



Influencia de la síntesis y del grado de dopaje en las propiedades morfológicas, estructurales y electroquímicas de óxidos

$\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Ni, Al, Mg)

S. CASTRO-GARCÍA¹, M. A. SEÑARÍS-RODRÍGUEZ¹, A. CASTRO-COUCEIRO¹, C. JULIEN²

¹Dpto. Química Fundamental, Universidade da Coruña, Facultade de Ciencias, A Zapateira, 15071 A Coruña

²LMDH, UMR 7603, Université Pierre et Marie Curie, 4 Pl. Jussieu, 75252 París

En este trabajo preparamos, mediante un método sol-gel, óxidos $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ dopando LiCoO_2 con Ni, Al y Mg, con el fin de comprobar la influencia del catión dopante y del grado de dopaje en su comportamiento electroquímico como cátodos de baterías de litio. Estudiamos la influencia de las condiciones de síntesis (utilizando diferentes agentes quelatantes para la formación del gel) en las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales obtenidos, que condicionan, a su vez, su comportamiento electroquímico. Se obtuvieron muestras monofásicas para distintos grados de dopaje: $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.8$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$). En general, se logra un mejor orden catiónico en la estructura utilizando ácido succínico como agente quelatante que utilizando ácido málico. Los estudios electroquímicos muestran que los tres dopantes (Ni, Mg y Al) provocan una disminución de la capacidad de las baterías, pero contribuyen a mantener la estabilidad de la estructura de los cátodos $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ a lo largo del ciclaje. En el caso de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, la aparición de MgO como fase secundaria para $0.05 < x < 0.1$ no empeora su comportamiento electroquímico, sino que incluso parece contribuir a mantener la capacidad tras varios ciclos. En $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ se ha comprobado que la mejora de la bidimensionalidad de la estructura y la disminución del tamaño de partícula al aumentar el grado de dopaje, favorecen la difusión de litio durante el funcionamiento de las baterías.

Palabras clave: Baterías de litio, cátodos, método sol-gel, LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

Influence of the synthesis and doping on the morphologic, structural and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ni, Al, Mg) oxides

In this work we have prepared, by a sol-gel method, $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ compounds (M= Ni, Al and Mg), in order to study the doping effect in their electrochemical behaviour as cathodes in lithium-batteries. We have studied the influence of the synthesis conditions (using various chelating agents for the formation of the gel) on their morphologic, structural and electrochemical properties. We have obtained monophasic materials: $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.8$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) and $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$). In general, the samples obtained with succinic acid have better ordered lithium layers than malic samples. The capacity of the Li// $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ batteries decrease upon doping. However, more stable charge-discharge cycling performances have been obtained as compared to those displayed by the native oxides. In $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, small amounts of MgO appear as secondary phases for $0.05 < x < 0.1$. However, these samples show a good electrochemical behaviour and it is interesting that the sample with $x=0.1$ exhibits a lower capacity fading than the undoped sample after the first 30 cycles. The most important effects of the Al-doping in $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ and $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ are that it increases the bidimensionality of the structure and decreases the particle size; both effects favour the Li-ion diffusion during the charge-discharge process.

Key words: Lithium batteries, cathodes, sol-gel method, LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$.

1. INTRODUCCIÓN

Entre los materiales para cátodos con estructura laminar, el óxido LiCoO_2 ha sido, con diferencia, el más estudiado hasta el momento actual. Se trata, además, del material utilizado en la mayor parte de las baterías de ion-litio comerciales. Este compuesto, además de ser fácil de preparar, desarrolla una gran densidad de energía, un alto voltaje, un gran número de ciclos de vida y una buena reversibilidad del proceso de carga y descarga de la batería.

El buen funcionamiento de los cátodos de LiCoO_2 se debe en gran medida a la perfecta bidimensionalidad de su estructura, tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (figura 1), y a la estabilidad de la misma a lo largo de los numerosos ciclos de carga y descarga a que se ven sometidas las actuales baterías recargables. Durante los últimos años se ha trabajado intensamente en la búsqueda de óxidos alternativos con los que, sin disminuir la capacidad ni la buena ciclabilidad, se consiga disminuir el precio, la toxicidad, el peso y el volumen de los cátodos (1). En este sentido destacan los estudios realizados sobre LiNiO_2 , óxido que presenta la ventaja de poseer una mayor capacidad específica que LiCoO_2

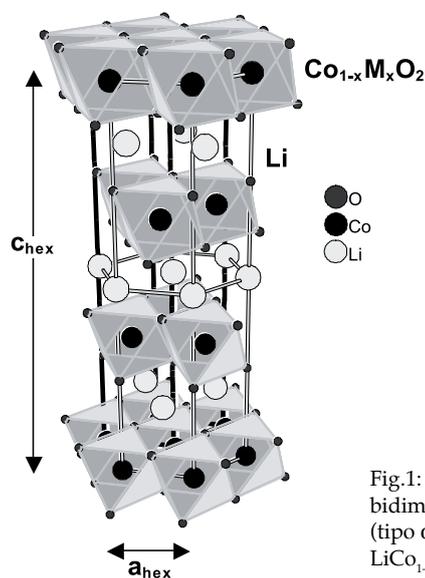


Fig.1: Estructura bidimensional (tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$) de $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$.

durante el funcionamiento de la batería, pero cuyo principal inconveniente es su difícil preparación, ya que tiende a formarse una fase de fórmula general $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ con cationes Li^+ y $\text{Ni}^{3+/2}$ desordenados, deteriorando la estructura laminar y, por tanto, el comportamiento electroquímico del sistema.

Una alternativa interesante la constituyen los sistemas LiCoO_2 dopados con Ni ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$), que conjugan las ventajas de LiCoO_2 y LiNiO_2 (2, 3), dado que sí se obtienen fácilmente en su estructura laminar, incluso con grados elevados de sustitución de Co ($0 \leq x \leq 0.8$). El dopaje con Al o Mg despertó también gran interés en los últimos años por varias razones: además de tener menor precio, densidad y toxicidad que los átomos de metales de transición, se ha comprobado que son capaces de estabilizar la estructura laminar de los cátodos $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (4-11). Esta estabilización se debe, entre otros factores, a que Al^{3+} y Mg^{2+} , al ser cationes electroquímicamente inactivos, limitan la cantidad de litio que puede extraerse del material, contribuyendo a su deformabilidad elástica a lo largo de sucesivas cargas y descargas. Los resultados encontrados en la bibliografía muestran asimismo que con cátodos $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ se alcanzan mayores voltajes que con LiCoO_2 (4, 5). Por otra parte, se ha encontrado que el dopaje con Mg provoca un aumento de la conductividad electrónica del óxido LiCoO_2 (10).

El método cerámico, tradicionalmente utilizado para la obtención de estos materiales, presenta el inconveniente de no permitir el control de la morfología de los productos finales. En cambio, partiendo reactivos en disolución se favorece su homogeneización y se mejora su reactividad, rebajando así la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico para la obtención del producto final, lo que permite un mejor control sobre la morfología, homogeneidad y propiedades microestructurales de los materiales (12, 13). En los métodos sol-gel se logra mantener la distribución homogénea de los cationes en la disolución por formación de un gel. En nuestro caso, utilizamos un método sol-gel en el cual el gel se forma por coordinación de los cationes metálicos con un ácido orgánico y posterior polimerización, tras un ligero calentamiento que provoca reacciones de condensación.

Nosotros sintetizamos mediante dicho método óxidos $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ utilizando diferentes ácidos y variando las proporciones ácido/átomos metálicos, con el fin de estudiar cómo influyen dichas variables en las propiedades morfológicas y estructurales de los cátodos, y de optimizar el método de síntesis (14). Una vez optimizado dicho método, lo aplicamos a la preparación de cátodos $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y estudiamos en detalle la relación entre sus propiedades composicionales, morfológicas y estructurales y su comportamiento electroquímico. Para ello hicimos análisis de los materiales obtenidos mediante DRX, ICP-MS, IR, MEB y medidas electroquímicas. En este trabajo recogemos los resultados más representativos de los estudios realizados sobre las muestras dopadas con Ni, Mg y Al, con el fin de comparar el efecto de los diferentes dopantes en sus características y su comportamiento.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los óxidos $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.8$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) fueron preparados mediante un método sol-gel, partiendo de disoluciones acuosas de cantidades estequiométricas de sales de los correspondientes átomos metálicos (acetato de Ni, acetato de Mg, nitrato de Al), a las que se añade el ácido orgánico que actúa como agente quelatante. Para la obtención de $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ se utilizaron ácido málico o ácido succínico como agentes quelatantes, y proporciones ácido/átomos metálicos variables (0.1, 0.2, 0.5, 1 y 2) con el fin de optimizar el método de síntesis. Una vez establecidas las condiciones óptimas de síntesis, se prepararon los compuestos

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ utilizando ácido succínico y una proporción molar ácido/átomos metálicos de 0.5.

Las disoluciones iniciales fueron evaporadas lentamente a sequedad, hasta la formación de soles, que se descomponen a temperaturas de aproximadamente 120°C , obteniéndose geles precursores de los óxidos finales. Estos geles se calcinaron a 400°C durante 2 horas; los residuos se molieron y homogeneizaron, y se trataron a 800°C durante 2 horas en aire y por último a 800°C durante otras 2 horas en corriente de oxígeno para mejorar la cristalinidad de los productos finales.

Se estudió la descomposición térmica de los geles mediante análisis termogravimétrico (TG/DTA) utilizando un equipo STD-2960 T.A. Instruments, en el intervalo de temperaturas $25 \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$, en aire y con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los detalles de la estructura cristalográfica de las muestras fueron determinados mediante difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX), con un difractómetro de RX Siemens D-5000, con radiación CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$); los datos fueron analizados mediante refinamiento Rietveld, utilizando el programa RIETICA (15).

Se realizó el análisis elemental de los productos finales, disueltos en ácido clorhídrico, mediante espectroscopia de masas con fuente de plasma por acoplamiento inducido (ICP-MS) utilizando un espectrómetro de masas VG PlasmaQuad II-S.

La morfología de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL JSM-6400.

Se realizaron estudios del orden local de las estructuras mediante espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), recogiendo los espectros de las muestras (molidas y dispersadas en pastillas de ICs) a temperatura ambiente, en modo de transmisión y con una resolución de 2 cm^{-1} tras 256 barridos, con la ayuda de un interferómetro de transformada de Fourier modelo Bruker IFS113v, equipado con un separador de $3.5 \mu\text{m}$ de espesor y un detector DTGS/PE para IR.

Se determinó el comportamiento electroquímico de los distintos materiales en celdas $\text{Li}/\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$. Los cátodos se prepararon empastillando sobre "espuma" de aluminio una mezcla de los correspondientes óxidos $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ en polvo, PTFE (politetrafluoroetileno) y carbono en proporciones 95:5:5. Las pastillas se secaron a 120°C en aire antes de montar las celdas. Se utilizaron membranas de fibra de vidrio como separadores entre los cátodos y los ánodos, estos últimos constituidos por láminas de litio metálico. Como electrolito se utilizó una disolución 1M de LiClO_4 en carbonato de propileno anhidro. Los electrodos y separadores se montaron en celdas de Teflón herméticamente selladas, en atmósfera de argón. Se realizaron diversos ciclos galvanostáticos de carga y descarga en el rango de potencial de 2.2 a 4.3 voltios, con la ayuda de un equipo electroquímico multicanal Mac-Pile. En todos los casos se hicieron barridos lentos (aplicando durante una hora impulsos de corriente de $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ seguidos de periodos de relajación de 30 minutos) con el fin de establecer la relación entre la estructura y el comportamiento electroquímico de los cátodos. Los coeficientes de difusión químicos de los iones Li^+ (D_{Li^+}) fueron determinados mediante la técnica de titración galvanostática intermitente (GITT) (16). En este método, se mide el potencial generado en las celdas al aplicar un microimpulso de corriente (I_0), y su disminución en función del tiempo al difundir los iones Li^+ a través de la red cristalina.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$

Mediante el método sol-gel descrito obtuvimos, según DRX, materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ monofásicos en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.8$. Los diagramas de DRX de las muestras preparadas utilizan-

do ácido succínico como agente quelatante son similares a los de las muestras de composición análoga obtenidas utilizando ácido málico. En la figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de DRX de materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ obtenidos con ácido succínico. Se aprecia la separación de los dobletes (006)-(102) y (108)-(110) en todo el intervalo de dopaje $0 \leq x \leq 0.8$, lo que es indicativo de la bidimensionalidad de la estructura (17), aún a pesar de que dicha separación vaya haciéndose menos apreciable a medida que aumentar el grado de dopaje.

Por lo que respecta a las proporciones ácido/átomos metálicos, se ha observado que utilizando una proporción inferior a 0.5, se requieren tratamientos térmicos más prolongados que los indicados en la parte experimental para obtener el producto final bien cristalizado. En cambio, utilizando proporciones superiores a 0.5 no se consigue acortar los tratamientos térmicos necesarios para obtener muestras puras y bien cristalizadas. Consideramos, por tanto, que la proporción 0.5 es la óptima y la que utilizamos para obtener el resto de los materiales.

Las micrografías SEM de las muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ indican que todas ellas están formadas por partículas submicrométricas (~ 400 nm), no observándose tampoco en este aspecto diferencias significativas entre los materiales obtenidos en diferentes condiciones de síntesis.

Sin embargo, los resultados del análisis composicional (ICP) y de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) indican que las muestras obtenidas con ácido succínico presentan una composición más próxima a la ideal que las obtenidas con ácido málico. En los espectros FTIR (figura 3) se observa que la banda correspondiente a las vibraciones de los octaedros LiO_6 , centrada en $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, aparece peor definida (más ancha y con menor intensidad) cuanto mayor es el grado de dopaje. Esta banda desaparece casi por completo para $x \geq 0.8$ en el caso de las muestras preparadas con ácido málico, mientras que sigue apreciándose en las preparadas con ácido succínico. La mala definición de dicha banda se relaciona con el desorden catiónico en las capas de litio, debido a la presencia de iones Ni^{2+} , por lo que se deduce que las muestras preparadas con ácido succínico presentan un mayor orden catiónico que las preparadas con ácido málico.

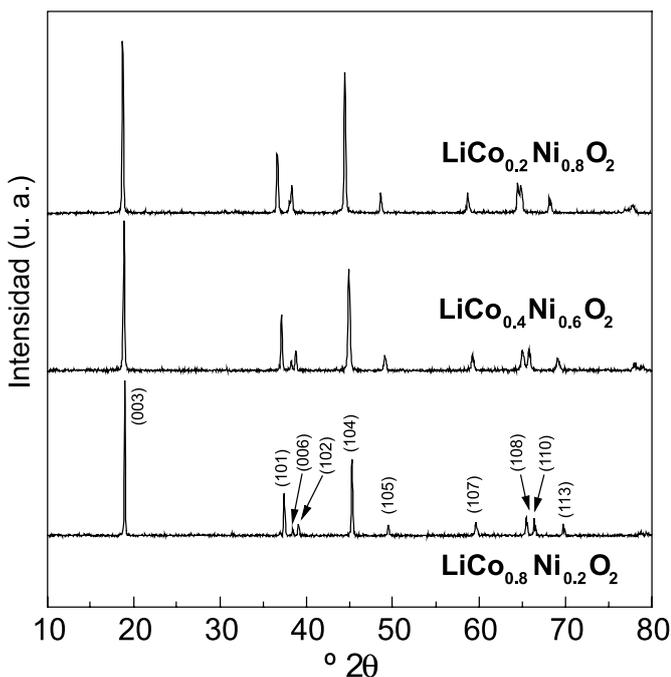


Fig. 2: Diagramas de difracción de RX de muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ obtenidas con ácido succínico.

En la figura 4 se muestran curvas de carga y descarga de dos muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ representativas: una sin dopar y otra con $x=0.4$. En la muestra LiCoO_2 se observa una "meseta" a aproximadamente 3.7 V, típica en este material y que está relacionada con un cambio de fase durante la carga y descarga que provoca a la larga una pérdida de ciclabilidad (10). En las muestras dopadas con Ni observamos, en general, que la variación del potencial durante los procesos de inserción y desinserción es continua y desaparece dicha "meseta", de lo que se deduce que se evitan así los cambios estructurales a lo largo del ciclaje.

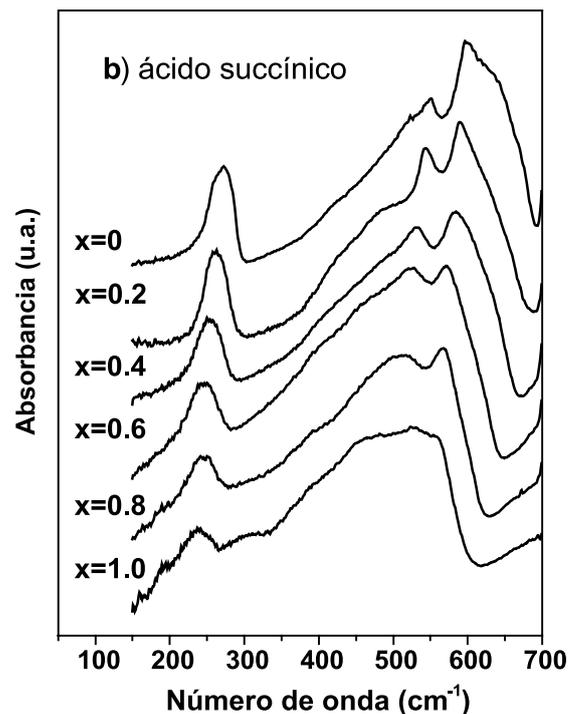
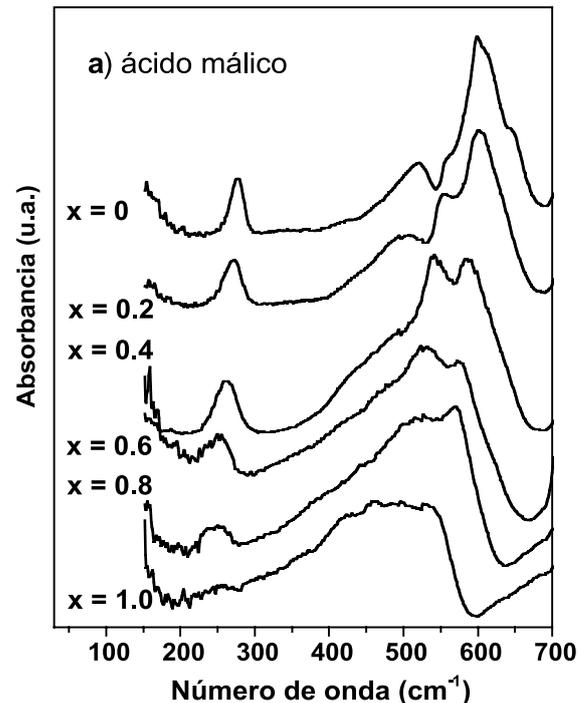


Fig. 3: Espectros FTIR de materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ sintetizados utilizando como agente quelatante: a) ácido málico, b) ácido succínico.

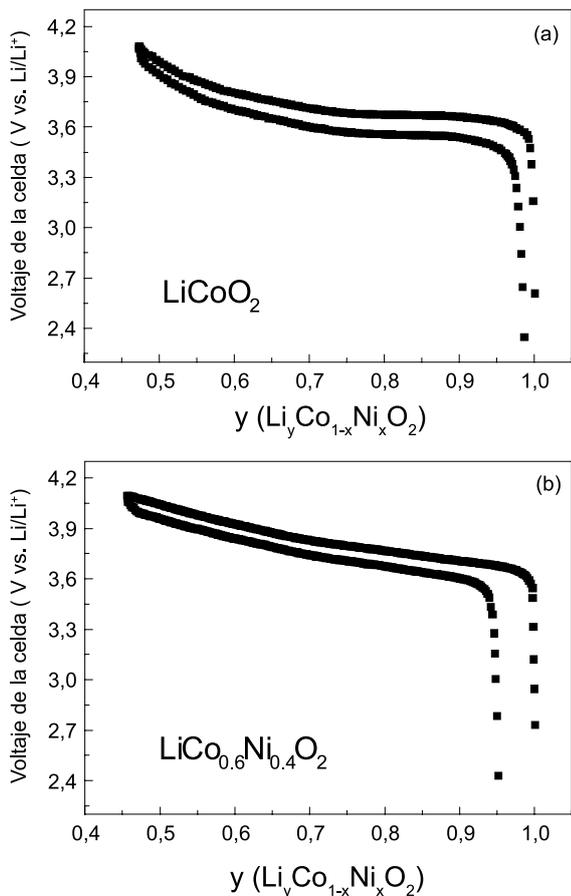


Fig. 4.: Curvas correspondientes al primer ciclo de carga /descarga para materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$: (a) con $x=0$, (b) con $x=0.4$.

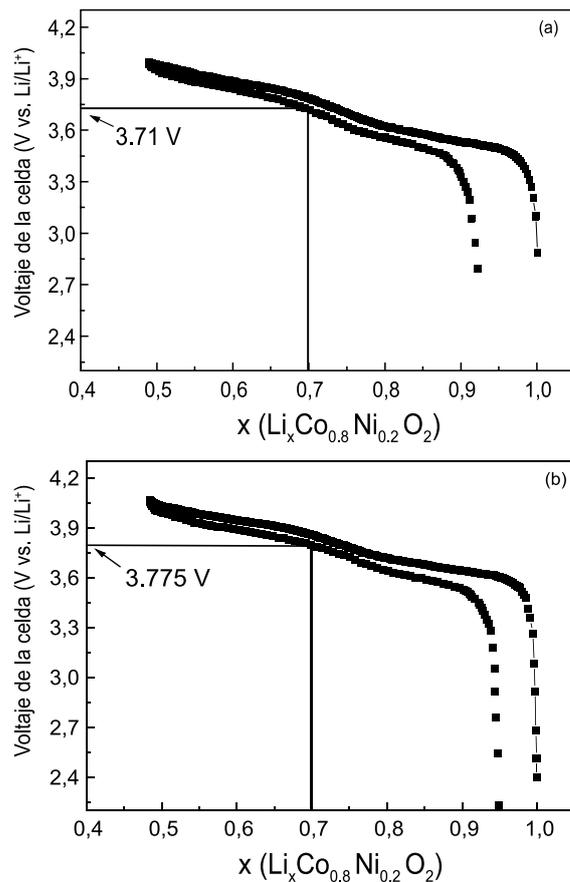


Fig. 5.: Curvas correspondientes al primer ciclo de carga /descarga para materiales $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$: (a) preparados con ácido málico, (b) preparados con ácido succínico.

La capacidad desarrollada por los materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ va disminuyendo ligeramente al aumentar el grado de dopaje. Por ejemplo, la capacidad alcanzada en la carga por la muestra de composición $x=0.4$ es de 140 mAh/g cuando el potencial de corte es 4.2 V, valor próximo a los 164 mAh/g teóricos en LiCoO_2 .

En cuanto al comportamiento electroquímico de las muestras preparadas con distintos ácidos, observamos que en general es muy similar para muestras con igual composición, si bien se aprecian ciertas diferencias, como reflejan los ciclos de la primera carga/descarga representados en la figura 5. Por una parte, se observa una tendencia a alcanzar potenciales más altos en las muestras preparadas con succínico que con málico. Por otra parte, la diferencia entre las curvas de carga y descarga es menor en las muestras preparadas con succínico que en las preparadas con málico, y por tanto la reversibilidad es mayor en aquellas.

3.2. Muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

Como se puede ver en la figura 6, se obtuvieron materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ monofásicos para composiciones nominales $x \leq 0.05$, según DRX. Para grados de dopaje superiores ($0.05 < x \leq 0.2$), el magnesio no se incorpora totalmente a la estructura laminar, sino que segrega en forma de MgO, que aparece como fase secundaria. El análisis de los difractogramas mediante el método de Rietveld nos permitió estimar la cantidad de fase secundaria presente en las muestras, así como la cantidad de magnesio presente en la fase laminar (que denominamos

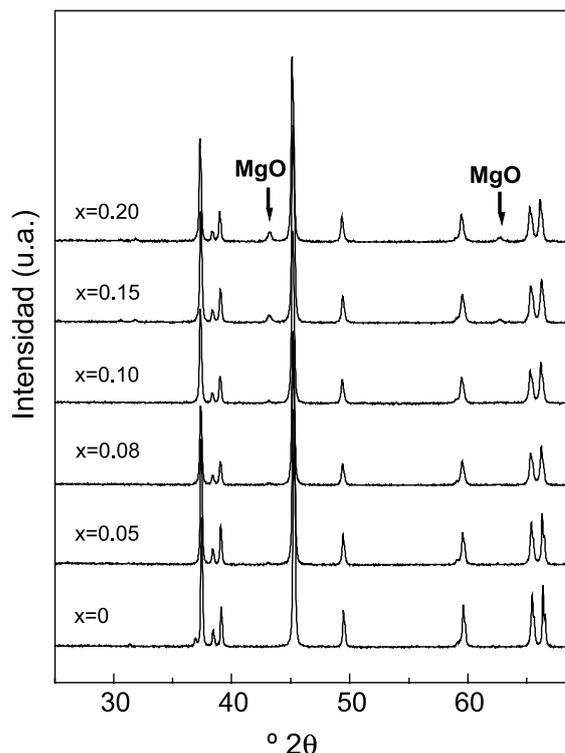


Fig. 6: Diagramas de difracción de RX de muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, en los que se aprecia la aparición de MgO como fase secundaria.

“dopaje real”, x'), obteniéndose los resultados reflejados en la tabla I. Dichos resultados revelan que el dopaje real aumenta de forma continua al ir aumentando el dopaje nominal, hasta alcanzar un grado máximo de dopaje real $x'=0.1$ (para un dopaje nominal $x=0.2$), ligeramente superior al que se consigue sintetizando estos materiales mediante reacciones en estado sólido (10).

TABLA I: DOPAJE REAL (x') Y PORCENTAJE DE FASE SECUNDARIA MgO, EN MATERIALES DE COMPOSICIÓN NOMINAL $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, ESTIMADOS MEDIANTE AJUSTES RIETVELD DE LOS DATOS DE DRX.

Dopaje nominal (x)	Dopaje real (x')	% de MgO (± 0.2)
0.00	0.00	0.0%
0.05	0.05	0.0%
0.08	0.05	1.1%
0.10	0.07	1.2%
0.15	0.08	3.3%
0.20	0.10	4.6%

Si nos fijamos en los parámetros de celda (a_{hex} y c_{hex}) de la fase laminar $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ determinados mediante ajustes Rietveld de los datos de DRX (figura 7), observamos una tendencia general de los mismos a aumentar al ir incrementando el grado de dopaje, pero con una discontinuidad al superar el dopaje nominal $x=0.1$, que se puede atribuir a un aumento de la segregación de MgO.

En la figura 8 se muestran algunos de los resultados más representativos del estudio electroquímico de las muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$. En las curvas correspondientes a la primera descarga para muestras con distintos grados de dopaje (fig. 8a) se observa cómo desaparece la “meseta” de potencial constante al aumentar el grado de dopaje, de lo que se concluye que la presencia de magnesio en estos sistemas los protege de cambios estructurales y estabiliza la estructura durante los procesos de inserción y desinserción. Las capacidades desarrolladas por estos materiales son de unos 140 mAh/g para un grado de dopaje nominal $x=0.1$ y van disminuyendo al aumentar el grado de dopaje. Cabe destacar que, aunque la capacidad desarrollada por los compuestos dopados es siempre inferior a la de LiCoO_2 , la pérdida de capacidad tras los primeros 30 ciclos de carga es inferior para el compuesto con dopaje nominal $x=0.1$ que para el material sin dopar, como se aprecia en la figura 8b.

3.3. Muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

Se obtuvieron compuestos monofásicos $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ para grados de dopaje en aluminio de $0.0 \leq x \leq 0.3$, según indican los diagramas de DRX (figuras 9 y 10). El aumento de

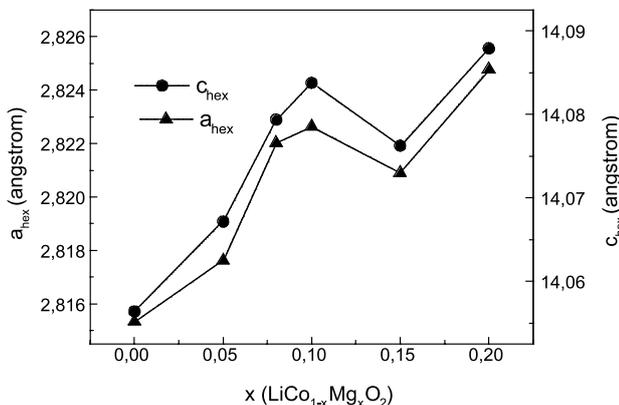


Fig. 7: Variación de los parámetros de celda de la fase laminar $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ al aumentar el grado de dopaje (x representa el dopaje nominal, no el dopaje real).

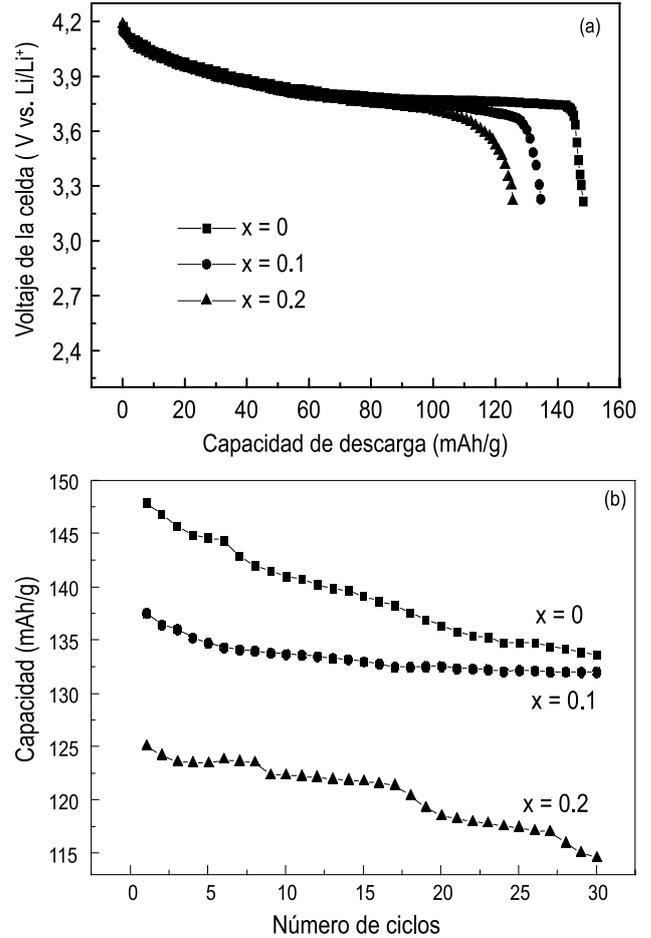


Fig. 8: (a) Capacidad frente potencial en la primera descarga de materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$; (b) capacidad desarrollada por materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ en función del número de ciclos de carga y descarga.

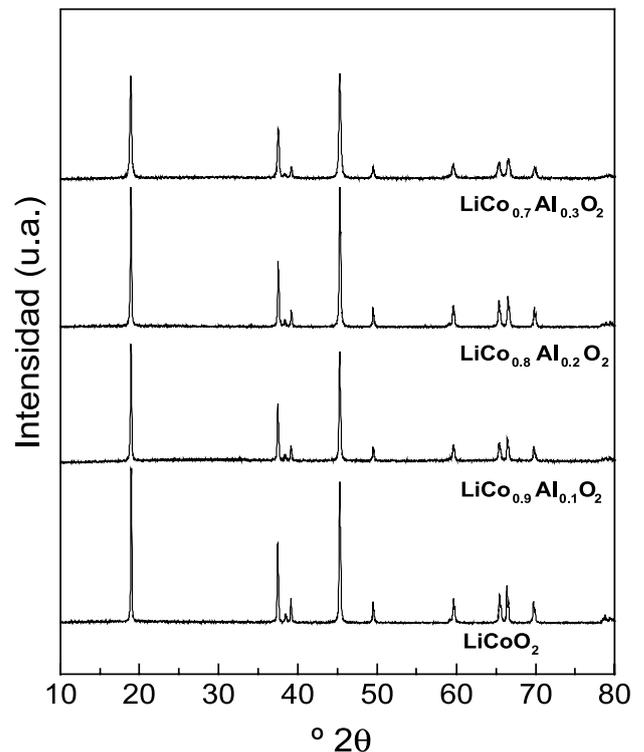


Fig. 9: Diagramas de difracción de RX de las muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.

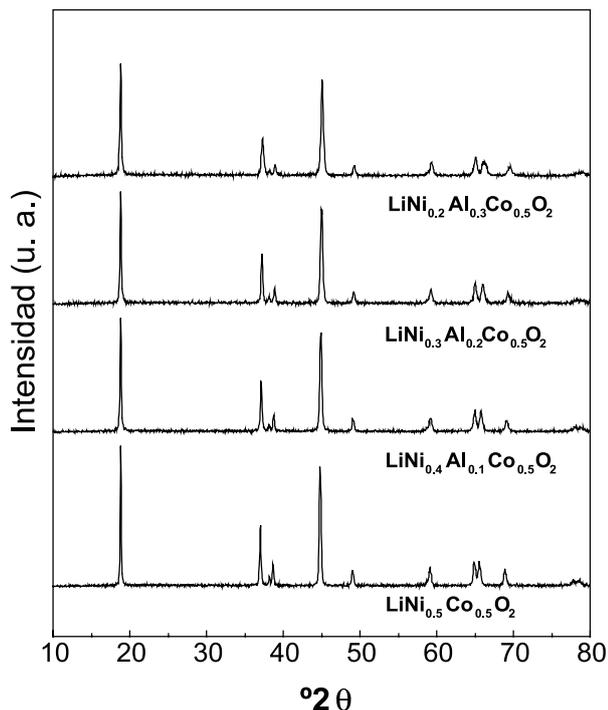


Fig. 10: Diagramas de difracción de RX de las muestras $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.

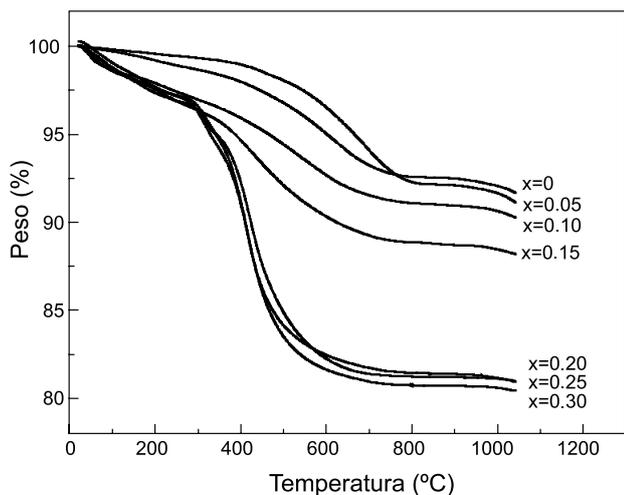


Fig. 11: Análisis termogravimétricos (ATG) de los geles precursores de las muestras $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.

la definición de los dobletes (006)-(102) y (108)-(110) al incrementar el grado de dopaje es indicativo de que la presencia de aluminio contribuye a mejorar la bidimensionalidad de la estructura. Este efecto está relacionado con un aumento de las distancias entre capas MO_2 a lo largo del eje c debido al poder polarizante del ión Al^{3+} sobre dichas capas.

Por otra parte, los ATG de los geles precursores de estos compuestos, de los cuales mostramos algunos a modo de ejemplo en la figura 11, ponen de manifiesto que el dopaje con aluminio aumenta el intervalo de estabilidad térmica de los productos: por una parte conduce a la formación de la fase bien cristalizada a temperaturas inferiores conforme aumenta x; por otra parte retrasa la pérdida de litio que se produce en LiCoO_2 a temperaturas elevadas ($\sim 900^\circ\text{C}$), como se observa en dicha figura.

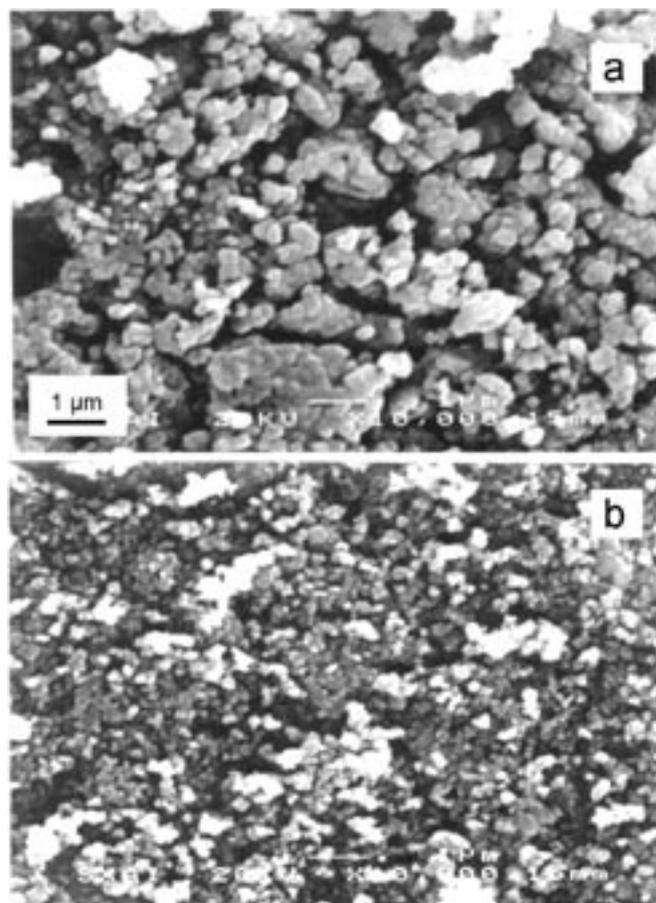


Fig.12: Micrografías SEM de muestras $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ con distintos grados de dopaje: (a) $x=0$, (b) $x=0.3$ (la escala es la misma en ambas fotografías).

Otro efecto del dopaje con aluminio es que se reduce el tamaño de partícula en $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, resultando ser tanto menor cuanto mayor es la cantidad de dopante, tal y como se observa, por ejemplo, en las fotografías de SEM que se muestran en la figura 12.

Como resultado significativo del estudio de las propiedades electroquímicas de estos sistemas se puede destacar que, en general, tanto para los sistemas $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ como $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, la presencia de aluminio provoca una disminución de las capacidades iniciales de carga y descarga, como refleja la figura 13a, para muestras del sistema $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Sin embargo, el dopaje con aluminio hace aumentar los coeficientes de difusión de Li^+ (D_{Li^+}) en la estructura, como vemos en la figura 13b. La difusión puede estar favorecida en estas muestras por la buena bidimensionalidad de la estructura, relacionada evidentemente con una mayor separación entre las capas MO_2 que en las muestras sin dopar, y al pequeño tamaño de las partículas.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir del estudio estructural, morfológico y electroquímico de las muestras $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Ni, Mg, Al) preparadas mediante el método sol-gel descrito, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Mediante este método se logra obtener materiales monofásicos, de composición $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.8$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$), con tamaños de partícula submicrométricos (~ 400 nm).

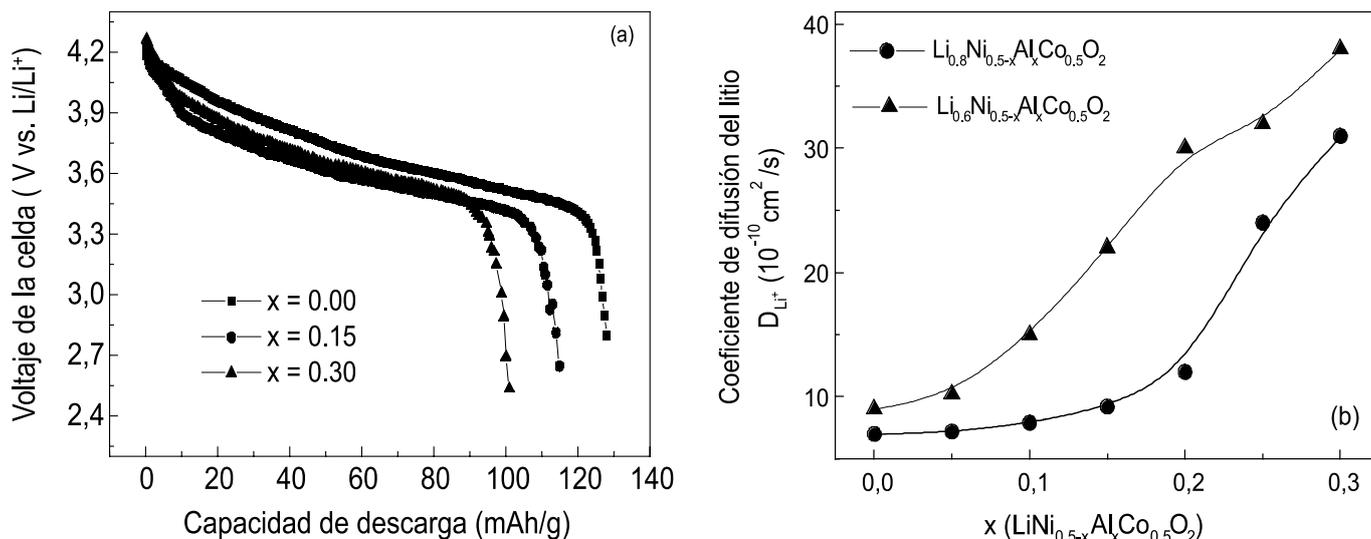


Fig. 13: (a) Capacidad frente potencial en la primera descarga de materiales $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$; (b) coeficientes de difusión de litio en función del grado de dopaje en materiales $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.

- La estructura y morfología de los materiales $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ dependen de variables del método de síntesis empleado, como son el tipo y la proporción del agente quelatante. Dichas variables influyen en el orden catiónico en la estructura $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ y, como consecuencia, en los potenciales máximos alcanzados por las celdas $\text{Li}/\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ y la reversibilidad de las reacciones de carga y descarga de las mismas. Se establecieron como condiciones óptimas de síntesis el uso de ácido succínico como agente quelatante, y una proporción ácido/átomos metálicos de 0.5.
- Los tres dopantes (Ni, Mg y Al) provocan una disminución de la capacidad de las baterías, pero contribuyen a mantener la estabilidad de la estructura laminar de los cátodos $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ a lo largo del ciclado.
- La aparición de MgO como fase secundaria en $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ para $0.05 < x < 0.1$ parece contribuir a mantener la capacidad de las celdas $\text{Li}/\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ tras varios ciclos de carga y descarga, resultado que concuerda con los encontrados por otros autores (11).
- En $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ se ha comprobado que el aumento de la bidimensionalidad de la estructura y la disminución del tamaño de partícula al aumentar el grado de dopaje, favorecen la difusión de litio durante el funcionamiento de las baterías.

REFERENCIAS

- T. Ohzuku en "Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives", p. 239, Elsevier, Amsterdam, 1993. J.-M. Tarascón, M. Armand, "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries", *Nature* **414**, 359-367 (2001).
- C. Delmas, I. Saadoune, "Electrochemical and Physical Properties of the Lithium Nickel Cobalt Oxide ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) Phases", *Solid State Ionics* **53-56**, 370-375 (1992).
- T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, "Comparative Study of Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2), Lithium Nickel Cobalt Oxide ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$) and Lithium Nickel Oxide (LiNiO_2) for 4 volt Secondary Lithium Cells", *Electrochimica Acta* **38** [9] 1159-1167 (1993).
- Y. I. Jang, B. Huang, H. Wang, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, G. Ceder, Y. M. Chiang, H. Liu, H. Tamura, "LiAl_{1/2}Co_{1/2}O₂ (R-3m) Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* **146** [3] 862-868 (1999).
- C. Delmas, M. Menetrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouchier, G. Prado, M. Grune, L. Fournes, "An Overview of the Li(Ni,M)O₂ Systems: Syntheses, Structures and Properties", *Electrochimica Acta* **45** [1-2] 243-253 (1999).
- G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, "LiAl_{1/2}Ni_{1/2}O₂ Solid Solutions as Cathodic Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Solid State Ionics* **116** [3-4] 271-277 (1999).
- T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi, A. Ueda, "Innovative Insertion Material of LiAl_{0.25}Ni_{0.75}O₂ (R-3m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries", *J. Power Sources* **68**, 131-134 (1997).
- A. D'Epifanio, F. Croce, F. Ronci, V. Rossi Albertini, E. Traversa, B. Scrosati, "Thermal Electrochemical and Structural Properties of Stabilized LiNi_yCo_{1-y-z}M_zO₂ Lithium-Ion Cathode Material prepared by a Chemical Route", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4399-4403 (2001).
- W.S. Yoon, K.K. Lee, K.B. Kim, "Improved Electrode Performance of LiAl_{1/2}Co_{1/2}O₂ Prepared via Sol-Gel Process", *Electrochemical and Solid-State Letters* **4** [4] A35-A37 (2001).
- H. Tukamoto, A. R. West, "Electronic Conductivity of LiCoO₂ and its Enhancement by Magnesium Doping", *J. Electrochem. Soc.* **144** [9] 3164-3168 (1997).
- M. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev, "Effect of Mg Doping and MgO-Surface Modification on the Cycling Stability of LiCoO₂ Electrodes", *Electrochemistry Communications* **3**, 410-416 (2001).
- C. N. R. Rao, "Novel Materials, Materials Design and Synthetic Strategies: Recent Advances and New Directions", *J. Mater. Chem.* **9** [1] 1-14 (1999).
- A. Manthiran, J. Kim, "Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries", *Chem. Mater* **10**, 2895-2909 (1998).
- S. Castro-García, C. Julien, M. A. Señaris-Rodríguez, D. Mazás-Brandariz, "Influence of the Synthesis Method on the Structural and Electrochemical Properties of LiCo_{1-y}Ni_yO₂ Oxides", *Ionics* **6** [5-6] 434-441 (2000).
- C. J. Howard, B. A. Hunter, "Rietica: A Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns", Australian Nuclear Science and Technology Organization, Lucas Heights Research Laboratories; February 1997.
- W. Weppner, R.A. Huggins, "Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Lithium Antimonide", *J. Electrochem. Soc.* **124** [10] 1569-1578 (1977).
- I. Saadoune, C. Delmas, "On the Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ System", *J. Solid State Chem.* **136** [1] 8-15 (1998).