

ESTUDIO DE LA INSERCIÓN DE LITIO EN $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ NANOMÉTRICO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X IN SITU

Candela Vidal-Abarca^a, J.M. Ateba Mba^b, C. Masquelier^b, M^a José Aragón^a, José L. Tirado^a, Pedro Lavela^a.

^aLaboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus Rabanales, 14071 Córdoba, España

^bLRCS-CNRS (UMR-7314), Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex 1, France
g02vigac@uco.es

El uso de fosfatos de metales de transición como materiales electroquímicos para baterías de litio ha demostrado su interés debido a la amplia variedad de composiciones, su estabilidad estructural y al efecto inductivo de los pares como Fe^{3+} / Fe^{2+} y Ti^{4+} / Ti^{3+} que generan valores de potencial muy interesantes frente al litio.^{1,2} Entre ellos, la estructura tipo NASICON proporciona un amplio espacio intersticial dentro de una red tridimensional que puede acomodar una gran variedad de composiciones en la fórmula genérica $(A_xM_yM'_z)_2(PO_4)_3$, ($A = Li, Na, Mg, Ca, \dots$; $M, M' = Fe, Zr, Ti, V, Nb, \dots$). El presente trabajo muestra un estudio detallado de los cambios estructurales que tienen lugar durante la inserción electroquímica de litio en $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ de dimensiones nanométricas mediante difracción de rayos X in situ.

Para dicho propósito se han registrado numerosos difractogramas durante el primer ciclo de descarga-carga de la celda que han evidenciado un sistema de disolución sólida. El ajuste de los perfiles ha revelado una variación anisotrópica de los parámetros de celda a medida que el litio insertado ocupaba los huecos M_1 de la estructura. Por el contrario, los parámetros sufrieron un aumento a medida que se ocupaban los huecos M_2 durante el resto de la descarga frente a litio. La reversibilidad del proceso es alta lo que ha conllevado a la recuperación de los valores iniciales de los parámetros de celda tras la desinserción del litio. La celda litio ha mostrado valores de capacidad de 119 mAh/g tras la primera descarga y valores de 110 mAh/g se han mantenido tras 15 ciclos a C/20. Por otra parte, se ha mostrado también la posibilidad de insertar iones de sodio mostrando valores de capacidad de 97 mAh/g tras la primera descarga.

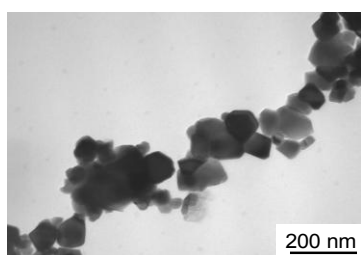


Figura 1. Micrografía TEM de

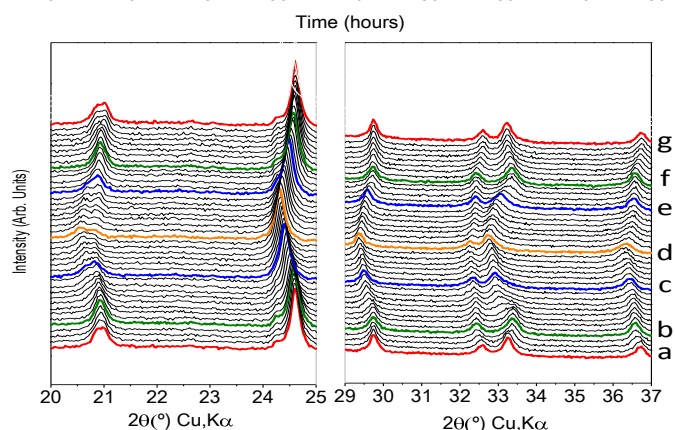


Figura 2. Difractogramas de rayos X in situ durante la descarga y

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación por el Programa de Excelencia - Junta Andalucía (FQM-6017) y al MEC (MAT2011-22753 y FPI).

¹ Plylahan N.; Vidal-Abarca C.; Lavela P.; Tirado J.L.; *Electrochimica Acta*, **2012**, 62, 124.

² Vidal-Abarca C.; Lavela P.; Ortiz G.; Tirado J.L.; *Electrochimica Acta*, **2012**, 77, 150.