

INCLUSIÓN DE TITANIO EN ESPINELAS DE ALTO POTENCIAL. ESTUDIO IN OPERANDO POR ABSORCIÓN DE RAYOS X EN MATERIALES CATÓDICOS UTILIZADOS EN BATERÍAS DE IÓN LITIO

Jori Khalil¹, Gomez Sofía¹, Giovanetti Lisandro J.¹, Thomas Jorge E.², Sanservino Miguel A.¹, Azevedo Gustavo³, Visintin Arnaldo¹ y Requejo Félix G.¹

¹ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, (UNLP), CCT La Plata-CONICET, CC16, Suc. 4, 1900, La Plata, Argentina

² YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino S/N (entre 129 y 143), B1923 Berisso, Buenos Aires, Argentina

³ Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, SP, Brazil

khaliljori@inifta.unlp.edu.ar

Resumen

Las espinelas de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ son uno de los materiales destinados a ser utilizados como materiales catódicos en la próxima generación de baterías de ión litio para en vehículos eléctricos y electrónica debido a su alta densidad de almacenamiento energético. El aumento de la demanda energética y de eficiencia requeridas por la industria implica mejorar algunas características de estos materiales, como por ejemplo la densidad de carga, su rendimiento electroquímico, el ciclo de vida y las condiciones de seguridad. Con este fin, los materiales son dopados con diferentes metales, como Ti, para producir mejoras en su rendimiento electroquímico y en la estabilidad de su estructura. En este contexto es indispensable tener una clara comprensión de los procesos fisicoquímicos asociados a la intercalación del Li en este tipo de estructuras en condiciones de operación (operando). En este trabajo se presenta la caracterización in situ de los cátodos de baterías de litio, basados en óxidos mixtos tipo espinela de Mn y Ni dopados con Ti, mediante técnicas electroquímicas y absorción de rayos X (XAS). Esta combinación de técnicas brinda información química (estado de oxidación) y estructural de los materiales utilizados como cátodos durante el proceso de intercalado del ion Li.

Caracterización electroquímica

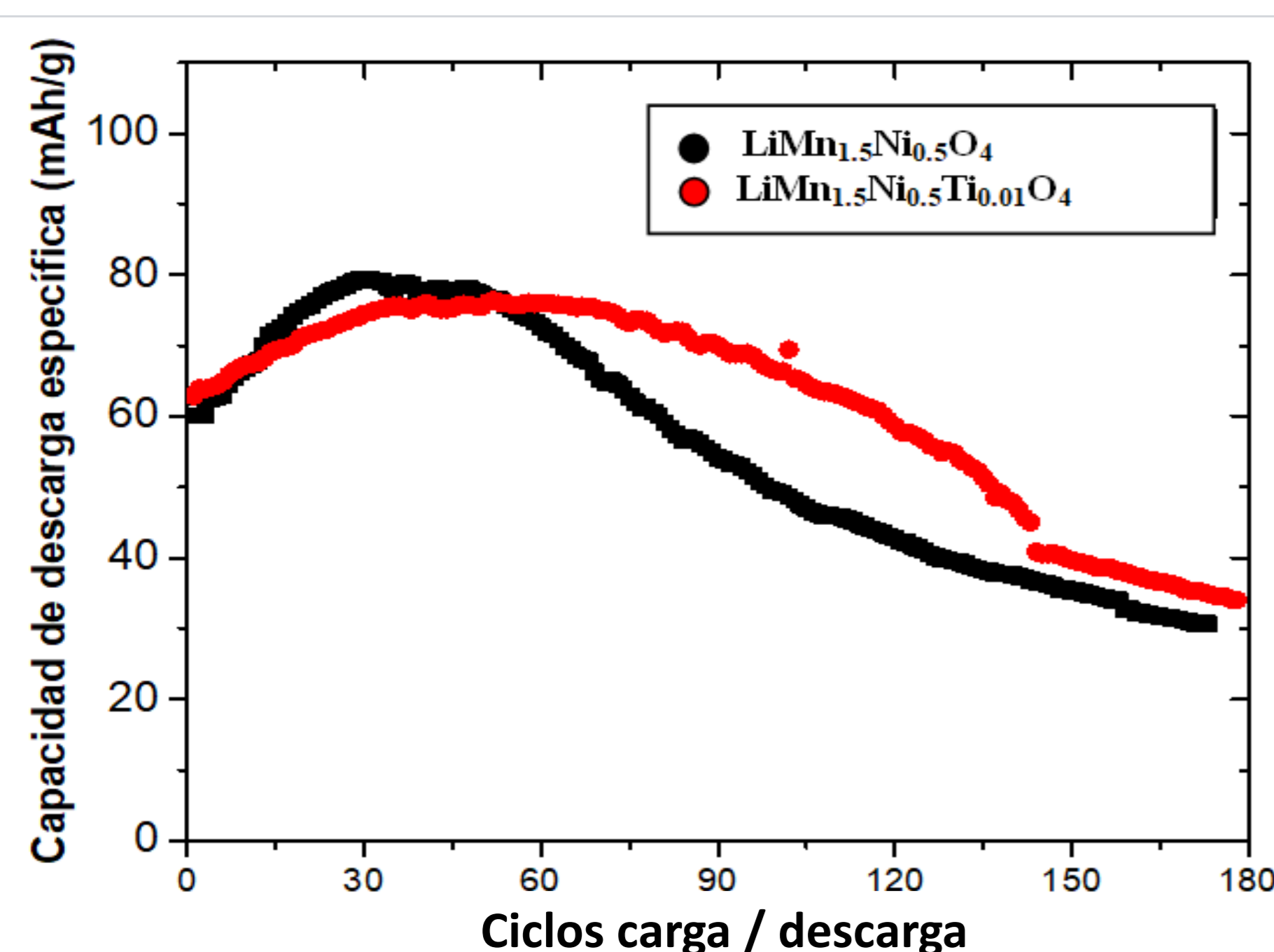
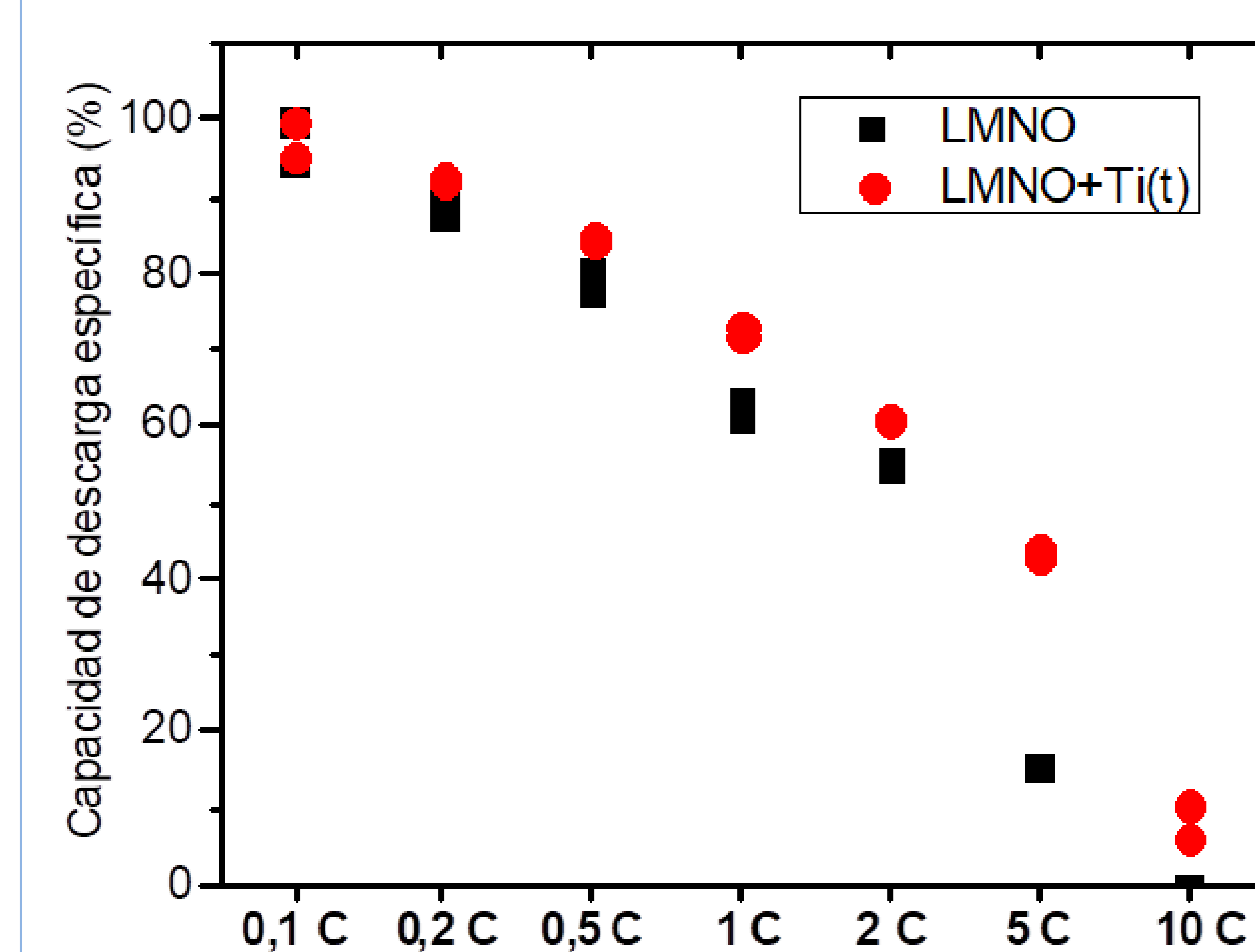


Figura 1. Capacidad de descarga vs número de ciclos (arriba) y velocidades de descarga (abajo)



Conclusión

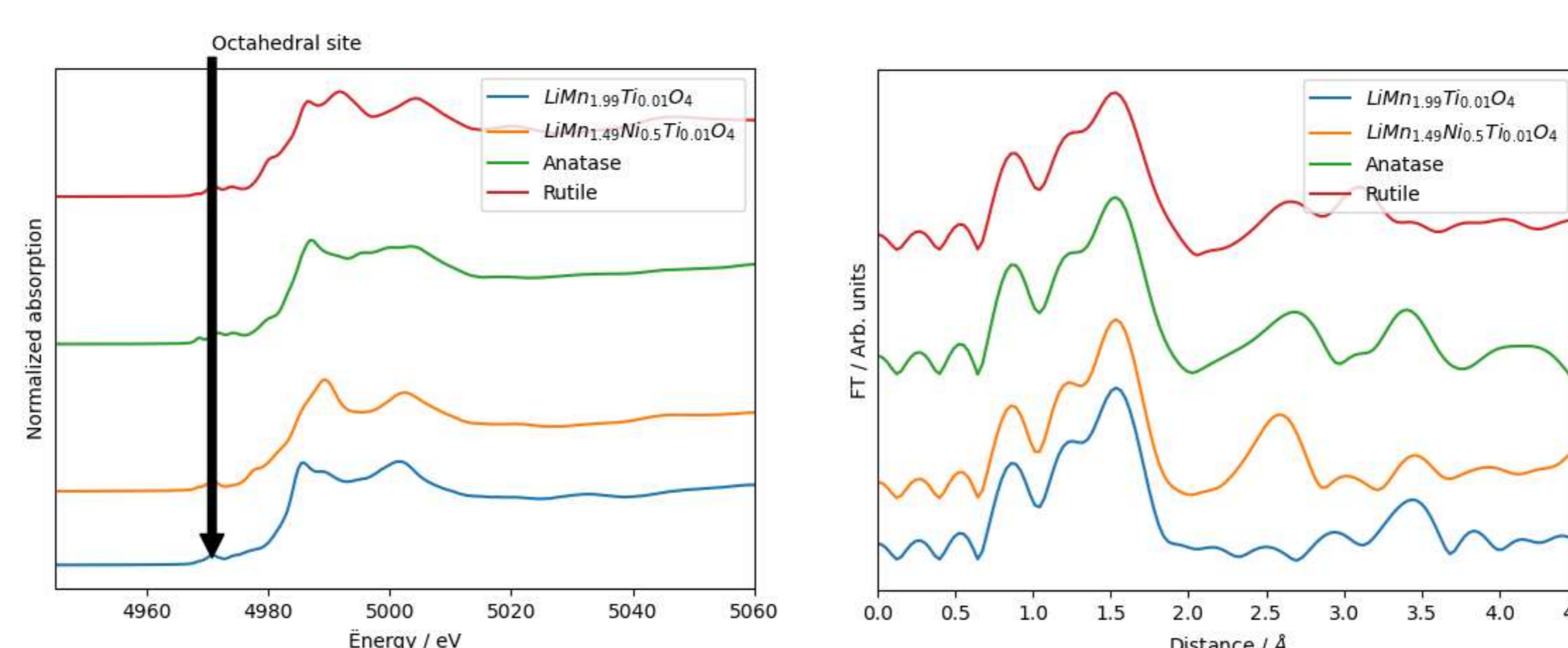
✓ Las medidas electroquímicas muestran una mejora en la capacidad de descarga y en la estabilidad de las celdas con el agregado de 1% de Ti a la espinela $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ utilizada como cátodo.

✓ Del análisis de la señal EXAFS en el borde K-Ti se puede concluir que en ambos cátodos el Ti se encuentra compitiendo por ocupar los sitios catiónicos de la espinela descartando una posible segregación.

✓ Los espectros XANES in-situ en el borde K-Mn y K-Ni muestran que el agregado Ti produce una marcada disminución en estado de oxidación promedio de ambos metales. Además se modifica el cambio las intensidades de las resonancias de cada metal durante la descarga de la batería.

Caracterización in situ por XAFS

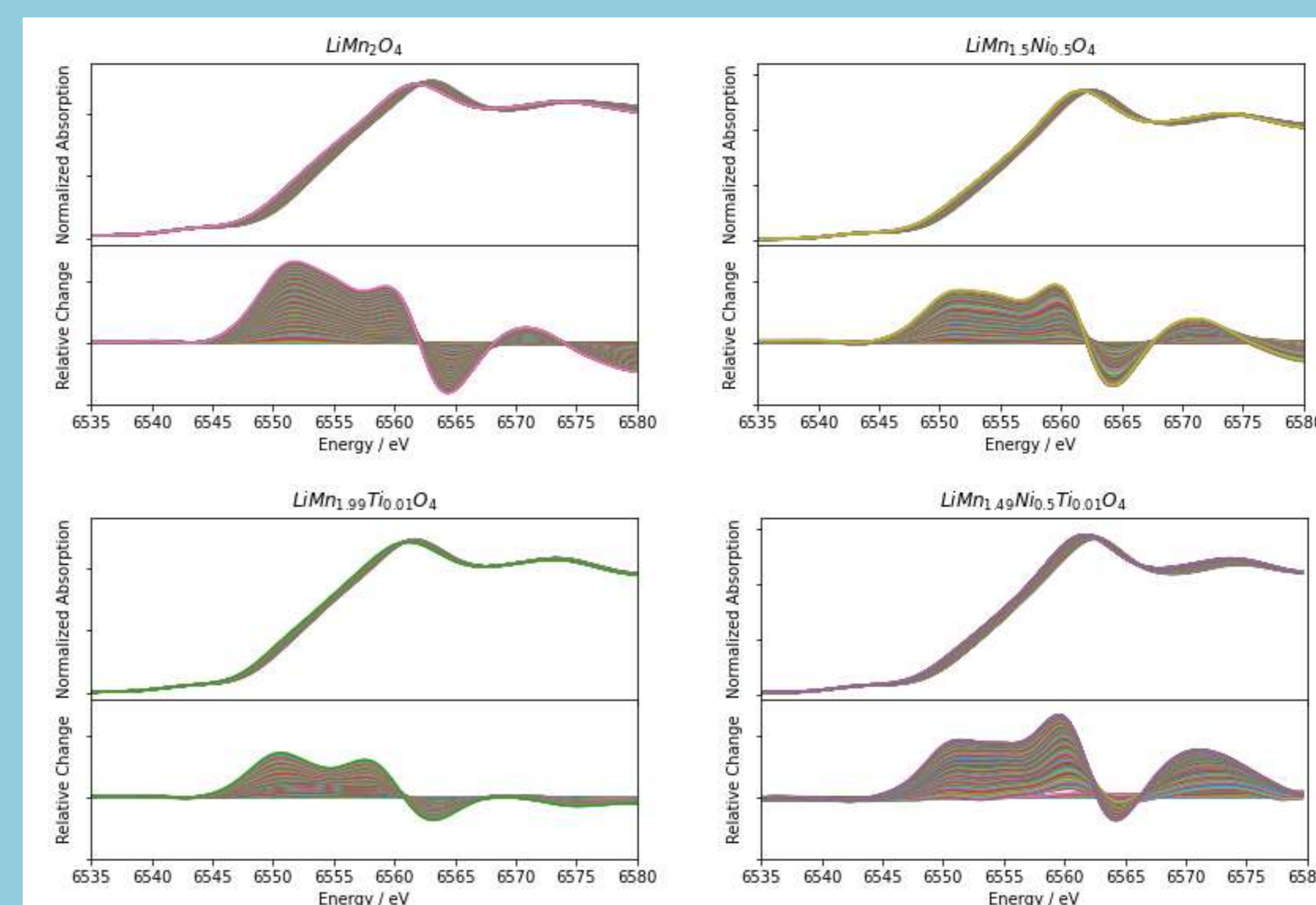
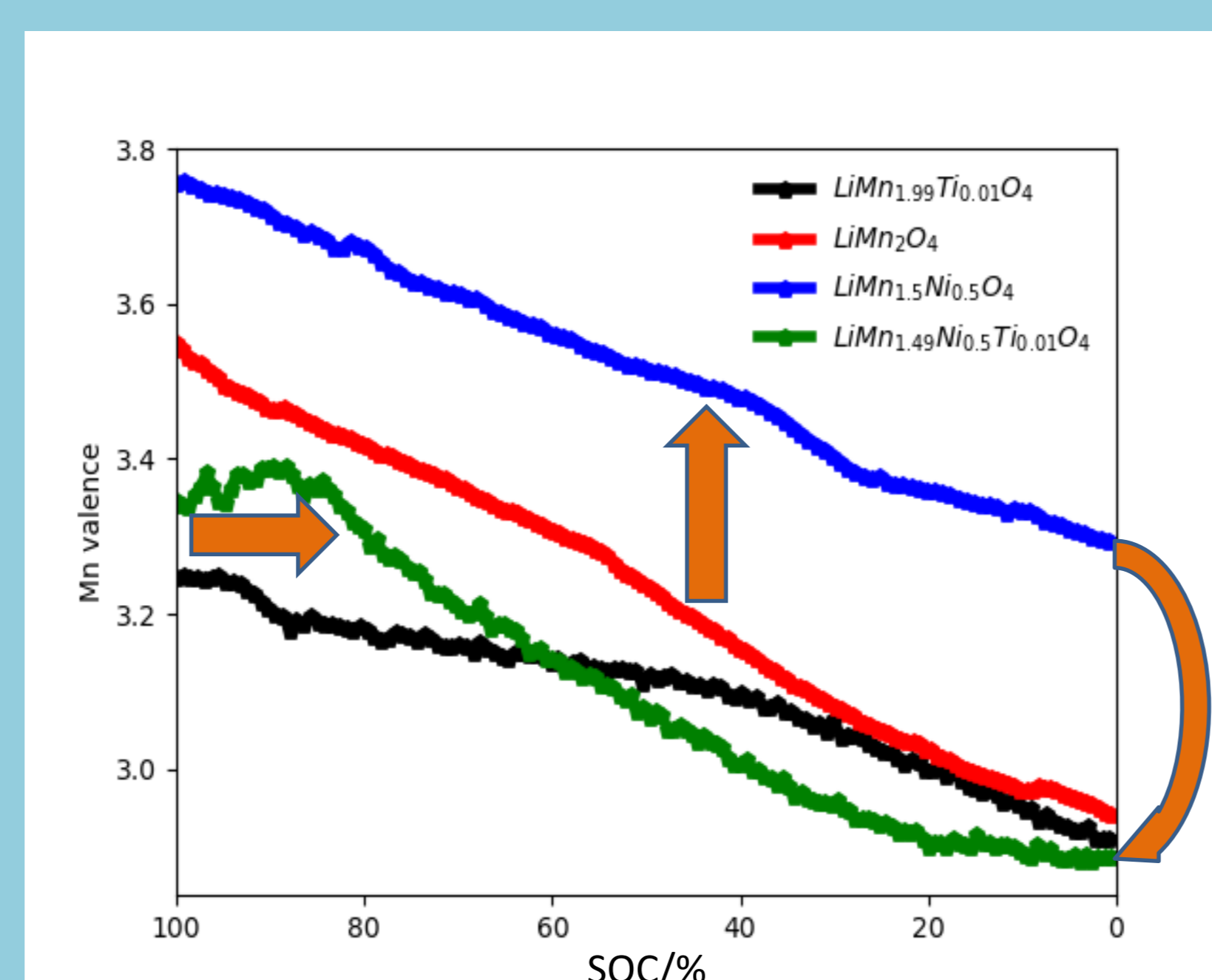
Borde K-Ti



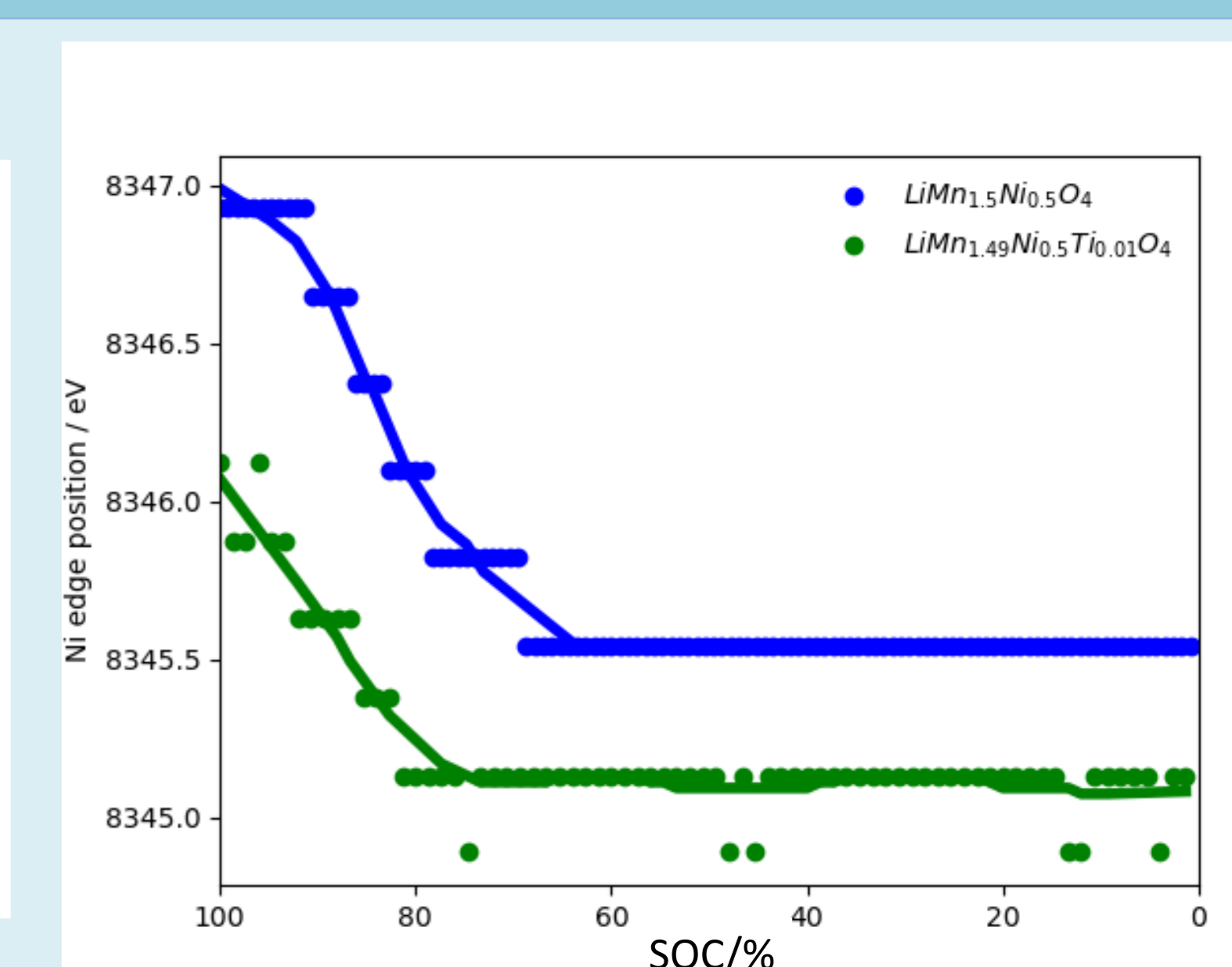
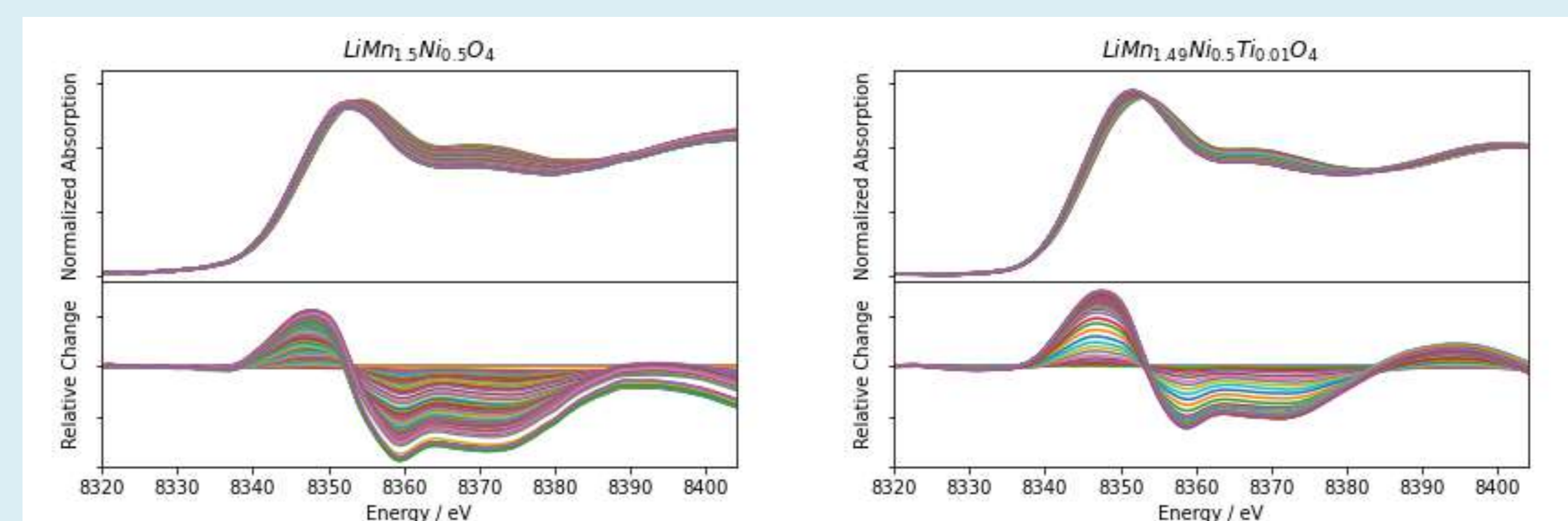
	Rutile	$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$
N	6.0 +/- 0.7	5 +/- 1
$\Delta E0$	-1 +/- 2	2 +/- 3
ΔR	1.97 +/- 0.01	1.96 +/- 0.03
σ^2	0.005 # +/- 0.002	0.002 +/- 0.001

$\text{LiMn}_{1.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$	
N	5 +/- 1
$\Delta E0$	-2 +/- 2
ΔR	1.94 +/- 0.02
σ^2	0.003 +/- 0.002

Borde K- Mn




Borde K-Ni



Agradecimientos: Este trabajo fue financiado parcialmente por CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2017-03944), Universidad Nacional de La Plata and Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (proposal DXAS 20170908).

Contacto: nano.fisica.unlp.edu.ar

 @sunsetinifta

