

ESTUDIO DE CÁTODOS TIPO NaMF_3 (M: CO, NI, MN)

A. Guzmán D.¹, H. Cárcamo C.², E. Gonzalo M.³

RESUMEN

En el presente trabajo se describe una serie de síntesis de materiales tipo NaMF_3 utilizando sales de Co, Ni y Mn como precursores, para ser utilizados como electrodos positivos en una pila de litio, donde se utiliza litio como electrodo negativo. El producto obtenido de síntesis se caracterizo estructuralmente con DRX, la distribución del tamaño de partícula fueron observadas mediante Microscopio Electrónico de Barrido. Para el estudio electroquímico se ensambló una pila tipo CR2032 a la cual se realizó estudios de comportamiento cíclico de carga y descarga para comprobar si se comporta como una pila secundaria. Los resultados obtenidos muestran ser este método de síntesis propuesto un método rápido y sencillo para la obtención de este tipo de cátodos.

Palabras claves: pila de litio, pila secundaria, CR2032

STUDY OF CÁTODOS TYPE NaMF_3 (M: CO, NI, MN)

ABSTRACT

In the present work there describes a series of synthesis of materials type NaMF_3 using salts of Co, Ni and Mn as precursors, for use as positive electrodes in lithium battery, which uses lithium as the negative electrode. The synthesis product obtained was characterized with structurally DRX, the particle size distribution was observed by scanning electron microscope. For the electrochemical study was assembled a stack type CR2032 which was carried out studies of cyclical behavior of loading and unloading to check if it behaves like a secondary battery. The results obtained show be this synthesis method proposed is a quick and easy method for obtaining this type of cathodes

Keywords: lithium battery, secondary battery, CR2032

I. INTRODUCCIÓN

El conjunto de células electroquímicas se conoce como batería, si el proceso que ocurre en estas células puede ser invertido eléctricamente sin que se produzca una degradación inmediata del sistema, el conjunto de las células recibe el nombre de baterías recargables o secundarias para distinguirlas de las no recargables o primarias. Las baterías más conocidas son las de ácido sulfúrico-plomo y las de Níquel-Cadmio, pero a pesar del buen funcionamiento que estos sistemas proporcionan, tanto fabricantes como usuarios demandan baterías que sean capaces de desarrollar más energía o po-

tencia pesando menos u ocupando menos volumen, además de que proporcionen menos problemas ambientales que las mencionadas anteriormente que son de metales pesados y de muy alta toxicidad y además de ellos bastante caros.

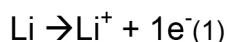
La construcción de baterías recargables de litio se basa en el almacenamiento en forma electroquímica de la variación de la energía de un tipo de reacción^[1]. La reacción en estado sólido implica una especie denominada huésped (M), reacciona, ocupando sitios vacantes ([]) en la estructura de la otra especie denominada anfitrión (A), conservando esta finalmente ciertas

¹ aldo.guzman@unmsm.edu.pe., Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A. Fisicoquímica, FQIQ, UNMSM.

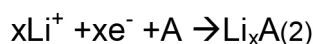
² hensik_23@hotmail.com; Facultad de Química e Ing. Química. UNMSM.

³ ecgonzalo@ceu.es; Universidad CEU San Pablo, Facultad de Farmacia departamento de Química, Madrid-España.

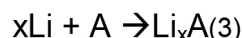
características de su estructura original [2]. Normalmente si los cambios estructurales producidos en la especie anfitrión no son muy drásticos la reacción puede darse a bajas temperaturas y además de una manera reversible. La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular mientras que la especie anfitrión suele ser un sólido con una estructura cristalina abierta con sitios asequibles para el huésped. Una batería de Litio consta básicamente de dos electrodos, un electrolito y un circuito externo que pone en contacto eléctrico ambos electrodos. El electrodo negativo está formado por litio metal, mientras que el electrodo positivo está formado por un material que es capaz de actuar como la especie anfitriona durante una reacción de inserción. El electrolito consiste, en la configuración más simple, en una disolución de una sal de litio en un disolvente no acuoso. Durante el funcionamiento de la batería deben distinguirse dos procesos de carga y el de descarga. Durante el proceso de descarga, en el electrodo negativo, se produce la oxidación del litio metal [3]:



El electrón producido en esta semi-reacción es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo. De igual forma el ion Li^+ se mueve a través del electrodo hacia el electrodo positivo donde se produce la reacción de reducción de la especie anfitrión así como la inserción de la especie huésped, Li^+ en este caso:



Después de dicha reacción el ion Li^+ parece conservar sus características iónicas por lo que puede decirse que la especie que es reducida por el aporte de electrones que llega del electrodo negativo a través de del circuito externo es la especie anfitrión, A. La reacción global que se produce durante el proceso de descarga, puede ser escrita como una reacción de litio metal con la especie anfitrión:



En el proceso de carga debemos aportar energía para invertir el sentido de reacción y volver así a un estado que nos permita utilizar (descargar la batería de nuevo). Así durante el proceso de carga en el electrodo positivo se produce la oxidación de la especie anfitrión mientras que en el negativo se produce una deposición de litio metal, en definitiva el proceso global durante la etapa de carga resulta ser la reacción inversa de la mostrada.

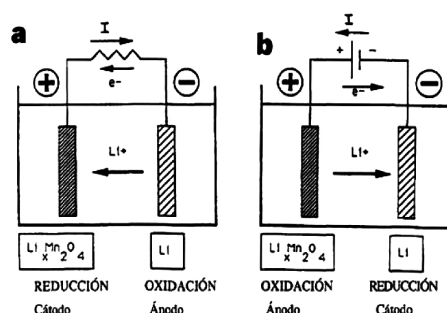


Figura N.º 1. Batería de litio durante la etapa de carga(a) y descarga(b)

Uno de los primeros materiales que fueron propuestos como electrodo positivo para la construcción de baterías recargables de litio fue el pentóxido de vanadio (V_2O_5) debido a su estructura abierta y su alto estado de oxidación del vanadio, los cuales permite la inserción del Li y la reducción del vanadio. Otro material capas de intercalar cantidades elevadas de litio de una forma bastante reversible es el compuesto $\text{Cu}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5$. Existen materiales que pueden intercalar litio a potenciales muy bajos tales como MoO_2 , WO_2 , C, o a potenciales muy altos tales como LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 . No obstante para estos últimos casos, los productos se preparan ya litiados por lo que se utilizarían para fabricar el electrodo de una célula descargada requiriendo su uso una primera etapa de activación o carga (desintercalación de litio) [4]. Aunque todos los compuestos presentados hasta el momento son óxidos,

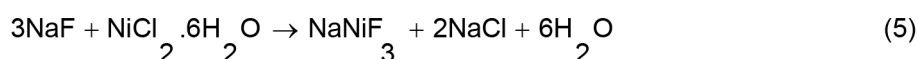
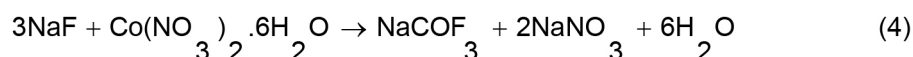
no debemos pasar por alto ciertos calcogenuros de metales de transición que presentan también algunas características que les convierten en posibles electrodos positivos de baterías recargables de litio. Entre este tipo de compuestos cabe citar uno, el TiS_2 . Otro tipo de material que se viene estudiando para ser utilizado como cátodo en una batería son los del tipo NaMF_3 ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Mn , Fe), los cuales presentan la estructura de las perovskitas lo que permite tener espacios vacantes para la inserción del Li y poder llevar a cabo la realización de carga

y descarga en la batería. Estos cátodos, en su mayoría, son sintetizados mediante precipitación [5].

II. PARTE EXPERIMENTAL

Método de Síntesis de NaMF_3 ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Mn)

La ruta sintética utilizada para obtener cada compuesto NaMF_3 , sigue una reacción de precipitación en solución acuosa y se caracteriza por las siguientes ecuaciones químicas:



Para cada síntesis se realizaron los respectivos cálculos estequiométricos para obtener 1g de producto. El procedimiento fue realizado disolviendo las cantidades de los precursores en agua destilada (20mL) combinándose con la cantidad estequiométrica de NaF (50mL) a 60°C , con agitación constante. Para el caso de la reacción 2 se realizó a $\text{pH} = 3$. En cada caso se obtiene un precipitado el cual se lavó con agua helada y se coloca en la estufa para su secado respectivo.

Fabricación de la pila tipo CR2032

Se ensambló una pila tipo CR2032, en una cámara hermética con atmosfera de argón, utilizando una lamina de litio como el electrodo negativo, mientras que el electrodo positivo se conformó en forma de gránulos pulsando las muestras en polvo (manualmente se muele con el carbono) obtenidos después de la precipitación de la molienda mecánica. En todos los casos los componentes de los electrodos fueron NaCoF_3 , negro de carbono y un aglutinante (PTFE) en una relación en peso 72:25:3. Una solución

1M de LiPF_6 en CE: DMC (1:1) fue utilizado como el electrolito (electrolito comercial de la batería LP30). Las células se ejecutan utilizando un sistema MacPileII. El comportamiento electroquímico de NaCoF_3 mediante reacciones electroquímicas que implican la inserción de litio y desinserción, se ensayó en el modo galvanostático, utilizando una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.

Caracterización estructural

La caracterización estructural de los precipitados obtenidos en cada reacción se hizo por difracción de rayos X (DRX) usando X'Pert PRO PANalytical diffractometer, operado a 45Kv y 40mA equipado con un monocromador híbrido, trabajando con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) y un detector Bruker AXS' LynxEye. Para el compuesto NaMnF_3 se utilizó DRX EQUIPO Bruker D8 Advance $K_{\alpha 1} = 1.540590$ y $K_{\alpha 2} = 1.544310$. La caracterización morfológica se ha llevado a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio JEOL JSM-6335F y JEOLJSM-6400.



Figura N.º 2. Partes presentes en la pila CR2032

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De cada reacción 4, 5 y 6 se obtiene inmediatamente un precipitado de coloración característica para cada compuesto, para el caso de NaCoF_3 fue un precipitado de color rosado, para el NaNiF_3 se obtiene un precipitado de color verde y para el NaMnF_3 el precipitado fue de color blanco. El porcentaje de rendimiento para la reacción 4 fue de 45%, para la reacción 5 sin control de pH de 93% y de la reacción 6, fue de 89%. Los resultados del estudio morfológico mediante SEM para el precipitado NaCoF_3 , obtenido mediante la técnica de síntesis descrita, muestran que la superficie estructural está conformado por cristales amorfos de un tamaño promedio de $2.5 \mu\text{m}$ (Figuras N.º 1 y N.º 2). Las micrografías presentan aglomeraciones elevadas debido a la forma de preparación de la muestra para el análisis el cual se hizo en forma de pastilla y no en polvo. De igual forma para los resultados del estudio morfológico mediante SEM para el precipitado NaMnF_3 , muestra una morfología de cristales en forma de paralelepípedo de un tamaño promedio de $3 \mu\text{m}$ aproximadamente (Figura N.º 3 y N.º 4). Estos tamaños obtenidos son grandes debido a que no se realizó un tratamiento por molienda para reducir el tamaño de partícula.

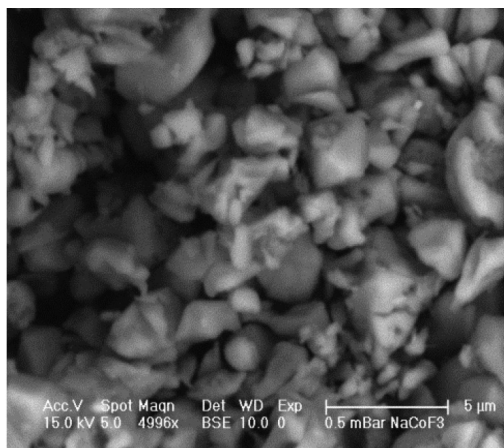


Figura N.º 3. SEM NaCoF_3 a 5000X

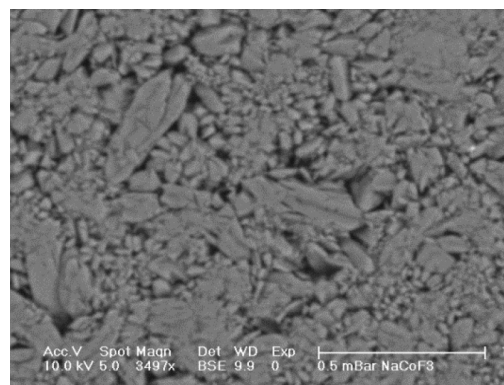


Figura N.º 4. SEM NaCoF_3 a 3500X

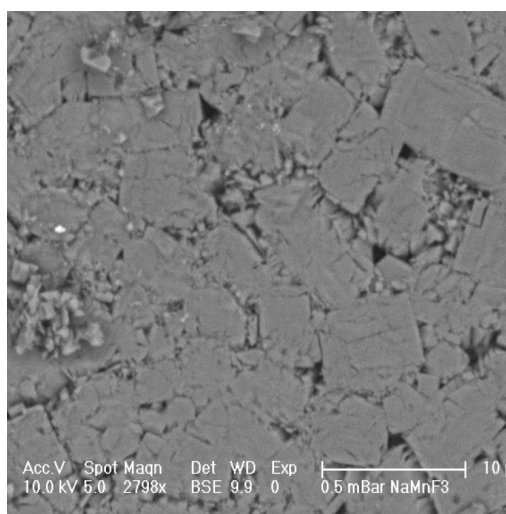


Figura N.º 5. SEM NaMnF_3 a 3000X

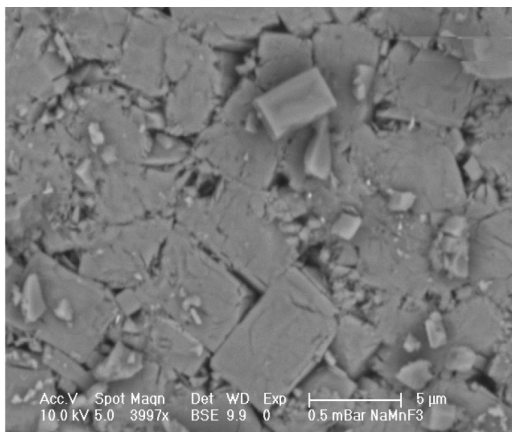


Figura N.º 6. SEM de NaMnF_3 a 4000X

Los difractogramas obtenidos mediante Difracción de Rayos X (DRX) para la muestra de NaCoF_3 (Figura N.º 7) y NaMnF_3 (Figura N.º 8) fueron comparados con un patrón para cada caso de una base de datos, mostrando los picos característicos del compuesto que

concuerdan con el patrón utilizado. Para el difractograma del NaCoF_3 muestra otras señales debido a que se pudo haber formado óxidos o haber precipitado el NaF .

Los resultados del estudio de reacciones electroquímicas (Figuras N.º 9 y N.º 10) que implican la inserción de litio y desinserción que se realizaron en células de la moneda CR2032 muestran que solo una pequeña cantidad de Li se insertó y desinsertó en el cátodo preparado, esto es debido a que el tamaño de partícula del cátodo (anfitrión) es muy grande y se debió realizar un tratamiento mecánico para disminuir su tamaño. Otro motivo es de utilizar Li^0 metálico como electrodo negativo en lugar de Na^0 metálico debido a que se utiliza cátodo positivo tipo NaMF_3 o utilizar un cátodo positivo con ion Li en su estructura.

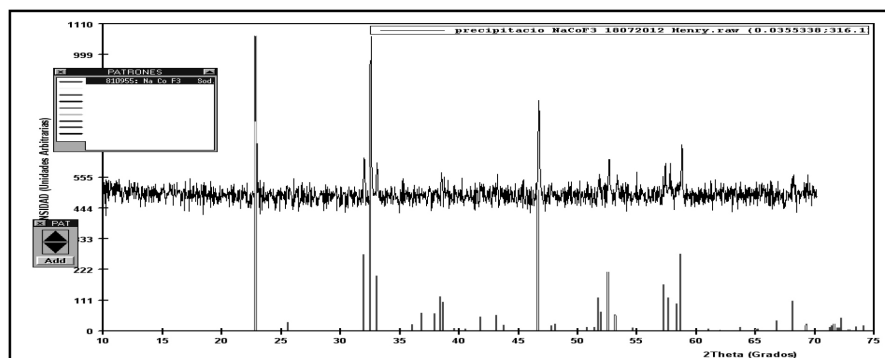


Figura N.º 7. Difractograma de NaCoF_3 comparado con un patrón del mismo compuesto

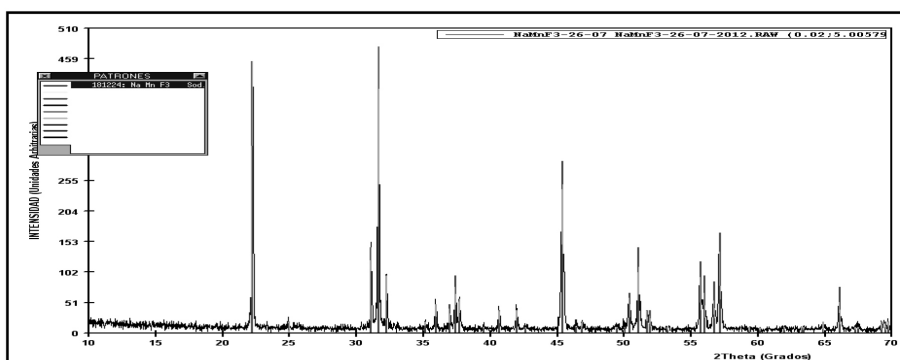


Figura N.º 8. Difractograma de NaMnF_3 comparado con un patrón del mismo compuesto

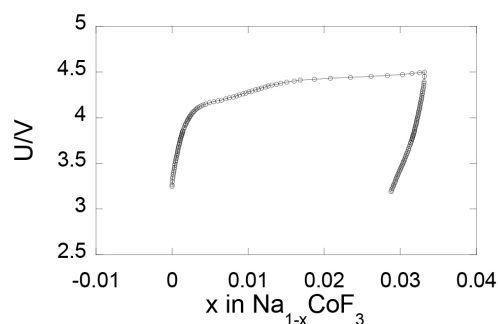


Figura N.º 9. Primeras curvas de descarga del material NaCoF_3

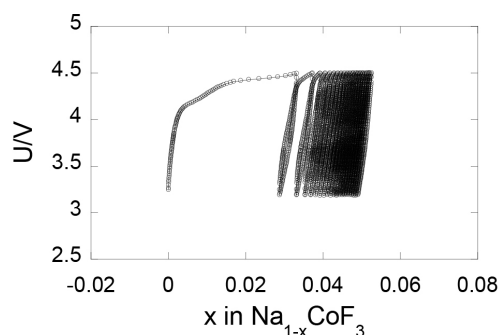


Figura N.º 10. Curvas de descarga de NaCoF_3

IV. CONCLUSIONES

El método de síntesis propuesta resulta ser un método rápido y sencillo para la obtención de cátodos tipo NaMF_3 , obteniendo elevados porcentajes de rendimiento.

El tamaño de partícula influye en la cantidad de Li que se insertará en el cátodo, lo ideal es llevarlo al nivel nanométrico.

V. AGRADECIMIENTOS

H. Cárcamo C. agradece a la Universidad CEU San Pablo de Madrid por la beca

concedida en la I Escuela de Verano de Investigación Perú 2012. De igual forma, los autores expresan su agradecimiento al Departamento de Química de la Universidad CEU San Pablo (Madrid-España).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gocheva Irina D., Yuichi Kamimura, Takayuki D., Shigeto O., Jun-ichi Y., Tetsuaki N. Direct synthesis of Cryolite Li_3FeF_6 and its characterization as positive electrode in Li cell. Engineering Sciences Reports Kyushu University; 2009, 31 (1): 7-11.
- [2] Basa A., Gonzalo E., Kuhn A., García Alvarado F. Reaching the full capacity of the electrode material Li_3FeF_6 by decreasing the particle size to nanoscale. J. Power Sources 2012 (197): 260–266
- [3] Basa A., Gonzalo E., Kuhn A., García Alvarado F. Facile synthesis of $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$: A new electrochemically active lithium insertion material. J. Power Sources 2012 (207): 160–165
- [4] García Alvarado F. Baterías recargables, Intercalación de litio, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1996: 35 (5):327-336.
- [5] Gonzalo E., Kuhn A., García Alvarado F. A Comparative Study of α - and $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$: Structure and Electrochemical Behavior. J. Electrochem. Soc. 2010; 157 (9): A1002-A1006.