

# Síntesis y caracterización estructural del compuesto de intercalación $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ( $x=2.25$ )

M.E. ARROYO Y DE DOMPABLO<sup>A,C</sup>, E. MORÁN<sup>A</sup>, A. VÁREZ<sup>B</sup>,  
Y F. GARCÍA-ALVARADO<sup>C</sup>

<sup>A</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

<sup>B</sup>Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid, 28911 Leganés, Madrid.

<sup>C</sup>Departamento de Química Inorgánica y Materiales. Facultad de CC Experimentales y Técnicas, Universidad San Pablo-CEU. Urbanización Montepríncipe, 28668 Boadilla del Monte, Madrid.

Por intercalación electroquímica de litio en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , con estructura tipo Ramsdellita, se forma la solución sólida  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , con límites de composición  $2.0 \leq x \leq 2.25$ . Aunque en el límite superior la estructura de  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  presenta un cierto desorden a lo largo de la dirección [010], se mantiene el armazón la estructura tipo Ramsdellita del compuesto inicial. La estrecha relación estructural entre ambas fases,  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , permite que el proceso de intercalación se produzca de forma reversible.

*Palabras clave:* Intercalación electroquímica, electrodos de intercalación, baterías de litio, Ramsdellita

## Synthesis and structural characterisation of the compound of intercalation $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ( $x=2.25$ )

A solid solution  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $2.0 \leq x \leq 2.25$ ) can be obtained by electrochemical lithium insertion in Ramsdellite- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . The upper limit  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $x=2.25$ ) has been studied by means of X-ray diffraction and selected area electron diffraction techniques. Although certain disorder along the [010] direction appears, the initial Ramsdellite framework of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  is maintained in  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ . The absence of relevant structural changes explain the high reversibility of the lithium intercalation reaction in Ramsdellite- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

*Key words:* Electrochemical intercalation, intercalation electrodes, lithium batteries, Ramsdellite.

## 1. INTRODUCCION

La estructura tipo Ramsdellita (*G.E. Pbnm*) puede describirse a partir de cadenas dobles de octaedros  $[\text{M}'\text{-O}_6]$  que comparten aristas a lo largo de la dirección [001]. Estas cadenas, están a su vez unidas en el plano *ab* mediante los vértices de los poliedros  $[\text{M}'\text{-O}_6]$  (véase figura 1). Tal disposición espacial da lugar a la existencia de túneles de dimensiones  $2 \times 1$  octaedros paralelos al eje *c* (1). Estos túneles pueden ser ocupados por cationes que se acomodan en algunas de las posiciones cristalográficas *4c* del grupo espacial *Pbnm* dando lugar a una composición por celda unidad de  $\text{M}_4\text{M}'_4\text{O}_8$ . En el caso del compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , los cationes litio se sitúan tanto en posiciones *M* (túneles) como en posiciones octaédricas *M'* (entramado estructural ó esqueleto) (2). Así, la distribución catiónica de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  referida a la estequiometría  $\text{M}_4\text{M}'_4\text{O}_8$  de la estructura Ramsdellita puede expresarse como:  $(\text{Li}_{1.72} \square_{2.28})_{\text{túneles}} [\text{Ti}_{3.43} \text{Li}_{0.57}\text{O}_8]_{\text{esqueleto}}$ , donde  $\square$  hace referencia a las posiciones cristalográficas *4c* no ocupadas respecto a la estequiometría  $\text{M}_4\text{M}'_4\text{O}_8$ , y que pueden ser ocupadas por especies de carga y tamaño adecuados, tales como otros cationes litio (3).

En un trabajo previo (4), se ha observado que durante la intercalación electroquímica de litio en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , con estructura tipo Ramsdellita, se forman tres soluciones sólidas  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , con los siguientes límites de composición:

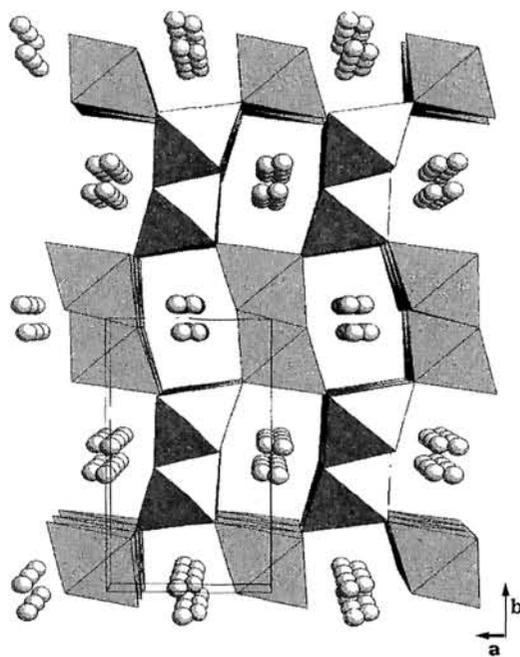


Fig. 1. Representación esquemática de la estructura del compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Ramsdellita.

$0 \leq x \leq 0.17$ ,  $0.18 \leq x \leq 0.85$  y  $2.0 \leq x \leq 2.25$ . Hay que destacar que el compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mediante la intercalación electroquímica de 2.25 cationes litio a un bajo potencial (1.3 Volts *versus*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) desarrollaría una capacidad específica teórica máxima de 235 Ah/Kg, si se usase como electrodo negativo en baterías recargables de ion litio. Dicha magnitud, se sitúa en el rango de los materiales usados actualmente como ánodo en este tipo de baterías (5). Por otra parte, la alta reversibilidad de la reacción de intercalación hace de este compuesto un material realmente prometedor en la tecnología de baterías recargables de litio (4). En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización estructural mediante difracción de rayos-X y de difracción de electrones de la fase con más alto contenido en litio,  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto inicial  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  se sintetizó a partir de las cantidades estequiométricas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  previamente secados. En un primer tratamiento, la mezcla se calentó a  $800^\circ\text{C}$  para descomponer el carbonato, posteriormente se trató a  $1100^\circ\text{C}$  durante 48 horas y finalmente se dejó enfriar en aire.

La síntesis de la fase  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  se realizó por vía electroquímica. Una pastilla de 25 mg de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  se dispuso como electrodo positivo en una célula Swagelok (6) frente a litio metal como electrodo negativo. Como electrolito se usó una disolución 1M de  $\text{LiClO}_4$  en DEE y EC (50:50). La célula fue conectada a un galvanostato donde se pasó una corriente pulsada de  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 0.2 horas y tiempo de relajación de 2 horas. La célula fue así descargada hasta 1 V *versus*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  potencial que corresponde a la composición  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Los diagramas de difracción de rayos-X fueron tomados *in situ* durante el proceso de descarga de una célula de configuración  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{electrolito}/\text{litio}$ . Como electrolito se utilizó una disolución 1M de  $\text{LiPF}_6$  en EC y DMC (2:1). Dicha célula dispone de una ventana de Berilio transparente a los rayos-X. En este caso, la célula fue descargada a intensidad de corriente constante equivalente a la inserción de 1 Li /30h. El proceso de intercalación se siguió mediante la utilización de un difractor Siemens D-5000 equipado con una radiación monocromática  $\text{Cu K}\alpha$ . Los diagramas de difracción de rayos-X fueron recogidos en un intervalo de ángulos 2 teta entre  $5-40^\circ$ , con un tamaño de paso de 0.02 grados y tiempo de conteo de 8 s.

El estudio por difracción de electrones se realizó mediante un microscopio electrónico JEOL 2000 FX cuyo goniómetro permite una doble inclinación de  $\pm 45^\circ$ . La preparación de la rejilla con la fase  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  fue realizada bajo atmósfera inerte exenta de humedad ( $<0.5 \text{ ppm}$ ).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 2 se muestra la curva cronopotenciométrica correspondiente al proceso de síntesis de la fase  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  mediante intercalación electroquímica de litio en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Durante este proceso se distinguen cuatro zonas en las que la variación del potencial frente a la composición adquiere distintas pendientes, y que se han denominado I, II, III y IV. Los procesos I, II y IV corresponden a la formación de soluciones sólidas  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  con valores de x comprendidos entre  $0 \leq x \leq 0.17$ ,  $0.18 \leq x \leq 0.85$  y  $2.0 \leq x \leq 2.25$ , respectivamente (4).

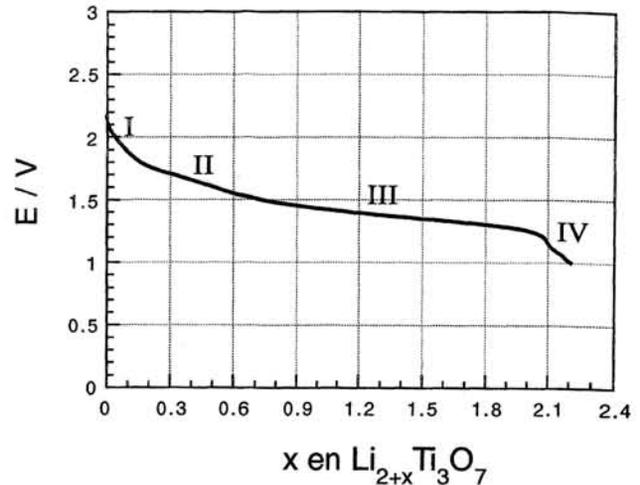
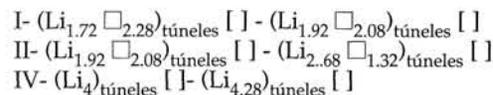


Fig. 2. Cronopotenciograma de una célula de configuración  $\text{Li} / 1 \text{ M LiClO}_4 + \text{DEE} + \text{EC} (50:50) / \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Teniendo en cuenta la celda unidad descrita anteriormente,  $(\text{Li}_{1.72} \square_{2.28})_{\text{túneles}} [(\text{Ti}_{3.43} \text{Li}_{0.57})\text{O}_8]_{\text{esqueleto}}$ , las soluciones sólidas I, II y IV se expresarían:



donde [ ] representa  $(\text{Ti}_{3.43} \text{Li}_{0.57})\text{O}_8]_{\text{esqueleto}}$

Grins y West. (7) han descrito las posiciones existentes en la celda unidad ideal de la estructura tipo Ramsdellita, véase Tabla I. En el caso del compuesto de partida  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , se ha encontrado que los cationes litio situados en los túneles, se distribuyen al azar en las posiciones C1 y C4 de la estructura ideal [8]. Por otro lado, los cuatro huecos tetraédricos C1 y los cuatro huecos tetraédricos C4 existentes por celda unidad, no pueden ser ocupados simultáneamente, dada la proximidad entre ellos [8]. De esta forma, el máximo contenido en litio para esta estructura sería el correspondiente a  $\text{Li}_{3.50}\text{Ti}_3\text{O}_7$  ésto es, cuatro cationes M distribuidos entre dichos huecos tetraé-

TABLA I  
COORDENADAS DE LAS POSICIONES EN LA CELDA UNIDAD IDEAL DE LA RAMSDELLITA (G.E. Pbnm)\*

POSICIÓN	NOTACIÓN DE WYCKOFF	COORDENADAS		
		x	y	z
Oxígeno P1	4c	0.6642	0.2714	1/4
Oxígeno P2	4c	0.2500	-0.0214	1/4
Sitio octaédrico E	4c	-0.0429	0.1250	1/4
Sitio tetraédrico B1	4c	0.06036	0.4482	1/4
Sitio tetraédrico B2	4c	0.3107	0.3018	1/4
Sitio oct. dis. A1	4c	0.0429	0.6250	1/4
Sitio oct. dis. A2	4c	-0.0429	0.3750	1/4
Sitio tetr. dis. D	8c	0.0429	0.6250	1/4
Sitio tetr. dis. C1	4c	-0.0547	0.5905	0
Sitio tetr. dis. C2	4c	0.1405	0.6595	1/4
Sitio tetr. dis. C3	4c	0.0261	0.3262	1/4
Sitio tetr. dis. C4	4c	-0.1119	0.4238	1/4

\* tomada de la referencia 7

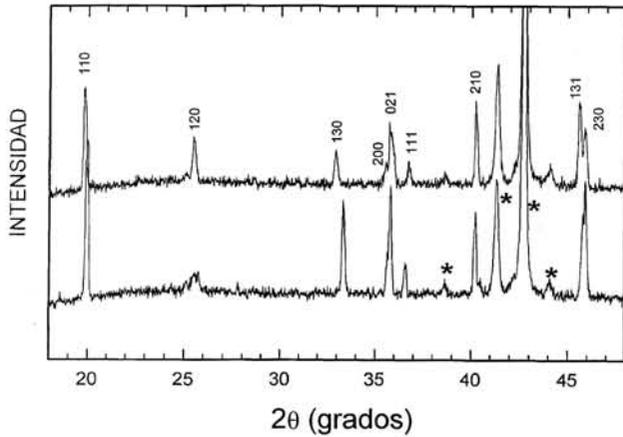


Fig. 3. Diagramas de difracción de rayos-X de (a)  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y (b)  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , \* indica las reflexiones del portamuestras.

dricos,  $\text{M}_4\text{M}'_4\text{O}_8$  (8). Según estas consideraciones, las zonas I, II y III detectadas durante la intercalación electroquímica de litio en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  corresponderían al llenado del 100% de las posiciones vacantes accesibles C1 y C4, llegándose al final de la zona III a la composición  $\text{M}_4\text{M}'_4\text{O}_8$ , esto es,  $(\text{Li}_4)_{\text{túneles}}[(\text{Ti}_{3.43}\text{Li}_{0.57})\text{O}_8]_{\text{esqueleto}}$ . Puesto que la solución sólida IV empieza a formarse una vez alcanzado el límite composicional establecido para la estructura tipo Ramsdellita, la caracterización estructural de la fase con alto contenido en litio  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , es un paso necesario para comprender el proceso de intercalación en el compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

En la figura 3 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de las fases  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Se puede observar como algunas reflexiones [(110) y (130)] del compuesto litiado  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  se desplazan a ángulos menores respecto de los del

material de partida. Este último cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Pbnm con parámetros de red  $a=5.040(8)$  Å,  $b=9.531(4)$  Å y  $c=2.940(6)$  Å ( $V=141,22(7)$  Å<sup>3</sup>), valores que están de acuerdo con los encontrados por otros autores (2-3). Los parámetros obtenidos para el compuesto  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  resultaron ser:  $a=5.037(2)$  Å,  $b=9.688(4)$  Å,  $c=2.923(1)$  Å,  $V=142,64(3)$  Å<sup>3</sup>, de tal forma que se produce una expansión de la celda unidad como consecuencia de la entrada de estos iones litio.

En las figuras 4 y 5 se muestran algunos de los diagramas de difracción de electrones más característicos de ambas fases  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Las figuras 4a y 4b corresponden a los diagramas de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [100] de las fases  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , respectivamente. En el caso de  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  se observa un alargamiento de los máximos de difracción a lo largo de la dirección [010], que se mantiene al girar el cristal (figura 5a,b). Este alargamiento a lo largo de la dirección  $b^*$  indica un posible desorden en los planos perpendiculares al eje  $b$  real. La aparición del máximo de difracción correspondiente a la reflexión (010), prohibida en el grupo espacial Pbnm se puede interpretar considerando efectos de difracción múltiple. En la figura 5c se presenta un diagrama con el mismo eje de zona que el correspondiente a la figura 5b pero tomado en el borde del cristal. Ahora se observa como el alargamiento de los máximos de difracción es más acusado, lo que indica un distinto grado de orden/desorden en esta zona del cristal posiblemente relacionado con un gradiente en la concentración de litio.

Aunque la inserción litio en la estructura  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - Ramsdellita, conlleva un desorden a lo largo de la dirección [010], en las direcciones [100] y [001] no se ha encontrado variación alguna respecto a la fase de partida. Esto, es consistente con el hecho de que la expansión de la celda unidad de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  al insertar litio se origine fundamentalmente por un alargamiento del eje  $b$  de la celda unidad, como ha sido

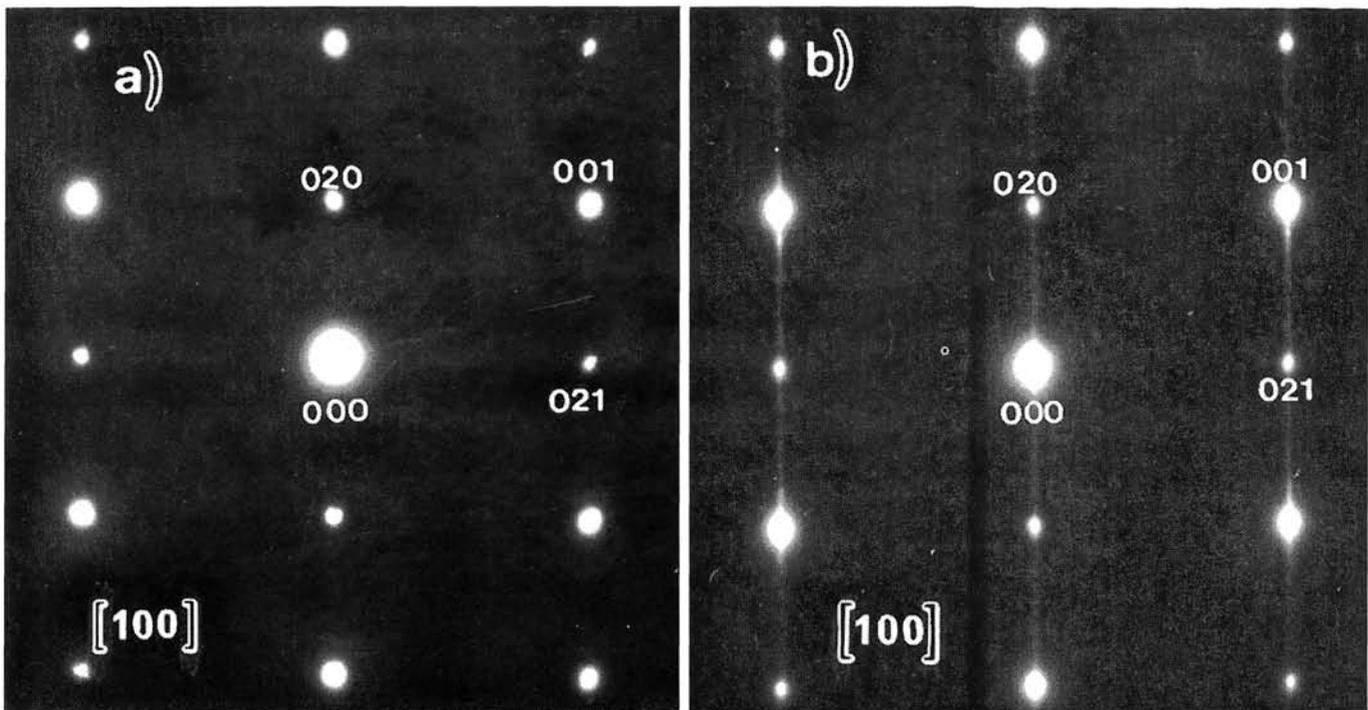


Fig. 4. Diagramas de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [100] de (a) fase  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y (b) fase  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

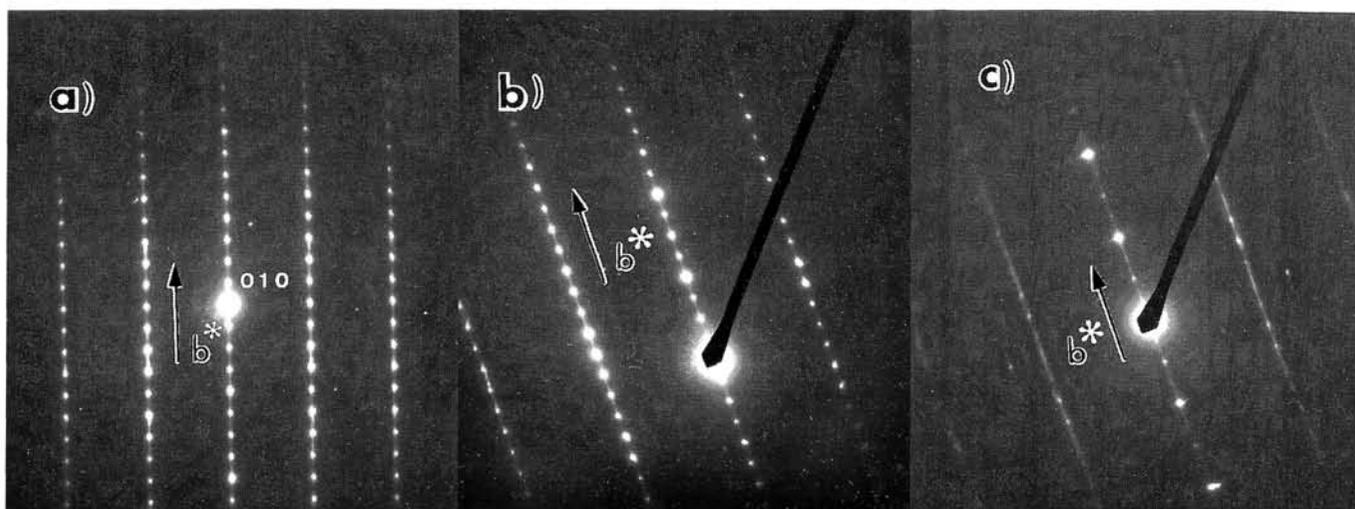


Fig. 5. Diagramas de difracción de electrones de la fase  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  (a) a lo largo del eje de zona  $[10-1]$  (b) a lo largo del eje de zona  $[10-2]$  en el interior del cristal (c) a lo largo del eje de zona  $[10-2]$  en el borde del cristal.

detectado por difracción de rayos-X. Akimoto *y col.* han realizado un estudio sobre la oxidación topotáctica del compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_8$  -Ramsdellita, donde todo el litio se sitúa en los túneles de la estructura (9). Durante este proceso de desintercalación, las fases  $\text{Li}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$  mantienen tanto la simetría ortorrómbica como el grupo espacial del compuesto  $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_8$  -Ramsdellita. La desintercalación de litio en  $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_8$  va acompañada por la rotación de las cadenas dobles de octaedros alrededor del eje helicoidal paralelo al eje  $a$ , este desplazamiento atómico tiene un efecto notorio exclusivamente a lo largo de la dirección  $[010]$ . De forma análoga, la inserción de 2.25 cationes litio en la estructura tipo Ramsdellita de  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  puede dar lugar a efectos semejantes. De esta forma, posiciones inicialmente no accesibles, o bien nuevas posiciones, pueden ser ocupadas por más cationes litio manteniéndose a lo largo de todo el proceso de inserción la estructura tipo Ramsdellita.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido un nuevo compuesto,  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , por inserción electroquímica de litio en  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -Ramsdellita. El seguimiento de la reacción de inserción mediante difracción de rayos-X ha permitido la caracterización estructural del compuesto de intercalación  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , el cual presenta una celda ortorrómbica de parámetros muy similares al compuesto de partida  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . El estudio del compuesto  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$  mediante difracción de electrones permite detectar efectos de desorden a lo largo de la dirección  $[010]$ . Podemos justificar así que la inserción de 2.25 iones litio a bajo potencial en el compuesto  $\text{Li}_{4.25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Ramsdellita sea reversible, proporcionado una capacidad específica de 235 Ah/Kg lo que hace a dicho material un buen candidato como ánodo en baterías de ion litio.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CICYT (MAT 95/0809) por la financiación recibida, así como al Profesor J.M. Tarascon por poner a disposición de este equipo sus instalaciones de difracción "in situ". De igual forma EAdD agradece a la UCM el apoyo económico recibido a través de una beca predoctoral. FGA expresa también su gratitud a la Universidad San Pablo-CEU por el proyecto de investigación 5/96. ♦

#### BIBLIOGRAFÍA

1. A.M. Byström, "The Crystal Structure of Ramsdellite, an Orthorhombic Modification of  $\text{MnO}_2$ ", *Acta Chem. Scand.*, **3**, 163-173, (1949)
2. J.B. Boyce and J.C. Mikkelsen, "Anisotropic Conductivity in a Channel-Structured Superionic Conductor:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ", *Solid Stat. Comm.*, **31**, 74-77, (1979)
3. C.J. Chen and M. Greenblatt, "Lithium insertion into  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ", *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1347-1352, (1985)
4. M.E. Arroyo y de Dompablo, E. Morán, A. Várez and F. García-Alvarado, "Electrochemical Lithium Intercalation in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -Ramsdellite Structure" *Mat. Res. Bull.*, **32**, 993-1001, (1997)
5. K. Brandt, "Historical development of secondary lithium batteries" *Solid Stat. Ionics*, **69**, 173-183, (1994)
6. J.M. Tarascon, "The spinel phase of lithium manganese oxide ( $\text{LiMnO}_2$ ) as a cathode in secondary lithium cells" *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2089-2099, (1985)
7. J. Grins y A.R. West, "Ionic Conductivity and Crystal Chemistry of Ramsdellite Type Compounds,  $\text{Li}_{2+x}(\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Sn}_3)\text{O}_8$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$  and  $\text{Li}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_3\text{O}_8$ ,  $0 \leq x \leq 1$ " *J. Solid. Stat. Chem.*, **65**, 265-271, (1986)
8. I. Abrahams, P.G. Bruce, W.I.F. David and R. West, "Refinement of the Lithium Distribution in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Using High-Resolution Powder Neutron Diffraction", *J. Solid State Chem.*, **78**, 170-177, (1989)
9. J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki and H. Takei, "Topotactic Oxidation of Ramsdellite-type  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ , a New polymorph of Titanium Dioxide:  $\text{TiO}_2$  (R)", *J. Solid State Chem.*, **113**, 27-36 (1994).