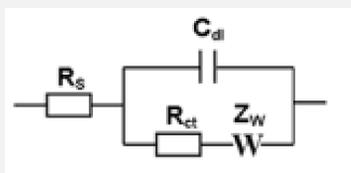


Fig. 3. Circuito de Randles, utilizado para modelar la impedancia de los electrodos.

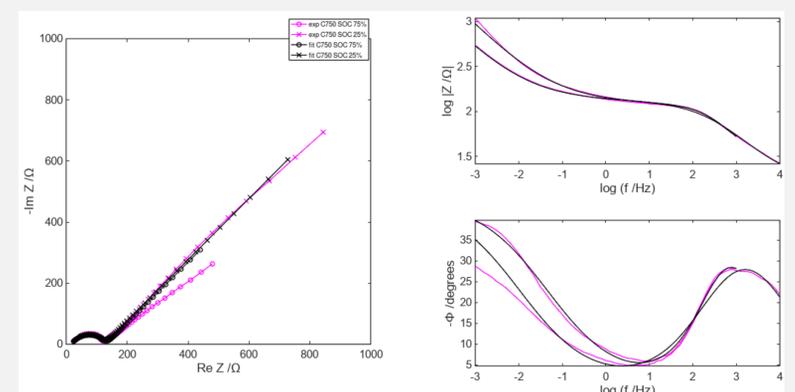


Fig. 4. Comparación entre resultados experimentales y ajuste al modelo, para el electrodo C750 a estados de carga del 25% y 75% (para ejemplificar).

	700		750		C700		C750	
	τ_{ct} (s)	σ_w ($\Omega \cdot s^{-0.5}$)						
SOC 75%	0.0012	42	0.0017	84	0.0018	82	0.0006	37
SOC 50%	0.0013	68	0.0013	139	0.0016	140	0.0006	47
SOC 25%	0.0011	84	0.0010	213	0.0013	232	0.0005	68

Tabla 1. Valores de τ_{ct} y σ_w (constante de tiempo de transferencia de carga y coeficiente de Warburg, respectivamente) hallados a partir del ajuste al modelo.

Conclusiones

En la tabla 1 se comparan τ_{ct} (relacionado con la transferencia de carga en la interfase LiFePO₄ – electrolito) y σ_w (relacionado con la difusión del Li en fase sólida).

- Para todas las muestras se observa que σ_w es menor a mayores valores de SOC, indicando una mejor capacidad de difusión de Li, en tanto que τ_{ct} no muestra variación significativa con el estado de carga (SOC).
- Se observa un cambio en la pendiente difusional con el SOC no explicable por un modelo simple de difusión semi-infinita lineal.

La información de los ajustes se complementó con los resultados de otros estudios electroquímicos y estructurales (disponibles en [1]), siendo la muestra C750 (dopada y calcinada a 750 °C) la que mostró mejores propiedades electroquímicas, coincidiendo a su vez con el hecho de que tuvo un τ_{ct} significativamente menor a las demás.

Referencias

[1] F. Pignanellet al., "Insights of cobalt doping on carbon-coated LiFePO₄ olivine nanoparticles prepared by citric acid combustion route as cathodes for lithium batteries," Ionics, vol. 25, no. 8, pp. 3593–3601, Ag. 2019.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CSIC y ANII por apoyo económico. Los Dres. F. Z, E.T y V. D son investigadores PEDECIBA.