

# La transformación espinela-ramsdellita: una nueva ruta de obtención de materiales para baterías recargables de litio

F. GARCÍA-ALVARADO, A. KUHN, M. MARTÍN-GIL

Departamento de Química Inorgánica y Materiales. Facultad de Ciencias Experimentales y de la Salud. Universidad San Pablo-CEU. Urbanización Montepíncipe. Crta. Boadilla del Monte km. 5,300. E-28668 Boadilla del Monte (Madrid).

Se han investigado las posibles transformaciones a alta temperatura de diversas espinelas del tipo  $\text{LiTi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  con  $M = \text{V, Cr, Fe y Co}$ , habiéndose determinado que es posible la obtención de nuevas ramsdellitas  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  y  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  con  $0 \leq x \leq 1$ . La caracterización estructural mediante difracción de rayos X y las medidas de susceptibilidad magnética realizadas para el caso del cromo, en unión de los datos aportados por el estudio electroquímico realizado, han permitido establecer que la sustitución catiónica lleva a compuestos del tipo  $\text{Li}(\text{Ti}^{3+})_{1-x}\text{M}_x(\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$  con  $M = \text{V}^{3+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ . El comportamiento electroquímico de  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  permite proponer su posible uso como electrodo negativo en baterías de ion litio, ya que estos nuevos electrodos desarrollan capacidades de 160 mAh/g a un potencial medio de 1.5 V, valores que resultan similares a los del compuesto sin sustituir, la ramsdellita  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (166 mAh/g). Hay que destacar el comportamiento versátil de una nueva familia de ramsdellitas,  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . El estudio presentado sobre el miembro de esta familia con  $x = 1$ , la composición que se ha considerado más relevante, ha permitido proponer a este nuevo material como un buen candidato a electrodo negativo en baterías recargables de litio. Además de poder desarrollar en reducción, una capacidad máxima de 157 mAh/g a un potencial medio de 1.5 V, el material puede desarrollar en oxidación una capacidad de unos 90 mAh/g bajo una densidad de corriente de 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, por lo que podría actuar como el electrodo positivo, ya que en este caso el potencial medio de trabajo sería de 4 V.

*Palabras clave:* ramsdellita, baterías recargables de litio, intercalación electroquímica de litio, nuevos materiales para electrodo

## Spinel - ramsdellite transition: A new synthesis route to materials useful as electrodes in rechargeable lithium batteries

Several spinel series with general formula  $\text{LiTi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ , with  $M = \text{V, Cr, Fe and Co}$ , have been studied in view of a possible structural transition to a ramsdellite form at high temperatures. Starting from the spinel structure, new ramsdellite families are prepared in the case of  $M = \text{V}$  and  $\text{Cr}$ , leading to the new solid solutions  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  and  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $0 \leq x \leq 1$ . Structural characterisation of the new oxides has been performed by means of X-ray powder diffraction. In addition, magnetic properties of chromium compounds have been determined. The results obtained from both magnetic measurements and electrochemical intercalation studies confirm that cationic substitution in ramsdellite  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (e.g. formally as  $\text{LiTi}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4$ ), has an effect on the trivalent titanium cation, which is replaced by  $\text{Cr}^{3+}$  or  $\text{V}^{3+}$ . The electrochemical behaviour of the series  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  makes these oxides useful as negative electrode in rechargeable lithium ion batteries. Electrodes consisting of  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  would develop at 1.5 volts reversible capacities of about 160 mAh/g, value which is close to that described for the parent  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . We would like to remark the versatile behaviour of the new ramsdellite series  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . A detailed study of the intercalation electrochemistry of the member with  $x = 1$ , e.g.  $\text{LiTiCrO}_4$ , shows that this new material may be useful as the negative electrode in rechargeable lithium ion batteries. A maximal theoretical capacity of 157 mAh/g is developed at an average potential of 1.5 Volts. When an electrochemical oxidation under a density current of 0.1 mA/cm<sup>2</sup> is performed on  $\text{LiTiCrO}_4$ , the compound develops a capacity of 90 mAh/g at an average potential of 4 Volts. Hence, this ramsdellite may also be useful for the positive electrode in lithium batteries.

*Keywords:* ramsdellite, rechargeable lithium batteries, electrochemical lithium intercalation, new electrode materials

## 1. INTRODUCCIÓN

En 1991 la compañía Sony comercializó la primera batería recargable de ion litio y desde entonces, siguiendo la configuración de ésta, la mayoría de los dispositivos usan el óxido  $\text{LiCoO}_2$  como electrodo positivo y carbón (grafito o coque de petróleo, etc.) como electrodo negativo. La cantidad de litio, que puede ser desintercalada de  $\text{LiCoO}_2$  y la que puede intercalarse en el carbón, fija parte de las prestaciones de este tipo de baterías. Así, no es de extrañar que, además de muy intensivos estudios sobre estos materiales, durante esta última década, se hayan multiplicado los destinados a encontrar materiales que intercalen o desintercalen mayores cantidades

de litio a voltajes medios más altos o más bajos de los correspondientes a los materiales citados más arriba (4 y 0.5 V, respectivamente). No hay que olvidar tampoco que otros muchos estudios se han dirigido a materiales que, aun intercalando cantidades similares, pudieran dar lugar a baterías con una larga vida media.

Las espinelas del tipo  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  son conocidas por formar un muy amplio, y variado, grupo de óxidos que pueden actuar como anfitrión en reacciones de intercalación. Algunos de ellos han sido estudiados en gran detalle dadas sus elevadas prestaciones como electrodo positivo de baterías recargables

de ion litio. Tal es el caso de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , el cuál puede desarrollar una capacidad de unos 120 mAh/g a un potencial medio de 4 V. Y así, fue por primera vez usado en una batería del tipo ion litio en 1996, aunque los problemas de ciclado encontrados han hecho necesarios estudios muy detallados. Actualmente puede decirse que existen claros indicios de que este material va a ser elegido para el desarrollo de la próxima generación de baterías recargables de ion litio (1). En la actualidad se conocen también materiales que son capaces de proporcionar potenciales mayores de 5 Voltios, como son por ejemplo los casos de  $\text{LiCoPO}_4$  (2) y  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (3), éste último directamente relacionado con las espinelas citadas.

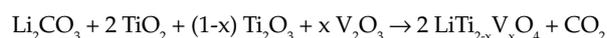
Por otro lado, es también conocido que ciertas ramsdellitas presentan la capacidad de albergar iones litio en los túneles de su estructura, de donde pueden ser extraídos y posteriormente insertados de forma reversible, como es el caso de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (4,5). En función de la cantidad de litio que se consigue albergar y del potencial medio de intercalación, algunas de estas ramsdellitas pueden ser consideradas como candidatas a electrodos en baterías de litio (6-8). En el caso particular de las ramsdellitas de titanio, la característica común es la existencia de un proceso, mediante el cuál el  $\text{Ti}^{4+}$  es reducido a  $\text{Ti}^{3+}$  a un potencial medio de 1.5 V, por lo que la aplicación de este tipo de materiales debe dirigirse hacia el electrodo negativo. No obstante, la preparación de ramsdellitas con un catión de transición distinto al titanio, debería permitir la modificación del potencial de reducción u oxidación del material, según sea el caso. Cabe mencionar el alto interés que tendrían los compuestos de este tipo que contuvieran cationes en entorno octaédrico de átomos de oxígeno, cuya oxidación se produjera a altos potenciales. Este podría ser el caso de los iones trivalentes de cromo, manganeso y cobalto. No debemos olvidar, desde luego al hierro, metal al que deben dirigirse todas las miradas dado su bajo precio y, sobre todo, su baja toxicidad.

La ramsdellita  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  ha sido preparada mediante el oportuno tratamiento térmico de la espinela de misma composición (9). Hemos explorado esta nueva vía, por la que, a través de una transición de fase que tiene lugar a alta temperatura, se pretende obtener nuevos óxidos con estructura ramsdellita. De todas las espinelas exploradas, hasta el momento presente, sólo se ha observado la transformación a ramsdellita en  $\text{LiTi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  con  $0 \leq x \leq 1$  y donde M puede ser V o Cr. Los resultados obtenidos del estudio electroquímico han mostrado que pueden ser propuestas, en efecto, como electrodos, positivo o negativo según los casos, en baterías recargables de litio. Así pues, ésta nueva ruta aprovechando la transición de fase espinela a ramsdellita, se ha mostrado útil para la obtención de nuevos materiales con posibles aplicaciones en baterías recargables de litio. Los estudios de otros sistemas susceptibles de transformación continúan, por nuestra parte, adelante.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Algunas de las espinelas que hemos preparado como posibles precursores de ramsdellitas son compuestos que han sido previamente descritos por lo que la síntesis de éstas se ha llevado a cabo siguiendo la información disponible (10-12). Estos han sido los casos de la solución sólida  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , de  $\text{LiTiFeO}_4$  y de  $\text{LiTi}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ . Por el contrario, para la solución sólida  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  ha sido necesario establecer una ruta de síntesis a través de dos pasos. En el primero se trata una mezcla

de relación molar 1:2 de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  a 700°C durante 24 h para conseguir la formación de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  quedando un cierto exceso de  $\text{TiO}_2$  sin reaccionar. La formación de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  como precursor nos permite disponer de un reactivo de litio totalmente libre de carbonatos. A la mezcla de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  se añaden las cantidades apropiadas de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , operación que es realizada en el interior de una caja seca bajo atmósfera de argón. Finalmente la mezcla es introducida en una ampolla de cuarzo previamente forrada con una lámina de cobre de alta pureza. Las correspondientes espinelas se obtienen tras calentar las ampollas a temperaturas menores, pero próximas a 950°C. En resumen, los dos procesos seguidos pueden ser representados en la siguiente ecuación química:



Posteriormente las espinelas  $\text{LiTi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M=V, Cr, Fe, Co) tratadas a temperaturas superiores a las de sus síntesis fueron enfriadas bruscamente a fin de retener el equilibrio establecido a alta temperatura. En el caso de las series de compuestos  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  y  $\text{LiTi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  las espinelas fueron calentadas a 1050 °C y 1250 °C respectivamente, en ampollas de cuarzo selladas bajo vacío, excepto el término  $x=1$  de la serie que contiene cromo, para el que se supuso que ambos metales de transición se encuentran en los estados de oxidación más estables, ( $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ ), por lo que la espinela fue calentada en aire. Por la misma razón, las espinelas  $\text{LiTiFeO}_4$  y  $\text{LiTi}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  fueron calentadas, a 1300 °C y 1000 °C respectivamente, al aire. En cualquier caso, desde un punto de vista práctico, una vez conocida la posibilidad de la transición, las ramsdellitas fueron obtenidas directamente según las condiciones descritas a partir de los reactivos, sin necesidad de aislar la espinela correspondiente.

La caracterización preliminar de los productos obtenidos se ha realizado mediante difracción de rayos X en polvo, en un difractómetro Philips X'Pert usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ , mientras que la composición química de algunos casos de interés se ha determinado mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (X-EDS), para lo que se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Philips FEG200. Los análisis fueron realizados sobre cristales delgados que mostraban diagramas de difracción característicos de la estructura ortorrómbica de la ramsdellita.

En algunos casos ha sido necesario realizar medidas magnéticas para lo que se utilizó un magnetómetro tipo SQUID. Las muestras fueron enfriadas sin campo magnético externo hasta 4 K. A partir de ahí se realizaron las medidas magnéticas aplicando un campo magnético de 50 Oersted y hasta temperatura ambiente.

El estudio de las posibles prestaciones de los compuestos obtenidos como electrodos de baterías recargables de litio ha sido realizado en células electroquímicas con la siguiente configuración:

(-) Li /  $\text{LiPF}_6$  (1M) en EC + DMC (1:1) / ramsdellita + carbón + aglomerante (+)

El electrodo positivo, conformado en discos de 8 mm de diámetro, se obtuvo mediante el prensado a temperatura ambiente de unos 15 a 20 mg de una mezcla del material activo a estudiar, esto es el óxido en cuestión (85% en peso), un carbón amorfo y conductor (10% en peso) y Kynarflex® en polvo como aglomerante (5% en peso). Como electrolito se

usó el denominado comercialmente como Selectipur LP30 (Merck). Los experimentos electroquímicos, realizados en células tipo Swagelok a 25°C, han sido de dos tipos:

- Cronopotenciométricos, tanto a densidad de corriente constante, típicamente 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, como aplicando dicha densidad de corriente en pulsos de 30 minutos, seguidos de periodos de relajación de 6 horas, con objeto de alcanzar el equilibrio antes del siguiente pulso (experimentos de circuito abierto)

- Cronoamperométricos, realizados bien a ±10 mV/30 min. bien a ±5 mV/10 s.

Como electrodo de referencia y auxiliar se usó un disco de litio metálico de alta pureza

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 LiTi<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>4</sub>

La sustitución parcial de titanio por vanadio ha sido explorada hasta un valor de x=1. Mediante difracción de rayos X en polvo hemos comprobado que los compuestos sustituidos preparados por debajo de 950°C pueden considerarse isoestructurales con la espinela ya descrita LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cuando estas espinelas son tratadas a 1050°C, se obtienen compuestos cuyo diagrama de difracción de rayos X (ver Figura 1) es similar al obtenido para la ramsdellita LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En la Figura 2 se muestra una representación esquemática de ambas estructuras con objeto de que se observe la diferente topología y disposición de los poliedros [TiO<sub>6</sub>] de ambos tipos estructurales.

El refinamiento de los parámetros reticulares realizado para cada una de las composiciones obtenidas, x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1, indica que la sustitución realizada se lleva a cabo sin una variación significativa de los parámetros reticulares, según puede apreciarse en los datos obtenidos del estudio que se muestran en la Tabla I. Si se tiene en cuenta la semejanza de tamaños de Ti<sup>3+</sup> y V<sup>3+</sup> (0.67 y 0.64 Å respectivamente para i.c.= VI) (13) el hecho parece apuntar a que son estos dos cationes los que van variando su relación a medida que

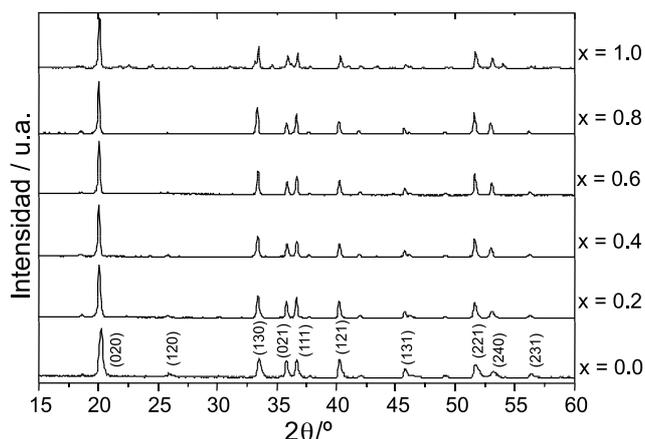
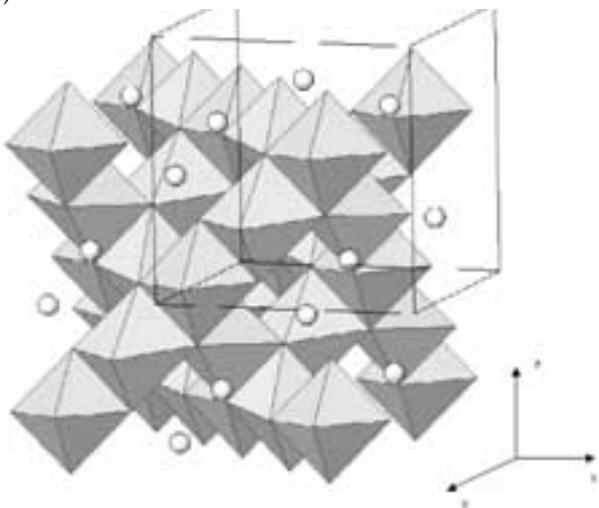


Figura 1.- Diagrama de difracción de rayos X de ramsdellitas LiTi<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>4</sub> con 0 ≤ x ≤ 1.

TABLA I. CELDA UNIDAD DE RAMSDSELLITAS LiTi<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> CON M=V O Cr. A EFECTOS COMPARATIVOS SE MUESTRAN TAMBIÉN LOS DATOS CORRESPONDIENTES A LA RAMSDSELLITA LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

M	x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
--	0.0	5.0356(1)	9.6394(2)	2.9464(5)
V	0.2	4.9992(6)	9.542(2)	2.9488(7)
V	0.4	5.0106(8)	9.551(1)	2.9488(7)
V	0.6	5.0036(8)	9.540(1)	2.9444(3)
V	0.8	5.0079(6)	9.556(1)	2.9450(5)
V	1.0	5.0233(8)	9.594(1)	2.9415(5)
Cr	0.2	5.001(3)	9.485(2)	2.9348(5)
Cr	0.4	4.9974(9)	9.544(1)	2.9299(3)
Cr	1	4.9817(4)	9.502(1)	2.9261(5)

a)



b)

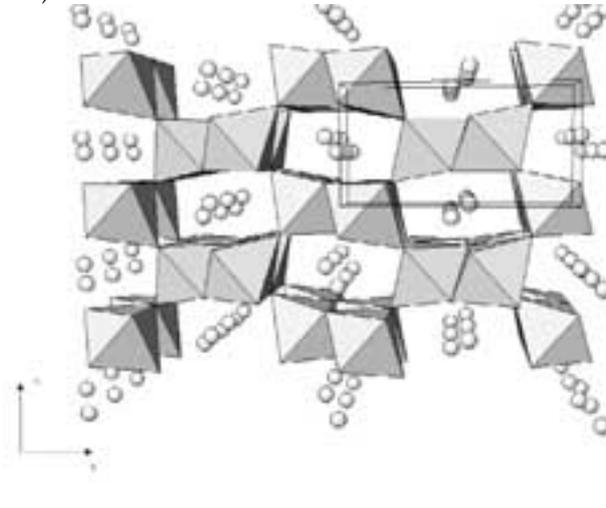


Figura 2.- Representación esquemática de las estructuras correspondientes a dos polimorfos de LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. a) Espinela, forma de baja temperatura y b) Ramsdellita, forma de alta temperatura.

aumenta  $x$ . No obstante existen otras posibilidades de sustitución isovalente que no son a priori descartables, como por ejemplo la sustitución de  $Ti^{4+}$  por  $V^{4+}$ , cationes ambos también de muy similar tamaño (0.605 y 0.580 Å respectivamente para i.c=VI) (13) Veremos que el análisis de algunos de los experimentos electroquímicos realizados apuntan hacia la primera posibilidad.

En la figura 3 se muestran los resultados de los experimentos cronoamperométricos realizados a  $\pm 5$  mv/10s en células donde ramsdellitas  $LiTi_{2-x}V_xO_4$  actúan como electrodo positivo. Se muestra también el término con  $x=0$ , para el que se encuentran dos máximos intensos de reducción y los

correspondientes de oxidación, que hemos señalado como A', B', A y B respectivamente. Cuando la célula que tiene  $LiTi^{3+}Ti^{4+}O_4$  como electrodo positivo ( $x=0$ ) se inicia en reducción desde el potencial de circuito abierto (indicado con una flecha en la figura) el máximo A' corresponde a la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ . En condiciones de equilibrio se obtendría  $Li(Ti^{3+})_2O_4$ . Posteriormente en oxidación el titanio trivalente es oxidado en dos procesos distintos lo que ha sido justificado por la existencia de dos cationes titanio no equivalentes (8). Así el proceso de oxidación B corresponde a la oxidación del  $Ti^{3+}$  presente en el compuesto de partida  $LiTi^{3+}Ti^{4+}O_4$ . La sustitución de una pequeña parte de titanio por vanadio provoca

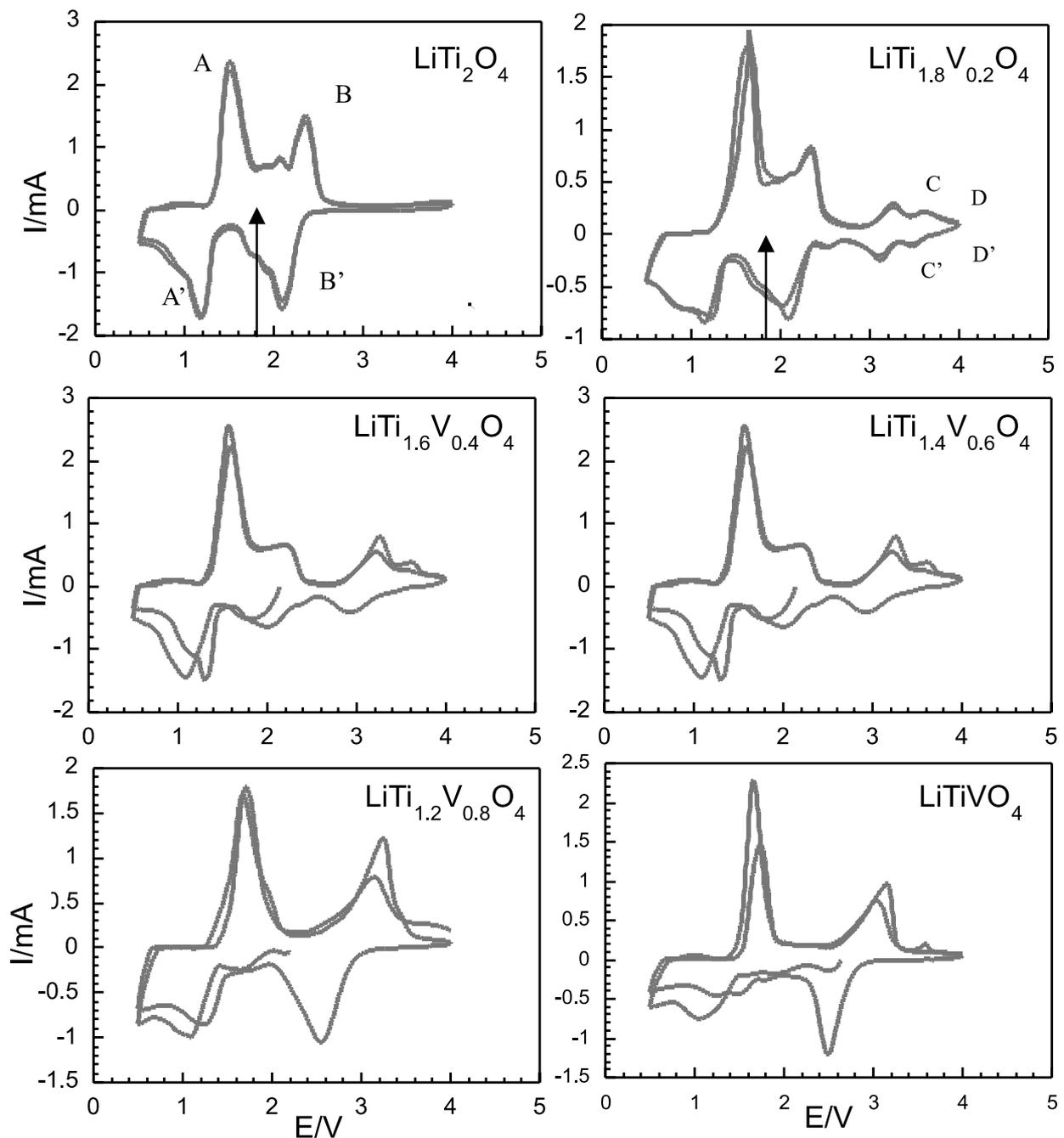


Figura 3.- Variación de la intensidad de corriente registrada en células Li/electrolito/  $LiTi_{2-x}V_xO_4$  cuando se varía el potencial a razón de  $\pm 5$  mV / 10s.

la aparición de nuevos procesos de oxidación (C y D) y reducción (C' y D') que han de estar asociados con la presencia de especies de vanadio. La serie de cronoamperogramas presentados en la figura 3 muestra que la entrada de vanadio se hace a costa del  $Ti^{3+}$  presente en  $LiTi^{3+}Ti^{4+}O_4$ . Esto se deduce claramente de la supresión gradual del máximo B. Por otro lado los dos máximos C y D parecen convertirse en uno solo a medida que aumenta el grado de sustitución. En estos momentos desconocemos si ambos procesos deben asociarse a procesos de oxidación de  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$ , o si por el contrario solo uno de ellos (el de más bajo potencial) corresponde a este proceso, mientras que el denominado D implicaría la oxidación de  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$ .

El efecto que tiene la sustitución catiónica isovalente en las prestaciones de la ramsdellita  $LiTi_2O_4$  como electrodo en baterías recargables de litio queda puesto de manifiesto a la vista de la Figura 4. Desde el potencial de reposo las células pueden ser iniciadas en descarga (ver Figura 4a), viéndose que la cantidad de litio intercalada a 1.5 V se mantiene aproximadamente constante a medida que aumenta el contenido en vanadio (aunque con una ligera tendencia a disminuir). Esto parece lógico si se tiene en cuenta que la sustitución no afecta a la cantidad de  $Ti^{4+}$  inicialmente presente, la cual contribuye, en su mayor parte, a la aparición, a bajo potencial (1.5 V), de una meseta de potencial casi constante cuando se reduce a  $Ti^{3+}$ . Inferimos así que la utilidad que tendrían estos materiales como electrodo negativo en baterías del tipo ion litio sería idéntica a la ya propuesta para  $LiTi_2O_4$  (8).

No obstante, veremos a continuación que se producen cambios importantes debido a la sustitución isovalente realizada cuando las células son iniciadas en carga (ver Figura 4b). En la ramsdellita  $LiTi_2O_4$  la oxidación del  $Ti^{3+}$  presente se produce a un potencial mayor de 1.5 V, y así la correspondiente capacidad no resulta tan aprovechable para su utilización cuando el material actúe como electrodo negativo. Se puede observar que la sustitución parcial o completa de  $Ti^{3+}$  por vanadio, probablemente  $V^{3+}$ , provoca un incremento notable en el potencial de oxidación (ver Figura 4b). Uno se puede plantear ahora qué ocurriría si aprovechando esta sustitución preferente de  $Ti^{3+}$  se pudiese incrementar todavía más el potencial de oxidación pero manteniendo la capacidad en reducción. Está claro que con este objetivo el límite de sustitución en  $LiTi_{2-x}V_xO_4$  sería  $x=1$ , es decir  $LiTiVO_4$ . Para valores de sustitución con  $x > 1$  empezaría a verse afectada la cantidad de  $Ti^{4+}$ , utilizada en reducción, lo que influiría en las prestaciones de estos materiales como electrodo negativo. El único modo por tanto de elevar el potencial de oxidación manteniendo la capacidad de la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  sería el uso de otro metal trivalente para sustituir al  $Ti^{3+}$ . Entre los metales de transición que proporcionan más altos potenciales de oxidación se encuentran los estados trivalentes de cromo, manganeso, hierro y cobalto. Y así en las siguientes secciones se describe el resultado de las sustituciones de titanio por estos cationes en la ramsdellita  $LiTi_2O_4$ , con excepción del sistema Li-Ti-Mn-O, cuyos resultados están todavía pendientes de análisis.

### 3.2 $LiTi_{2-x}Cr_xO_4$

Al igual que en el caso de los compuestos  $LiTi_{2-x}V_xO_4$ , el estudio realizado en la serie  $LiTi_{2-x}Cr_xO_4$  en el rango comprendido entre  $x=0$  y 1, ha permitido establecer que es posible la obtención de ramsdellitas de composición  $LiTi_{2-x}Cr_xO_4$ , tanto a partir de los reactivos como mediante transformación de las correspondientes espinelas, a alta temperatura.

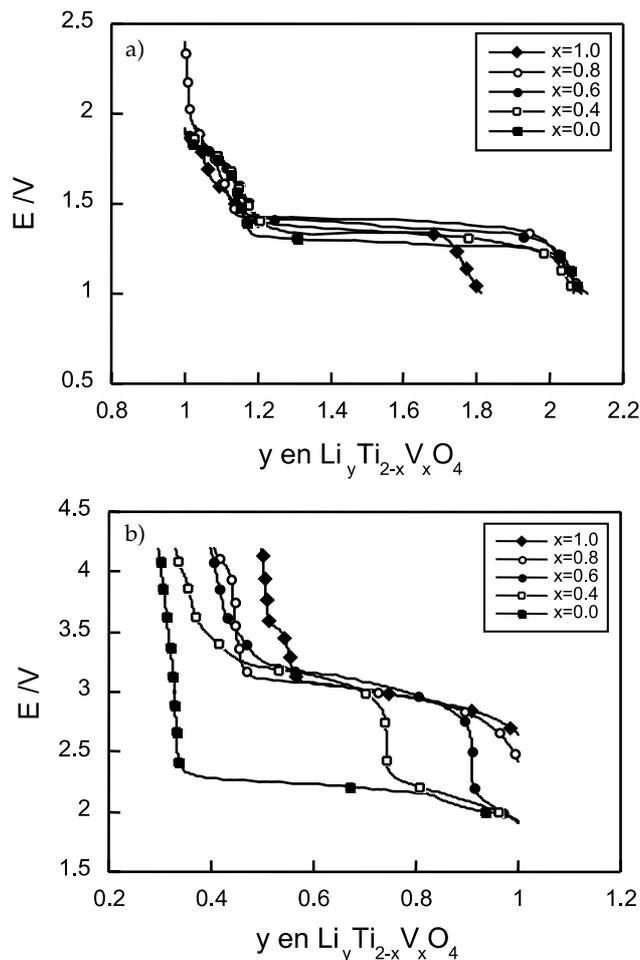


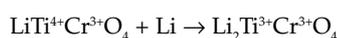
Figura 4.- Variación del potencial con la composición durante: a) la descarga de células Li/electrolito/  $LiTi_{2-x}V_xO_4$  b) la carga de células Li/electrolito/  $LiTi_{2-x}V_xO_4$ . En ambos casos la densidad de corriente utilizada ha sido de 0.1 mA/cm<sup>2</sup>.

Nos centraremos en este caso en el término con  $x=1$  por ser éste el que puede ser preparado directamente al aire, lo cual representa una ventaja adicional en un producto que pretende llegar a ser explotado de forma comercial.

La caracterización estructural realizada mediante difracción de rayos X en polvo ha mostrado como efectivamente a unos 1250°C ocurre una transformación de espinela a ramsdellita. El posible orden entre los cationes de transición que ocupan los octaedros  $[MO_6]$  mostrados en la Figura 2b ha sido analizado mediante difracción de electrones y difracción de rayos X. Los resultados obtenidos indican que ambos cationes se encuentran desordenados entre dichas posiciones octaédricas. De igual forma el análisis composicional mediante X-EDS ha revelado que tras la transformación de fase la relación catiónica entre cromo y titanio se mantiene inalterada. Sin embargo no ha sido posible determinar si lo mismo ocurre con el contenido en litio, ya que este óxido ramsdellita presenta una gran estabilidad frente al ataque químico y no ha sido posible su disolución completa por métodos que garantizan una determinación fiable e inequívoca del contenido en litio. Dada la toxicidad de  $Cr^{3+}$ , la gran estabilidad se tornará, por otro lado, en una característica imprescindible a la hora de la implantación comercial de este material.

A pesar de los problemas encontrados para determinar de forma directa el contenido en litio, veremos más adelante que la conjunción de datos electroquímicos permiten suponer que el contenido en litio sería, tras la transformación estructural, no muy distinto del inicial. Así pues, si a esto unimos la conocida estabilidad del cation trivalente de cromo, y habida cuenta de lo observado en el caso de las ramsdellitas del sistema Li-Ti-V-O, partimos del supuesto de que se ha formado una ramsdellita que puede ser descrita mediante la fórmula  $\text{LiTi}^{4+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_4$ . No obstante, la suposición, en lo que se refiere a estados de oxidación, se puede confirmar de una forma clara a la vista de los resultados encontrados mediante susceptibilidad magnética. Entre 200 y 300 K hemos observado un comportamiento paramagnético que sigue perfectamente la ley de Curie-Weiss. El valor del momento magnético efectivo, 3.78 M.B, es próximo al esperado para iones aislados  $\text{Cr}^{3+}$  teniendo en cuenta sólo la contribución de espín, 3.87 M.B. La pequeña diferencia observada es un fenómeno bien conocido en los compuestos donde el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra en un entorno octaédrico formado por oxígenos (14).

En la figura 5 puede verse el comportamiento que tiene el material  $\text{LiTiCrO}_4$  cuando actúa como el electrodo positivo de una pila de litio y es sometido a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ . La capacidad inicial de la descarga ronda los  $120 \text{ mAh/g}$ . Si la pila es recargada hasta  $3.5 \text{ V}$  y vuelta a descargar el comportamiento observado revela la reversibilidad de la reacción de reducción que tiene lugar. Dado el potencial al que ocurre ésta, y según lo observado para  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  y otros óxidos de titanio tipo ramsdellita como  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  o  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , debemos asignar el proceso que tiene lugar durante la descarga a la reducción de  $\text{Ti}^{4+}$ . Si el experimento se realiza en condiciones de equilibrio (no mostrado), la cantidad intercalada en  $\text{LiTiCrO}_4$  es prácticamente  $1\text{Li}/\text{fórmula}$ , lo que indica que la cantidad de  $\text{Ti}^{4+}$ , es próxima a la establecida por la fórmula  $\text{LiTi}^{4+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_4$ , y la capacidad máxima teórica, determinada según la reacción:



correspondería a  $157 \text{ mAh/g}$ . Esta capacidad máxima podría ser la desarrollada por este material si se usase como electrodo negativo en una batería de ion litio, siendo sus prestaciones equiparables a las obtenidas para otros óxidos de titanio también propuestos en la literatura como electrodos negativos (15-17).

Sin embargo, el material al que se refiere nuestro estudio presenta una importante diferencia, que se puede convertir en ventaja tecnológica. En la figura 6 puede observarse la oxidación de  $\text{LiTi}^{4+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_4$  cuando se usa como el electrodo positivo de una pila de litio iniciada en carga a  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  (línea continua). Se presenta también el comportamiento del polimorfo de baja temperatura, la espinela de la misma composición. La diferencia es obvia, mientras que espinela es inactiva electroquímicamente en estas condiciones, en la ramsdellita se observa una capacidad importante ( $90 \text{ mAh/g}$ ), desarrollada a un alto potencial medio ( $4 \text{ V}$ ). El material por tanto sería de utilidad como electrodo positivo en baterías recargables de litio.

El comportamiento durante un elevado número de ciclos carga-descarga no es, sin embargo, óptimo en las condiciones de trabajo utilizadas para obtener los datos reflejados en la Figura 6 puesto que en el siguiente ciclo se pierde la capacidad inicial completamente. La pérdida de capacidad con el ciclado es algo común en células experimentales donde no se optimizado ni tamaño de partícula, ni composición del elec-

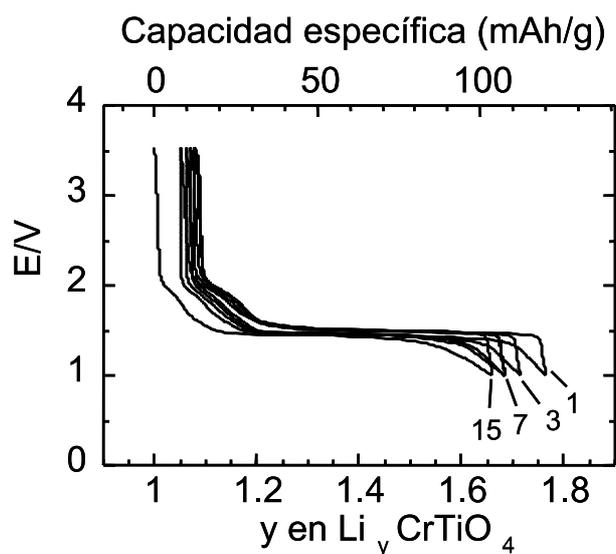


Figura 5.- Comportamiento de una célula Li/electrolito/ $\text{LiTiCrO}_4$  durante sucesivos ciclos descarga-carga en el rango  $3.5$  a  $1.2 \text{ V}$  frente al electrodo  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La densidad de corriente aplicada fue de  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .

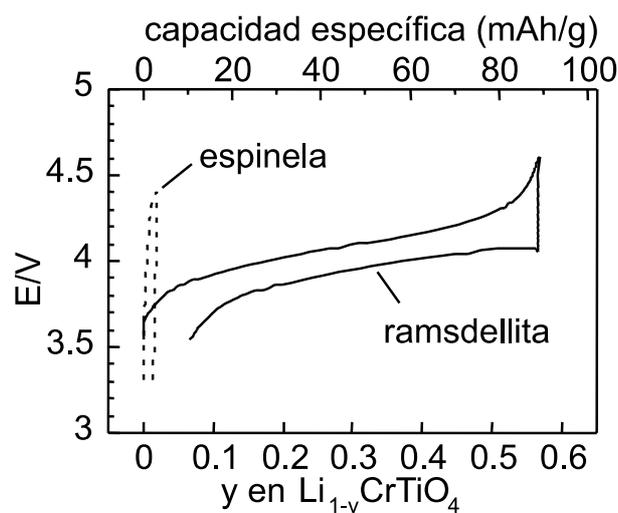


Figura 6.- Comportamiento de una célula Li/electrolito/ $\text{LiTiCrO}_4$  durante el primer ciclo carga-descarga en el rango  $3.5$  a  $4.6 \text{ V}$  frente al electrodo  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La densidad de corriente aplicada fue de  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .

trodo, tipo de electrolito, etc., sin embargo no es tan habitual que esta pérdida sea total en el segundo ciclo de funcionamiento. Pensamos que esto se debe a la incompatibilidad del material con el electrolito utilizado, que debe catalizar la oxidación de este último, ya que cuando el experimento se lleva a cabo en condiciones potencioestáticas (Ver Figura 7), en las que habitualmente se logran evitar reacciones secundarias, el comportamiento observado es el característico de reacciones de inserción-desinserción reversible, comprobándose que la pérdida de capacidad no es total aún después de cinco ciclos.

En la Figura 7 se ha mostrado también la región de bajo potencial en la que ocurre la reducción del  $Ti^{4+}$  para mostrar que los procesos son reversibles en todo el rango de potencial comprendido desde 1 hasta 4.5 V.

Debemos señalar ahora que el compuesto  $LiTi^{4+}Cr^{3+}O_4$  es un material versátil puesto que resulta de interés como electrodo negativo por intercalar litio a bajo potencial, pero también como electrodo positivo por poder extraerse litio a alto potencial (18). Podría pensarse en el desarrollo de una pila que utilizase el mismo material como ambos electrodos, esto es una pila con configuración  $LiTi^{4+}Cr^{3+}O_4$ /Electrolito/ $LiTi^{4+}Cr^{3+}O_4$ , cuyo potencial de circuito abierto sería cero, lo que haría imposible el cortocircuito durante su montaje, y que una vez iniciada en carga arrojaría un potencial medio de 2.5 V. Este nuevo dispositivo está actualmente en fase de estudio electroquímico, siendo la rápida pérdida de capacidad, observada en condiciones galvanostáticas durante la oxidación a alto potencial, el problema principal que se está intentando resolver.

### 3.3 $LiTi_{1.5}Co_{0.5}O_4$ y $LiTiFeO_4$

Las dos espinelas descritas previamente por West y col. (12) y por Weppner y col. (11) respectivamente, han sido sintetizadas siguiendo los métodos dados por estos autores. Contrariamente a los dos sistemas descritos en las secciones anteriores,  $LiTi_{2-x}V_xO_4$  y  $LiTi_{2-x}Cr_xO_4$ , en ninguna de estas espinelas se ha observado la transición a las correspondientes ramsdellitas.

Para la espinela  $LiTiFeO_4$  el tratamiento realizado por encima de  $900^\circ C$  al aire lleva a una descomposición de ésta en varias fases entre las que se puede distinguir una con estructura ortorrómbica y con un difractograma de rayos X similar al de la pseudobrookita.

Por el contrario, el análisis térmico diferencial de  $LiTi_{1.5}Co_{0.5}O_4$  ha puesto de manifiesto la existencia de una señal reversible a  $900^\circ C$  (ver Figura 8) que parece corresponder a una transición de fase reversible. No existe variación de masa en dicha transición, lo que estaría de acuerdo con la buscada transición espinela ramsdellita. No obstante el análisis mediante difracción de rayos X en polvo a alta temperatura demuestra que no hay evidencia de dicha transición, ni tampoco de un cambio significativo de la estructura media. Puesto que  $LiTi_{1.5}Co_{0.5}O_4$  es una espinela inversa (G.E: P 4<sub>3</sub>32), con el catión litio distribuido tanto en posiciones tetraédricas 8c como en octaédricas 4b y 12d (12) pensamos que la señal detectada debe corresponder a una transición orden-desorden o de redistribución catiónica, extremo que no ha podido ser confirmado hasta la fecha.

## 4. CONCLUSIONES

Tras el estudio de las posibles transformaciones a alta temperatura de diversas espinelas del tipo  $LiTi_{2-x}M_xO_4$  donde  $M=V, Cr, Fe$  y  $Co$ , hemos determinado que es posible la transformación de espinela a ramsdellita en los dos primeros casos citados, habiéndose obtenido nuevas familias de ramsdellitas  $LiTi_{2-x}V_xO_4$  y  $LiTi_{2-x}Cr_xO_4$  con  $0 \leq x \leq 1$ .

Las constituidas por titanio y vanadio presentan un comportamiento electroquímico que resulta interesante en el intervalo de bajo potencial ( $E < 2V$ ) por su posible uso como electrodo negativo en baterías de ion litio. Estos nuevos elec-

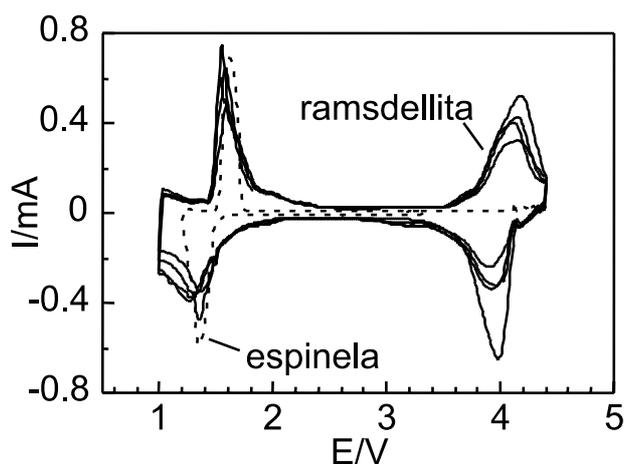


Figura 7.- Gráfica mostrando la variación de la intensidad de corriente en función del potencial cuando éste se varía a razón de  $\pm 10$  mV / 30 min., en el rango de 1 a 4.5 V.

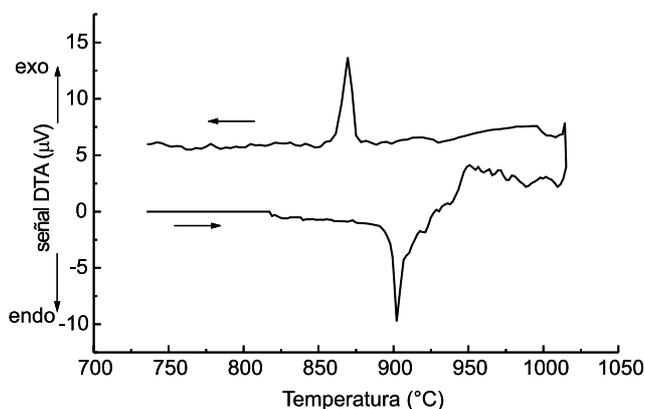


Figura 8.- Señal DTA observada durante un ciclo de calentamiento-enfriamiento de  $LiTi_{1.5}Co_{0.5}O_4$ .

trodos podrían desarrollar capacidades, en torno a 160 mAh/g, que son similares a las del compuesto sin sustituir, la ramsdellita  $LiTi_2O_4$  (167 mAh/g). El estudio de la región de alto potencial ha revelado que la entrada de vanadio provoca la disminución de la cantidad de  $Ti^{3+}$  presente en  $Li(Ti^{3+})(Ti^{4+})O_4$ .

El caso más interesante corresponde a las nuevas ramsdellitas  $LiTi_{2-x}Cr_xO_4$ . El estudio presentado sobre el término de la serie con  $x=1$ , que se ha considerado el más relevante, ha permitido proponer a este nuevo material como un buen candidato a electrodo negativo en baterías recargables de litio. Éste desarrolla una capacidad teórica máxima de 157 mAh/g a un potencial medio de 1.5 V. Si actuase como el electrodo positivo podría desarrollar una capacidad que, para el caso de una densidad de corriente de  $0.1$  mA/cm<sup>2</sup> se ha estimado en 90 mAh/g a un potencial medio de 4 V. Así pues el material  $LiTiCrO_4$  puede ser calificado como un electrodo versátil.

La transformación espinela - ramsdellita ha mostrado pues que es una ruta de interés para el desarrollo de nuevos materiales que puedan actuar como electrodos en baterías recargables de litio o de ion litio.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la CICYT (proyectos MAT98-1053-C04-04 y MAT- 2001-3713-C04-01) y a la Universidad San Pablo CEU la financiación recibida para el desarrollo del trabajo aquí descrito.

## BIBLIOGRAFÍA

1. D. Guyomard en "Energy Storage Systems for Electronics" Capítulo 9. "Advanced Cathode Materials for Lithium Batteries" pag. 273. Editado por T. Osaka y M. Datta. Gordon and Brech Publishers.. 2001
2. K. Amine, H. Yasuda and M. Yamachi, "Olivine LiCoPO<sub>4</sub> electrode material for lithium batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**(4), 178-179 (2000).
3. H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto and A.R. West, "A novel cathode Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> for lithium ion batteries operating over 5 volts", *J. Mater. Chem.*, **8**(4), 837-839 (1998).
4. J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai and K. Aoki, "Topotactic oxidation of ramsdellite-type Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>, a new polymorph of titanium dioxide: TiO<sub>2</sub>(R)", *J. Solid State Chem.*, **13**,7-36 (1994).
5. R. Amandi, A. Kuhn and F. García-Alvarado, "Lithium insertion in the ramsdellite-type polymorph of TiO<sub>2</sub>", 7th European Conference on Solid State Chemistry, 1999, Madrid (Spain).
6. M.E. Arroyo y de Dompablo, E. Morán, A. Várez and F. García-Alvarado, "Electrochemical lithium intercalation in Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-ramsdellite structure", *Mat. Res. Bull.*, **32**(8), 993-1001(1997).
7. R.K.B. Gover, J.R. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai and J.T.S. Irvine, "Investigation of ramsdellite titanates as possible new negative electrode materials for Li batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **146**(12), 4348-4353 (1999).
8. A. Kuhn, R. Amandi and F. García-Alvarado, "Electrochemical lithium insertion in TiO<sub>2</sub> with the ramsdellite structure", *J. Power Sources*, **92**, 221-227 (2001).
9. R.K.B. Gover, J.T.S. Irvine and A.A. Finch, "Transformation of LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from spinel to ramsdellite on heating", *J. Solid State Chem.*, **132**, 382-388 (1997).
10. G. Blasse, "The crystal structure of some compounds of the type LiMe<sup>3+</sup>Me<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> and LiMe<sup>2+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 230-231 (1963).
11. S. Scharner, W. Weppner and P. Schmid-Beurmann, "Cation distribution in ordered spinels of the Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", *J. Solid State Chem.*, **134**, 170-181 (1997).
12. H. Kawai, M. Tabuchi, M. Nagata, H. Tukamoto and A.R. West, "Crystal chemistry and physical properties of complex spinels Li<sub>2</sub>MM'<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (M=Mg, Co, Ni, Zn; M'=Ti, Ge)", *J. Mater. Chem.*, **8**(5), 1273-1280 (1998).
13. R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
14. F.E. Mabbs y D.J. Machin en "Magnetism and Transition Metal Complexes", Chapman and Hall Ltd. 1973; R.L. Carlin en "Magnetochemistry", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1986
15. T. Ohzuku and T. Kodama, "Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium nonaqueous cells", *J. Power Sources*, **14**, 153-166 (1985)
16. K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. haering, Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>2/3</sub>O<sub>4</sub>", *J. Power Sources*, **26**, 397-402 (1989).
17. G.X. Wang, D.H. Bradhurst, S.X. Dou and H.K. Liu, "Spinel Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>2/3</sub>]O<sub>4</sub> as anode material for lithium ion batteries", *J. Power Sources*, **83**, 156-161 (1999).
18. M. Martín Gil, A. Kuhn and F. García Alvarado, "Óxido de litio, titanio y cromo con estructura tipo ramsdelita: un nuevo electrodo versátil para baterías recargables de litio y de ion litio", patente española solicitada con fecha de prioridad 13 de junio de 2001.

Recibido: 26.11.01

Aceptado: 10.04.02

