

SIMULACIONES NUMERICAS DE VOLTAMETRIA CICLICA: INTERCALACION DE ION LITIO EN ELECTRODOS DE OXIDO DE MANGANESO

Gavilán Arriazu, Edgardo Maximiliano^{1,2}; Barraco, Daniel² y Leiva, Ezequiel Pedro Marcos¹.

¹Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, INFIQC, Córdoba, Argentina

²Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

maxigavilan@hotmail.com, eze_leiva@yahoo.com.ar

Introducción

Las baterías de ion litio son dispositivo que están propiciando la transición hacia nuevas tecnologías energéticas. El diseño de los materiales es una etapa crucial para el funcionamiento de este tipo de baterías. Recientemente, se han realizado experimentos de voltametría cíclica en nanopartículas aisladas de LiMn_2O_4 , algo inédito hasta la actualidad, y se ha encontrado que las características geométricas y la forma de las partículas de los electrodos son decisivas en la respuesta de la corriente. Por ello, se pretende analizar sistemáticamente, mediante simulaciones numéricas, el impacto del tamaño y la geometría de las partículas en las medidas voltamétricas.

Modelo matemático

Transferencia de carga

$$E(\theta)^{eq} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) + \left\{ E_{1/2} + \frac{RT}{F} \left[g_1(0.5-\theta) + g_2(0.5-\theta)^2 + g_3(0.5-\theta)^3 \right] \right\}$$

Potencial con interacciones

$$I(E) = SF \frac{\rho \cdot n_{Li}}{M_r} k_s \left\{ \theta \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E-E_0(\theta))}{RT}\right] - (1-\theta) \exp\left[\frac{\alpha F(E-E_0(\theta))}{RT}\right] \right\}$$

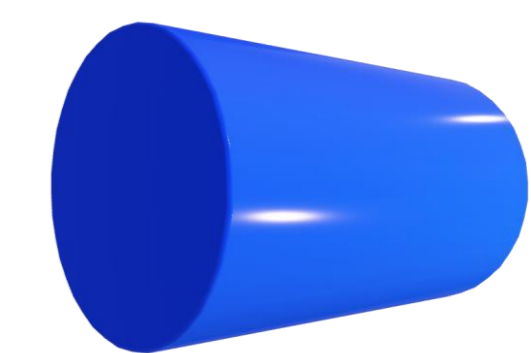
Difusión

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{z}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)$$

z=0



z=1



z=2



Resultados

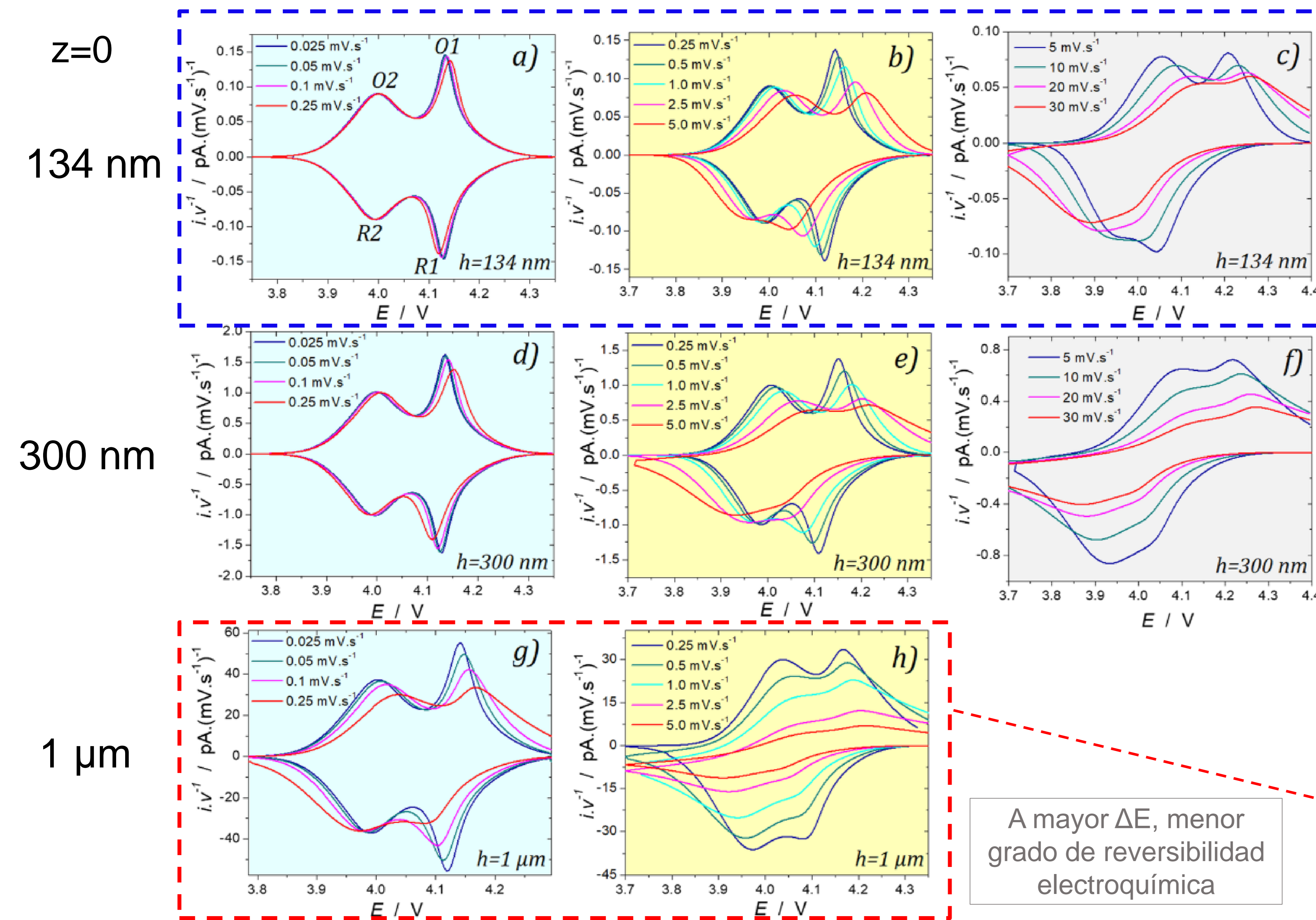
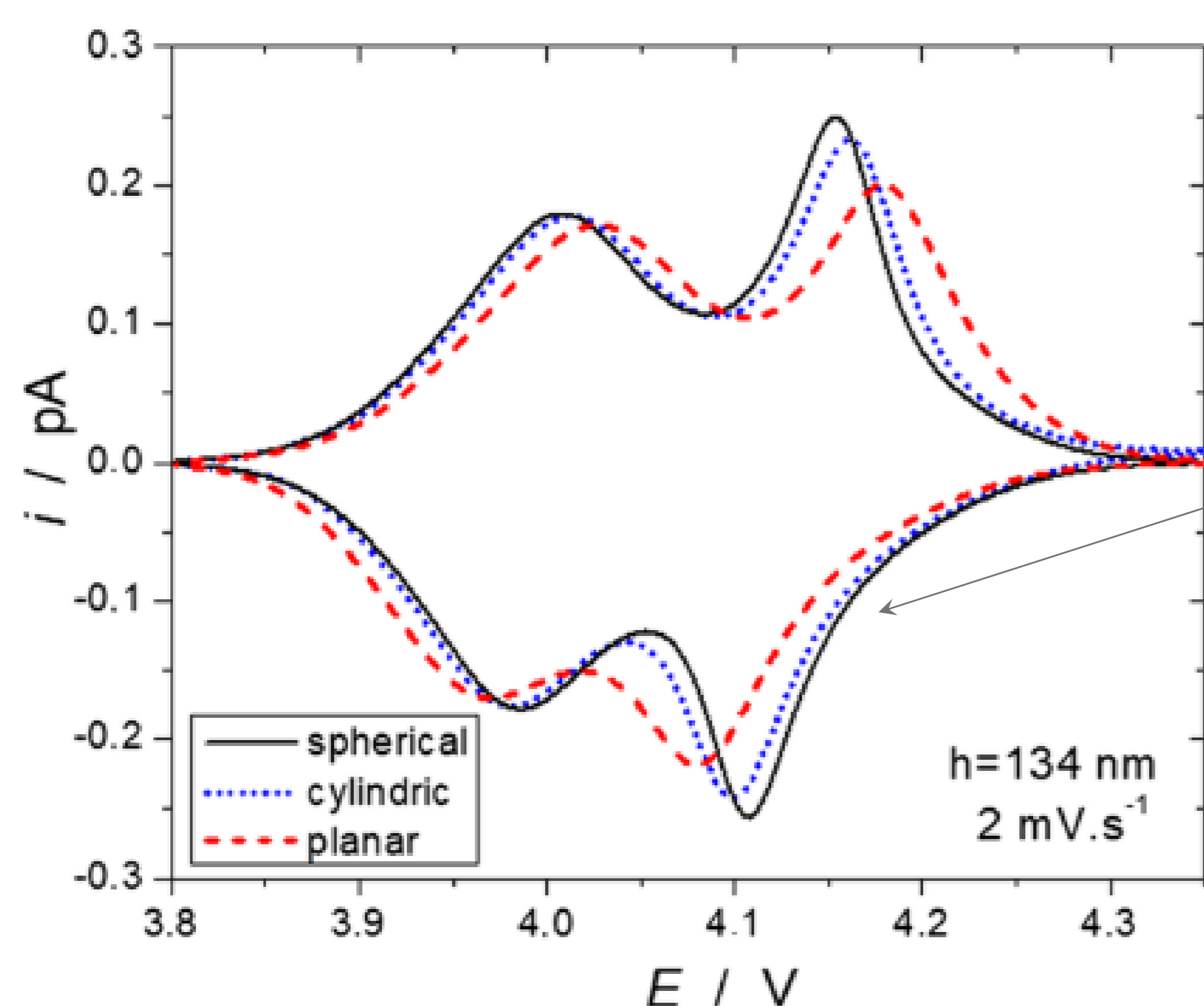


Figura 1. Voltagramas cíclicos de LiMn_2O_4 simulados teniendo en cuenta difusión plana ($z=0$), para tres tamaños diferentes de partícula: 134 nm (a, b y c), 300 nm (d, e y f) y 1 μm (g y h). Los colores indican el mismo grupo de velocidades de barrido utilizadas.



La geometría esférica presenta mayor reversibilidad electroquímica que la cilíndrica y la planar

Figura 3. Voltagramas cíclicos para LiMn_2O_4 teniendo en cuenta diferentes geometrías de difusión, al mismo tamaño de partícula y velocidad de barrido.

Tabla 1. Parámetros de simulación, para LiMn_2O_4

Parameters	Peak 1 (stage II)	Peak 2 (stage I)
ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4.281	4.281
n_{Li}	0.5	0.5
M [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	180.8	180.8
$E_{1/2}$ [V]	4.1336	3.9919
g_1	-0.81	1.13
g_2	1.57	-0.45
g_3	9.58	2.34
D [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	1.69×10^{-11}	2.48×10^{-11}
k_s [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]	3.07×10^{-7}	5.31×10^{-7}
α	0.502	0.506

A menor tamaño de partícula, la reversibilidad es mayor para la misma v

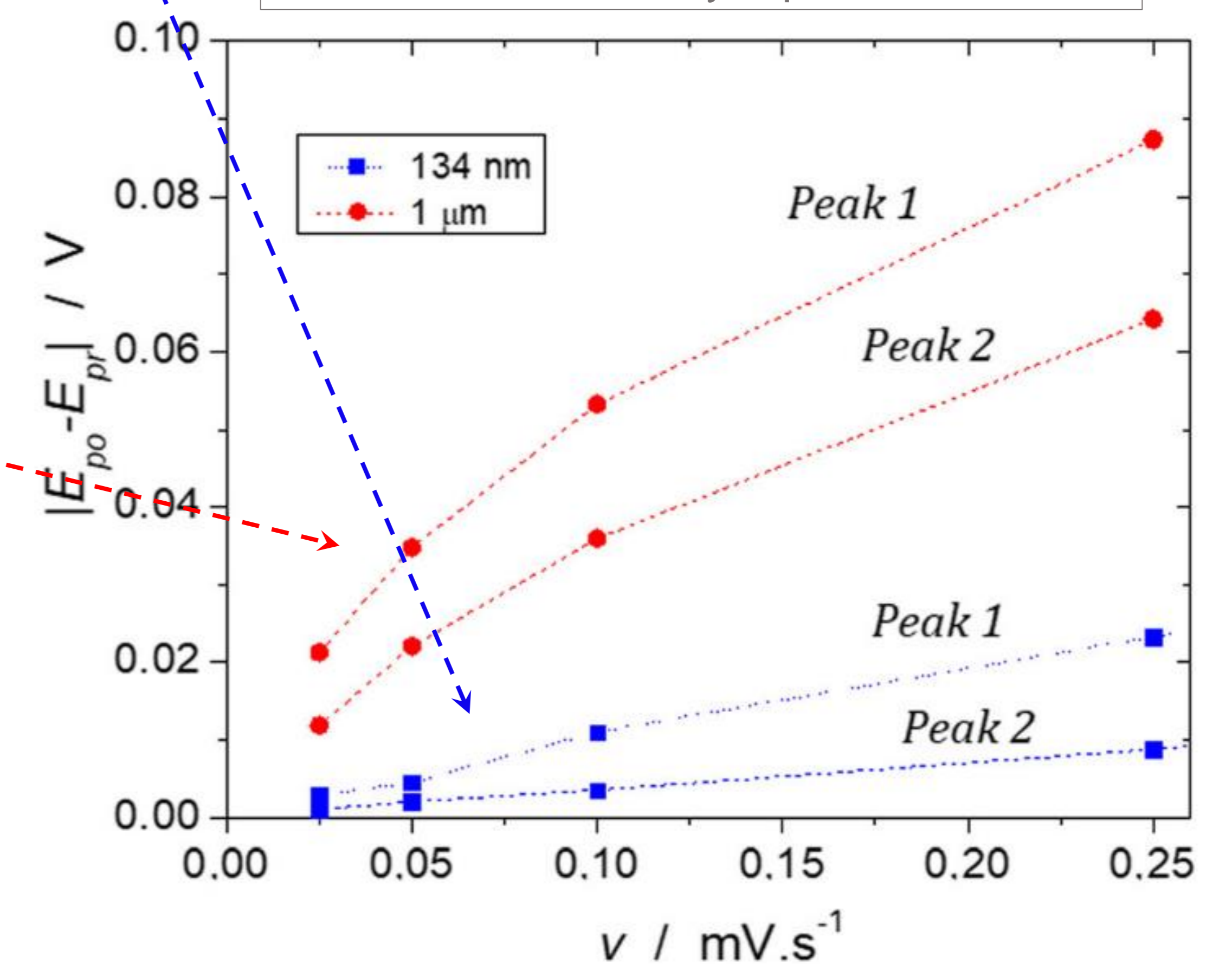


Figura 2. Diferencia de potenciales de pico a distintas velocidades de barrido de potencial para 134 nm (azul) y 1 μm (rojo) a partir de los datos de la Figura 1.

Conclusiones

Las presentes aproximaciones teóricas muestran cómo un control en el tamaño y la geometría de las partículas son cruciales para la intercalación electroquímica de Li^+ en materiales de electrodos. Lo que puede ayudar a mejorar la performance de los electrodos.