

Introducción

Existe un creciente interés en avanzar hacia la generación de energías limpias y renovables. Este trabajo se centra en la caracterización, modelado y rendimiento electroquímico de los cátodos $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ para baterías de ión-litio, que tiene fase cristalina "olivina" o "heterosita" con grupo espacial $Pnma$ ($a = 6.00 \text{ \AA}$, $b = 10.33 \text{ \AA}$ y $c = 4.69 \text{ \AA}$). Esta serie de materiales tiene la ventaja de su bajo costo y la alta seguridad que puede ofrecer [1-2]. La nanoestructura de esta serie de materiales y su recubrimiento carbonoso es de gran importancia para mejorar el rendimiento debido a la mejora de la conducción eléctrica e iónica.

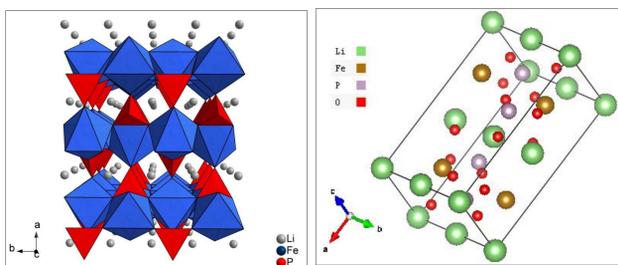
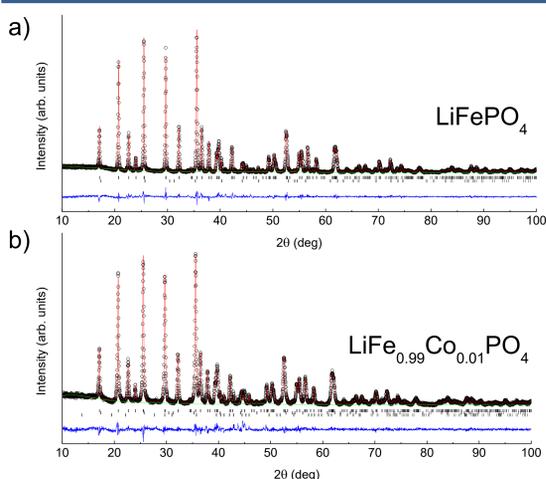


Figura 1: Esquema estructural y celda unidad de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$.

Método de síntesis

Cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y CoC_2O_4 se mezclaron con ácido cítrico en agua y se agitaron hasta la formación de una solución homogénea, luego se calentó hasta la formación de un gel precursor y se calcinó a 750°C durante 10 horas en vacío, lo que conduce a la formación de nanopartículas de la fase olivina de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ con un recubrimiento carbonoso.

Difracción de rayos X



Se verifica la formación de la fase olivina $GE Pnma$, y la incorporación de cobalto a dicha estructura. Los resultados más relevantes del refinamiento Rietveld [3] para obtener los parámetros de la estructura cristalina y una estimación del contenido de Co en la fase principal. En el caso de dopado con Co se detectaron trazas ($< 2\%$) de la fase Fe_2P .

GE: $Pnma$	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	X_{Co}
LiFePO_4 (pure)	LiFePO_4	10.336 (1)	6.010 (1)	4.694 (1)	0
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$	$\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$	10.335 (1)	6.013 (1)	4.698 (1)	0.069

Figura 2: Difractograma de rayos X y refinamientos de Rietveld de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$.

Conclusiones

El método de síntesis permite obtener $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ con un recubrimiento de carbono. El dopado con cobalto no conduce a modificaciones estructurales drásticas, sin embargo, nuestros resultados indican que mediante este dopado se obtiene un mejor desempeño como cátodo para baterías de ión-litio.

Microscopía Electrónica y Raman confocal

Se confirmó la dimensión nanométrica de las partículas ($\sim 40\text{-}80 \text{ nm}$) de acuerdo con el tamaño medio de cristallita calculado por la ecuación de Scherrer ($\sim 50 \text{ nm}$). También se observa un recubrimiento carbonoso en las nanopartículas.

Por otra parte, mediante microscopía Raman confocal se observa a nivel microscópico la estructura y naturaleza química de los componentes. Mediante esta técnica también se evidencia la presencia de la fase olivina y una fase carbonosa.

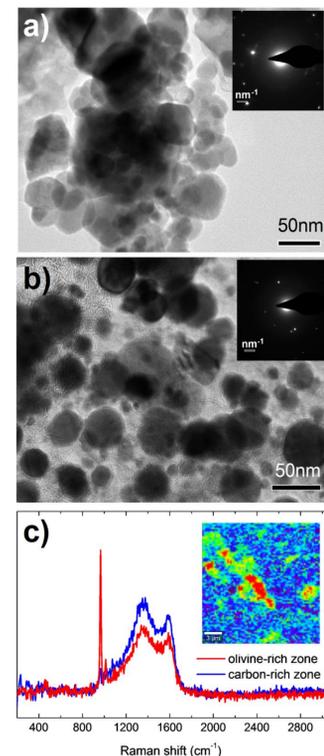


Figura 3: Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones en área seleccionada para $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ con (a) $X=0$ y (b) 0.01 . (c) Imagen de microscopía Raman confocal generada por la integración del pico de stretching de PO_4^{3-} a 955 cm^{-1} . Espectro Raman de zona de carbono residual y zona de LiFePO_4 .

Desempeño Electroquímico

El análisis mediante voltametría cíclica presenta dos picos redox bien definidos. En la muestra dopada con cobalto los picos redox son más intensos indicando una mejor intercalación y des-intercalación de litio [4].

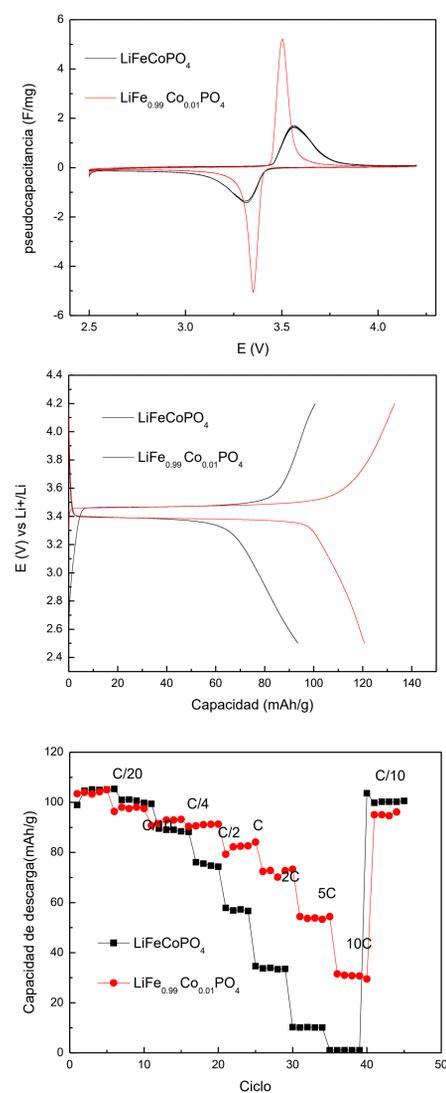
Las curvas de carga y descarga muestran que ante el dopado con cobalto, el potencial de carga y descarga no varía significativamente de $E = 3.5$ y 3.4 V , respectivamente. De cualquier manera, se observa un aumento en la capacidad de carga y descarga para la muestra dopada con cobalto.

La capacidad de descarga muestra buena estabilidad ante los diferentes ciclos y valores mayores para la olivina dopada con cobalto, incluso a valores de densidad de corriente altos.

Nuestros resultados se encuentran en correlación con estudios previos que utilizan otros métodos de síntesis [5-7].

Figura 4:

Voltametría cíclica (arriba), curvas de carga/descarga (medio) y capacidad de descarga en función de ciclos a diferentes densidades de corriente (abajo) para $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ con (a) $X=0$ y (b) 0.01



Agradecimientos

Referencias

- [1] Padhi, A. K., et al. Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 1188-1194.
- [2] Padhi, A. K., et al. Electrochemical Society Meeting Abstracts 96 (1996) 73-74.
- [3] Rietveld, H.M., Journal of Applied Crystallography 2 (1969) 65-71.
- [4] Gao, H., et al. Electrochimica Acta 97 (2013) 143-149.
- [5] Song, J., et al. Solid State Ionics 253 (2013) 39-46.
- [6] Hu, G., et al. Physica B 446 (2014) 67-70.
- [7] Gao, L., et al. Solid State Ionics 305 (2017) 52-56.