



Optimización de espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ para electrodos positivos de baterías recargables de ion-litio mediante ajuste del dopado y de la temperatura de síntesis

J.M. AMARILLA, R.M. ROJAS, M.L. PÉREZ-REVENGA, M. G. LAZARRAGA, S. MANDAL, J.M. ROJO
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid.

Se han sintetizado espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.33$) con óptimas propiedades electroquímicas en la región de 4V mediante un procedimiento original basado en la reacción a 750° C entre las espinelas $\text{Co}_{3y/2}\text{Mn}_{3-3y/2}\text{O}_4$ obtenidas a temperatura ambiente y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Los materiales obtenidos se han caracterizado por difracción de rayos-X, y la disminución del parámetro de red observada ha sido asociada con el aumento del porcentaje de dopante. Se han estudiado las propiedades electroquímicas mediante ciclaje galvanostático en una celda de litio. Se ha analizado la influencia del dopado en la capacidad, el potencial redox y la ciclabilidad de las espinelas sintetizadas. El compuesto $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ es el material que presenta las mejores propiedades electroquímicas, con una capacidad inicial de $Q = 121.7 \text{ mA h g}^{-1}$ y una reversibilidad por ciclo del 99.86%.

Palabras clave: LiMn_2O_4 , espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, material de cátodo, batería de litio.

Optimization of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel positive electrodes for li-ion batteries by adjusting dopand and synthesis temperature

The synthesis of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.33$) spinels with optimised electrochemical performances in the 4V region has been carried out. They have been obtained by an original procedure designed by us, based on the reaction at 750°C between the corresponding amounts of $\text{Co}_{3y/2}\text{Mn}_{3-3y/2}\text{O}_4$ spinels precursors obtained at room temperature, and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. The samples have been characterized by X-ray powder diffraction, and the diminution observed in the lattice parameter has been associated with the increase of the dopant content. Electrochemical properties of the spinels have been analysed by galvanostatic cycling in a lithium cell. The influence of the dopant content on the capacity, the redox potential, and the cyclability of the spinels have also been studied. The $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ material is the one showing better properties, with a starting capacity of $Q = 121.7 \text{ mA h g}^{-1}$ and 99.86% reversibility by cycle.

Keywords: LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinels, cathode material, lithium battery.

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías de ion-litio (BaLi) son los acumuladores que ofrecen las mejores prestaciones electroquímicas (1, 2). Sus energías específicas (gravimétrica y volumétrica) son prácticamente el doble de las baterías de níquel-cadmio o níquel-hidruro metálico. Por ello, son las más utilizadas actualmente en aplicaciones portátiles de alto consumo, tales como telefonía móvil y ordenadores portátiles, entre otras. El electrodo positivo utilizado en las actuales BaLi comerciales es el óxido laminar LiCoO_2 ; sin embargo y debido a su elevado coste, en los últimos años se están realizando numerosas investigaciones centradas en la búsqueda de nuevos materiales de cátodo para estos acumuladores electroquímicos (2). De todos los materiales ensayados, la espinela LiMn_2O_4 es uno de los compuestos más adaptados para sustituir a la cobaltita de litio en la próxima generación de BaLi (2, 3). Además de poseer un elevado potencial redox ($\approx 4\text{V}$), el LiMn_2O_4 tiene un bajo coste y un reducido impacto medioambiental. Actualmente, la limitación más importante de la manganita de litio es su lenta pero progresiva pérdida de capacidad en sucesivos ciclos de carga/descarga (4, 5). Varias son las causas responsables de dicha pérdida (5), de ellas, la distorsión tetragonal que sufre el material al final de la etapa de descarga y que se atribuye al efecto Jahn-Teller de los Mn^{3+} parece ser la más determinante. Para eliminar dicha distorsión se propuso aumentar el estado de oxidación medio del manganeso por encima de 3.5⁺. Para alcanzar este objetivo se han llevado a cabo numerosos trabajos en los que se describe el dopado del LiMn_2O_4 con cantidades variables de diversos cationes metálicos en estado de oxidación 3⁺ o inferiores (6-9). De ellos, los cationes que

han dado mejores resultados son los metales de la primera serie de transición con estado de oxidación 3⁺ (6). En especial el cobalto se ha mostrado como uno de los cationes que ha dado lugar a espinelas dopadas con mejores prestaciones electroquímicas (10-16).

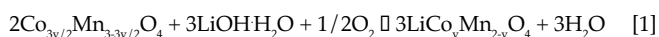
En un trabajo previo (11) hemos descrito la síntesis a 600°C de diversas espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ en un amplio rango de composición ($0 \leq y \leq 0.66$), utilizando un procedimiento original. El método desarrollado consiste en una primera etapa en la que se obtienen a temperatura ambiente las espinelas mixtas $\text{Co}_{3y/2}\text{Mn}_{3-3y/2}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.66$); posteriormente estos compuestos se hacen reaccionar con $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a temperatura moderada. Es importante destacar que no es necesaria una etapa posterior de recocido para obtener las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ como fases puras. Los estudios realizados sobre estos materiales permitieron concluir que el dopado con cobalto mejoraba notablemente la ciclabilidad de la espinela. Sin embargo, dicha mejora iba acompañada de una pérdida de capacidad que era mayor al aumentar el contenido en dopante. Existen varias publicaciones en las que se indica que la repuesta electroquímica de electrodos basados en el LiMn_2O_4 depende fuertemente de las condiciones de síntesis (7, 8, 15, 17), obteniéndose espinelas con óptimas características electroquímicas para temperaturas de síntesis entre 700 y 800°C.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en este trabajo se presentan los resultados del estudio que hemos realizado encauzado hacia la optimización de las propiedades electroquímicas de las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ obtenidas empleando el procedimiento desarrollado

en nuestro laboratorio. Para ello se han sintetizado muestras con bajo contenido en dopante, ensayando un estrecho rango de composición ($0 < y \leq 0.33$) y como temperatura de síntesis 750°C .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$) se han obtenido mediante reacción en estado sólido entre $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y la correspondiente espinela mixta $\text{Co}_{3y/2}\text{Mn}_{3-3y/2}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$) obtenida a temperatura ambiente, tal como se ha descrito en la referencia (11), de acuerdo con la ecuación:



Las correspondientes mezclas estequiométricas de reactivos se calentaron a $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 450°C , manteniéndose a esta temperatura durante 5h, a continuación se llevaron hasta 750°C a $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se mantuvieron a esta temperatura durante 24 h. El enfriamiento hasta temperatura ambiente se realizó también a $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X. Los diagramas se recogieron a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens D 501 con radiación CuK_α en el intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ en un barrido por pasos, con tamaño de paso de $0.02^\circ(2\theta)$ y tiempo de contaje de 1 s paso⁻¹. Los parámetros de celda se refinaron con el programa CELREF V3 (18).

El estudio de las propiedades electroquímicas se ha llevado a cabo en celdas $\text{Li}/\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ de dos electrodos. El cátodo es un material compuesto ("composite") formado por la espinela como material electroquímicamente activo (85 % peso), negro de acetileno como conductor electrónico (10%) y EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) como aglomerante para mejorar las propiedades mecánicas del electrodo "composite" (5%). Para la preparación de los electrodos, los tres componentes se mezclaron en ciclohexano, disolviéndose en este medio el EPDM. Posteriormente, el disolvente se eliminó por evaporación a temperatura ambiente y el polvo resultante se prensó a $5\text{Kp}\cdot\text{cm}^{-2}$ obteniéndose pastillas de 1.13cm^2 de área y $\approx 35\text{mg}$ de masa total. Las celdas electroquímicas fueron ensambladas en una caja seca en células tipo Swagelock® siendo el electrolito utilizado una disolución 1M de LiPF_6 en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (EC/DMC) suministrada por Merck y el ánodo una lámina de litio metálico, el cual actúa también como electrodo de referencia. Las medidas electroquímicas se han realizado en un galvanostato/potenciostato multicanal Arbin BT2043 utilizando una densidad de corriente constante de $j \approx 0.8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (C/5). El rango de potencial explorado ha sido $3.3 \leq E(\text{V}) \leq 4.5$.

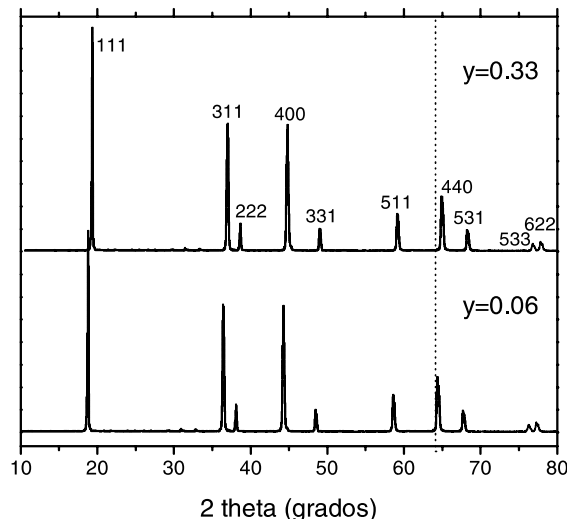


Fig. 1: Diagramas de difracción de rayos-X de espinelas $\text{LiCo}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ y $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ sintetizadas a 750°C .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización estructural

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas son todos similares y a su vez corresponden a los de una espinela cúbica [ficha 35-0782 JCPDS]. En la Fig. 1 se presentan los correspondientes a las muestras $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ para las composiciones $y = 0.06$ y 0.33 . En ellos únicamente se observa la presencia de los máximos de difracción correspondientes a la fase espinela, indicando que a 750°C las espinelas han sido obtenidas como fases puras. Los valores de los parámetros reticulares determinados para cada una de las muestras se indican en la Tabla I. Estos valores están comprendidos entre $a = 8.2411(7)\text{Å}$ para el LiMn_2O_4 y $a = 8.178(1)\text{Å}$ para la espinela de composición $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$. En la Fig. 2 se presentan, junto con los valores del parámetro de las espinelas obtenidas a 750°C , los parámetros determinados para las composiciones sintetizadas a 600°C en un trabajo anterior (11). Se observa que los valores del parámetro de red en estas últimas son sensiblemente menores que los de las espinelas de la misma composición, pero obtenidas a 750°C . El incremento del valor del parámetro en función de la temperatura de tratamiento es un hecho experimental observado en espinelas dopadas (12), y estudiado en detalle en el LiMn_2O_4 obtenido a moderada temperatura. El estudio por difracción de neutrones de este material mostró la existencia de

TABLA I: PARÁMETRO DE RED, CAPACIDAD TOTAL EN DESCARGA, POTENCIALES Y CAPACIDADES DE LAS DOS ETAPAS DE REDUCCIÓN Y PORCENTAJE DE REVERSIBILIDAD POR CICLO PARA ESPINELAS $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$).

y en $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$	Parámetro de red (Å)	Q_{total} (mAhg ⁻¹) [*]	E_1 (V) [*]	Q_1 (mAhg ⁻¹) [*]	E_2 (V) [*]	Q_2 (mAhg ⁻¹)	Reversibilidad por ciclo (%)
0	8.2411(7)	110.3	3.955	68.6	4.067	41.7	99.36
0.06	8.237(1)	102.9	3.947	65.9	4.068	36.9	99.36
0.11	8.2215(6)	119.4	3.957	72.4	4.085	47.1	99.86
0.17	8.214(1)	106	3.893	67.6	4.044	38.4	99.83
0.2	8.210(1)	103.3	3.953	71.6	4.083	31.7	99.67
0.25	8.1984(7)	102.2	3.887	67.5	4.07	34.7	99.76
0.33	8.178(1)	88.2	3.933	62.4	4.086	25.9	99.71

(*) Datos registrados durante la etapa de descarga del segundo ciclo.

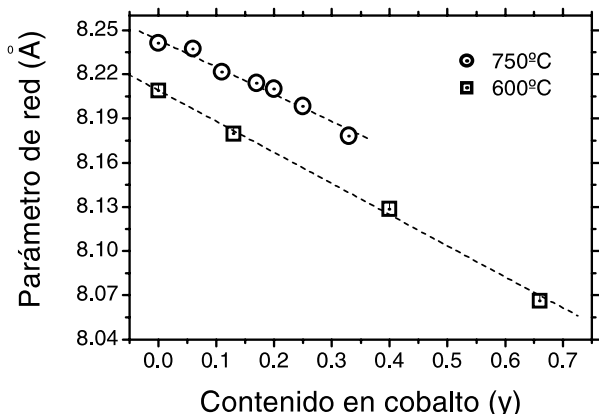


Fig. 2: Variación de los parámetros de red de espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ sintetizadas a 750°C. A modo de comparación se han incluido los parámetros de red de las espinelas sintetizadas a 600°C en un trabajo anterior (11).

vacantes Li en las posiciones 8a tetraédricas y de manganeso en las posiciones 16d octaédricas, siendo el valor del parámetro de la espinela obtenida a 500°C, $a = 8.179(3)\text{Å}$ (17). El posterior tratamiento de la muestra a temperatura superior conlleva la eliminación de vacantes catiónicas y conduce a la obtención de la espinela estequiométrica con un valor del parámetro para el material obtenido a 800°C, de $a = 8.247(1)\text{Å}$ (19). Diversos estudios de espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) de espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ han demostrado que el Co^{3+} sustituye al Mn^{3+} en las posiciones octaédricas 16d de la estructura espinela, incluso para elevadas cantidades de dopante (20). Por tanto, la progresiva disminución del parámetro reticular observada al aumentar el contenido en dopante viene justificada por el menor tamaño del Co^{3+} frente al del Mn^{3+} al que sustituye (21).

3.2. Propiedades electroquímicas

En la Fig. 3 se comparan las curvas de descarga del segundo ciclo¹ de las celdas $\text{Li} // \text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ registradas a $j \approx 0.8 \text{ mA cm}^{-2} (\text{C}/5)$. Todas las curvas presentan un amplio plateau en la región de 4V, aunque la capacidad Q, suministrada por la espinela depende del contenido en cobalto. A modo de ejemplo, en la Fig. 4 se representan las curvas de capacidad incremental y de descarga de las espinelas con $y = 0.11$ y 0.33. Este tipo de representación es muy útil para el tratamiento de datos galvanostáticos, especialmente para la obtención de los potenciales redox. En ambas muestras, la inserción de litio en la espinela, que es la reacción electroquímica que tiene lugar en la región de 4V durante la descarga, se desarrolla en dos etapas bien diferenciadas a potenciales muy próximos, $E_1 \approx 3.95 \text{ V}$ y $E_2 \approx 4.07 \text{ V}$. Al aumentar el contenido en dopante se observa una disminución de la capacidad, la cual es muy notable para E_2 , como muestra la disminución acusada de la intensidad del correspondiente pico en la curva derivada (Fig. 4). Los datos de capacidad total, potencial redox y capacidades de las dos etapas de reducción obtenidas a partir de las correspondientes curvas de capacidad incremental para las muestras sintetizadas y de descarga, se recogen en la Tabla I.

En la Fig. 5.a se representa la variación de la capacidad total en descarga en función del contenido de cobalto en la espinela. En la gráfica se han incluido también los valores de la capacidad de las muestras $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ sintetizadas previamente a 600°C en un amplio rango de composición ($0 \leq y \leq 0.66$). Para las espinelas con $y \geq 0.11$ los valores de la capacidad son elevados, siendo éstos muy próximos a los

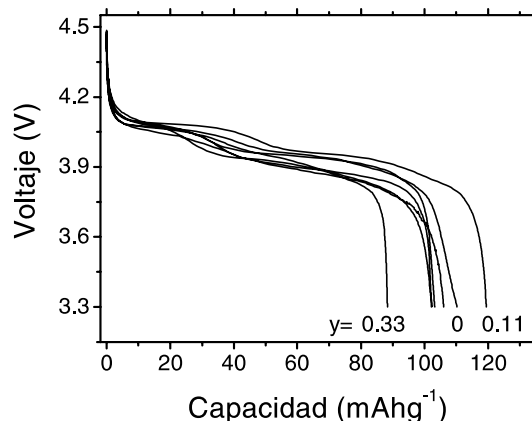


Fig. 3: Curvas de descarga del segundo ciclo de las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$) obtenidas a densidad de corriente constante, $j = 0.8 \text{ mA cm}^{-2} (\text{C}/5)$.

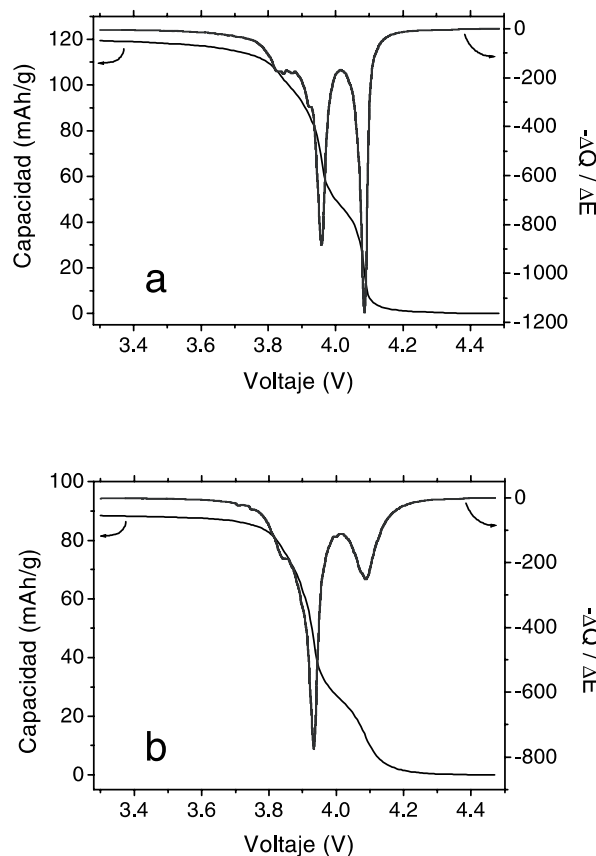
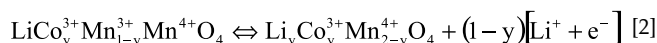


Fig. 4: Curvas de capacidad incremental y de descarga de las espinelas: a) $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$, b) $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$.

valores teóricos esperados de acuerdo con la reacción electroquímica de extracción/ inserción de litio :



En la Fig. 5.a se observa una disminución lineal de la capacidad con el contenido de cobalto. Para las muestras con $y \geq 0.11$ la pendiente es -0.97, siendo este valor muy próximo al valor teórico de -1 esperado según la ecuación 2. Este resultado indica que el estado de oxidación del cobalto es 3^+ y que este catión sustituye al Mn^{3+} en las posiciones

* En algunas muestras se observaron discontinuidades en la curva de descarga del primer ciclo, las cuales dificultaban la correcta determinación del potencial redox. Estas discontinuidades, a menudo observadas en la bibliografía (9), desaparecen durante el ciclaje. En el presente trabajo, a partir del segundo ciclo.

16d octaédricas de la espinela. Este resultado es el mismo deducido del análisis de los datos de variación del parámetro de red con el contenido en dopante. Para las muestras con $y=0$ y 0.06 se observa también una disminución de la capacidad con el dopado; sin embargo, para estas muestras los valores de Q obtenidos son sensiblemente inferiores a los esperados ($Q_{\text{teórica}} = 148.22 \text{ mA h g}^{-1}$ y $139.15 \text{ mA h g}^{-1}$, respectivamente). Por tanto, de todas las espinelas sintetizadas, la que presenta una mayor capacidad de descarga y por tanto una mejor respuesta electroquímica es la composición $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$. Si se comparan los valores de las capacidades con las obtenidos para las espinelas previamente sintetizadas a 600°C (11), se observa que Q es mayor para las muestras preparadas en el presente trabajo, y por tanto, las espinelas sintetizadas a 750°C presentan una mejor respuesta electroquímica. Un comportamiento similar se observó al tratar térmicamente diversas muestras de $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ obtenidas a moderada temperatura por el método de Pechini (7). Como se ha indicado anteriormente, el parámetro de red de las espinelas sintetizadas a 750°C es superior al obtenido para las muestras preparadas a 600°C . Este aumento se ha atribuido a la eliminación de vacantes de cationes en la red de la espinela durante el calentamiento. El menor número de cationes en las muestras preparadas a 600°C tiene dos consecuencias: i) la disminución del contenido neto en manganeso, y ii) el que parte del Mn^{3+} se oxide a Mn^{4+} para mantener la electroneutralidad del compuesto. Ambos efectos hacen que sea menor el contenido en Mn^{3+} , que es el catión electroquímicamente activo en la región de 4V. El tratamiento térmico desde 600°C a 750°C disminuye el número de defectos catiónicos, aumenta el contenido en Mn^{3+} y se incrementan los valores de la capacidad que se aproximan a los valores teóricos (Fig. 5.a). En la Fig. 5b se representa la cantidad de litio insertada, Δx , en cada una de las dos etapas de la reducción de la espinela en función del contenido de cobalto en la espinela. Para la etapa a menor potencial ($E_1 \approx 3.95\text{V}$), Δx permanece prácticamente constante, siendo los valores próximos a 0.5 Li^+ (Tabla I). Para la etapa a potencial más elevado ($E_2 \approx 4.07\text{V}$) se observa una notable disminución de Δx al aumentar el contenido en dopante. El modelo propuesto para explicar las dos etapas observadas durante la extracción/insertión de litio desde/en el LiMn_2O_4 postula que durante la carga, en la etapa E_1 , los iones Li^+ se extraen al azar de las posiciones tetraédricas 8a, al llegar a valores próximos a $\Delta x = 0.5$ se produce una ordenación de los litios en la estructura (22). Dicho ordenamiento estabiliza ligeramente la estructura del material lo que se traduce en un pequeño incremento del potencial redox ($\approx 100\text{mV}$). Con este modelo es posible explicar la evolución de Δx para las dos etapas. Como se han utilizado pequeños contenidos en dopante, en todos los casos $\Delta x_{\text{total}} > 0.5$, y la cantidad de litio insertada en la etapa E_1 es prácticamente constante, siendo los valores obtenidos próximos a los 0.5 Li^+ esperados de acuerdo con el modelo propuesto. Al aumentar la concentración de dopante, disminuye el contenido en Mn^{3+} , siendo menor el valor Δx_{total} . Según el modelo, esta disminución afectará fundamentalmente a la etapa E_2 como se observa experimentalmente (Fig. 5 b, Tabla I).

El estudio de la reversibilidad de las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ se ha llevado a cabo mediante ciclaje galvanostático. En la Fig. 6 se presenta una selección de curvas de carga/descarga para las espinelas con $y=0$ y 0.11 obtenidas a $j=0.8 \text{ mA cm}^{-2}$. Para el LiMn_2O_4 , se confirma su lenta pero progresiva pérdida de capacidad durante el ciclaje, disminuyendo Q desde $112.5 \text{ mA h g}^{-1}$ hasta 76.8 mA h g^{-1} para el ciclo 50, siendo por tanto la reversibilidad por ciclo 99.37% . Por el contrario, la espinela $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ muestra una excelente ciclabilidad, disminuyendo únicamente su capacidad desde 121.7 a $112.9 \text{ mA h g}^{-1}$. La retención de capacidad para esta espinela es de 92.8% tras los 50 ciclos realizados, siendo su reversibilidad por ciclo muy elevada, 99.86% . En la Figura 7 se recoge la variación de la capacidad en descarga en función del

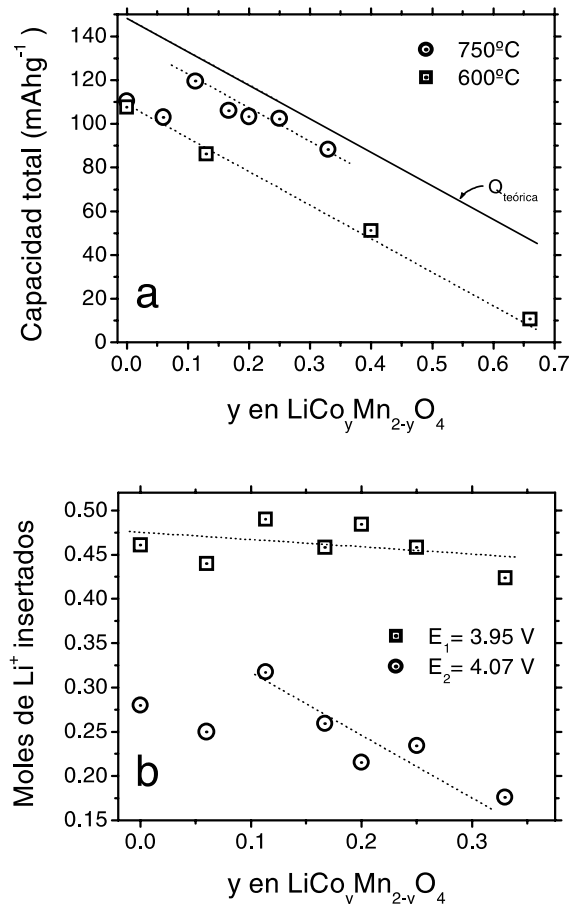


Fig. 5: Variación con el contenido de dopante de: a) la capacidad total en descarga, b) la cantidad de litio insertada, Δx , en cada una de las dos etapas de reducción en las muestras $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ sintetizadas a 750°C . A modo de comparación, en a) se recogen los datos de capacidad obtenidos para muestras sintetizadas previamente a 600°C (11).

número de ciclos para las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$). La espinela con $y = 0.06$ pierde capacidad sensiblemente durante el ciclaje de manera similar al LiMn_2O_4 . Sin embargo para contenido en dopante $y \geq 0.11$, la reversibilidad es muy elevada, superior al 99.7% por ciclo (Tabla I). Este resultado indica que el dopado con cobalto de las espinelas que hemos sintetizado mejora notablemente la ciclabilidad de los electrodos basados en LiMn_2O_4 . Si se compara la capacidad reversible, Q_{rev} , para las espinelas con mayor ciclabilidad ($y \geq 0.11$) se observa que ésta aumenta al disminuir el contenido en cobalto, alcanzándose el máximo para la espinela $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ ($Q_{\text{rev}} = 116 \text{ mA h g}^{-1}$). Como esta muestra también presenta la mayor reversibilidad por ciclo es, de todas las espinelas sintetizadas, la más adecuada para su uso como electrodo positivo en una batería de ion-litio.

4. CONCLUSIONES

La síntesis de espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ a 750°C y con bajo contenido en cobalto ($0.11 \leq y \leq 0.2$) induce una mejora significativa en las propiedades electroquímicas de las espinelas obtenidas a menor temperatura (600°C), especialmente en su capacidad reversible. El parámetro de red de las espinelas obtenidas disminuye de manera lineal al aumentar el contenido en cobalto indicando que la sustitución de Mn^{3+} por Co^{3+} tiene lugar en las posiciones octaédricas, dando lugar a una solución sólida en todo el rango de composición estudiado. En todos los casos el parámetro de red es superior al obtenido para las espinelas

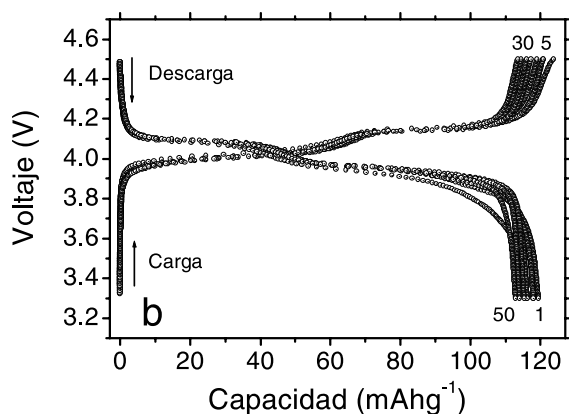
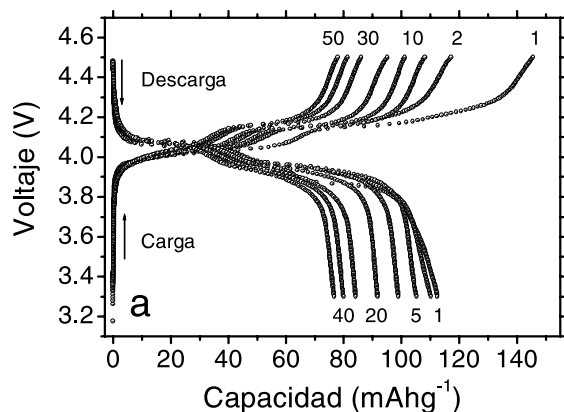


Fig. 6 Selección de curvas de carga/descarga registradas durante el ciclaje galvanostático de las espinelas: a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$. Rango de potencial: $3.3 \leq E(V) \leq 4.5$ y $j = 0.8 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/5).

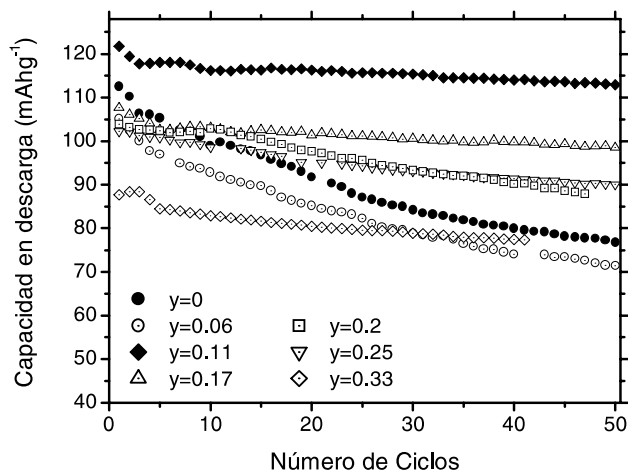


Fig. 7: Capacidad en descarga en función del número de ciclos para las espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{3-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.33$). Rango de potencial: $3.3 \leq E(V) \leq 4.5$ y $j = 0.8 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/5).

sintetizadas a 600°C . Al disminuir el contenido en cobalto se observa un aumento de la capacidad inicial de la espinela hasta alcanzar un máximo para la muestra con $y = 0.11$. De las dos etapas que tienen lugar durante la extracción/inserción de litio, la que se desarrolla a mayor potencial, $E_2 \approx 4.07 \text{ V}$, es la que se ve más afectada por el dopado, disminuyendo notablemente la capacidad de esta etapa. Las muestras con muy bajo contenido en dopante y $y \leq 0.06$, pierden capacidad de manera apreciable durante el ciclaje; por el contrario, las espinelas con $y \geq 0.11$ presentan una ciclabilidad muy elevada, con valores de la

reversibilidad por ciclo superiores al 99.7%. De las muestras sintetizadas, la espinela $\text{LiCo}_{0.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$ es la que presenta mejores propiedades electroquímicas con una capacidad inicial de $Q = 121.7 \text{ mA h g}^{-1}$ y una reversibilidad por ciclo del 99.86%.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido posible gracias al proyecto MAT2001-0562 financiado por el MCyT. M.L.P. agradece al MCyT por un contrato pre-doctoral a cargo del proyecto MAT99-1217.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Wakihara and O. Yamamoto, "Lithium-ion Batteries: Fundamentals and Performance" Ed. Wiley-VCH (1998).
2. J.M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", Nature, 414, 359-367 (2001)
3. G. Amatucci and J. M. Tarascon, "Optimization of insertion compounds such as LiMn_2O_4 for Li-Ion batteries", J. Electrochem. Society, 149, 12, K31-K46, (2002).
4. J. M. Amarilla, "Batería de iones litio $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4 \mid \text{LiClO}_4(\text{PC}) \mid \text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 34, 463-470, (1995).
5. M. C. Tucker, J. A. Reimer and E. J. Cairns, "A 7Li NMR study of capacity fade in metal-substituted lithium manganese oxide spinels", J. Electrochem. Society, 149, A574-A585, (2002).
6. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The spinel phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M= Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries", J. Electrochem. Soc., 143, 178-182, (1996).
7. W. Liu, K. Kowal and C. Farrington, "Electrochemical characteristics of spinel phase LiMn_2O_4 -based cathode materials prepared by the Pechini Process", J. Electrochem. Soc., 143, 3590-3596, (1996).
8. D. Song, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The spinel phases $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y=0, 1/12, 1/6, 1/3$) and $\text{Li}(\text{Al},\text{M})_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ (M= Cr, Co) as the cathode for rechargeable lithium batteries", Solid State Ionics, 117, 151-156, (1999).
9. B. H. Hwang, R. Santhanam and S. G. Hu, "Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ for rechargeable lithium batteries", J. Power Sources, 108, 250-255, (2002).
10. R. Bittihn, R. Herr and D. Hoge, "The SWING system, a nonaqueous rechargeable carbon/metal oxide cell", J. Power Sources, 43-44, 223-231, (1993).
11. J. M. Amarilla, J. L. Martín de Vidales and R. M. Rojas, "Electrochemical characteristics of cobalt-doped $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.66$) spinels synthesized at low temperatura from $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ precursors", Solid State Ionics, 127, 73-81, (2000).
12. B. Banov, Y. Todorov, a. Trifonova, A. Momchilov and V. Manev, " $\text{LiMn}_2\text{Co}_x\text{O}_4$ cathode with enhanced cycleability", J. Power Sources, 68, 578-581, (1997).
13. S. H. Chang, K. S. Ryu, K. M. Kim, M. S. Kim, I. K. Kim and S. G. Kang "Electrochemical properties of cobalt-exchanged spinel lithium manganese oxide", J. Power Sources, 84, 134-137 (1999).
14. H. Kawai, M. Nagata, H. Kagayama, H. Tukamoto and A. R. West, "5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$: $-1 \leq x \leq 1$ ", Electrochem. Acta, 45, 315-327 (1999).
15. E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Gorova, P. Lavela and J. L. Tirado, "Co/Mn distribution and electrochemical intercalation of Li into $\text{Li}[\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y]\text{O}_4$ spinels, $0 < y \leq 1$ ", Solid State Ionics, 140, 19-33, (2001)
16. C. H. Shen, R. S. Liu, R. Gundakaram, J. M. Chen, S. M. Huang, J. S. Chen and C. M. Wang, "Effect of Co doping in LiMn_2O_4 ", J. Power Sources, 102, 21-28 (2001).
17. P. Strobel, A. Ibarra Palos, M. Anne, " $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ revisited: crystallographic and electrochemical studies", J. Power Sources 97-98, 381-384 (2001).
18. J. Laugier, B. Brochu, Ecole Nationale Supérieure des Matériaux, Grenoble
19. C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, J.B. Goodenough "Chemical characterization of spinel materials in the LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ system" J. Solid State Chem. 123, 255-266 (1996).
20. M. M. Grush, C. R. Horne, R. C. C. Perera, D. L. Ederer, S. P. Cramer, E. J. Cairns and T. A. Callcott, "Correlating electronic structure with cycling performance of substituted LiMn_2O_4 electrode materials: a study using the techniques of soft X-ray absorption and emission", Chem. Mater., 12, 659-664, (2000).
21. R.D. Shanon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallogr. A32, 751- (1976).
22. A. Van der Ven, C. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder. "Phase transformations and volume changes in spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", Solid State Ionics 135, 21-32 (2000).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03