

P-32

ESTUDIO DE CoFe_2O_4 COMO ELECTRODO PARA BATERÍAS DE ION-LI MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ^{57}Fe

Candela Vidal-Abarca, Pedro Lavela, José L. Tirado.

Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio C3, Campus Rabanales, 14071 Córdoba, España
q02vigac@uco.es

Los óxidos de metales de la primera serie transición muestran reacciones electroquímicas reversibles en celdas de litio, denominadas de conversión⁷. Las capacidades reversibles registradas son cerca de dos veces la capacidad teórica del grafito. Sin embargo, una polarización significativa entre carga y descarga y altas capacidades irreversibles en el primer ciclo limitan su empleo práctico. La espectroscopia Mossbauer de ^{57}Fe (MS) ha resultado ser un instrumento relevante en el estudio del contenido de hierro en óxidos.⁸ El presente estudio trata de dilucidar el mecanismo redox en CoFe_2O_4 obtenido mediante micelas inversas⁹ en celdas de litio sometidas a procesos sucesivos de descarga (reducción) y carga (oxidación).

La reacción electroquímica de conversión general partículas nanométricas (ca. 20 Å) del metal de transición inmersas en una matriz de Li_2O . La figura 1 muestra los espectros MS de electrodos sometidos a la reacción con litio. Los electrodos descargados (fig. 1a y c), muestran un perfil asimétrico que puede ser descompuesto en dos dobletes asociados con átomos de hierro en nuevos entornos superparamagnéticos inducidos por el tamaño nanométrico de las partículas de hierro reducidas. Los átomos de hierro situados en la región de fronteras de grano residen en un entorno de baja isotropía, dando lugar a la señal más desdoblada. La señal menos desdoblada es comúnmente asignada a átomos de hierro localizados dentro de las partículas. Los valores de desplazamiento isomérico cercanos a 0 mm/s revelan la reducción de los átomos de hierro durante la descarga de la celda.

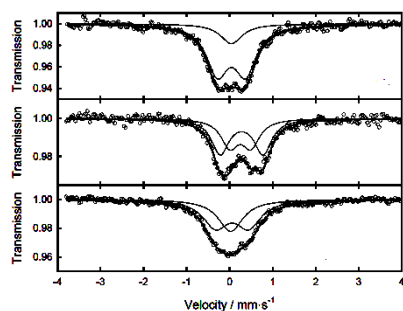


Fig 1. Espectros MS ^{57}Fe de electrodos tras (a) primera descarga a 0.0 V, (b) primera carga a 3.0 V, (c) sexta descarga a 0.0 V contra. Li/Li^+ .

Los espectros MS ^{57}Fe de los electrodos cargados se descomponen igualmente en dobletes ahora más desdoblados (Fig. 1b). Los valores de desplazamiento isomérico entre 0.3 y 0.4 mm/s, corresponden a Fe^{3+} , confirmando la reversibilidad del proceso electroquímico. Los desdoblamientos cuadrupolares registrados evidencia que el dominio ferrimagnético presente en la muestra de partida no se recupera y por tanto un elevado desorden cristalino es responsable del dominios super-paramagnético. Es importante notar que las señales atribuibles a Fe^{2+} no han sido observadas en el producto reducido, ni en el reoxidado lo que permite un pleno uso del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ en la celda electroquímica.

⁷ P. Lavela, J.L. Tirado, *J. Power Sources*. **2007**, 172, 379–387

⁸ P. Lavela, J.L. Tirado, M. Womes, J.C. Jumas, *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 20081–20087

⁹ C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J.L. Tirado. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, A198-A201