



XXIV Congreso de la Sociedad
Iberoamericana de Electroquímica
SIBAE 2020



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Estudio y modelado de electrodos de LiFePO_4 dopados con cobalto mediante EIS

Teliz Erika ^{1,2}, Martínez Marcos¹, Faccio Ricardo, Zinola Carlos F², Díaz Verónica^{1*}
*e-mail: verodiaz@fing.edu.uy)

Introducción

En el presente trabajo se caracterizan mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) electrodos de LiFePO_4 dopado con cobalto ($\text{LiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4$) 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

Metodología

Los cátodos se prepararon mezclando 75% de material activo, 12,5% de carbón black y 12,5% PVDF. Se ensamblaron celdas de tres electrodos utilizando láminas de Li como ánodo y referencia, un separador de membrana y LiPF_6 0,1M disuelto en carbonato de etilo/carbonato de dietilo (EC/DEC = 1:1) como electrolito...



Fig.1 Modelo de conexión T Tsagelok utilizada

Resultados

EIS: SOC de 25%, 50% y 75%, 10^{-3} – 10^5 Hz, amplitud de 5 mV. 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

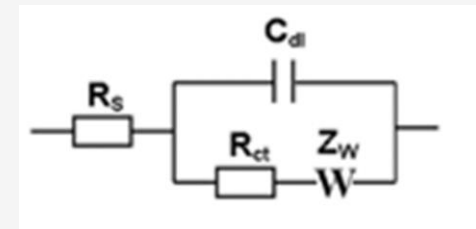


Fig 2. Circuito de Randles, utilizado para modelar la impedancia de los electrodos.

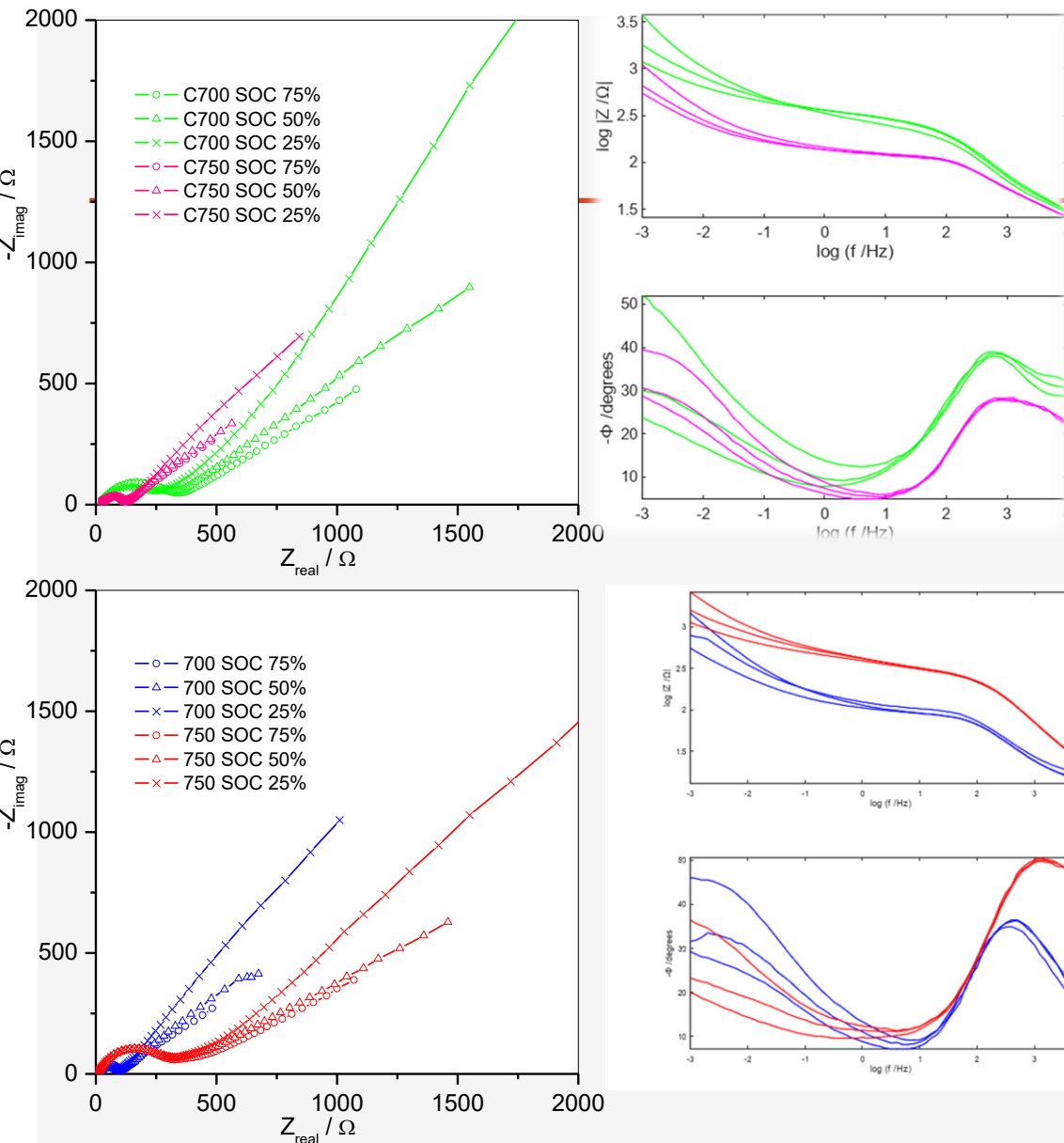


Fig 3. Resultados experimentales. A la izquierda: gráficos en el plano complejo, a la derecha gráficos de Bode.

Resultados

	700		750		C700		C750	
	τ_{ct} (s)	σ_w ($\Omega \cdot s^{-0,5}$)	τ_{ct} (s)	σ_w ($\Omega \cdot s^{-0,5}$)	τ_{ct} (s)	σ_w ($\Omega \cdot s^{-0,5}$)	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

Para todas las muestras se observa que σ_w (relacionado con la difusión del Li en fase sólida). 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, siendo la muestra C750 la que mostró mejores propiedades electroquímicas, coincidiendo a su vez con el hecho de que tuvo un τ_{ct} significativamente menor a las demás.

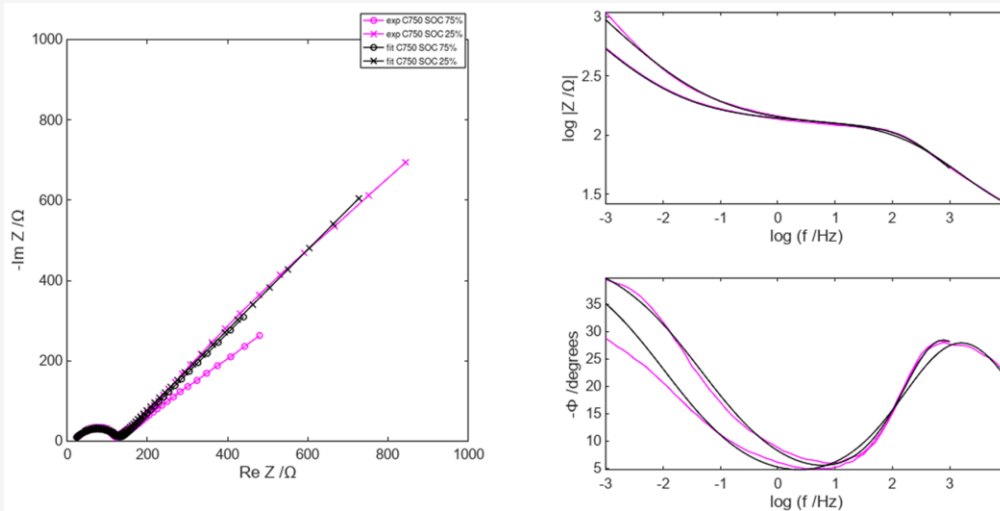


Fig. 4. Comparación entre resultados experimentales y ajuste al modelo, para el electrodo C750 a estados de carga del 25% y 75%.

