

Síntesis y caracterización de materiales catódicos tipo olivino

$\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ para baterías de iones de litio

Wilber Huahuasconcco-Condori^a, Roberto M. Torresi^b, José Luiz da Silva^a, Eduardo Carmine^b

FILIACIONES

- Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.
- Instituto de Química, Universidad de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, São Paulo 05508-000, Brasil

CORREOS DE AUTORES

wilber.huahuasconcco.c@uni.pe
toro@uni.edu.pe
rtorresi@iq.usp.br

INTRODUCCIÓN

Los materiales tipo olivino LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) son cátodos de gran interés para baterías de iones de litio debido a su excelente estabilidad térmica, bajo costo y seguridad intrínseca. El LiFePO_4 destaca por su estabilidad estructural, mientras que el LiMnPO_4 ofrece un mayor potencial operativo (~ 4.1 V), aunque con una conductividad limitada. El dopaje con Mg^{2+} en el sistema $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ busca mitigar estas limitaciones mejorando el transporte electrónico y la difusión de litio. Este estudio empleó una ruta de síntesis solvotermal para evaluar el impacto del magnesio en la estructura y el rendimiento electroquímico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron los materiales $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.59}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ (LFMP-0.01Mg) y $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.59}\text{Mg}_{0.01}\text{PO}_4$ (LFMP-0.03Mg) mediante el método solvotermal a 180°C durante 10 horas, utilizando precursores de Li^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} en proporciones estequiométricas. El recubrimiento de carbono se logró mediante la pirólisis de glucosa a 700°C bajo atmósfera de nitrógeno. La identificación de las fases cristalinas y el análisis de los parámetros de red se realizaron mediante difracción de rayos X (DRX) con refinamiento Rietveld. La morfología y la microestructura del recubrimiento se examinaron mediante MEB y HRTEM. El grado de grafitización del carbono se determinó por espectroscopia Raman, mientras que el contenido total de carbono se cuantificó por TGA. Finalmente, el rendimiento electroquímico se evaluó en celdas moneda mediante carga/descarga galvanostática, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia (EIS).

RESULTADOS

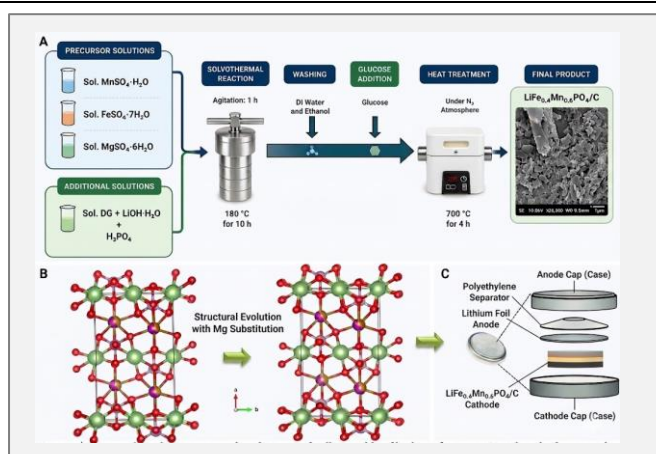
Los patrones de DRX confirmaron la formación de una fase olivino ortorrómbica pura (Pmnb) en todas las muestras. El refinamiento Rietveld mostró una contracción sistemática del volumen de la celda unitaria al aumentar el contenido de Mg^{2+} , validando su incorporación exitosa en los sitios octaédricos de la red. Las imágenes de MEB revelaron nanopartículas con morfología rectangular aglomeradas, y HRTEM confirmó un recubrimiento de carbono amorfo uniforme de 1–3 nm. El análisis Raman mostró un alto grado de grafitización ($\text{ID}/\text{IG} = 0.68$), favoreciendo la conductividad electrónica. En las pruebas electroquímicas, la muestra LFMP-0.01Mg alcanzó la mayor capacidad de descarga ($143.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a C/10) con una retención de capacidad del 97% tras 150 ciclos. Se identificó un plateau de descarga adicional ($\sim 3.6\text{--}3.7$ V) relacionado con limitaciones cinéticas en la reducción de Mn^{3+} , cuya contribución de capacidad aumentó notablemente en la muestra con mayor contenido de magnesio ($x=0.03$).

CONCLUSIONES

Se sintetizaron con éxito materiales $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ mediante síntesis solvotermal, demostrando que el dopaje con magnesio es una estrategia efectiva para optimizar estos cátodos. El análisis estructural confirmó la fase olivino (Pmnb) y la contracción de la red inducida por el Mg^{2+} . El recubrimiento continuo de carbono y la alta cristalinidad fueron determinantes para mejorar el transporte de carga. La caracterización sistemática del plateau intermedio ($\sim 3.6\text{--}3.7$ V) reveló que un exceso de magnesio amplifica las limitaciones cinéticas en dominios ricos en manganeso. La composición LFMP-0.01Mg resultó ser la más favorable ($143.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), estableciendo el 1% de Mg como el nivel de dopaje óptimo para maximizar el rendimiento y la estabilidad.

REFERENCIAS

[1] Fisher, C. A. J. et al. *Chem. Mater.* **20**, 5907–5915 (2008).



[2] Oukahou, S. et al. *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 10591–10603 (2022).
[3] Zhang, B. et al. *Battery Energy* **1**, 20220020 (2022).
[4] Xu, E. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2024).
[5] Nwachukwu, I. M. et al. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **18**, 100505 (2023).

PALABRAS CLAVES	Olivino	Ball-milling	Cátodo	Baterías de iones de litio
-----------------	---------	--------------	--------	----------------------------