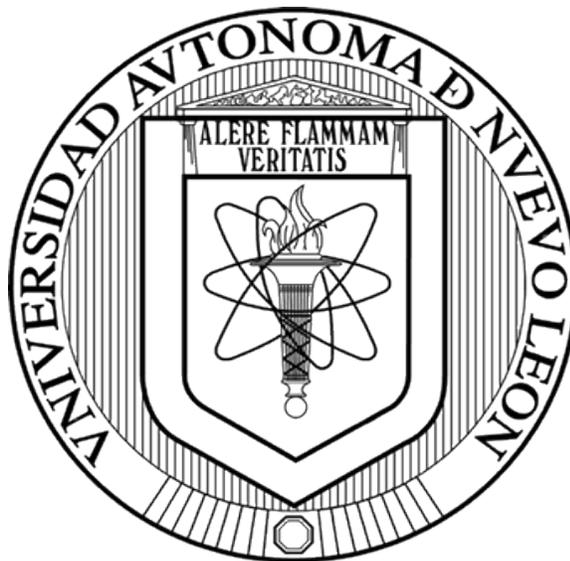


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Síntesis de la espinela LiMn_2O_4 con dopaje dual de Al (III) y Nb (V), y su uso como cátodo en baterías de ion-litio

Por:
Luis Antonio Solís Balderas

Como requisito para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES

Julio, 2024

Síntesis de la espinela LiMn_2O_4 con dopaje dual de Al (III) y Nb (V), y su uso como cátodo en baterías de ion-litio

Comité de aprobación de tesis:

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Presidente

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Secretaria

Dra. Yolanda Peña Méndez
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

Síntesis de la espinela LiMn_2O_4 con dopaje dual de Al (III) y Nb (V), y su uso como cátodo en baterías de ion-litio

Comité de revisión de tesis:

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Directora

Dr. Jesús Guzmán Torres

Co-director

Dr. David Avellaneda Avellaneda

Co-director

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente

Revisor

Dra. Yolanda Peña Méndez

Revisor

Dr. Francisco Javier Garza Méndez

Revisor

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por el apoyo financiero otorgado para realizar los estudios de posgrado CVU 1175860, al Laboratorio de Almacenamiento y Conversión de Energía del Posgrado de Ciencias Químicas de la UANL, por las instalaciones, materiales y equipos facilitados para realizar el proyecto de investigación; a la FCQ, UANL por el apoyo a través del proyecto clave 03-95438QMT-22-086.

Agradezco a mi directora de tesis, la Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega por su dedicación, asesoría y tiempo invertido en este proyecto de investigación y por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A los doctores que forman parte de mi comité de tesis, la Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente, la Dra. Yolanda Peña Méndez y el Dr. Francisco Javier Garza Méndez.

A mis co-asesores; el Dr. Jesús Guzmán Torres y Dr. David Avellaneda. Además, al Dr. Arturo Gerardo Sánchez Valdez y al Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes por el apoyo en técnicas electroquímicas.

A mi madre Marcelina Solís Balderas por haberme educado y brindarme un gran apoyo y más amor. A mi novia Marcia Constante Sánchez por su paciencia, apoyo y lealtad.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de Materiales II: Sergio García Mata, Adriana Álvarez Ramos y Eduardo Rodríguez por el apoyo a lo largo de la tesis, y a Verónica Santos Lozano amiga desde licenciatura.

DEDICATORIA

A Marcelina Solís Balderas

RESUMEN

Luis Antonio Solís Balderas

Fecha de Graduación: Julio, 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis de la espinela LiMn_2O_4 con dopaje dual de Al (III) y Nb (V), y su uso como cátodo en baterías de ion-litio

Número de páginas: 97

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación de Química de los Materiales

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y método del estudio: Actualmente, la demanda de baterías de ion-litio aumenta exponencialmente, requiere dispositivos de almacenamiento con alta densidad de energía y mayor vida útil. El desarrollo de materiales catódicos que trabajen a altos voltajes, con alta capacidad y buena estabilidad es importante para la mejora de baterías de ion-litio. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron las espinelas, LiMn_2O_4 y $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x \leq 0.01$ y 0.02) por el método modificado de Pechini, además, se evaluaron los rendimientos de los materiales obtenidos como cátodos en baterías recargables de ion-litio. La caracterización morfológica, estructural y composición química se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con EDS, Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos-X por método de polvos (DRX) y Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS). La aplicación de los materiales catódicos se evaluó en celdas tipo botón CR2032 mediante pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y pruebas galvanostáticas de carga/descarga en temperaturas de 25 °C y 45 °C.

Contribuciones y conclusiones: Se establecieron las condiciones de síntesis y eventos térmicos para los materiales LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ por el método modificado de Pechini. Se indexó la fase cúbica de LiMn_2O_4 en todas las muestras, también la presencia de una fase trigonal de LiNbO_3 en las muestras dopadas. Los materiales presentaron una morfología homogénea de polígonos y un tamaño de partícula promedio de 450 nm para LiMn_2O_4 , 1,100 nm y 1,350 nm para $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, respectivamente. En la evaluación de las propiedades electroquímicas a temperatura ambiente (25 °C), la batería con el cátodo de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ reportó una capacidad de descarga inicial de 132 mAh/g con retención de 90.9 % después de 100 ciclos, la muestra dopada con la composición $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ entregó una capacidad inicial de 122.7 mAh/g y una retención de 66.8 % después de 100 ciclos, ambas baterías se compararon con la muestra no modificada de LiMn_2O_4 , y esta batería entregó 120 mAh/g de descarga inicial con retención de 56 % después de 100 ciclos. También se evaluó el rendimiento a temperaturas elevadas de 45 °C y la batería con el cátodo de LiMn_2O_4 reportó una descarga inicial de 121 mAh/g y una retención de 58 % después de 50 ciclos, lo cual es bueno porque supera el rendimiento a temperatura ambiente. La batería con $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ entregó una mayor capacidad inicial de 130.5 mAh/g y una retención de 72.2 % después de 50 ciclos, asimismo, la batería con $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ entregó 122.5 mAh/g de capacidad inicial y una retención de 76.1 % después de 50 ciclos. De acuerdo con las evaluaciones electroquímicas presentadas, las espinelas modificadas de óxido de litio manganeso con aluminio y niobio aumentaron el rendimiento en las baterías de ion-litio a temperatura ambiente y en altas temperaturas, comparado con las espinelas no modificadas.

Firma del asesor: _____

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	MARCO TEÓRICO.....	7
2.1	Estructuras y arreglos del óxido de litio manganeso.....	7
2.2	Batería recargable	9
2.3	Batería recargable de ion-litio.....	10
2.4	Componentes de las baterías.....	11
2.4.1	Ánodo	11
2.4.2	Cátodo	12
2.4.3	Electrolito	13
2.4.4	Termodinámica de intercalación	14
2.5	Antecedentes.....	15
2.6	Aportación Científica.....	19
2.7	Hipótesis.....	19
2.8	Objetivos.....	19
2.8.1	Objetivo general.....	19
2.8.2	Objetivos específicos	20
3	MATERIALES Y MÉTODOS	21
3.1	Metodología.....	22
3.2	Caracterización de Materiales	25
3.2.1	Análisis por difracción de rayos-X (DRX) método de polvos.....	26
3.2.1.1	Ecuación de Scherrer	28
3.2.2.2	Método de Rietveld.....	29
3.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	30
3.2.4	Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS	31
3.2.5	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	33
3.3	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA	35
3.3.1	Voltamperometría cíclica	35
3.3.2	Mediciones galvanostáticas de carga y descarga.....	36
3.3.3	Preparación de electrodo (Cátodo)	37
3.3.4	Ensamble de celdas electroquímicas tipo botón.....	38
3.4	DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	39

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1	Análisis de difracción de rayos-X método de polvos	40
4.1.1	Muestra pristina de LiMn_2O_4	40
4.1.2	Muestras $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x = 0.01$ y 0.02)	41
4.2	Análisis termogravimétrico.....	46
4.3	Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), con espectroscopía de rayos-X de energía dispersada (EDS)	49
4.4	Análisis por espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS).....	55
4.5	Pruebas electroquímicas	62
4.5.1	Voltamperometría cíclica	62
4.5.2	Mediciones galvanostáticas de carga/descarga	64
4.5.3	Evaluación de los materiales catódicos a temperatura elevada ($45\text{ }^\circ\text{C}$)	73
5	CONCLUSIONES	76
5.1	Recomendaciones	78
6	RERERENCIAS	79

Lista de tablas

Tabla 1.	Estructuras cristalinas y propiedades electroquímicas de varios óxidos de litio y manganeso	8
Tabla 2.	Reactivos de la síntesis de óxido de litio manganeso y óxido de litio manganeso dopado con aluminio y niobio.....	21
Tabla 3.	Equipos de caracterización de materiales	25
Tabla 4.	Disposición de los residuos generados en la síntesis de materiales catódicos y ensamblaje de baterías de ion-litio	39
Tabla 5.	Parámetros del refinamiento de Rietveld y fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados.....	45
Tabla 6.	Rendimiento de cátodos en baterías de ion-litio con una tasa de velocidad de ciclado de C/10 a $25\text{ }^\circ\text{C}$	72

Tabla 7. Rendimiento de cátodos en baterías de ion-litio con una tasa de velocidad de ciclado de C/10 a 45 °C	75
--	-----------

Lista de figuras

Figura 1. Estructura y posiciones atómicas de LiMn_2O_4	3
Figura 2. Estructuras cristalinas de óxido de litio manganeso a) LiMn_2O_4 , b) Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$), c) o- LiMnO_2 , d) m- LiMnO_2 , e) $\text{Li}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$, f) $\text{Li}_p[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ y g) t- LiMnO_2	7
Figura 3. Gráfico de Densidad de Energía Gravimétrica vs Densidad de Energía Volumétrica.....	9
Figura 4. Esquema de funcionamiento de una batería recargable de ion-litio.	10
Figura 5. Diagrama de flujo general del trabajo de investigación.....	22
Figura 6. Reacción de formación de quelatos metálicos con ácido cítrico.	22
Figura 7. Reacción de poliesterificación del complejo metálico y etilenglicol. .	23
Figura 8. Esquema de la síntesis por el método Pechini.	23
Figura 9. Difracción de rayos-X producida por un cristal.....	26
Figura 10. Interacción del haz de electrones con la muestra.	32
Figura 11. a) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía, b) Un fotón cede su energía a otro nivel electrónico y es emitido.....	34
Figura 12. Voltamperograma cíclico de una reacción reversible.....	36
Figura 13. Esquema del ensamblaje de una batería tipo botón.	38
Figura 14. Difractograma obtenido en la síntesis de LiMn_2O_4 y ficha ICDD 01-035-0782 de LiMn_2O_4	41

Figura 15. Difractogramas de las muestras LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	42
Figura 16. Ampliamiento en las reflexiones del plano (111) de las muestras de LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	43
Figura 17. Refinamiento de Rietveld de muestras a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ mediante el software Topas 2.0 del equipo DRX Bruker D2-phaser.....	44
Figura 18. Termograma TGA de LiMn_2O_4 con un rango de temperatura de 20 a 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire extraseco.	46
Figura 19. Termograma TGA de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ con un rango de temperatura de 20 a 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire extraseco.....	47
Figura 20. Termograma TGA de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ con un rango de temperatura de 20 a 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire extraseco.....	48
Figura 21. a) Micrografía SEM de LiMn_2O_4 a 5,000 X de magnificación y distribución de tamaño de partícula, b) análisis de EDS y c-d) Mapeo elemental.	50
Figura 22. a) Micrografía SEM de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a 5,000 X de magnificación y distribución de tamaño de partícula, b) análisis de EDS y c-f) Mapeo elemental.	52
Figura 23. a) Micrografía SEM de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a 5,000 X de magnificación y distribución de tamaño de partícula, b) análisis de EDS y c-f) Mapeo elemental.	54
Figura 24. Espectros Survey XPS de a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	55
Figura 25. Espectros XPS de alta resolución de LiMn_2O_4 a) señal de litio y deconvolución de manganeso 3p y b) deconvolución de manganeso en el orbital 2p.....	57

Figura 26. Espectros XPS de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a) Señal de aluminio en el orbital 2p y b) Deconvolución de niobio en el orbital 3d.....	59
Figura 27. Espectros XPS de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a) Señal de aluminio en el orbital 2p y b) Deconvolución de niobio en el orbital 3d.....	60
Figura 28. Voltamperometrías cíclicas en el 3er ciclo de muestras a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a 0.1mV/s.	63
Figura 29. Gráficos de capacidad específica vs número de ciclo a diferentes velocidades de ciclado de a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	65
Figura 30. a) Curvas de carga/descarga de LiMn_2O_4 , 100 ciclos a C/10 a 25 °C y b) gráfico de capacidad específica vs número de ciclo y eficiencia energética.	67
Figura 31. a) Curvas de carga/descarga de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 100 ciclos a /10 a 25 °C y b) gráfico de capacidad específica vs número de ciclo y eficiencia energética.....	69
Figura 32. a) Curvas de carga/descarga de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, 100 ciclos a C/10 a 25 °C y b) gráfico de capacidad específica vs número de ciclo.....	71
Figura 33. Gráfica de la capacidad de descarga vs número de ciclos de LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cicladas con tasa de velocidad de C/10 a una temperatura de 45 °C.	74

1 INTRODUCCIÓN

Las baterías recargables de ion-litio se han convertido en la tecnología electrónica de consumo para teléfonos inteligentes, computadoras portátiles, dispositivos médicos y también han aumentado su aplicación en vehículos eléctricos (EV) y vehículos híbridos eléctricos (HEV), ya que tienen una alta densidad de energía, larga vida útil y almacenamiento en la red. Su principal deficiencia es la pérdida de capacidad en altas temperaturas (45 °C – 60 °C).¹

Las baterías de ion-litio son dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, convierten la energía química en energía eléctrica, mediante los procesos de oxidación y reducción entre los electrodos de la celda, poseen un rango de trabajo de 4 V y tienen ventajas en comparación con otras baterías recargables, como una energía específica mayor a 180 Whkg⁻¹, resistencia a la descarga y un promedio de vida útil entre 300 a 1000 ciclos (5 – 10 años).¹

La batería recargable de litio se basa en la inserción del ion litio Li⁺ y los materiales catódicos más utilizados para baterías de ion-litio son, el fosfato de litio hierro LiFePO₄, óxido de cobalto litio LiCoO₂, y óxido de manganeso litio LiMn₂O₄.²

El desempeño electroquímico, la velocidad de carga, la ciclabilidad y la densidad de energía de las baterías ion-lito, son afectadas por los electrodos utilizados. Los enormes esfuerzos de investigación impulsan la mejora de la tecnología de las baterías de ion-lito, especialmente el rendimiento de los electrodos positivos (cátodos), que son los componentes electroquímicos limitantes en términos de densidad de energía y capacidad.²

Actualmente, se busca mejorar el rendimiento de los materiales del cátodo para las baterías de ion-litio, ya que los materiales catódicos existentes exhiben una estabilidad de ciclo deficiente y una pérdida de retención de carga.

La espinela de óxido de manganeso litio (LiMn_2O_4 o LMO) presentada en la figura 1 ha sido considerada como uno de los cátodos más viables para aplicaciones a gran escala debido a sus diversas ventajas, como la fácil preparación, el bajo costo, la abundancia de materias primas, baja toxicidad, el alto voltaje de la celda y la alta capacidad de carga.²

El interés en los electrodos de espinela se debe principalmente a su estructura, hecho de un marco tridimensional continuo y energéticamente accesible de tetraedros y octaedros que comparten caras, a través de los cuales los iones de litio pueden difundir fácilmente. La electroquímica de la celda de $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ muestra dos fenómenos de intercalación de litio, a 3.0 V y 4.1 V.³

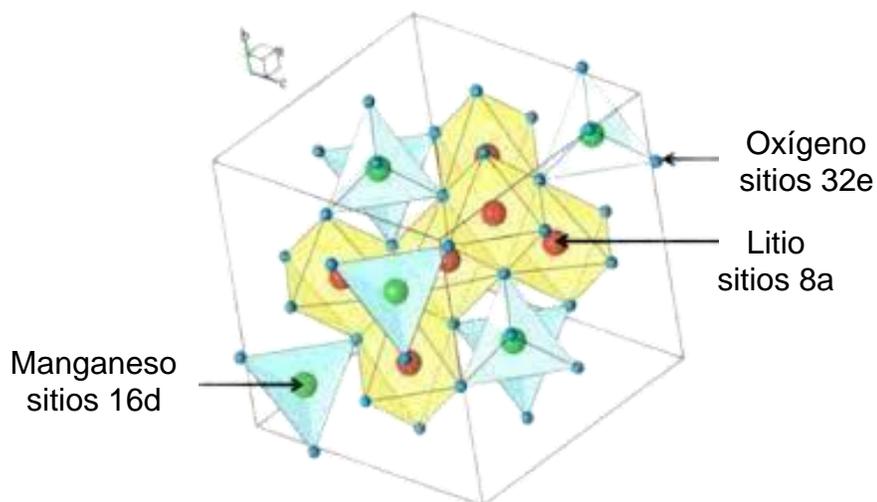


Figura 1. Estructura y posiciones atómicas de LiMn₂O₄.³

La espinela LMO tiene una capacidad teórica de 148 mAh/g, pero desafortunadamente, solo el 80 % de los iones Li se pueden intercalar a partir del material catódico a un potencial de 3-4.3 V frente a Li/Li⁺, proporcionando una capacidad máxima de 120 mAh/g. Alrededor del 20 % de los iones permanecen en la red y no participan en la inserción durante el ciclo.³

Sin embargo, este material muestra una capacidad significativa de desvanecimiento durante el ciclado electroquímico a largo plazo, particularmente a temperaturas elevadas (50 °C), debido a: (1) el colapso estructural debido a la distorsión de Jahn-Teller en el proceso de intercalamiento de iones de litio en la carga y descarga, (2) la disolución del ion manganeso en el electrolito LiPF₆, (3) la descomposición térmica de LiPF₆, el cual generalmente está disuelto en carbonato de etileno-carbonato de dimetilo (EC -DMC).⁴

Se han estudiado y encontrado estrategias para las desventajas de la pérdida de capacidad y retención de carga, como: el dopaje del cátodo de LMO con cationes y multicationes. El dopaje catiónico estabiliza la estructura de la espinela LMO al reducir la cantidad de Mn electroquímicamente activo en la intercalación y es responsable de la reacción desproporcionada de manganeso en el electrolito.⁴

El aluminio, es uno de los cationes más estudiados para dopar el óxido de litio manganeso, ya que reemplaza la cantidad de Mn³⁺ en la estructura, ocupando las posiciones octaédricas 16d en la celda unitaria. Se han estudiado las cantidades de aluminio en la espinela de LMO, y a partir del 2008 se ha reportado un mayor rendimiento en baterías de ion-litio mediante la capacidad de descarga inicial de 131 mAh/g y 93.3 % de retención de capacidad después de 50 ciclos a una temperatura de 55 °C en la composición estequiométrica de LiAl_{0.08}Mn_{1.92}O₄ por el método de pirolisis polimérica. El aluminio proporciona estabilidad a la estructura y disminuye el efecto Jahn Teller en el proceso de intercalamiento de iones de litio, además es de bajo costo y amigable con el medio ambiente.⁵

Otro dopaje interesante en LMO es el niobio, el cual también es un metal de transición y tiene un radio atómico de 1.46 Å y el manganeso con radio atómico de 0.66 Å. En el 2012 se modificó la espinela con niobio en composiciones estequiométricas de 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 y 0.1 sintetizados por el método en estado sólido. Las composiciones mayores a 0.01 de niobio en las espinelas de LMO presentaron una fase secundaria trigonal de LiNbO₃, la cual modifica las vacancias de la fase cúbica de LiMn₂O₄ en las posiciones de manganeso 16d por vacancias de LiNbO₃, sin embargo, con mayor cantidad de LiNbO₃ disminuye la retención de capacidad en baterías.⁶

El material $\text{LiNb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ entregó una mayor capacidad de descarga inicial con 127 mAh/g y 89 % de retención a 60 ciclos en temperatura ambiente (25 °C), aumentó el rendimiento de la espinela de LMO en comparación con la espinela no modificada y estabilizó la estructura, por lo tanto, la modificación de LMO con una pequeña cantidad de niobio mejora la difusión de litio y la capacidad de descarga inicial en baterías de ion-litio.⁶

El dopaje dual puede ser una estrategia para mejorar la capacidad de alta velocidad y mayor vida útil en baterías de ion-litio y cargas de diferentes cationes tienen un mayor rendimiento en ciclabilidad a altas temperaturas y mayores voltajes en las baterías de ion-litio.

Asimismo, en el 2012 modificaron con multicationes de Cu^{2+} , Al^{3+} y Ti^{4+} en la espinela de LMO ($\text{LiCu}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$), reportando 92 % de retención de capacidad después de 400 ciclos. El material fue sintetizado por el método Pechini y se observó una dispersión homogénea de los cationes en la estructura, por lo tanto, el método sol-gel Pechini es de corto tiempo de reacción y posee ventajas como la dispersión homogénea de dopantes en una estructura.⁷

En la literatura no se ha reportado la síntesis de la espinela de LiMn_2O_4 con dopaje dual de aluminio y niobio. La búsqueda y selección de un método para la síntesis de un material depende de la aplicación, costo, seguridad, tiempo y rendimiento de la reacción.

El propósito de este trabajo es sintetizar nuevos cátodos de óxido de litio manganeso dopados con aluminio y niobio $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x = 0.01$ y 0.02) para su evaluación en baterías de ion-litio, además incrementar el tiempo de vida útil del material y mejorar el rendimiento de baterías recargables de ion-litio.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Estructuras y arreglos del óxido de litio manganeso

El óxido de litio manganeso presenta diversas estructuras cristalinas y arreglos, las cuales permiten la movilidad de los iones de litio en la aplicación de electrodos positivos para baterías de ion-litio. En la figura 2 se presentan las estructuras cristalinas del óxido de litio manganeso.⁸

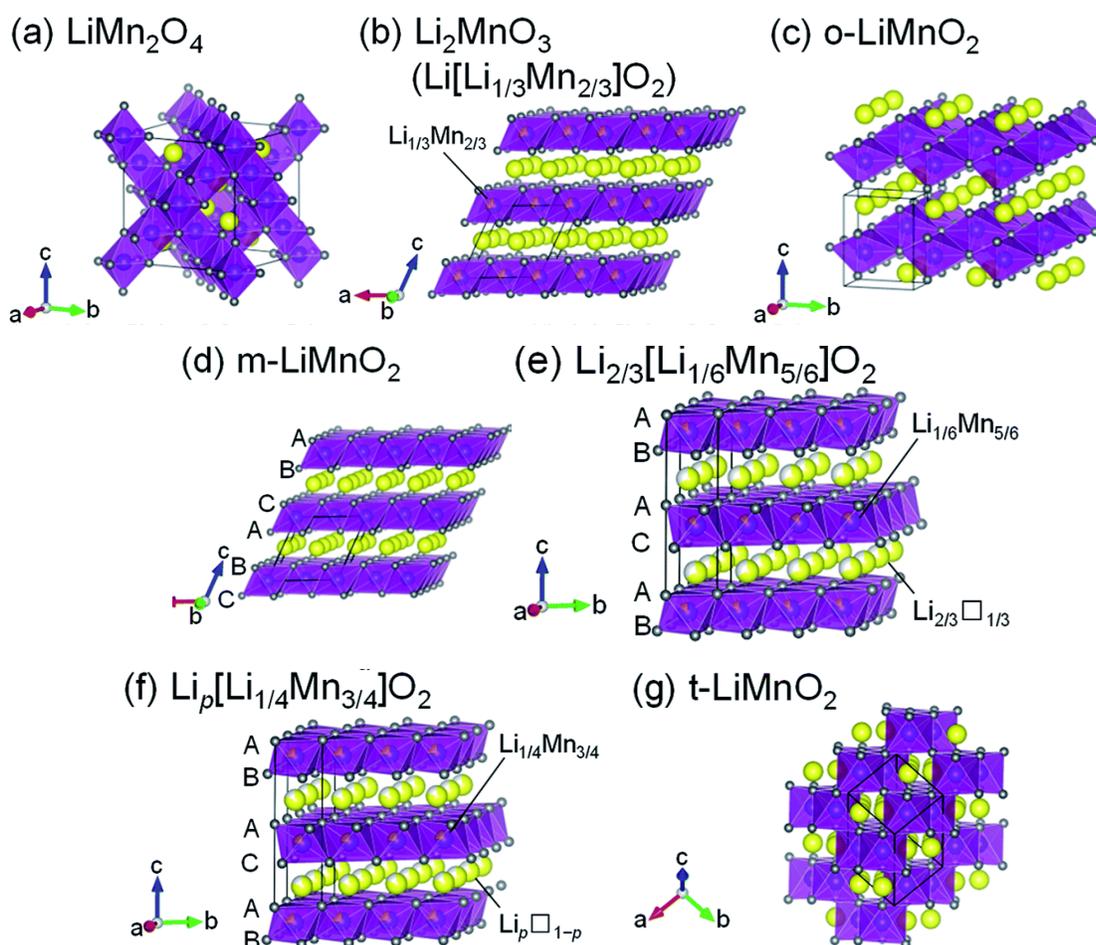


Figura 2. Estructuras cristalinas de óxido de litio manganeso a) LiMn_2O_4 , b) Li_2MnO_3 , ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$), c) o- LiMnO_2 , d) m- LiMnO_2 , e) $\text{Li}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$, f) $\text{Li}_p[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$ y g) t- LiMnO_2 .⁸

De las estructuras mostradas, la espinela cúbica LiMn_2O_4 con un grupo espacial (Fd-3m) es la más utilizada para aplicaciones de electrodos catódicos debido a su obtención simple, estabilidad de ciclado y mayor vida útil. En la tabla 1 se resumen los tipos de estructuras y propiedades electroquímicas presentados previamente en la figura 2.⁸

Tabla 1. Estructuras cristalinas y propiedades electroquímicas de varios óxidos de litio y manganeso.

<u>Compuestos</u>	<u>Tipos de estructura</u>	<u>Capacidad teórica (mAh/g)</u>	<u>Propiedades electroquímicas (mAh/g) y (V)</u>
LiMn_2O_4	Espinela cúbica (Fd3m)	$Q = 148$ (n=1)	$Q_{\text{real}} = 120$ $E = 4.1$
Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$)	Capa monoclinica	$Q = 459$ (n=2)	$Q_{\text{real}} = 150$
o- LiMnO_2	B- NaMnO_2 (Pmmn)	$Q = 285$ (n=1)	$Q_{\text{real}} = 180 - 230$ $E = 3.6$
m- LiMnO_2	α - NaMnO_2 (C2/m)	$Q = 285$ (n=1)	$Q_{\text{real}} = 270$ $E = 3.8$
$\text{Li}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$	Capa tipo O_2 (P3m1)	$Q = 193$ (n= 2/3)	$Q_{\text{real}} = 150$ $E = 3.2$
$\text{Li}_p[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$	Capa tipo O_2 (P6 ₃ Mc)	$Q = <327$ (n<1)	$Q_{\text{real}} = 15$ $E = 3.2$
t- LiMnO_2	γ - LiFeO_2 (4 ₁ /Amd)	$Q = 285$ (n=1)	Desconocido

*n= número de iones de litio intercalados en los procesos de carga y descarga.

2.2 Batería recargable

Una batería recargable es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica y posee componentes llamados celdas, en las cuales los procesos electroquímicos internos son reversibles.⁹ Cada celda consta de un electrodo positivo y negativo separados por una solución electrolítica, que contiene sales disociadas y que permiten la transferencia de iones entre ambos electrodos. Las reacciones que se producen en los electrodos liberan electrones y permiten aprovechar la corriente.¹⁰

Los sistemas de baterías recargables más utilizados actualmente se muestran en la figura 3. El gráfico representa la densidad gravimétrica de energía vs densidad volumétrica de las baterías y expresa la energía eléctrica por unidad de peso ($W h Kg^{-1}$) vs unidad de volumen ($W h l^{-1}$), y las baterías ion-litio poseen una mayor densidad energética.¹⁰

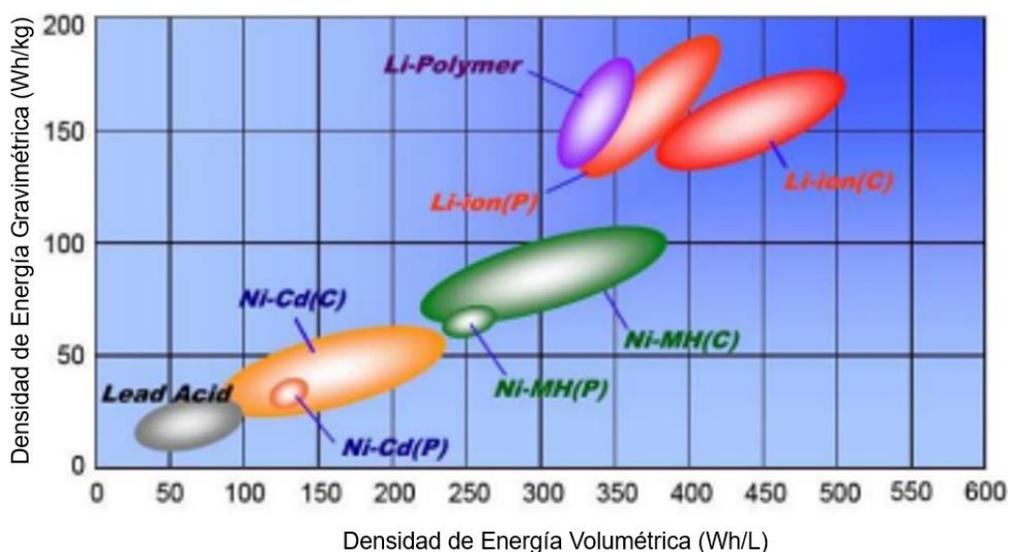


Figura 3. Gráfico de Densidad de Energía Gravimétrica vs Densidad de Energía Volumétrica.¹⁰

2.3 Batería recargable de ion-litio

Una batería recargable de ion-litio consiste en el movimiento de iones que son transportados a través de un electrolito y se intercalan entre ambos electrodos, donde existe la reversibilidad de un sistema rápido reaccionante de transporte de masa y transporte de carga, convirtiendo la energía química en energía eléctrica de un sistema.¹¹

En el proceso de intercalación de iones de litio se aplica una corriente externa y los iones presentes en el ánodo fluyen al cátodo, donde se presenta una reacción de oxidación que corresponde a la descarga de la batería. De forma inversa el proceso de des-intercalación ocurre cuando, en un sistema se aplica una corriente externa y los iones del cátodo fluyen al ánodo, donde se presenta una reacción de reducción que corresponde a la carga de una batería y en la figura 4 se representan estos procesos.¹²

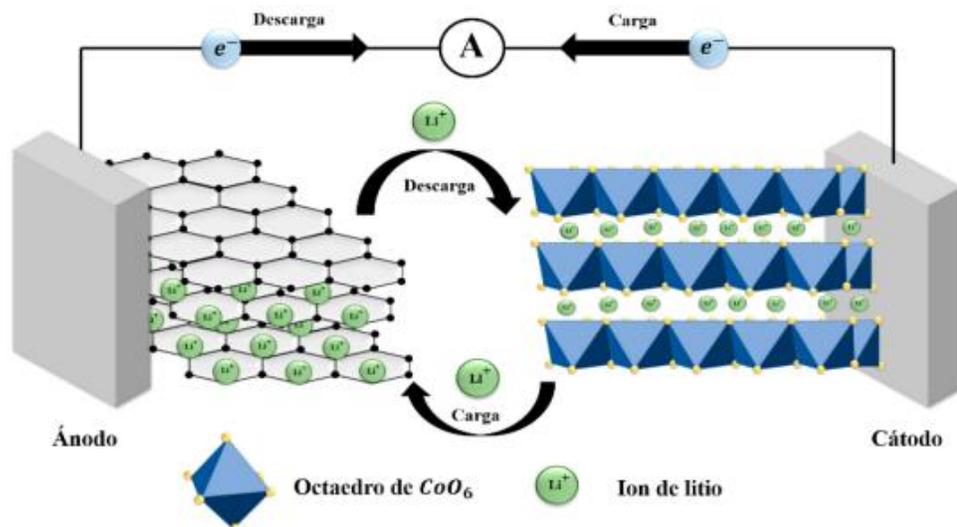


Figura 4. Esquema de funcionamiento de una batería recargable de ion-litio.¹²

En los electrodos de una batería de ion-litio se tiene que establecer la cantidad de energía almacenada de sus componentes, donde la capacidad sea la más alta posible para mejorar el desempeño electroquímico y vida útil del material.¹³

2.4 Componentes de las baterías

Los componentes de las baterías o celdas galvánicas son: ánodo (electrodo negativo), cátodo (electrodo positivo), y electrolito.

2.4.1 Ánodo

El electrodo negativo de una celda galvánica es el ánodo y su función es intercalar los iones del sistema, además, tiene propiedades como altas densidades de energía por peso, alta estabilidad térmica y seguridad en los procesos de carga y descarga. Los materiales más utilizados desde 1991 son el grafito y grafeno. En la ecuación 1 se representa la reacción de intercalación del grafito en una celda galvánica.



El grafito presenta una alta capacidad específica de 372 mAh/g y el proceso de intercalación se produce a un potencial menor a 1.0 V frente al par Li/Li⁺.

2.4.2 Cátodo

El electrodo positivo de una celda galvánica es el cátodo y proporciona la fuente de iones de litio para su intercalación con el ánodo. En los materiales de intercalación, los iones de litio se pueden desintercalar e intercalar en la estructura de forma reversible durante el proceso de deslitiación y litiación.

El material catódico de una batería de ion-litio debe cumplir con estos parámetros:

- Buena conductividad del material para permitir la circulación de iones de litio en la reacción de intercalación (actualmente mayor a 10^{-3} S/cm).
- Estado de carga de alto voltaje.
- Baja solubilidad en el electrolito.
- Alta difusión del Li^+ para permitir procesos de carga rápidos.

La reacción de intercalación de una celda galvánica consiste en: una especie denominada huésped (M), que reacciona ocupando sitios vacantes en la estructura de otra especie a la que se denomina anfitrión (A) y se representa en la ecuación 2.



2.4.3 Electrolito

El electrolito es el material que conduce los iones entre los electrodos de una batería. El electrolito más empleado en baterías recargables de ion-litio es el electrolito líquido no acuoso LiPF_6 y se encuentra disuelto en una solución de carbonato de etileno-dietilcarbonato 50:50 % V/V.

Actualmente existen electrolitos para las LIBs, además, líquidos no acuosos, como los electrolitos de gel, electrolitos de polímeros y de cerámica. Los electrolitos son soluciones de una sal de litio disuelta en solventes orgánicos, como los carbonatos. El electrolito líquido no-acuoso debe poseer las siguientes propiedades:

- Buena estabilidad térmica y química.
- Buena retención de capacidad en la carga y descarga en la interfaz electrodo/electrolito.
- Alta conductividad ($3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ a $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) en un amplio intervalo de temperatura.
- Amplia ventana de potencial $V_{oc} \geq 4V$.
- Seguros, bajo costo, baja toxicidad.¹⁴

2.4.4 Termodinámica de intercalación

La intercalación y des-intercalación entre el ion huésped A^+ y el anfitrión, está dada por la ecuación 3.



En la termodinámica el aspecto principal en la intercalación/des intercalación es la concentración del huésped, ya que puede cambiar siempre y cuando no sufra ningún cambio en el grupo espacial y parámetro de red en la estructura del anfitrión, por lo que, las condiciones de equilibrio y la diferencia de potencial galvánico entre 2 electrodos (voltaje de la celda) se representa en la “ecuación 4”.¹⁵

$$E = (\Phi^{A_xM} - \Phi^A) = -(1/F) \mu_A^{A_xM} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde Φ^{A_xM} y Φ^A es el potencial galvánico de A_xM y A , respectivamente; $\mu_A^{A_xM}$ representa el potencial químico de la especie A intercalada en A_xM y F es la constante de Faraday (96,487 C/mol).¹⁵

2.5 Antecedentes

El óxido de manganeso litio (LMO) tiene una estructura cristalográfica de espinela AB_2O_4 , y es de los materiales catódicos que han generado mayor interés en aparatos eléctricos e incluso en baterías de vehículos. En el 2021 Junyu Xian *et al.* sintetizaron nanopartículas (20 – 100 nm) de LMO como cátodos de baterías de litio utilizando plantillas de grafito expandido flexible (EG), por el método Sol-gel Pechini o Sol-gel de citratos. La obtención del cátodo se siguió por la mezcla de precursores como el nitrato de litio y manganeso asistido por ácido cítrico y etilenglicol, además, la síntesis de reacción fue a 80 °C por 2 h. Posteriormente, la mezcla se colocó en banda de grafito expandido flexible y se secó en un horno de aire a 180 °C por 10 h. Finalmente, el material obtenido se calcinó en una mufla a 800 °C para obtener la espinela de óxido de manganeso litio pristino.¹⁶

Paulsen *et al.* en 1999 establecieron las condiciones para obtener $LiMn_2O_4$ pristino y encontraron los parámetros de síntesis, como los métodos sol-gel y estado sólido que son los métodos que generan menos impurezas de fases secundarias de óxidos de manganeso en capas 2d, además, la estequiometría de sus precursores y temperatura de tratamiento térmico a 790 °C, 800 °C y 880 °C es muy importante para obtener la fase cúbica $LiMn_2O_4$ con grupo espacial $Fd-3m$ y empaquetamiento centrado en las caras (FCC), lo cual es importante debido a que el material pristino se puede comparar con una modificación en su estructura.¹⁷

En general como se ha visto en los sistemas de LMO, se han empleado estrategias para disminuir las desventajas de los materiales catódicos, como el dopaje en la estructura con cationes o multicaciones y la modificación de la superficie del material con recubrimientos.¹⁸

Marinca *et al.* en el Review del 2021 detectaron las áreas de oportunidad del óxido de manganeso litio para suprimir inconvenientes como la baja conductividad, disolución de manganeso en el electrolito y distorsión de la estructura cúbica a tetragonal durante pruebas llevadas a cabo a temperaturas elevadas. Como alternativas a estas problemáticas, sugieren una modificación de la superficie por recubrimiento y dopaje de la estructura. En el 2010 Yuan *et al.* realizaron una modificación de LMO con aluminio en la composición $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y evaluaron su capacidad de retención, demostraron su aumento de retención en un 70 % después de 4,000 ciclos en una celda galvánica, utilizando ánodo de litio y electrolito de LiPF_6 en solución de etileno y etilcarbonato (50:50).²

Shiyu Li *et al.* en el 2017 estudiaron la capacidad de las baterías de ion litio a temperaturas elevadas (50 °C) con la evaluación de un cátodo de LMO modificado con aluminio, estudiaron las propiedades de la celda con un refinamiento de Rietveld y establecieron que el catión Al^{3+} sustituye al Mn^{3+} en las posiciones 16d de la celda, debido a los parámetros de red y volumen de celda unitaria obtenido; atribuyeron que la sustitución se debía a la carga y al tamaño de radio atómico del aluminio de 0.53 Å y 0.66 Å para el tamaño de radio atómico del manganeso. Esta modificación de LMO-Al estabiliza la estructura en altas temperaturas, mejorando el rendimiento electroquímico en el proceso de carga y descarga en las baterías de ion-litio.¹⁹

El LMO dopado con aluminio al 0.1 % en estequiometría ofrece una capacidad de descarga de 120.1 mAh/g a una temperatura ambiente, las pruebas en alta temperatura reportaron una retención de 93.3 % de su capacidad inicial después de 100 ciclos a 50 °C y una velocidad de ciclado de 0.5 C.¹⁹

Jianzhong Li *et al.* en el 2012 modificaron la espinela de óxido de litio manganeso con niobio en diferentes cantidades estequiométricas por el método de síntesis en estado sólido, reportando que solo una pequeña cantidad de niobio puede reemplazar al manganeso. El material modificado con niobio en 0.01 estequiométrico ($\text{LiNb}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$) entregó una capacidad inicial de 127 mAh/g y 89 % de retención después de 60 ciclos a una temperatura de 25 °C y una velocidad de ciclado de 1C. Se reportó que a mayor cantidad de niobio en el material de LMO disminuye la retención de capacidad en baterías y esto se debe a las impurezas de óxido de niobio (LiNbO_3) presentes en el material ya que disminuyen el proceso de intercalamiento de iones de litio, por lo tanto, una pequeña cantidad de niobio puede entrar en la estructura mejorando la conductividad del material.⁶

Llusco Aleksei *et al.* en el 2020 modificó con Mg_2O_3 la espinela de LiMn_2O_4 a escala nanométrica, utilizando el método de Pechini asistido por ultrasonido, el material sintetizado se empleó como cátodo en baterías de ion-litio y se obtuvo una descarga inicial 121.3 mAh/g y retención de capacidad del 94.0 % después de 100 ciclos.⁴

Con lo reportado en la literatura de 2018 y 2021 demuestra que un dopamiento dual con cationes en espinelas de LMO mejoran el rendimiento electroquímico en baterías de ion-litio, suprimiendo la baja conductividad en la carga y descarga, sin embargo, debe considerarse la similitud de sustituyentes de manganeso como las condiciones de tamaño de radio iónico de los cationes añadidos y su estado de valencia.

C. Son *et al.* en el 2022 evaluaron el desempeño del cátodo ternario de Ni-Co-Mn (NCM) dopado con niobio, el cual fue sintetizado por el método de coprecipitación, debido a su bajo costo y alta densidad, el material demostró una superficie lisa y tamaño uniforme de partículas. Obtuvieron una mayor capacidad de difusión de iones de Li^+ , por otra parte, la incorporación de niobio en el cátodo de NCM fue con un tratamiento térmico de $900\text{ }^\circ\text{C}$, presentando una retención de capacidad de 99.3 % para 100 ciclos y 93.7 % para 200 ciclos a una velocidad de 1 C. Por lo tanto, la estabilidad del ciclo y el rendimiento de la velocidad del material se mejoraron considerablemente.²⁰

Xiong L. *et al.* en el 2012 llevaron a cabo una síntesis de sustitución homogénea con multicationes de Cu^{2+} , Al^{3+} y Ti^{4+} en una espinela de LMO, mediante el método de Pechini asistido por ácido láctico, para emplearse como material catódico para baterías de ion-litio. Se reportó que este método facilitó la incorporación de los metales a la estructura de la espinela y se llevaron a cabo pruebas electroquímicas en baterías de ion-litio. Mediante mediciones galvanostáticas y pruebas de voltamperometría cíclica, las muestras dopadas mostraron una capacidad de descarga inicial de 134 mAh/g con retención del 97 % después de 400 ciclos a temperatura ambiente. La espinela no dopada reportó una retención del 70 % a las mismas condiciones. Por lo tanto, un dopaje con multicationes mejora el rendimiento del cátodo en baterías de ion-litio.⁷

2.6 Aportación Científica

Evaluación del cátodo utilizando una nueva espinela de LMO dopada dualmente con Aluminio y Niobio, con la finalidad de aumentar el rendimiento y vida útil en baterías de ion-litio.

2.7 Hipótesis

El cátodo de LMO dopado con cationes de Aluminio (III) y Nb (V) sintetizado por el método modificado de Pechini aumenta el desempeño electroquímico en baterías de ion-litio en condiciones de altas temperaturas, comparado con las espinelas no dopadas.

2.8 Objetivos

2.8.1 Objetivo general

Sintetizar la espinela de LiMn_2O_4 dopada de manera dual con Al^{3+} y Nb^{5+} por el método modificado de Pechini y evaluar el desempeño electroquímico como cátodo en baterías de ion-litio.

2.8.2 Objetivos específicos

- Sintetizar las espinelas LiMn_2O_4 y $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x = 0.01$ y 0.02) por el método modificado de Pechini.
- Realizar un análisis termogravimétrico (TGA) en el xerogel para seleccionar las condiciones del tratamiento térmico.
- Caracterizar la formación de los materiales por difracción de rayos-X (DRX) método de polvos.
- Caracterizar la microestructura formada y análisis elemental por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).
- Determinar el estado de oxidación elemental de los materiales por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).
- Ensamblar las baterías de ion-litio y realizar las pruebas de voltamperometría cíclica y las mediciones galvanostáticas de carga y descarga.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de LiMn_2O_4 se llevó a cabo mediante el método modificado de Pechini y en la tabla 2 se muestran los reactivos precursores de las síntesis.

Tabla 2. Reactivos de la síntesis de óxido de manganeso litio y óxido de manganeso litio dopado con aluminio y niobio.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Grado	CAS
Nitrato de litio	LiNO_3	Alfa aesar	99%	7790-69-4
Nitrato de Manganeso	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98%	15710-66-4
Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Productos Químicos Monterrey	99.3%	7784-27-2
Oxalato de niobio	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NbO}_{21}$	Alfa aesar	99%	160137-09-6
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Productos Químicos Monterrey	99%	5949-29-1
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	CTR	99%	107-21-1

En la figura 5, se presenta la metodología experimental utilizada para llevar a cabo la síntesis, caracterización y pruebas electroquímicas del LiMn_2O_4 y LiMn_2O_4 dopadas con aluminio y niobio, para ser utilizados como cátodos en baterías de ion-litio.

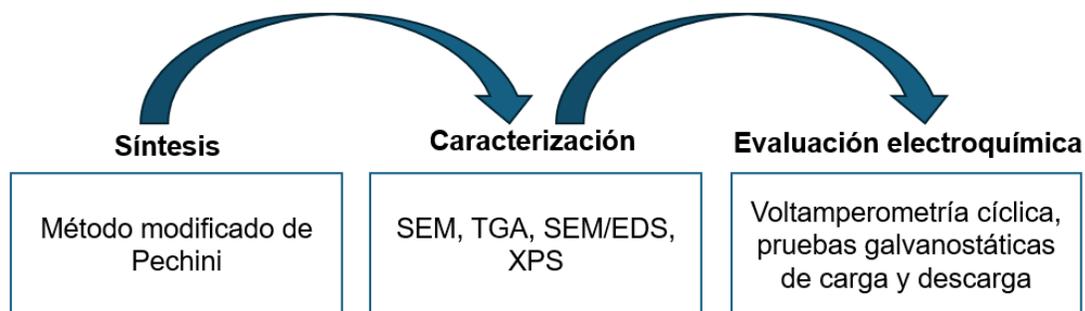


Figura 5. Diagrama de flujo general del trabajo de investigación.

3.1 Metodología

El método modificado de Pechini se presenta en las figuras 6 y 7, que consiste en la reacción entre un precursor metálico soluble en agua, nitratos o carbonatos, óxidos hidratados y el ácido nítrico, de tal manera que la quelación del catión ocurre por la acción de la temperatura y la poliesterificación del citrato metálico con etilenglicol.

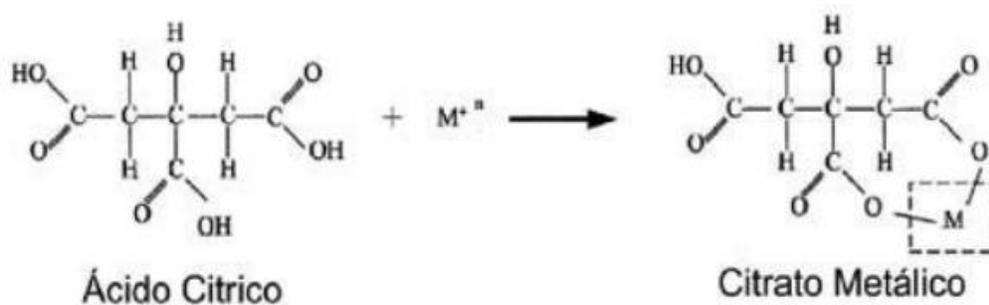


Figura 6. Reacción de formación de quelatos metálicos con ácido cítrico.

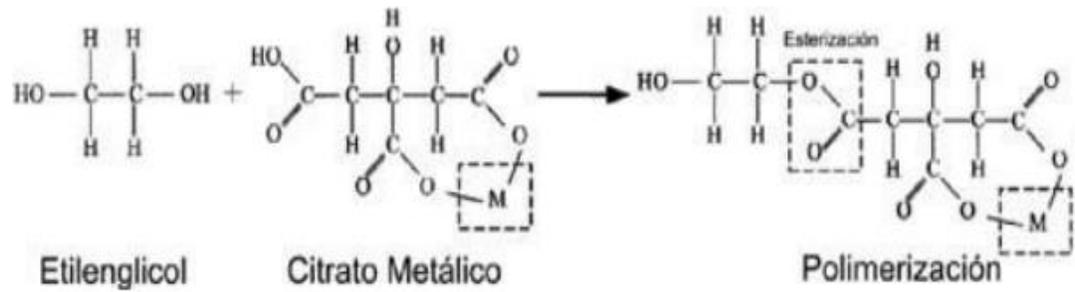


Figura 7. Reacción de poliesterificación del complejo metálico y etilenglicol.

La síntesis de los cátodos se llevó a cabo como se observa en la figura 8.

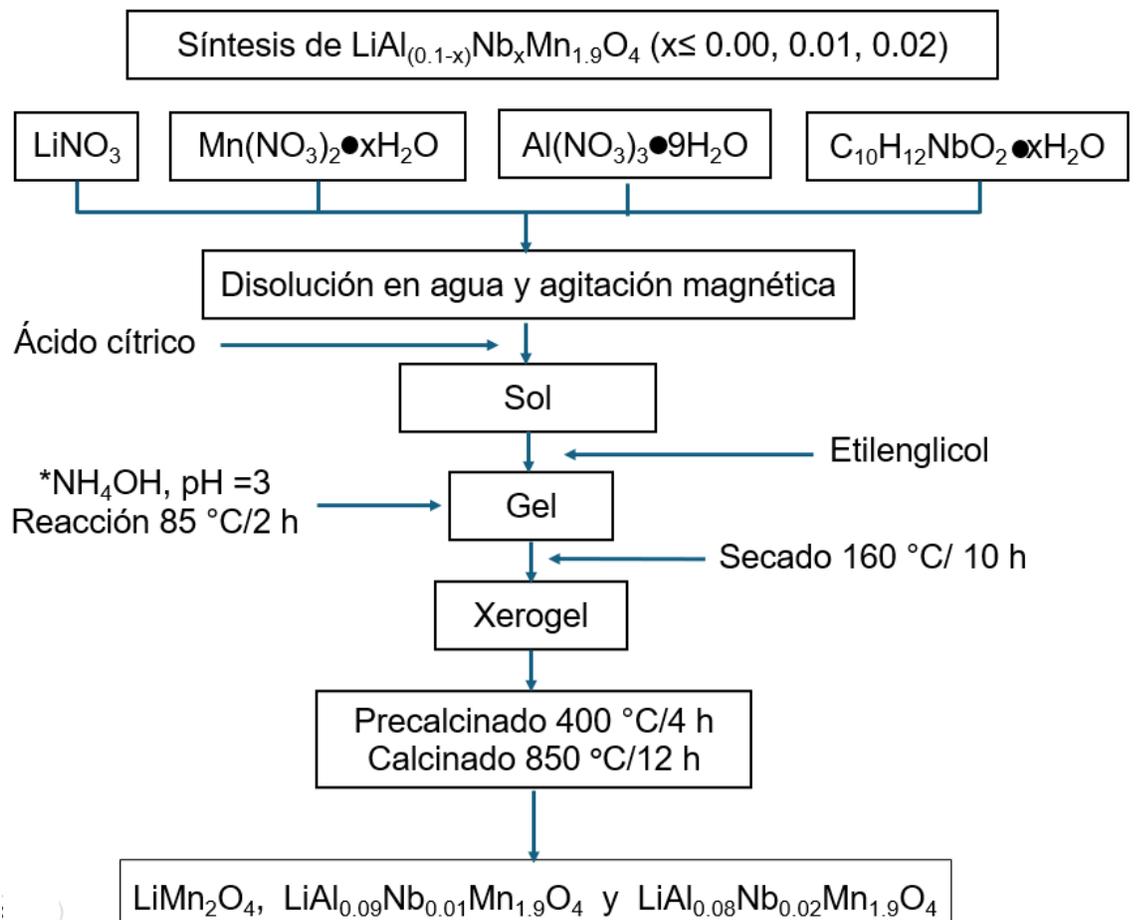


Figura 8. Esquema de la síntesis por el método Pechini.

Para preparar 1.3 gramos de LiMn_2O_4 se colocaron 50 mL de agua destilada en un vaso de precipitado, primero se agregó 0.1725 g de nitrato de litio anhidro con agitación durante 10 min, posteriormente se agregaron 1.2550 g de nitrato de manganeso hidratado y se mantuvo en agitación durante 20 min en una plancha modelo Cimarec, Thermofisher-Scientific para la disolución de todos los precursores antes mencionados. Para los materiales modificados con aluminio y niobio se agregan las cantidades de los precursores de nitrato de aluminio y oxalato de niobio en las composiciones $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.

La quelación de los metales se llevó a cabo agregando 2.1015 g de ácido cítrico y se mantuvo la agitación por 20 min. Después se agregaron 2.25 mL de etilenglicol con agitación por 30 min, posteriormente se elevó la temperatura a 85 °C/2 h. Se colocó un vidrio de reloj sobre el vaso de precipitado para evitar la evaporación rápida y después se obtuvo una resina que se introdujo en un horno de secado modelo 20 GC Quincy-LAB a 160 °C/10 h, para eliminar el agua residual que corresponde al secado. El material se llevó a un tratamiento térmico de precalcinado en un horno programable, modelo 3-550 Vulkan a 400 °C/4 h, para la descomposición de los compuestos orgánicos (etilenglicol y citratos) y posteriormente el calcinado a 850 °C/12 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.2 Caracterización de Materiales

La caracterización de los materiales preparados de LiMn_2O_4 y $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x = 0.01, 0.02$) se llevó a cabo haciendo el uso de los equipos de la tabla 3.

Tabla 3. Equipos de caracterización de materiales.

Equipo	Marca	Modelo	Ubicación
Difractómetro de rayos-X	Bruker	D2 Phaser	Laboratorio de Materiales II, FCQ Posgrado, UANL
Analizador TGA	Instruments TA	SDT Q600	Instituto de Ingeniería Civil
Microscopio electrónico de barrido con EDS	JEOL	JSM 6490LV	Instituto de Ingeniería Civil
Espectrómetro de XPS	Thermoscientific	K Alpha	Laboratorio de Materiales FIME, UANL
Potenciostato Galvanoestato	McPile y biologic	VMP3	Laboratorio de Materiales II, FCQ Posgrado, UANL

3.2.1 Análisis por difracción de rayos-X (DRX) método de polvos

La difracción de rayos-X, método de polvos, es una técnica de caracterización que proporciona información sobre la estructura de materiales policristalinos.

El análisis consiste en la interacción de rayos-X con la materia, donde ocurren fenómenos, uno de estos es cuando los fotones sufren choques inelásticos al incidir con algunos átomos y la energía incrementa la temperatura de la muestra y presenta fluorescencia. Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía. La radiación dispersada es exactamente la misma longitud de onda (λ) del haz incidente y este fenómeno es llamado difracción de rayos-X. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, se representa en la figura 9.

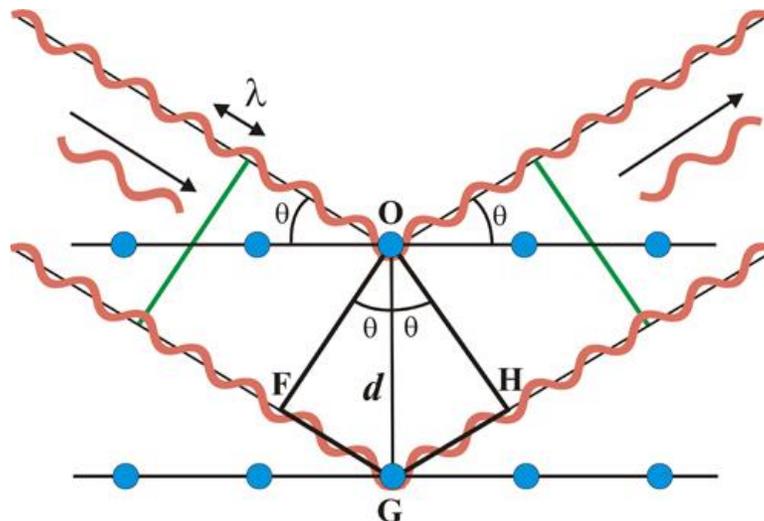


Figura 9. Difracción de rayos-X producida por un cristal.

En un cristal, los rayos-X dispersados elásticamente en algunas posiciones se magnifican por el fenómeno de interferencia constructiva representado por un patrón de difracción, y el ángulo que forman entre si los 2 haces incidente y difractado es 2θ .

La diferencia en la longitud de trayectoria entre los haces de los rayos-X con una longitud de onda de radiación (λ) es un número entero (n). Esto se representa por la ecuación de Bragg en la ecuación 5.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal y está en función de los índices de Miller. La difracción de rayos-X método de polvos se basa en que, cada material sólido cristalino presenta un patrón de difracción único.

Los materiales fueron analizados por difracción de rayos-X en polvos en un difractómetro marca Bruker modelo D2-phaser con radiación monocromática de cobre ($\text{Cu K}\alpha$: 1.5418 Å). El análisis se realizó colocando los materiales en polvo junto a un porta muestras de vidrio y las mediciones se hicieron en un intervalo de 2θ de 10° a 80° con un tiempo de paso de 0.04 s y tamaño de paso de 0.5° .

Para la identificación de fases presentes en los materiales sintetizados se empleó la base de datos con licencia 2013 ICDD (International Centre for Diffraction Data).

3.2.1.1 Ecuación de Scherrer

El tamaño del cristal se determinó por la ecuación de Scherrer, representado en la ecuación 6, la cual establece que la red cristalina no presenta deformaciones, esta permite estimar el tamaño promedio del cristal.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

D = El tamaño promedio del cristal en Ångstroms (Å).

K = Una constante de factor de forma con valor aproximado adimensional para partículas esféricas ($K = 0.89$).

β = Ancho a la altura y media del pico máximo de difracción también conocido como (FWHM) en radianes (rad).

θ = Ángulo de Bragg (°).²¹

El grano cristalino se define como la aglomeración de pequeños cristales en un material policristalino con diferente orientación y es importante porque afectan las propiedades mecánicas de los materiales como la dureza y fuerza de un metal, que son directamente proporcionales a la disminución del tamaño de cristalito.²¹

3.2.2.2 Método de Rietveld

El método de Rietveld es un refinamiento que permite caracterizar materiales cristalinos con patrones de difracción de rayos-X y neutrones, este método consiste en comparar y ajustar modelos de difracción teóricos con un patrón de difracción experimental, utilizando mínimos cuadrados. Los aspectos estructurales utilizados en el refinamiento son el grupo espacial, coordenadas y posiciones atómicas, factores térmicos, tamaño de cristal, concentración, además de aspectos instrumentales como tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X y anchura a la altura media de las reflexiones. El refinamiento de Rietveld es una función que se minimiza por mínimos cuadrados, esto es el residuo y está definida como S_y expresada en la ecuación 7.²²

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde y_i = intensidad observada en el paso i , y_{ci} intensidad calculada en el paso i y $W_i = 1/y_i$ es el peso de las intensidades de todos los puntos de difracción en la sumatoria y consiste en ajustar los valores de tal manera que S_y tenga el valor mínimo posible.²²

3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de análisis termogravimétrico se basa en los cambios de masa de una muestra a lo largo del tiempo en función de los cambios de temperatura, su representación es un gráfico denominado termograma o curva de descomposición térmica.²³

Los picos máximos en un termograma son resultados de procesos exotérmicos en donde ocurre una reacción espontánea provocando un aumento en la temperatura y los picos mínimos se asocian a procesos endotérmicos como vaporización, fusión, sublimación, absorción y desorción, aquí el calor es absorbido por la muestra. Este análisis proporciona una manera exacta para la determinación de puntos de ebullición, fusión y descomposición de materiales.²⁴

Es importante una examinación en los cambios de peso durante la calcinación por la técnica TGA, con la finalidad de estudiar las transformaciones de las espinelas sintetizadas previamente, y mediante sus precursores y comparándolos en la literatura. Se llevó a cabo el calentamiento en atmósfera de aire extra seco a una velocidad de 10°C/min hasta 900 °C de los materiales sintetizados.

3.2.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización que permite la observación de la morfología de materiales con la obtención de imágenes llamadas micrografías, las imágenes se generan mediante un barrido con un haz de electrones sobre una muestra que es generada por una corriente que pasa a través de un filamento comúnmente de tungsteno o cristales de CeB_6 o LaB_6 , y el voltaje de aceleración es desde 1 kV a 30 kV.²⁵

Los electrones que escapan por una abertura y producen diferentes señales que son electrones secundarios, (imagen SEM) electrones Retrodispersados (BSE) y electrones Auger, además, de fotones debido a la fluorescencia de rayos-X e interacción con la muestra representada por la figura 10.²⁵

La espectroscopía de rayos-X (EDS o EDX), es una técnica que permite el análisis elemental de materiales. Consiste en irradiar una muestra con un haz de un microscopio electrónico de barrido y el material libera electrones de sus capas más externas, mientras se mide la diferencia entre los electrones del microscopio y los electrones liberados, proporcionando una composición elemental con los picos espectrales. La información de composición elemental se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónico de barrido, se emiten y miden los rayos-X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra.²⁵

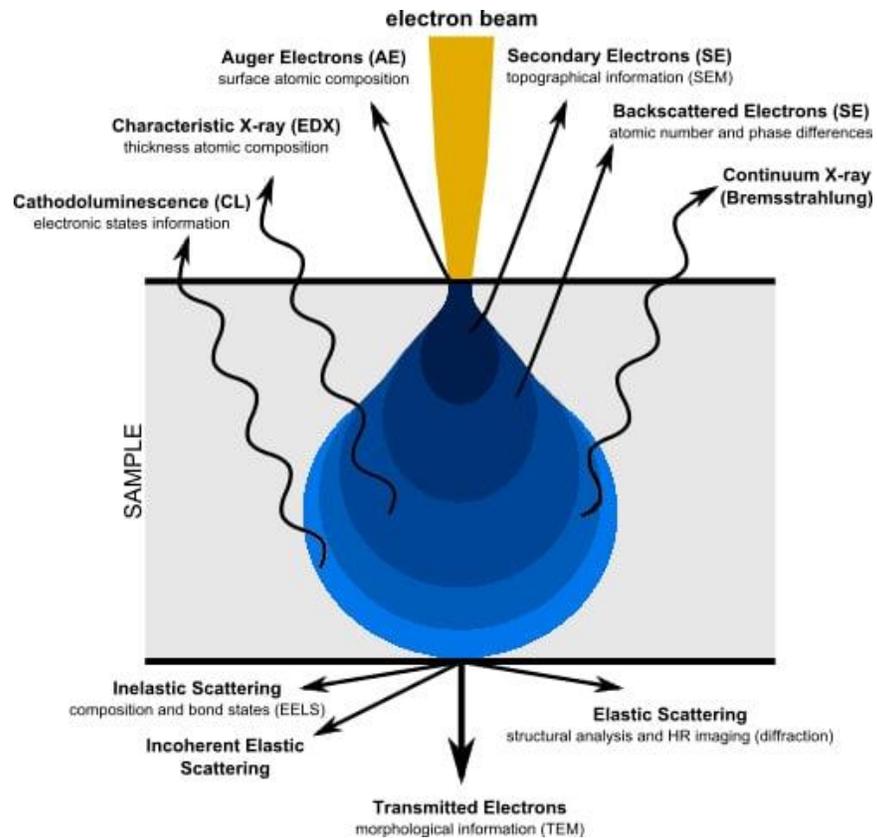


Figura 10. Interacción del haz de electrones con la muestra.

Las señales de electrones secundarios y retrodispersados son almacenados para convertirlas en imágenes morfológicas y topográficas, caracterización de la microestructura de los materiales de espinelas dopados y sin dopar con un microscopio electrónico de barrido para obtener información cualitativa, como la morfología, el tamaño de partícula y la composición elemental.²⁵

3.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X es una técnica superficial que proporciona información de las capas superiores del material (aprox. 5 nm). La técnica XPS implica una irradiación, con lo cual se puede determinar la presencia de los elementos presentes, así como su estado de oxidación.²⁶

Se pueden obtener dos tipos de espectros: tipo "Survey" y espectros de alta resolución. En el primero de ellos se permite conocer los elementos presentes en la muestra, ya que la energía de enlace de los electrones emitidos es única y permite conocer de que elemento provienen, además de su orbital. Por otro lado, los espectros de alta resolución permiten determinar los corrimientos ("shift") en las energías de enlace de los elementos presentes, con lo cual se puede conocer su estado de oxidación.²⁷

La colocación de la muestra se realiza en un cámara de vacío (1×10^{-9} mBar) y se presenta en la figura 11 a), las interacciones de los fotones con los átomos de la región superficial producen los electrones que son emitidos como se presenta en la figura 11 b). Los electrones que son emitidos debido al efecto fotoeléctrico tienen una energía cinética (E_k) representada en la ecuación 8.²⁷

$$E_k = h\nu - E_B - \varphi \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones (1,486.6 eV), E_B es la energía de ligadura de los orbitales atómicos y φ es la función de trabajo del espectrómetro.

Los espectros de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro XPS, K Alpha ThermoScientific para su análisis composicional elemental.

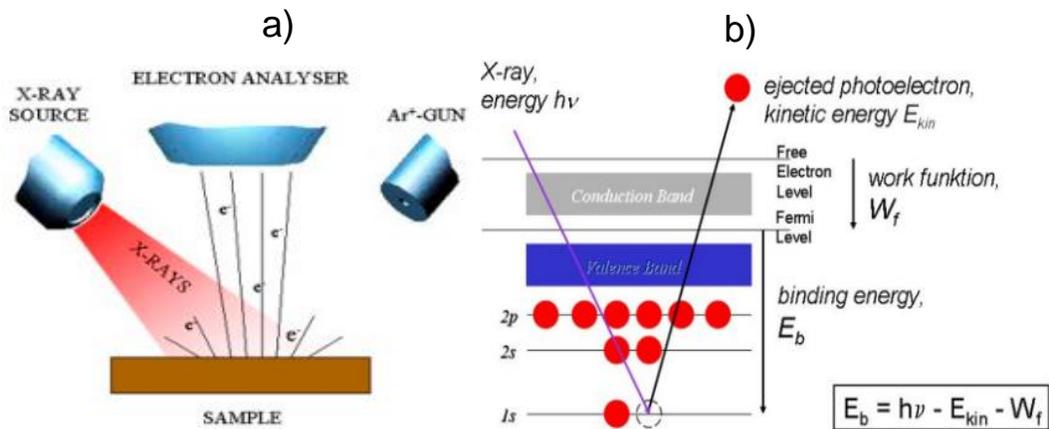


Figura 11. a) Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía, b) Un fotón cede su energía a otro nivel electrónico y es emitido.

3.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

El rendimiento de los electrodos utilizados en las baterías se evaluó con técnicas electroquímicas que proporcionan información sobre la cinética y termodinámica de los sistemas, así como los tipos de reacciones que ocurren en los electrodos, potencial de equilibrio, la retención de capacidad y la difusión del ánodo en los electrodos. Requieren tener un control estático en la medición al aplicar una corriente eléctrica y el voltaje.²⁸

3.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es un método que mide el potencial redox de una especie o solución en un intervalo conocido, además, proporciona información sobre la reversibilidad de una reacción electroquímica.

En la figura 12, se presenta un ejemplo de un voltamperograma cíclico reversible, donde se analiza la variación de la corriente y el potencial varía linealmente desde E_0 donde comienza el barrido de potencial hasta E_f , que es donde termina. Cuando se realiza el barrido de potencial se está registrando la corriente.

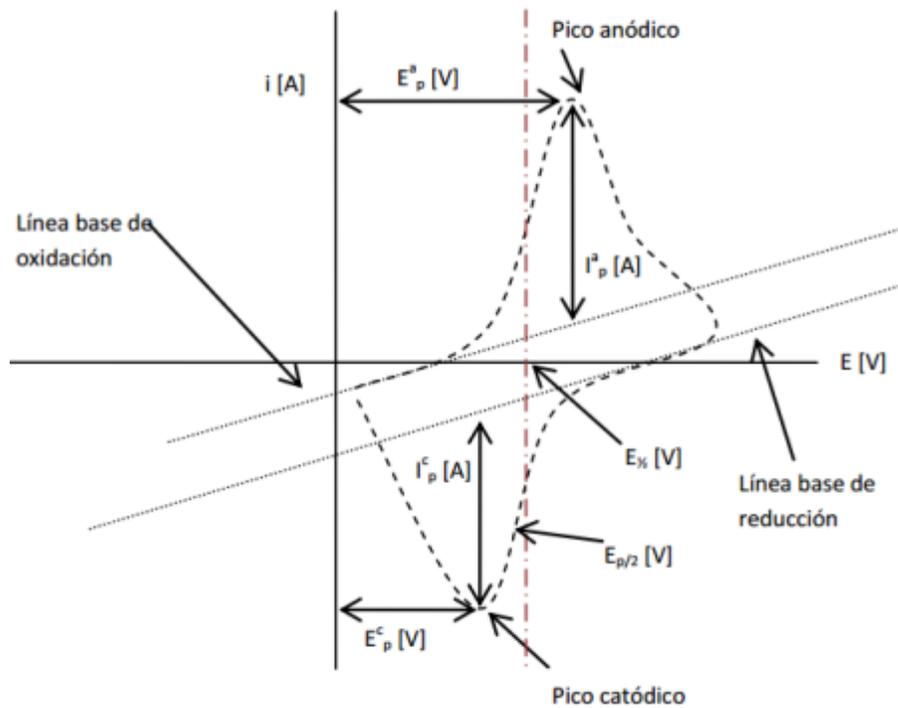


Figura 12. Voltamperograma cíclico de una reacción reversible.

3.3.2 Mediciones galvanostáticas de carga y descarga

Las técnicas electroquímicas de carga/descarga son un registro de variaciones en el potencial de una celda y son generadas por una densidad de corriente constante en un tiempo determinado. Esta caracterización electroquímica permite determinar la cantidad de iones insertados en el electrodo y se determina mediante la ley de Faraday en la ecuación 9.²⁹

$$X = \frac{i \cdot t \cdot PM}{n \cdot F \cdot m} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde x es la fracción molar del producto, i es la corriente en Amperios, t es el tiempo en segundos, PM es la masa molar del compuesto en gramos mol, n es el número de moles, F es la constante de Faraday (96500 C/mol) y m es la masa del material activo en gramos. Esta caracterización electroquímica permite conocer el rendimiento de electrodos en baterías, reportando la capacidad específica del material activo mediante ciclos de carga/descarga.²⁹

3.3.3 Preparación de electrodo (Cátodo)

Los electrodos fueron preparados utilizando mezclas de (80:10:10), (84:8:8) y (90:5:5) de material activo de los materiales sintetizados por separado de (LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$), carbón conductor (Carbón negro de acetileno) y teflón (PVDF), se colocó la cantidad en peso del material activo y carbón conductor sobre un mortero de ágata, y se molió durante 20 min.

Posteriormente, se agregó teflón y se mezcló 15 min hasta obtener una pasta homogénea, después se colocó la mezcla dentro de una bolsa de plástico y con un rodillo metálico se extendió la pasta del electrodo, después se cortaron círculos con un sacabocado de 9 mm y posteriormente los electrodos y todos los componentes de la celda se secaron a 80 °C/24 h en un horno al vacío, el material se colocó sobre una malla de acero de 12 mm y se prensó a 5 toneladas por 1 min, para finalmente ser ensamblados en celdas tipo botón CR2032.

3.3.4 Ensamble de celdas electroquímicas tipo botón

Las baterías se ensamblaron en una caja seca de acero inoxidable (OMNI-LAB VAC) con atmósfera controlada de argón y condiciones de humedad menor a 0.02 ppm y oxígeno < de 100 ppm.

Las celdas tipo botón se ensamblaron utilizando los materiales sintetizados (LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$) como electrodo de trabajo (cátodo) y una lámina de litio metálico como ánodo, separador tipo celgard, y electrolito de LiPF_6 1M disuelto en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) en una relación de volumen 1:30, así como los componentes de una celda tipo botón CR2032, carcasa positiva, separador de acero tipo moneda, resorte y carcasa negativa. En la figura 13 se muestra el esquema del armado de una batería tipo botón.³⁰

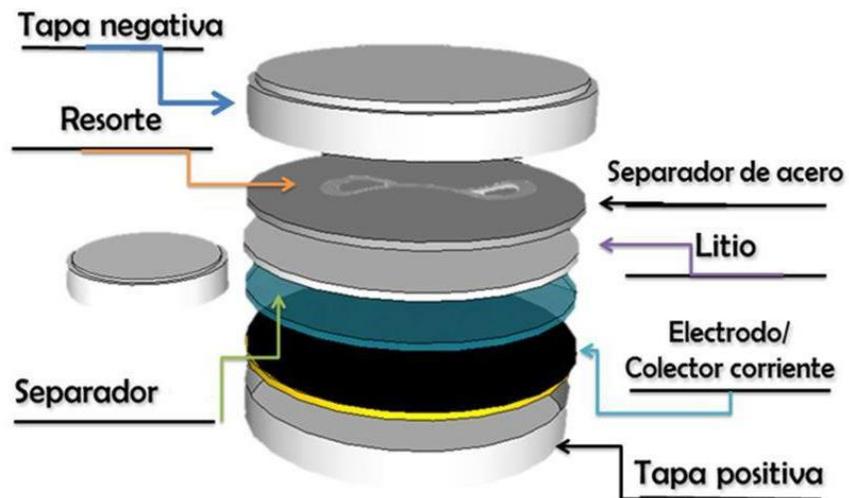


Figura 13. Esquema del ensamblaje de una batería tipo botón.³⁰

Se dejaron reposar las celdas tipo botón en la caja seca durante 24 h y posteriormente se sacaron para medir su rendimiento con pruebas electroquímicas.

En esta investigación las muestras LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ son evaluadas como cátodos en baterías de ion-litio con un intervalo de voltaje entre 3.2 V – 4.6 V de carga y descarga a diferentes densidades de corriente.

3.4 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS

La disposición de residuos se realizó conforme lo estipulado por la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL presentado en la tabla 4.

Tabla 4. Disposición de los residuos generados en la síntesis de materiales catódicos y ensamblaje de baterías de ion-litio.

Residuos	Cantidades	Colector
Soluciones de sales inorgánicas	3,840 mL	A
Sólidos inorgánicos	89 g	B
Guantes de látex y plástico y papel de filtro	64 pares	Basura industrial
Material de celdas tipo botón, CR2032	74 baterías	Reciclaje especial de almacenamiento y conversión de energía

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación de los materiales como cátodos en baterías de ion-litio.

Las condiciones de síntesis para obtener el material pristino fue emplear; relación molar de (3:4:16) de precursores metálicos, ácido cítrico y etilenglicol respectivamente; y temperaturas de secado a 160 °C/10 h, precalcinado de 400 °C/4 h y calcinación con 850 °C/12 h.

4.1 Análisis de difracción de rayos-X método de polvos

4.1.1 Muestra pristina de LiMn_2O_4

De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos-X método de polvos, se obtuvo la espinela estequiométrica de LiMn_2O_4 (ICDD-00-035-0782) figura 14 con un grupo espacial Fd-3m, se realizó un ajuste de pH a 3 con una solución de NH_4OH por el método modificado de Pechini y se observó una disminución de reflexiones en ángulos mayores a 56 ° de 2θ correspondientes a espinelas no estequiométricas de $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$ (ICDD-01-074-7182) con grupo espacial Fd-3m.

El software (Topas 2.0) del equipo DRX reportó un tamaño de cristalito de 11.40 nm, además, se comparó el tamaño de cristalito manualmente y de acuerdo con la ecuación de Scherrer ($k=0.89$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$), valor de FWHM calculado en la reflexión del plano (111), se reportó un tamaño de cristalito de 11.45 nm. Por lo tanto, no existe una diferencia significativa en el valor de tamaño de cristalito y se tomó el valor reportado en el equipo.

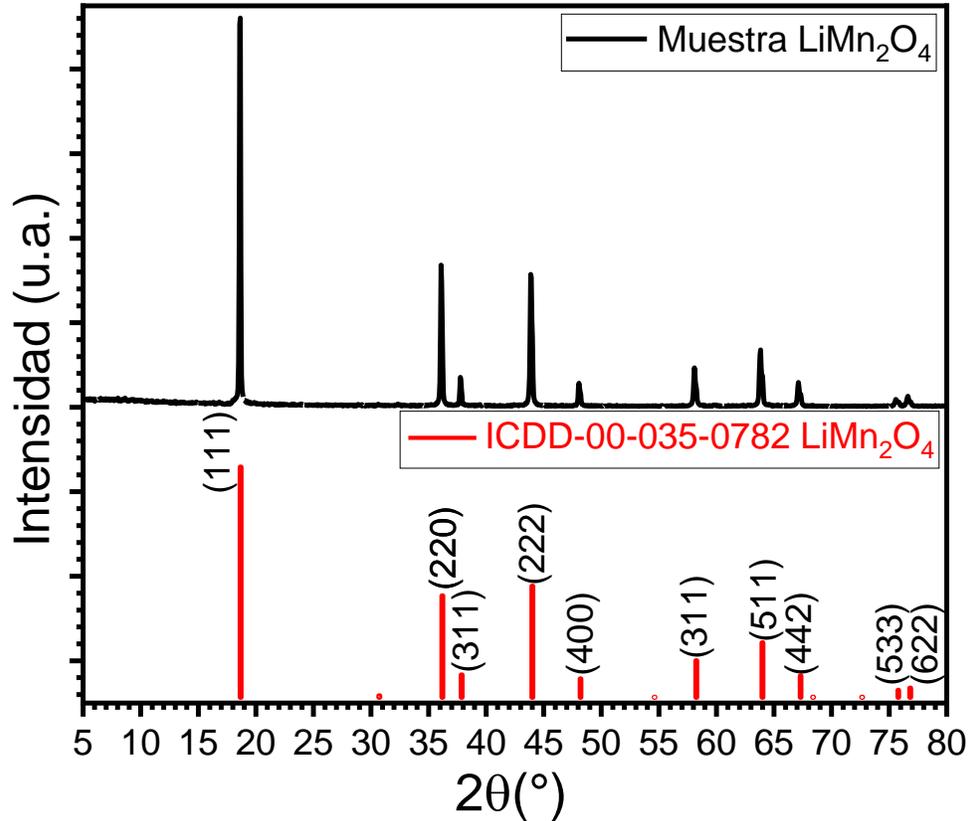


Figura 14. Difractograma obtenido en la síntesis de LiMn_2O_4 y ficha ICDD 01-035-0782 de LiMn_2O_4 .

4.1.2 Muestras $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x = 0.01$ y 0.02)

Los difractogramas obtenidos de las muestras dopadas en 2 composiciones de aluminio y niobio, se representan en la figura 15, los cuales concuerdan con las fichas cristalográficas cúbicas de LiMn_2O_4 (ICDD-00-035-0782), $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$ (ICDD-01-074-7182) con un grupo espacial Fd-3m y una fase trigonal de LiNbO_3 (ICDD-00-020-0631) con grupo espacial R3c . Para la muestra sin dopar, las reflexiones son correspondientes a la fase de LiMn_2O_4 .

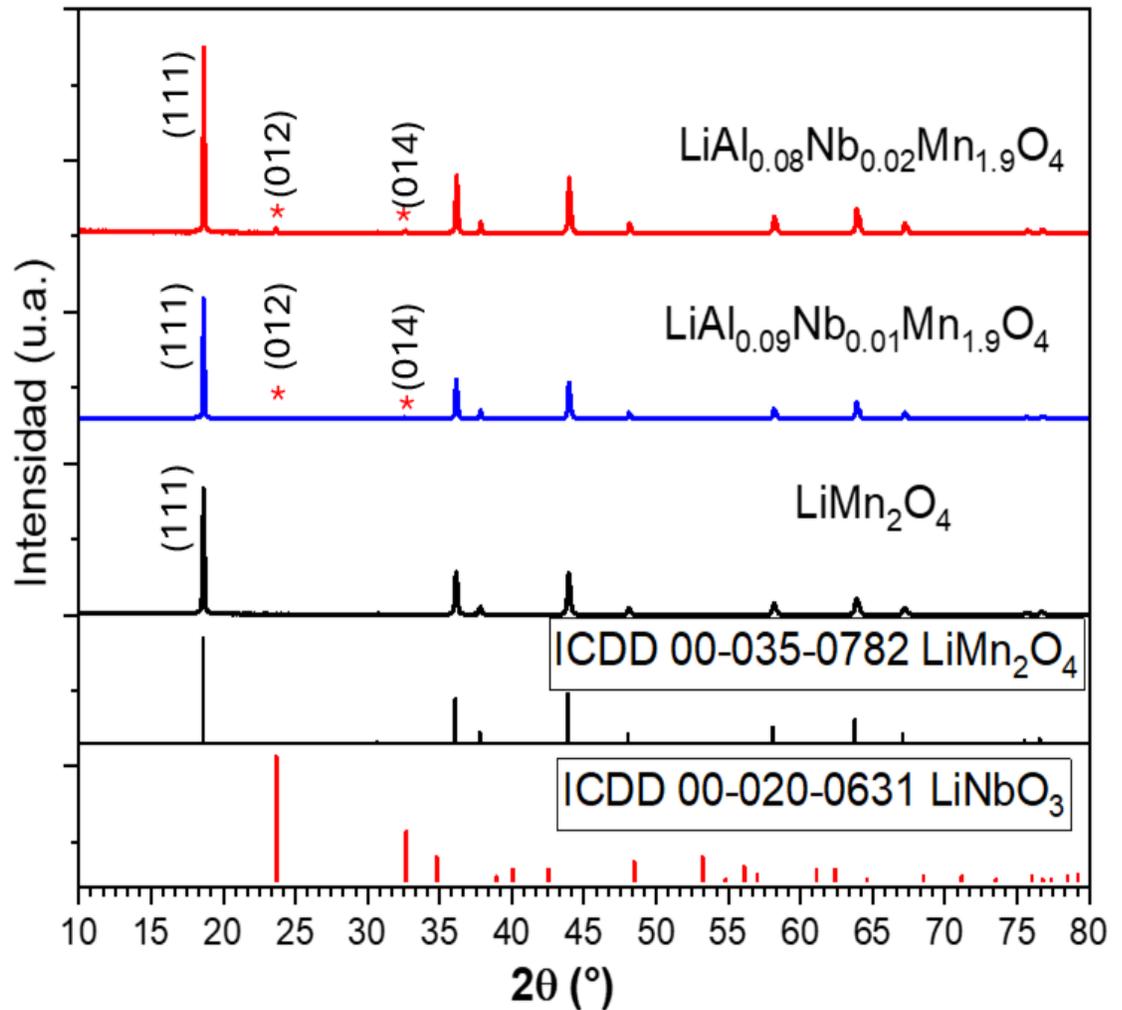


Figura 15. Difractogramas de las muestras LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.

En la figura 16, se presenta la reflexión 111 de los materiales sintetizados y se comparan a detalle los desplazamientos de las muestras, observando el desplazamiento hacia la derecha a mayor concentración de niobio en la estructura, por lo tanto, la distancia interplanar es más pequeña y esto se debe a que los enlaces entre Nb-O son más cortos debido al tamaño de radio iónico del niobio en la sustitución de Mn^{3+} y Mn^{4+} en su estructura.

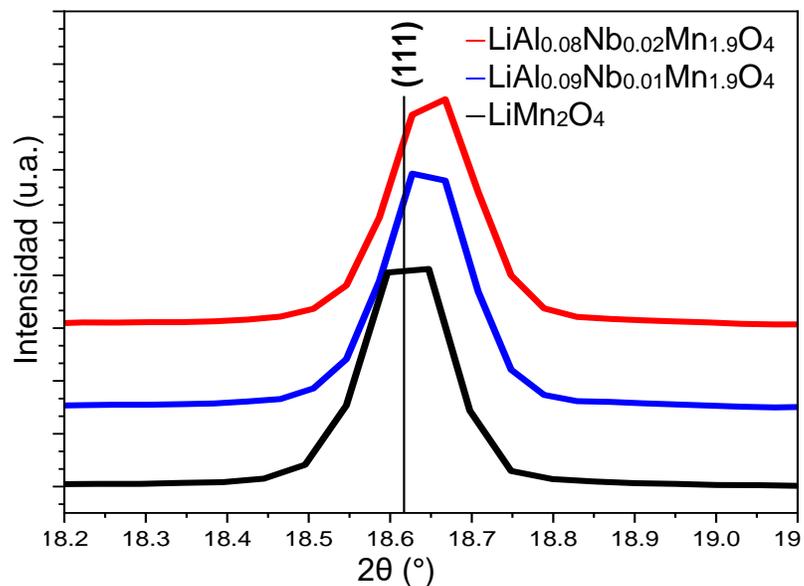
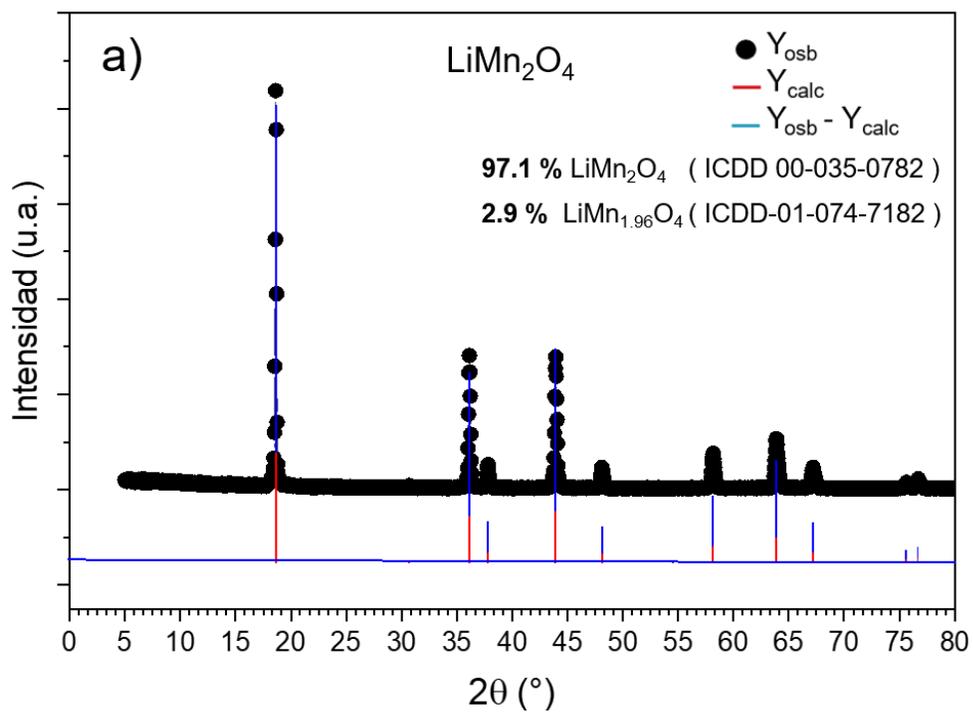


Figura 16. Ampliación en las reflexiones del plano (111) de las muestras de LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.

Se llevó a cabo un refinamiento por el método de Rietveld en los materiales, representados en la figura 17.



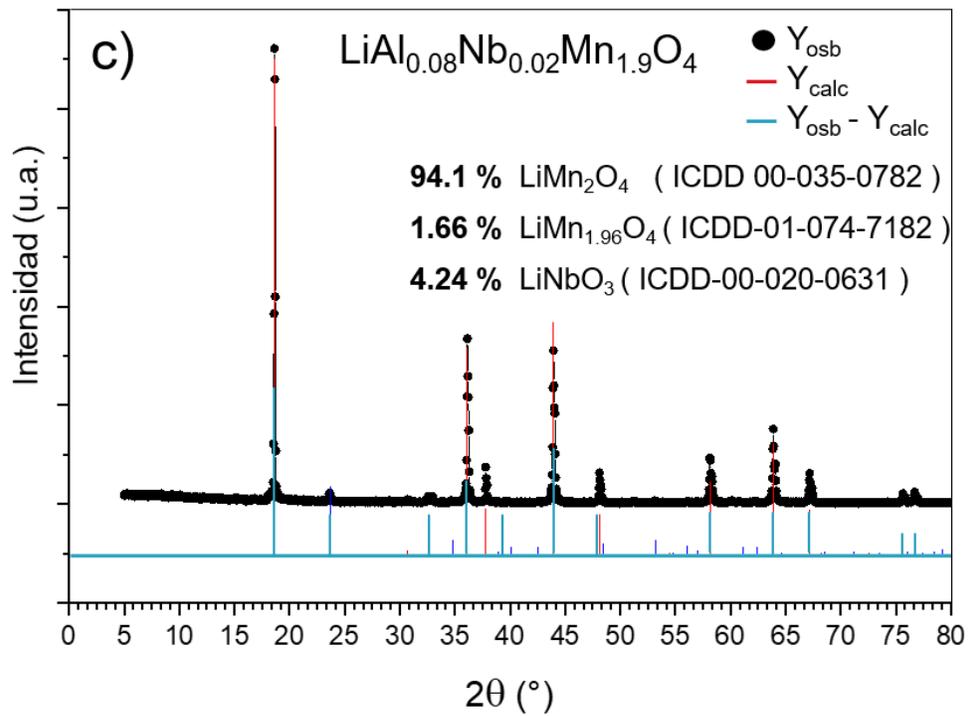
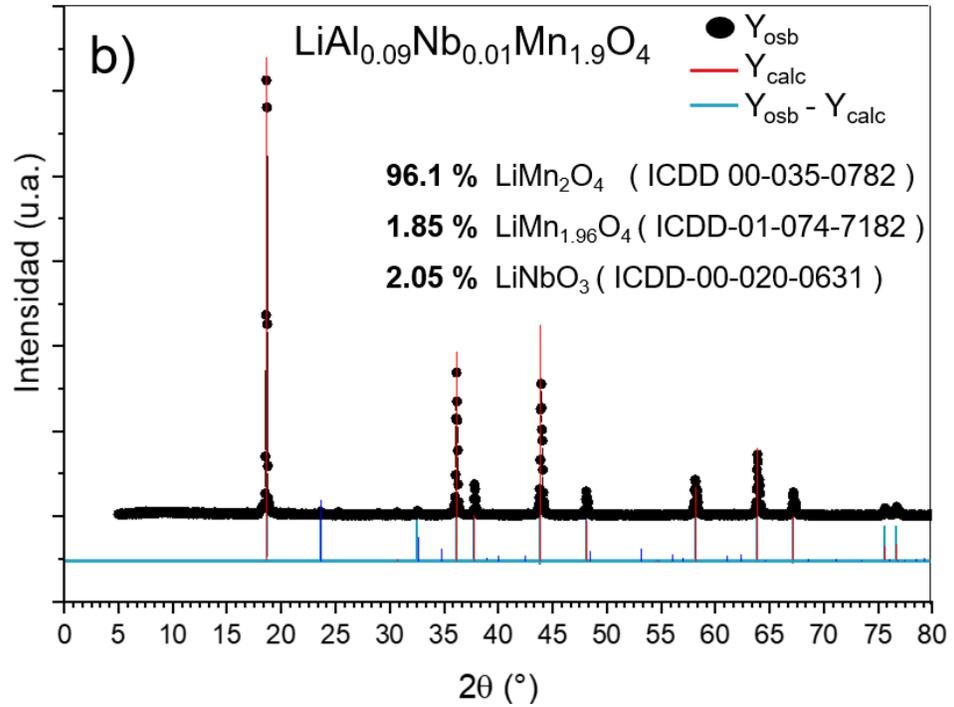


Figura 17. Refinamiento de Rietveld de muestras a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ mediante el software Topas 2.0 del equipo DRX Bruker D2-phaser.

A continuación, en la tabla 5 se presentan los parámetros del refinamiento.

Tabla 5. Parámetros del refinamiento de Rietveld en los materiales sintetizados.

Nombre de muestra	LiMn_2O_4	$\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$
Simetría	Cúbica	Cúbica	Cúbica
Grupo espacial	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
Parámetro de red	8.2362 Å	8.2231 Å	8.1974 Å
Volumen de la celda unitaria	561.03 Å ³	564.76 Å ³	585.17 Å ³
Fase LiMn_2O_4	97.1%	96.1%	94.1%
Fase $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$	2.9%	1.85%	1.66%
LiNbO_3		2.05%	4.24%
FWHM ₁₁₁	0.150	0.161	0.173
Tamaño de cristal	10.37 nm	11.40 nm	13.12 nm

La espinela no modificada reportó un 97.1 % de la fase LiMn_2O_4 y 2.9 % de una fase no estequiométrica $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$, un parámetro de red 8.2342 Å, volumen de celda unitaria 561.03 Å³ y 10.37 nm tamaño de cristal, utilizando la ecuación de Scherrer, estos parámetros son buenos, ya que presentan una baja cantidad de fases no estequiométricas y son comparables con lo obtenido por Silva *et al.* en el 2022.³¹

La muestra $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ reportó un porcentaje de fases cristalinas de 96.1 % LiMn_2O_4 , 1.66 % de $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$, y 2.05 % de LiNbO_3 con un tamaño de cristalito promedio de 11.40 nm. La muestra dopada de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ presentó un 94.1 % de LiMn_2O_4 , 2.1 % de $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$ y 4.24 % de LiNbO_3 , con un tamaño de cristalito promedio de 13.12 nm. Esto indica que el dopaje de la espinela de LMO con mayor cantidad de niobio disminuye los parámetros de red y aumenta el volumen de celda unitaria con el tamaño de cristalito.

4.2 Análisis termogravimétrico

En las figuras 18, 19 y 20 se presentan los termogramas de las muestras sintetizadas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min hasta 900 °C en atmósfera de aire extraseco.

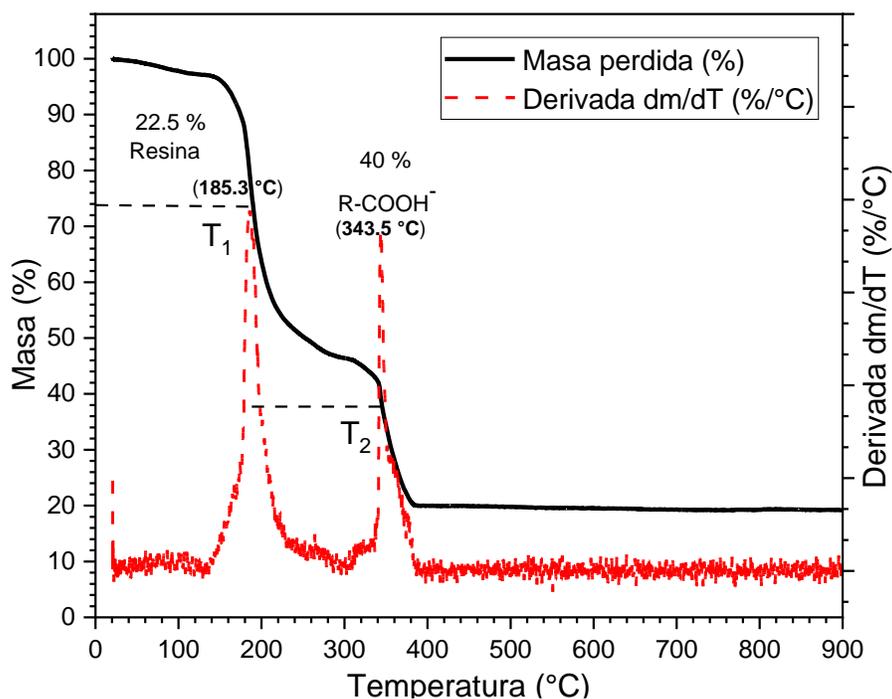


Figura 18. Termograma TGA de LiMn_2O_4 con un rango de temperatura de 20 a 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire extraseco.

Los resultados obtenidos mostraron 2 señales de mayor pérdida de masa y aplicando una derivada en función la temperatura (dm/dT) se identificaron las señales de descomposición de la matriz polimérica y descarboxilación para la formación de las espinelas.

En la figura 18 se reportó el termograma TGA de LiMn_2O_4 , en donde la primera pérdida de masa es del 22.5 % a 185 °C y se le atribuye a la descomposición de la matriz polimérica (resina). La segunda pérdida de masa es del 40 % a 343 °C y se le atribuye a la descarboxilación de citratos (R-COOH) para la formación del óxido en estructura de espinela.

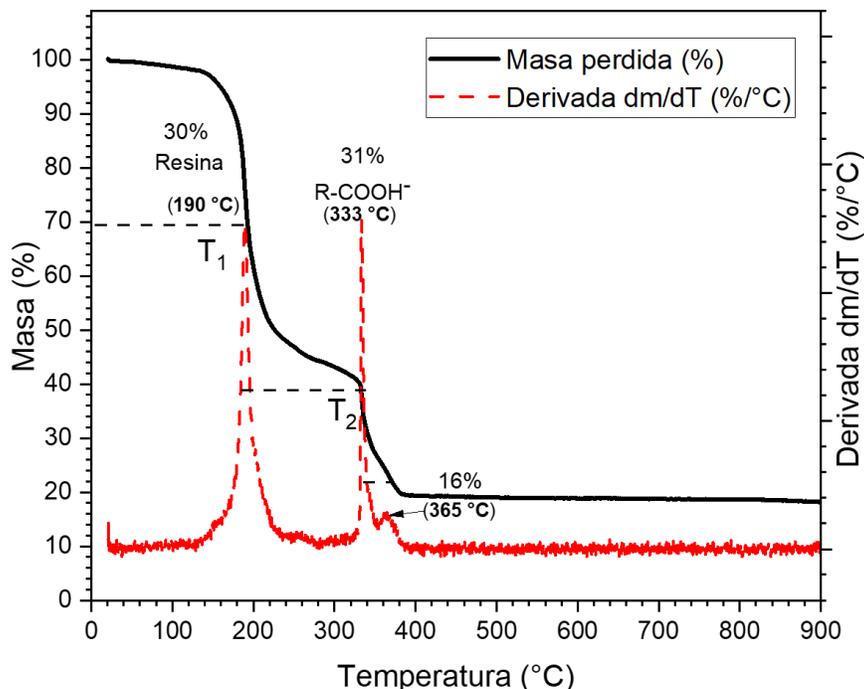


Figura 19. Termograma TGA de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ con un rango de temperatura de 20 a 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire extraseco.

En la figura 19 se reportó el termograma TGA de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_2\text{O}_4$, en donde la descomposición de la matriz polimérica es a 190 °C con una pérdida del 30 %. La descarboxilación fue a 333 °C con una pérdida de masa del 31 %, además, de una señal en 365 °C con una pérdida de 16 % y podría deberse a otra descarboxilación de citratos metálicos de niobio por la impureza de niobato de litio (LiNbO_3) reportada por la técnica de DRX.

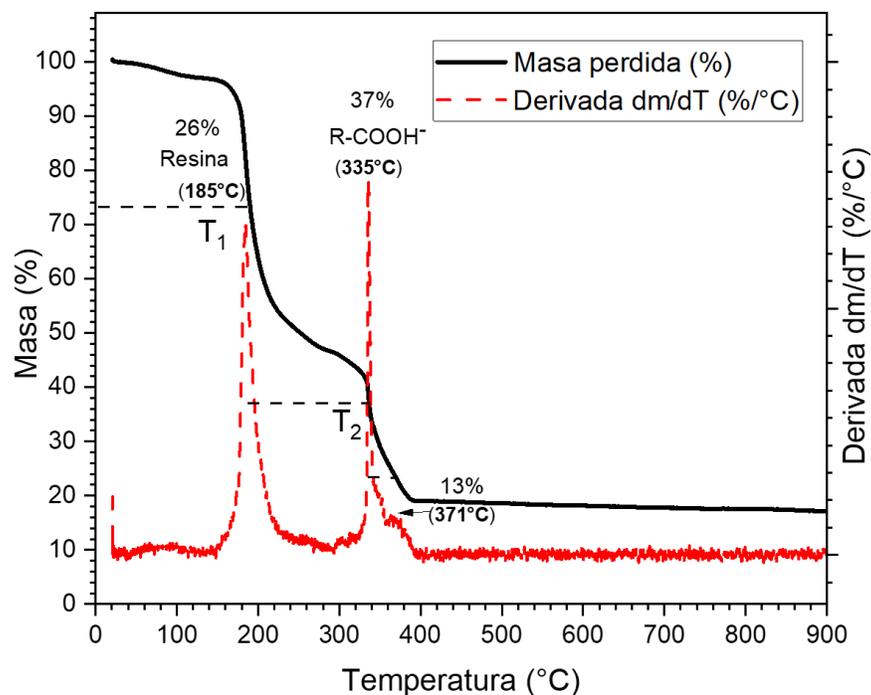


Figura 20. Termograma TGA de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ con un rango de temperatura de 20 a 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de aire extraseco.

En la figura 20 se reportó el termograma TGA de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$, en donde la descomposición de la matriz polimérica es a 185 °C con una pérdida del 26 %. La descarboxilación fue a 335 °C con una pérdida de masa del 37 % y una señal en 371 °C con una pérdida de 13 %.

El material $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ presentó menor pérdida de masa en los eventos de descomposición de matriz polimérica y descomposición de carboxilatos, esto podría deberse a la estabilidad térmica que proporciona la mayor cantidad de niobio en el material. Los resultados obtenidos de la caracterización térmica de la resina son similares con lo reportado por Llusco *et al.* para la descomposición de la resina de LiMn_2O_4 modificado con magnesio por el método Pechini.⁴

4.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), con espectroscopía de rayos-X de energía dispersada (EDS)

El análisis por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos-X de energía dispersada permite conocer la morfología, distribución del tamaño de las partículas y composición elemental de los materiales.

En la figura 21.a, se presenta la micrografía SEM de la muestra LiMn_2O_4 y se observa una morfología uniforme de polígonos irregulares con un tamaño de partícula promedio de 450 nm.

En la figura 21.b, se muestra el análisis de EDS de LiMn_2O_4 , se reportan los elementos Mn y O, con energías de ionización de 0.63, 5.89, 6.20 eV para manganeso y 0.53 eV para oxígeno que concuerdan con las energías de ionización reportadas por Zawrah *et al.* en el 2020.¹⁸

En las figuras 21.c y 21.d, se presentan los mapeos elementales del oxígeno y manganeso, que indican la composición elemental del material con excepción del litio, debido a sus propiedades químicas y físicas, por lo que se requiere otra técnica de caracterización de materiales como XPS.

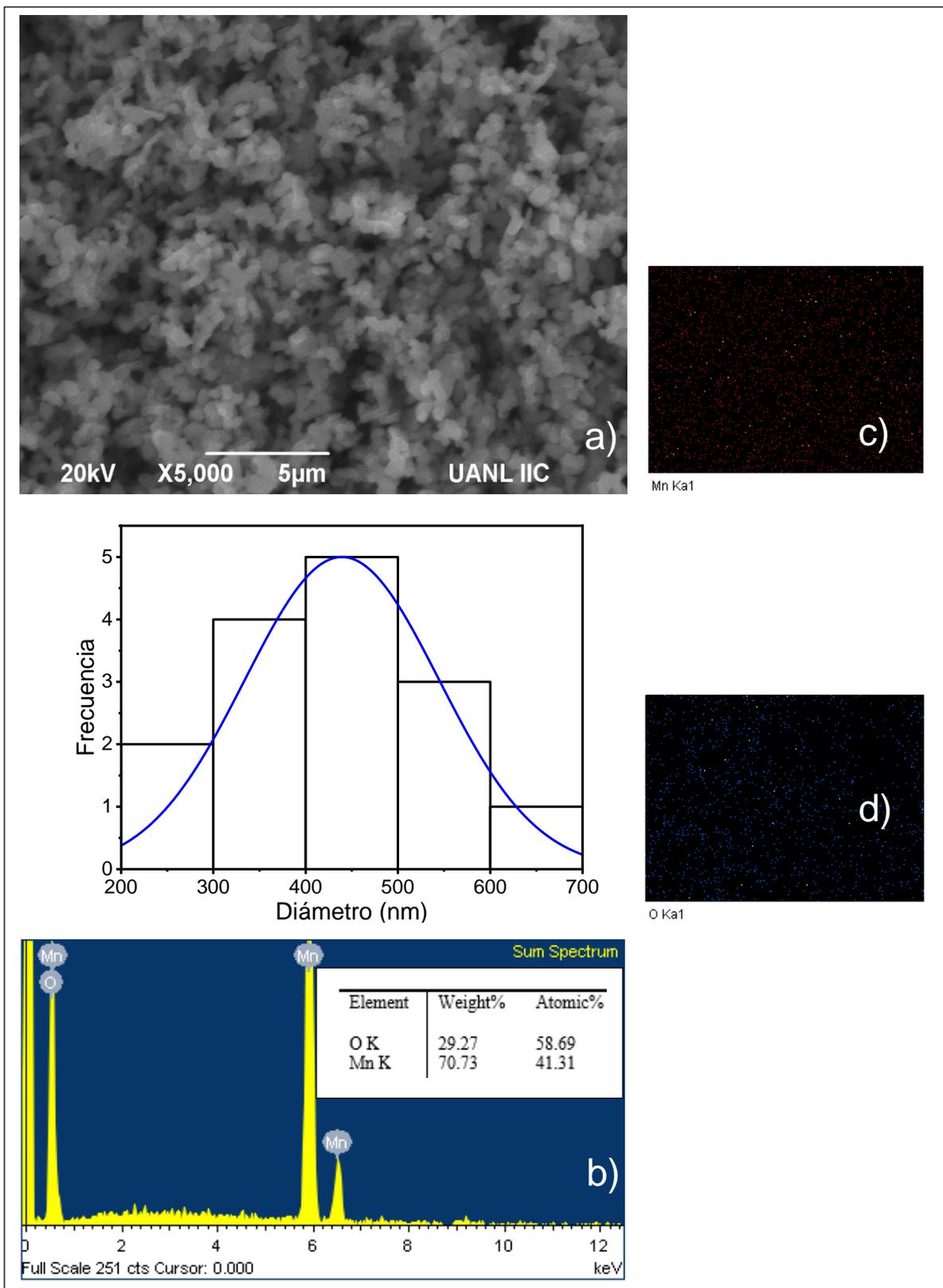


Figura 21. a) Micrografía SEM de LiMn_2O_4 a 5,000 X de magnificación y distribución de tamaño de partícula, b) análisis de EDS y c-d) Mapeo elemental.

En la figura 22.a, se presenta la micrografía óxido de litio manganeso dopada con aluminio y niobio en la composición $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, donde se puede observar una morfología de polígonos, similar a la espinela sin dopar, reportando un tamaño mayor, desde $0.8\ \mu\text{m}$ hasta $1.6\ \mu\text{m}$, y un tamaño de partícula promedio de $1.1\ \mu\text{m}$.

En la figura 22.b, se presenta un análisis de EDS de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, que indica las energías de ionización de manganeso y oxígeno exhibidas en la muestra sin dopar, además, se observa la presencia de nuevas energías de ionización en 0.073 y $1.486\ \text{eV}$ correspondientes al aluminio, y 0.171 y $2.166\ \text{eV}$ al niobio.

En las figuras 22.c a 22.f, se presentan los mapeos elementales del oxígeno, manganeso, aluminio y niobio, que indican la composición elemental del material con excepción del litio.

La modificación del óxido de litio manganeso con aluminio y niobio es importante, ya que se espera suprimir los problemas de intercalación y des-intercalación de los iones de litio, obteniendo una mayor estabilidad en los ciclados con menor distorsión estructural del material.

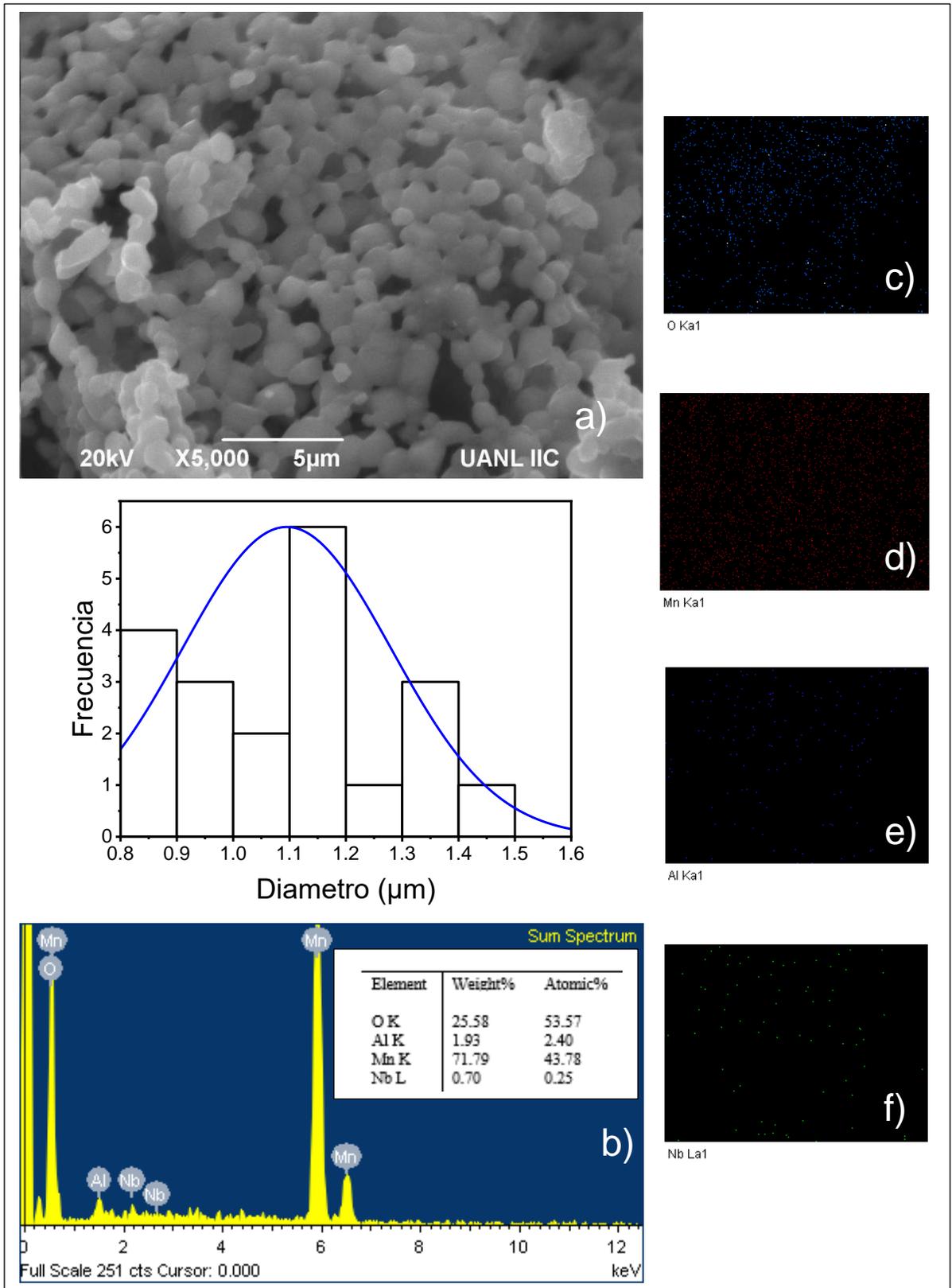


Figura 22. a) Micrografía SEM de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a 5,000 X de magnificación y distribución de tamaño de partícula, b) análisis de EDS y c-f) Mapeo elemental.

En la figura 23.a, se presenta la micrografía SEM de la muestra $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, donde se puede observar una morfología de polígonos, reportando un tamaño desde $0.1\ \mu\text{m}$ hasta $2.5\ \mu\text{m}$ y un tamaño de partícula promedio de $1.3\ \mu\text{m}$. El aumento de niobio en la composición de la espinela genera un mayor tamaño de partícula y formación de aglomerados por el método modificado de Pechini.

En la figura 23.b, se muestra un análisis por EDS de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, reportando las energías de ionización características de manganeso en 0.637 , 5.898 y $6.208\ \text{eV}$, oxígeno en $0.523\ \text{eV}$, aluminio en 0.074 y $1.484\ \text{eV}$ y niobio en 0.0176 y $2.170\ \text{eV}$. Las señales de niobio son más definidas debido al aumento en la composición de la espinela.

En las figuras 23.c a 23.f, se presentan los mapeos del oxígeno, manganeso, aluminio y niobio, que indican la presencia y distribución elemental de la composición del material, con excepción del litio.

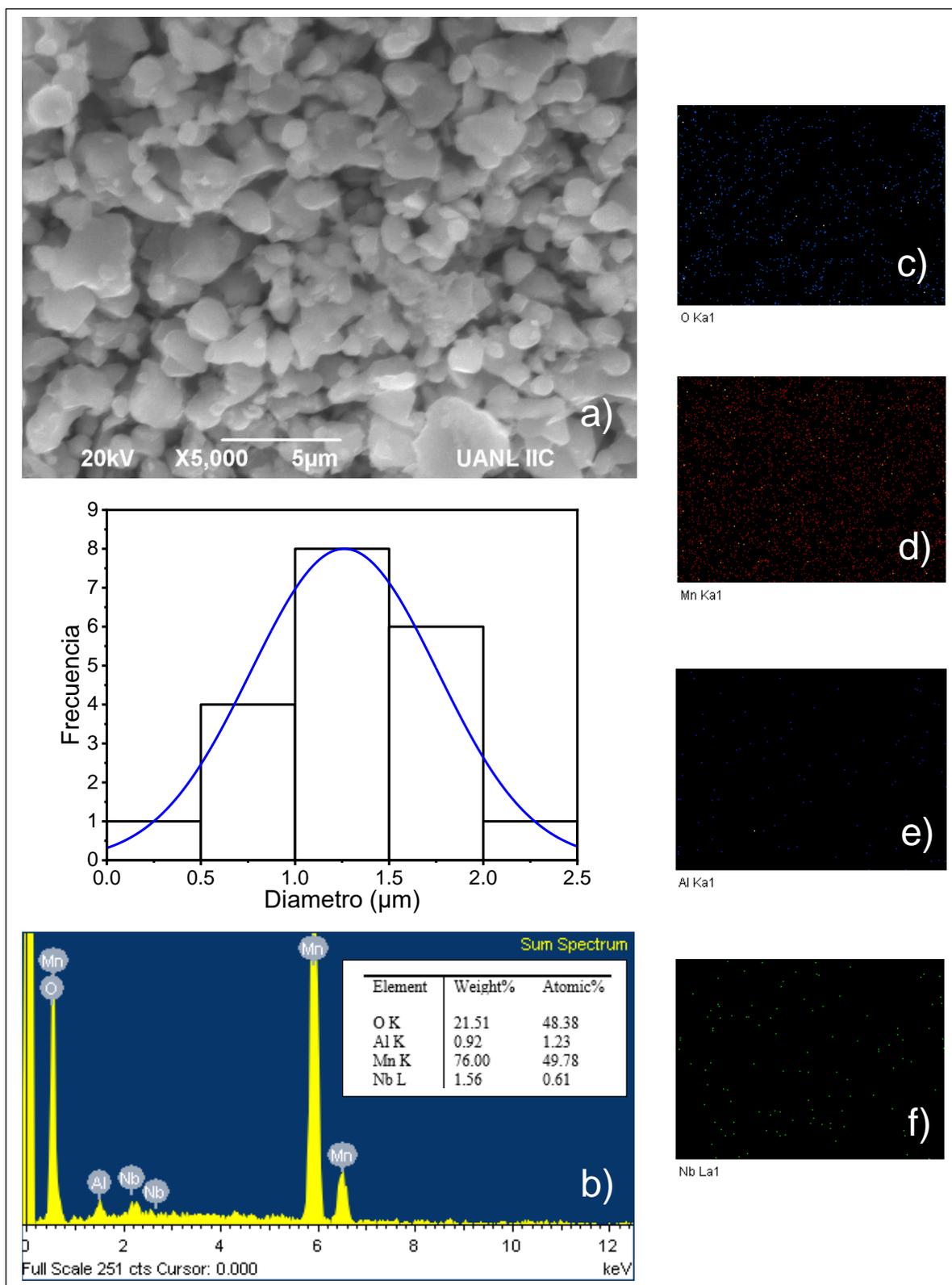


Figura 23. a) Micrografía SEM de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a 5,000 X de magnificación y distribución de tamaño de partícula, b) análisis de EDS y c-f) Mapeo elemental.

4.4 Análisis por espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS)

El análisis de XPS de los materiales obtenidos, en el espectro tipo "Survey" mostrado en la figura 24, donde se puede observar que todos los picos que se muestran corresponden a las señales de los elementos constituyentes de la muestra: litio, manganeso, aluminio, niobio y oxígeno. También, se registró la señal correspondiente al carbón, que puede ser debido a una contaminación superficial.

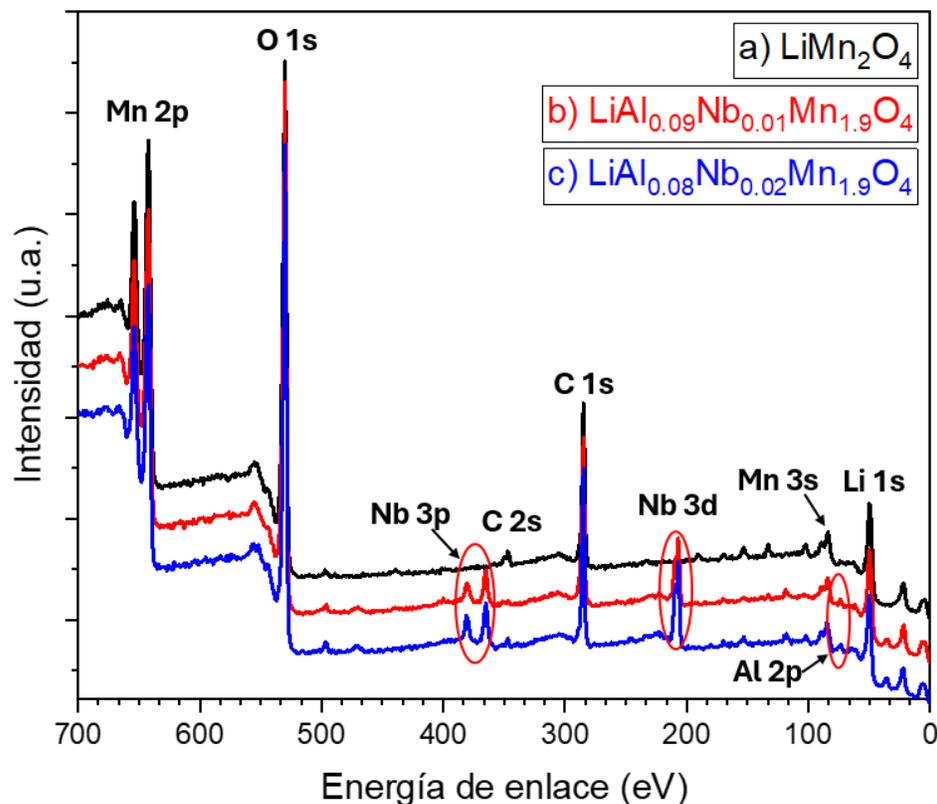


Figura 24. Espectros Survey XPS de a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.

En la figura 25.a, se muestra el espectro de alta resolución para la región de energías de 40 - 60 eV, en donde se puede observar un pico ancho con diversas componentes. Para el análisis, se traza primero una línea base al espectro (línea verde) utilizando el método Shirley. Posteriormente se aplica una deconvolución para encontrar las componentes de los picos, mediante la cual se obtienen 3 señales, dos de ellas correspondientes a la señal de Mn 3p, que muestran dos estados de oxidación: Mn³⁺ (48.1 eV) y Mn⁴⁺ (49.6 eV). Adicionalmente, se tiene otro pico de menor intensidad que corresponde a la señal de Li 1s (53.8 eV), asociado al estado de oxidación +1 para litio. Debido a la baja sensibilidad del equipo de XPS para la detección de litio, se emplearon 50 escaneos con una energía de paso de 0.1 eV, para poder obtener la señal.

En la figura 25.b, se muestra el espectro de alta resolución para el Mn 2p. En este caso también se aplicó una línea base (Shirley) y se hace la deconvolución de los espectros, determinando la presencia de energías de enlace en 640.78 eV correspondiente al Mn³⁺ y 642.58 eV que corresponde al Mn⁴⁺; ambos picos pertenecen al desdoblamiento del orbital Mn 2p_{3/2}. La otra señal ancha se presentó entre 652 – 656 eV, la deconvolución estableció el primer pico espectral en 652.78 eV que corresponde al Mn³⁺ y 654.18 eV correspondiente al Mn⁴⁺, ambas señales pertenecen al desdoblamiento del orbital Mn 2p_{1/2}. Se utilizaron 25 escaneos con energía de paso en 0.100 eV.

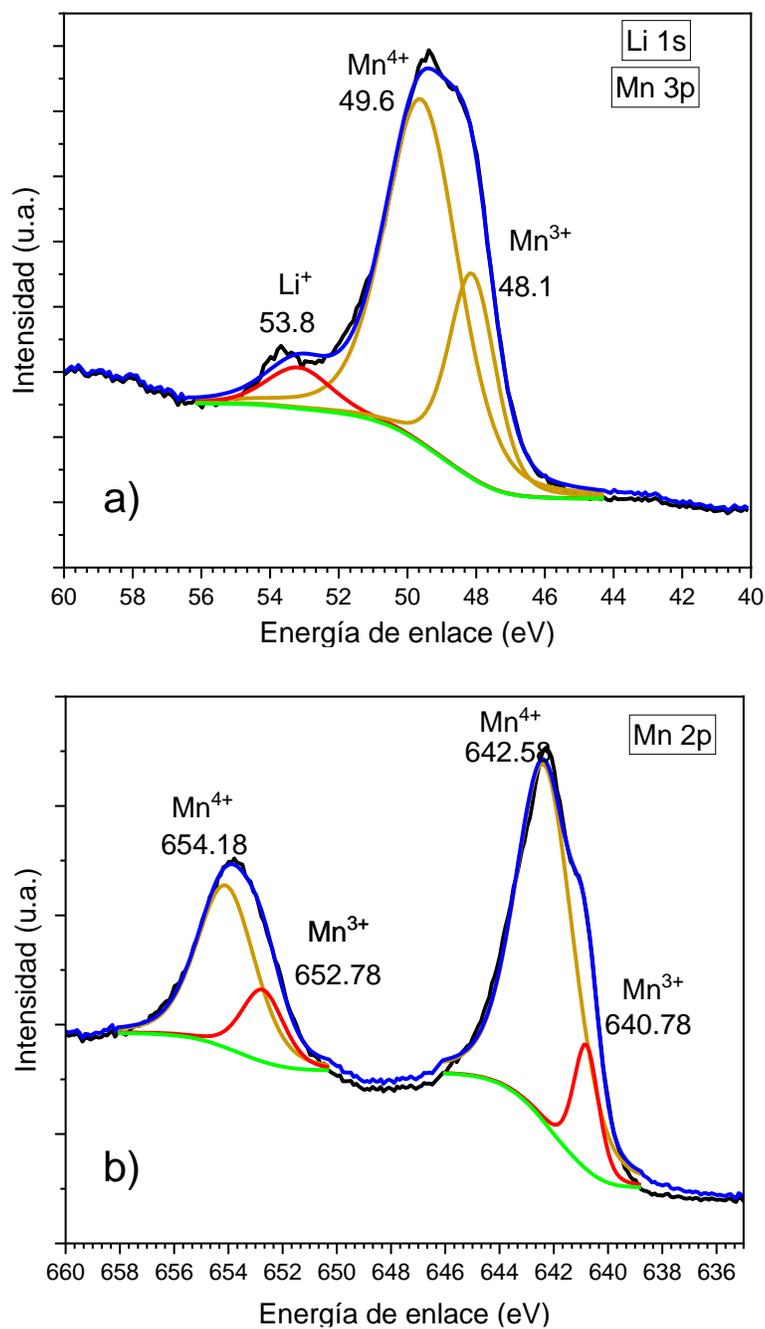


Figura 25. Espectros XPS de alta resolución de LiMn_2O_4 a) señal de litio y deconvolución de manganeso 3p y b) deconvolución de manganeso en el orbital 2p.

Los resultados del análisis XPS de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ presentó nuevas señales comparadas con la muestra sin dopar, estas señales de enlace pertenecen a los elementos de aluminio y niobio. En la figura 26.a, se presenta la señal espectral de aluminio en 74.6 eV correspondiente al estado de oxidación del Al^{3+} para el desdoblamiento del orbital Al 2p.

En la figura 26.b, se presenta la deconvolución de niobio donde presenta 2 señales espectrales en 207.8 eV y 210.5 eV, correspondientes al estado de oxidación del Nb^{5+} para el desdoblamiento del orbital Nb 3d_{5/2}.

Las señales en 361.2 eV y 376.4 eV presentados en el espectro Survey de la figura 24 pertenecen al desdoblamiento del orbital Nb 3p_{2/3} y Nb 3p_{1/2} respectivamente. Estos resultados indican los estados de oxidación en la superficie de los materiales modificados.

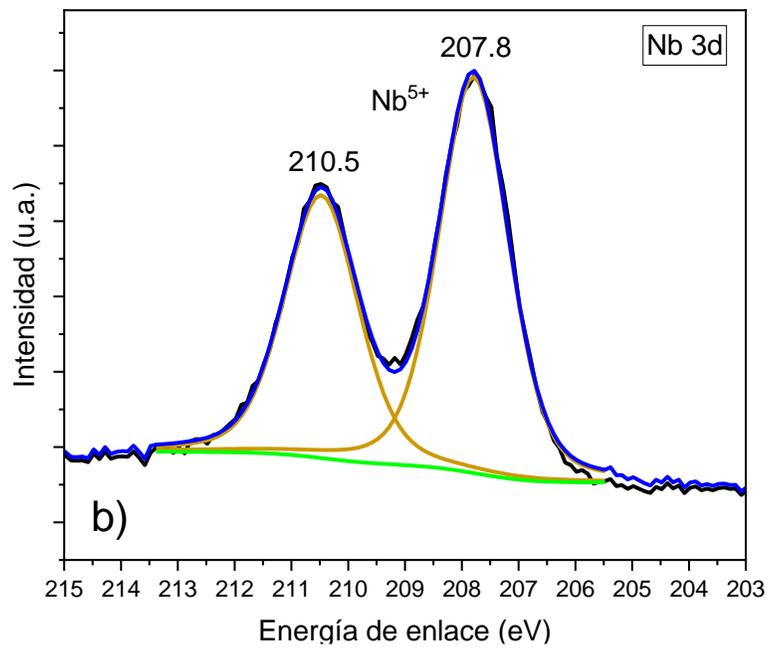
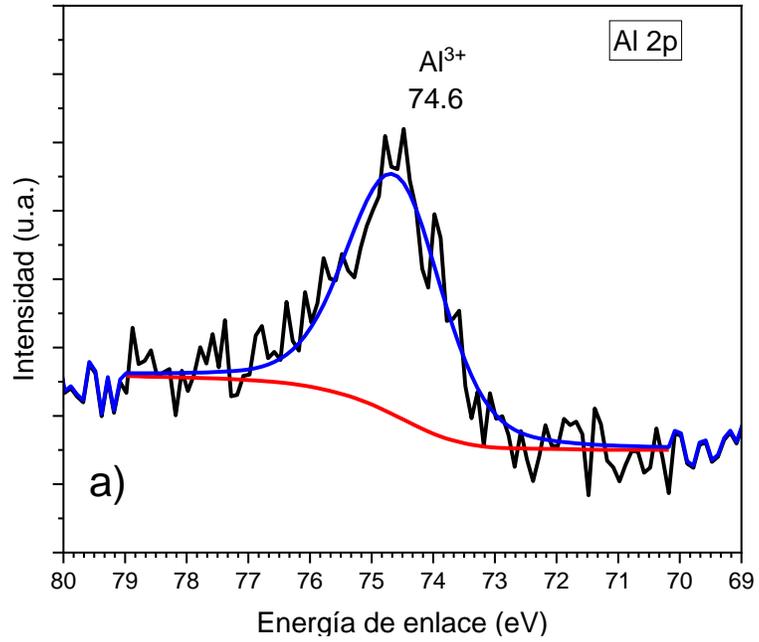


Figura 26. Espectros XPS de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a) Señal de aluminio en el orbital 2p y b) Deconvolución de niobio en el orbital 3d.

En la figura 27.a, se muestra el espectro de alta resolución de la composición $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, la señal espectral en 73.9 eV corresponde al desdoblamiento de aluminio en orbital Al 2p con estado de oxidación Al^{3+} . La figura 27.b, presenta la deconvolución de niobio donde presenta 2 señales espectrales en 207.4 eV y 210.8 eV, correspondientes al estado de oxidación Nb^{5+} para el desdoblamiento del orbital Nb 3d_{5/2}.

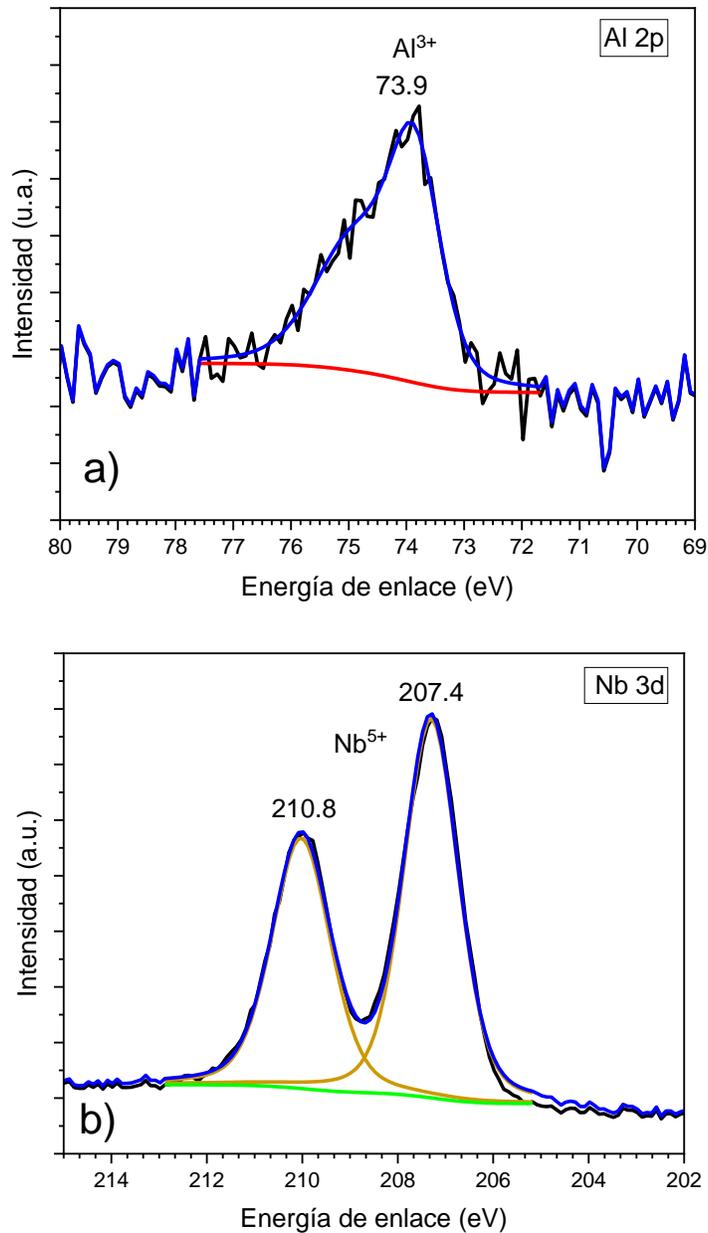


Figura 27. Espectros XPS de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a) Señal de aluminio en el orbital 2p y b) Deconvolución de niobio en el orbital 3d.

Las señales espectrales en 361.3 eV y 376.7 eV presentados en el Survey de la figura 24, pertenecen al desdoblamiento del orbital Nb 3p_{2/3} y Nb 3p_{1/2} respectivamente. Las señales espectrales más intensas en 530.1 eV en la figura 24, pertenecen al desdoblamiento en el orbital O 1s del oxígeno presente en las 3 muestras con tamaño de energía de paso en 0.100 eV y 10 escaneos.

La composición LiAl_{0.08}Nb_{0.02}Mn_{1.9}O₄ presentó similitudes espectrales de los elementos de Li, Mn y Nb con la modificación de LiAl_{0.09}Nb_{0.01}Mn_{1.9}O₄, sin embargo, la señal de aluminio presentó una diferencia de 0.7 eV con un desplazamiento hacia menores energías de enlaces, que se puede atribuir a la sustitución parcial de manganeso por las cantidades de aluminio y niobio en la modificación LiAl_{0.08}Nb_{0.02}Mn_{1.9}O₄.

Las señales espectrales de niobio y manganeso se reportan más definidas en comparación al litio y aluminio, debido a los escaneos utilizados, tamaño de energía de paso y a la sensibilidad del equipo XPS brindado por el Laboratorio de Materiales de FIME de la UANL.

4.5 Pruebas electroquímicas

4.5.1 Voltamperometría cíclica

El desempeño electroquímico de los materiales se evaluó con voltamperometría cíclica en un rango de potencial de 3.2 V a 4.6 V a una velocidad de exploración de 0.1 mV/s vs Li/Li⁺.

En la figura 28, se presentan los voltamperogramas de las celdas y los picos oxidativos corresponden a la extracción y los picos reductores a la inserción de iones de litio. Los picos anódicos se presentan a 4.15 V y 4.29 V, correspondientes a los pares de intercalación Mn³⁺/Mn⁴⁺ y Al⁺/Al³⁺. Los picos catódicos se presentaron a 3.98 V y 3.83 V, además, estos valores de picos anódicos y catódicos son similares a lo reportado por Chen *et al.* en el 2021 con un cátodo de LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄.³²

La composición LiAl_{0.09}Nb_{0.01}Mn_{1.9}O₄ posee una corriente máxima más alta en 0.99 mA, 1.18 mA para los picos anódicos, -97, -114 mA para los picos catódicos, lo que indica su mayor capacidad inicial, en comparación con la muestra sin dopar y la composición LiAl_{0.08}Nb_{0.02}Mn_{1.9}O₄. Esto significa, que la pequeña cantidad de niobio (x=0.01), proporciona canales más amplios para una mayor difusión de iones de litio.

La reacción redox de los procesos en la batería se muestra en la ecuación 10.

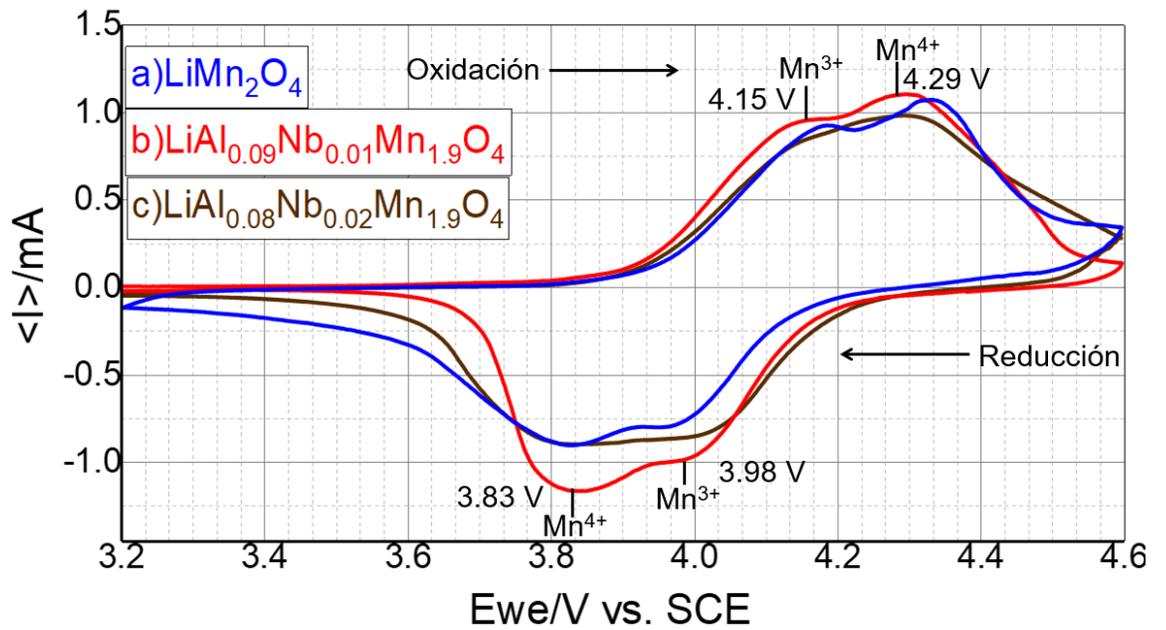
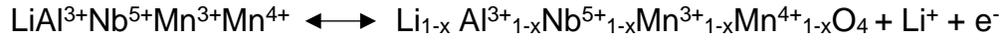
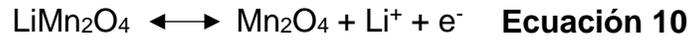


Figura 28. Voltamperometrías cíclicas en el 3er ciclo de muestras a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ a 0.1 mV/s .

4.5.2 Mediciones galvanostáticas de carga/descarga

El objetivo de medir a diferentes densidades de corriente en baterías es establecer una corriente constante para un ciclado profundo, también apreciar la estabilidad de las baterías entre la carga y descarga, que se representa como la eficiencia energética.

El rendimiento electroquímico de las baterías de ion-litio se analizó en tasas de descarga, C/x , esto corresponde a las mediciones de intensidad de corriente cuando la batería es descargada. C/x significa el tiempo que necesita la batería para que toda la masa del electrodo entregue la capacidad teórica cuando se le esté aplicando una corriente constante.

Se evaluó el rendimiento de los cátodos en baterías de ion-litio con pruebas galvanostáticas de carga/descarga en un intervalo de 3.2 V a 4.6 V, midiendo diferentes velocidades de ciclado C/x $C/5$, $C/10$ y $C/20$. En la figura 29, se presentan los gráficos de capacidad en función del número de ciclo, reportando la capacidad específica de los materiales a diferentes velocidades de ciclado. La capacidad de descarga inicial de los materiales es de 119.3 mAh/g, 130.05 mAh/g y 121.5 mAh/g para LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, respectivamente; a una velocidad de corriente $C/20$.

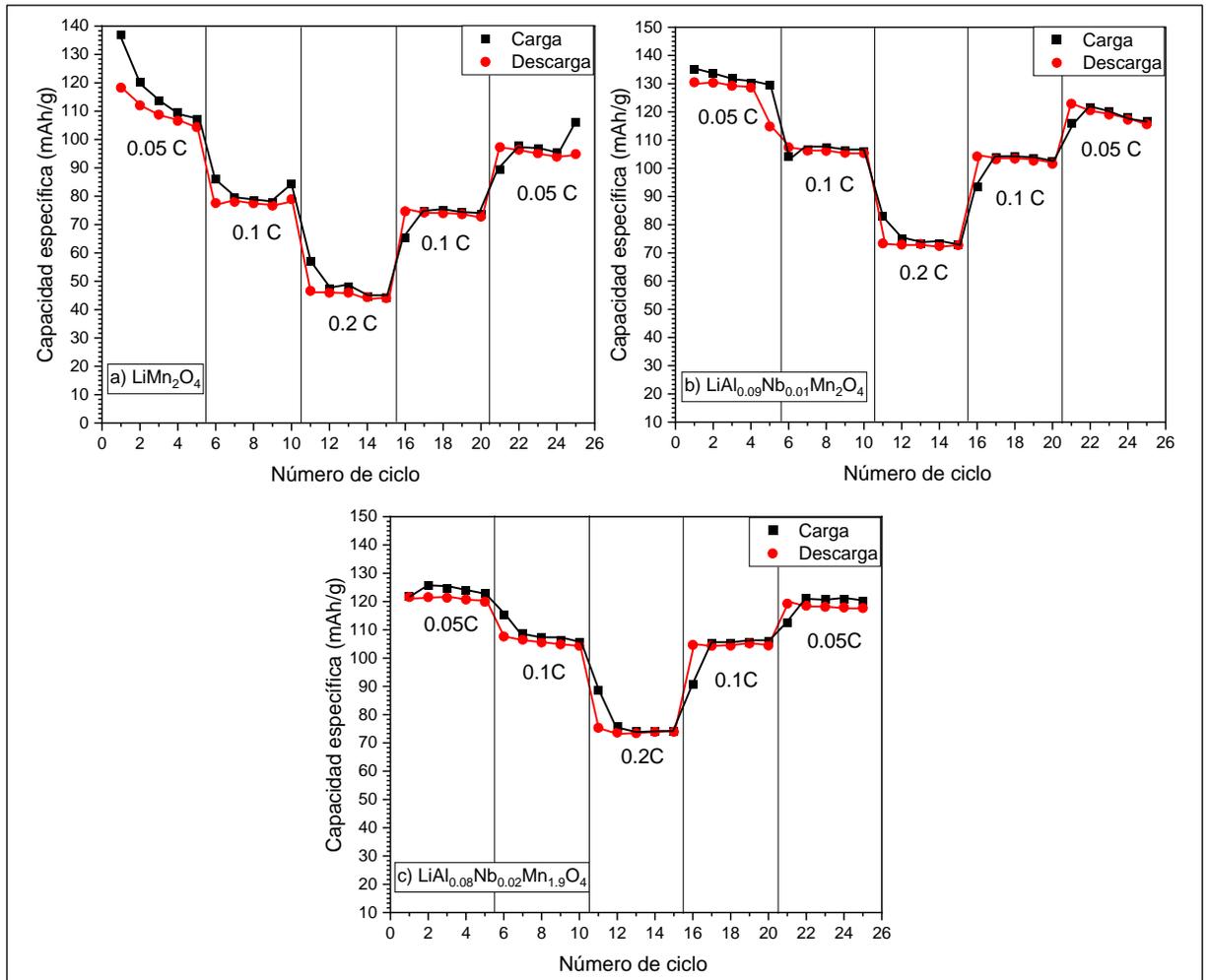


Figura 29. Gráficos de capacidad específica vs número de ciclo a diferentes velocidades de ciclado de a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y c) $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.

En las pruebas galvanostáticas de carga y descarga con variación en la densidad de corriente, se reportaron las capacidades y la estabilidad de las baterías. En la figura 30.a, se presenta la curva de carga y descarga para 100 ciclos de la batería con el cátodo de LiMn_2O_4 y en la gráfica 30.b, se presenta la capacidad específica vs número de ciclo y eficiencia energética.

El material LiMn_2O_4 exhibe una entrega de capacidad de descarga inicial de 120 mAh/g en el primer ciclo, que corresponde al 81 % de la capacidad teórica (148 mAh/g). En la quinta descarga suministra 83.1 mAh/g, observando un mayor decaimiento en los primeros ciclos, y en los ciclos 50 hasta el 100 mantiene la capacidad de descarga en 65.4 mAh/g. De acuerdo con los resultados obtenidos, el material de LiMn_2O_4 tiene una retención de capacidad del 54.5 % después de 100 ciclos, con una eficiencia energética de 99.04 %.

Este rendimiento se comparó con lo reportado en el 2020 por Cai Z *et al.*, donde obtuvieron una capacidad inicial de 100.7 mAh/g y una retención de 93.9 % después de 100 ciclos a una tasa de corriente de 0.5 C, utilizando un cátodo de LMO dopado con Al y sintetizado por combustión rápida.³³ Es importante destacar las condiciones de la mezcla del electrodo compuesta de material activo, negro de acetileno y fluoruro de polivinilideno en una relación 80:10:10, ánodo de litio metálico, electrólito LiPF_6 y celda CR2016; por lo tanto, el material de LiMn_2O_4 sintetizado por el método modificado de Pechini tiene mayor entrega de capacidad inicial y puede deberse a la alta pureza del material, sin embargo, reporta menor retención de capacidad que el material modificado con aluminio.³³

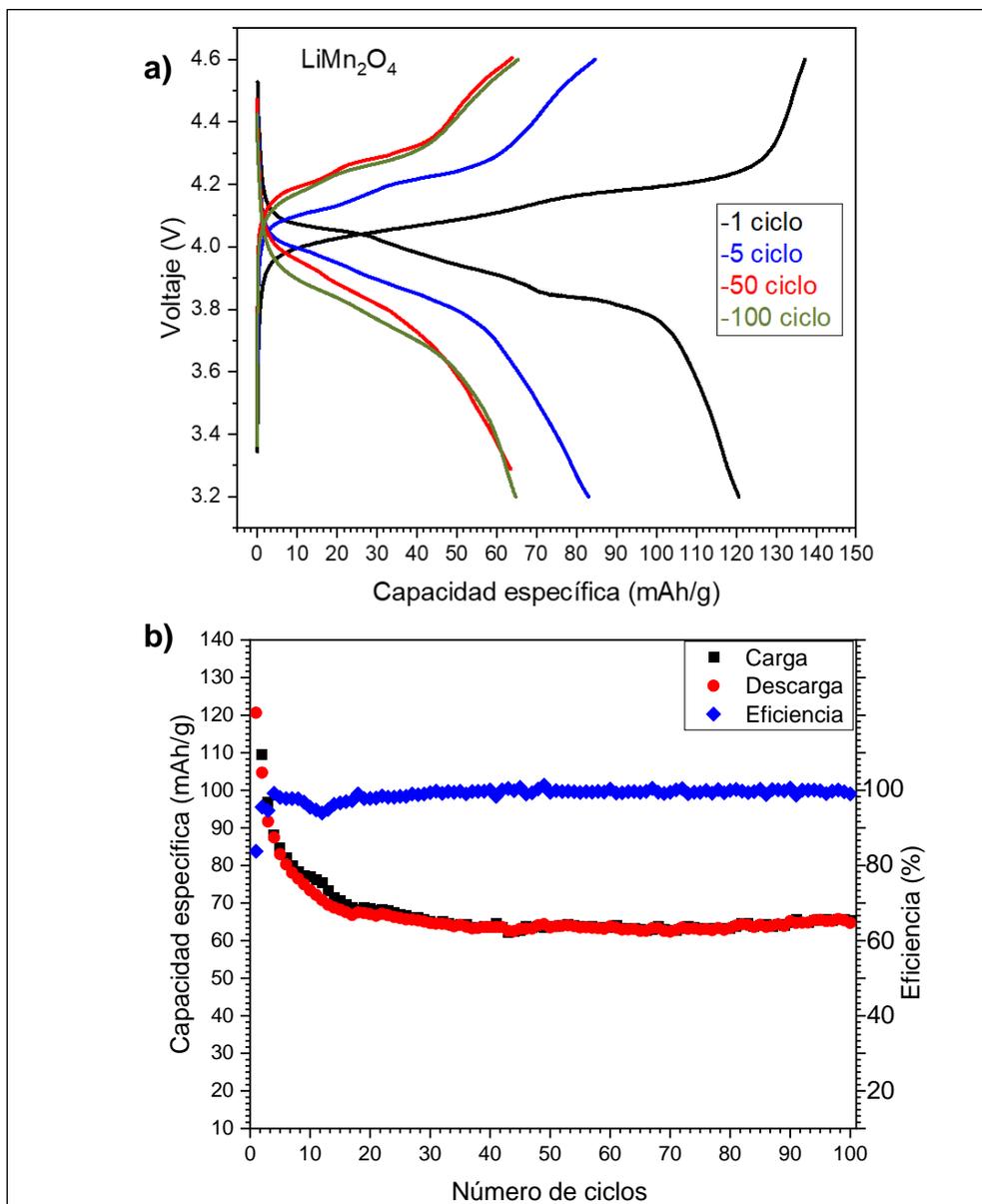


Figura 30. a) Curvas de carga/descarga de LiMn_2O_4 , 100 ciclos a C/10 a 25 °C y b) gráfico de capacidad específica vs número de ciclo y eficiencia energética.

En la figura 31.a, se presentan las curvas de carga y descarga de la batería con el cátodo de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, la corriente utilizada fue de 0.10 mA/s y corresponde a una tasa de descarga de C/10. En la figura 31.b se presenta el gráfico de capacidad específica vs número de ciclos y eficiencia energética para 100 ciclos.

La modificación de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ exhibe una capacidad de descarga inicial de 132 mAh/g y en la quinta descarga entrega una capacidad de 131 mAh/g. En el ciclo 50 suministra una capacidad de descarga de 127 mAh/g y finalmente para el ciclo 100 el material entrega una capacidad de descarga de 120 mAh/g, esta batería tiene una retención de 90.9 % de su capacidad de descarga inicial después de 100 mediciones galvanostáticas de carga y descarga a una temperatura de 25 °C.

La comparación de los primeros ciclos de este material con la espinela sin modificar es notoria, ya que no presenta un decaimiento pronunciado, sin embargo, presentó diferencias en los ciclos de carga/descarga y se estabilizó la batería hasta el ciclo 20, representado con los rombos azules de la figura 31.b.

De acuerdo con estos resultados, el material $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ aumentó un 11 % la capacidad de descarga inicial y una mayor retención que el material sin modificar. Esto puede deberse a la sustitución de manganeso por aluminio y niobio generando mayor estabilidad en las posiciones 16d, donde los iones de litio se intercalan más rápido. Las composiciones molares de 0.09 de aluminio y 0.01 de niobio, en la espinela de LMO generaron mejor rendimiento a mayor número de ciclos.

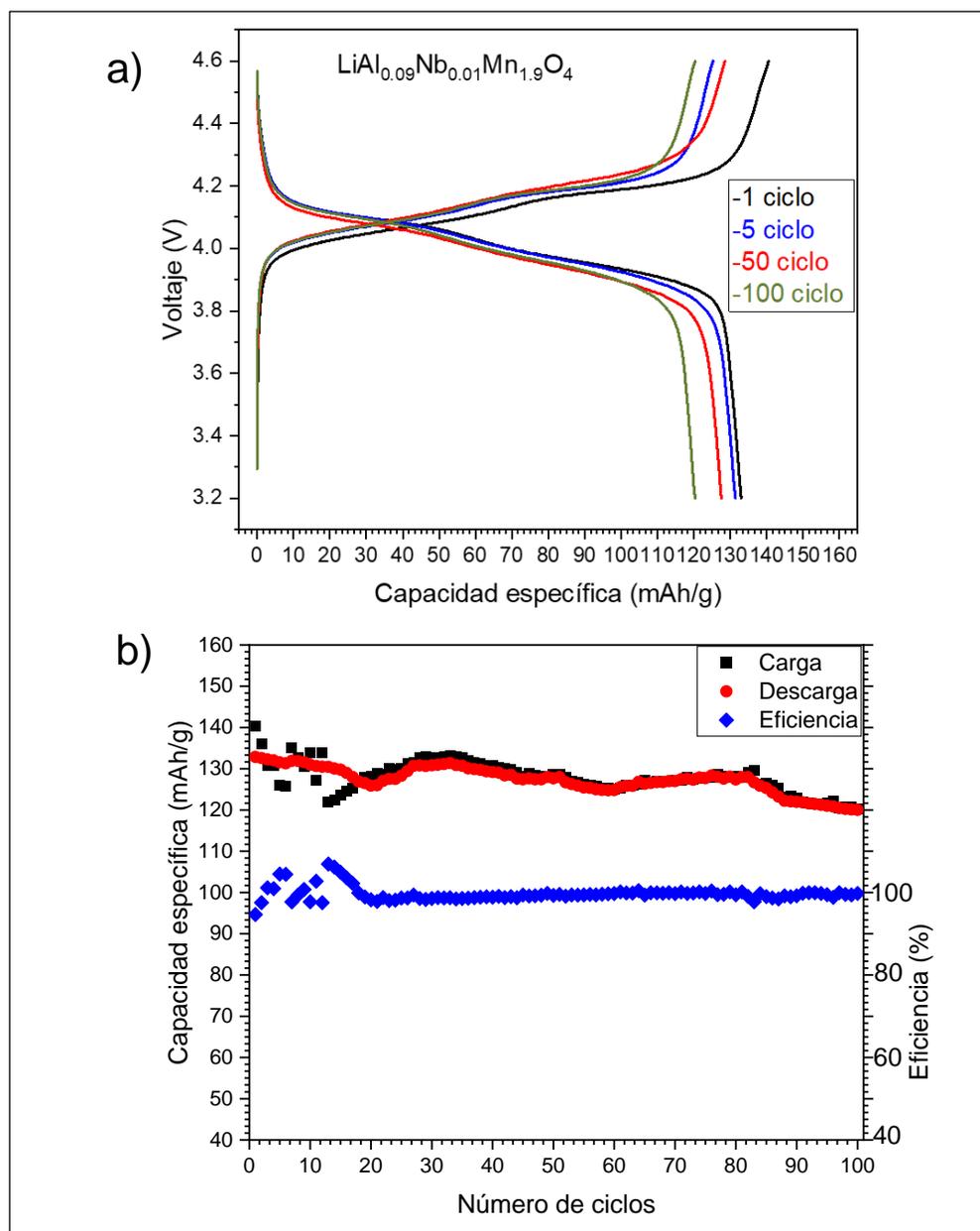


Figura 31. a) Curvas de carga/descarga de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, 100 ciclos a C/10 a 25 °C y b) gráfico de capacidad específica vs número de ciclo y eficiencia energética.

En la figura 32.a, se presenta la curva de carga y descarga de la batería con el cátodo de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, la corriente utilizada fue de 0.09 mA/s y corresponde a una tasa de descarga de C/10. En la figura 32.b, se presenta el gráfico de capacidad específica vs número de ciclo para 100 ciclos.

Esta modificación de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ exhibe una capacidad de descarga inicial de 122.7 mAh/g, en la quinta descarga entrega una capacidad de 114.5 mAh/g. En el ciclo 50 suministra una capacidad de descarga de 83 mAh/g y finalmente para el ciclo 100 el material entrega una capacidad de descarga de 83 mAh/g, por lo cual la retención de esta batería es de 68.3 % de su capacidad de descarga inicial.

La batería con el material $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ presentó una diferencia de carga y descarga en los ciclados 30 a 50 y puede deberse a diversos factores como lo son: deficiencia en la carga del material por la estructura modificada con mayor cantidad de niobio, el ensamblaje de la batería y una variación de voltaje en el equipo galvanostático.

En las mediciones 51 a 100 se mantiene la retención de carga y descarga del material, por lo cual se puede sostener que la variación en los ciclos anteriores fue debido a una variación de voltaje.

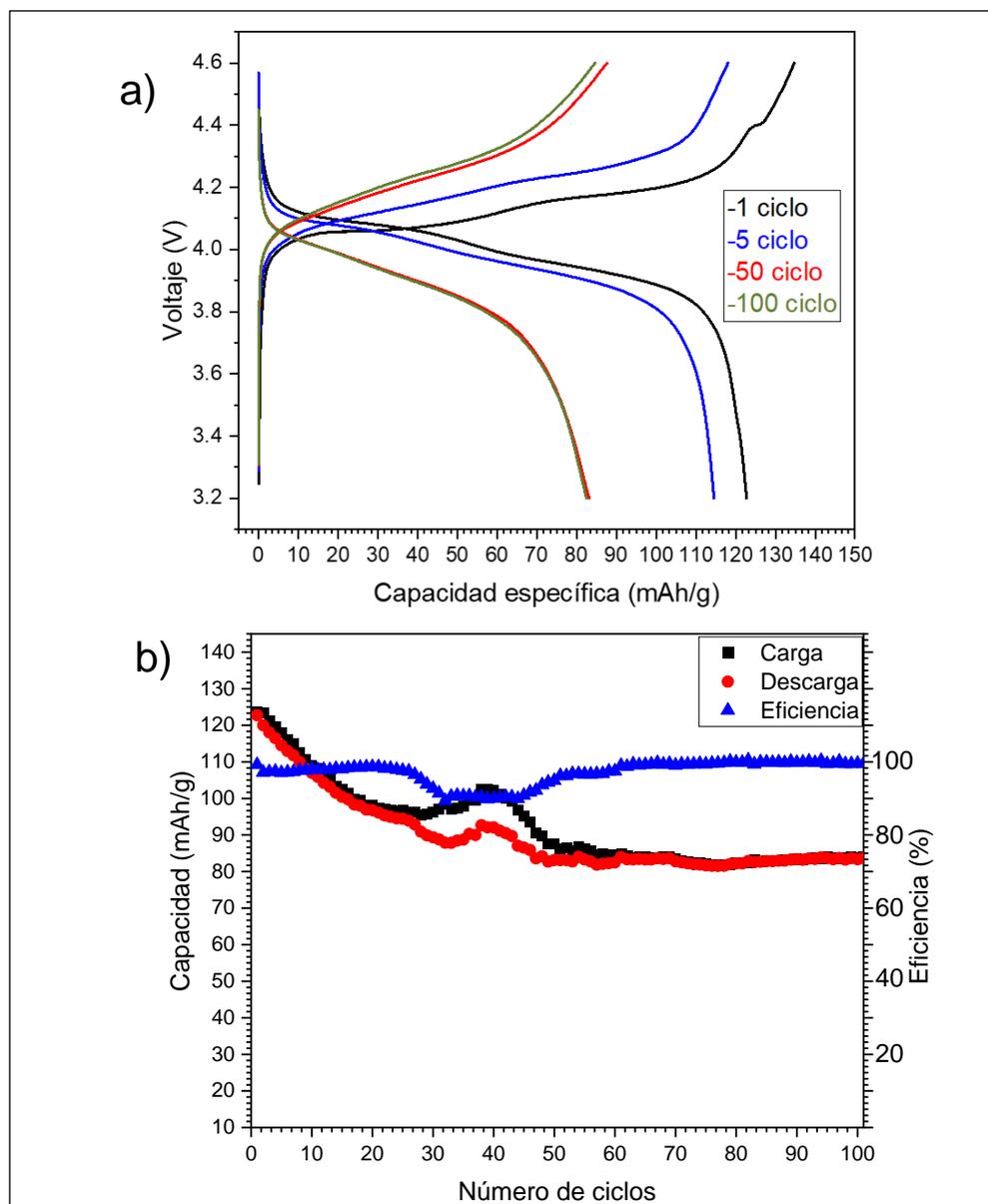


Figura 32. a) Curvas de carga/descarga de $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, 100 ciclos a C/10 a 25 °C y b) gráfico de capacidad específica vs número de ciclo.

Los materiales utilizados como cátodos para baterías de ion-litio presentaron diversos rendimientos y la modificación $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ entregó mayor capacidad inicial y mayor retención después de 100 ciclados, con una densidad de corriente constante de C/10 a una temperatura ambiente (25 °C).

A continuación, se presenta la evaluación de los óxidos sintetizados en la tabla 6 de rendimiento de baterías durante pruebas galvanostáticas de carga/descarga a temperatura ambiente.

Tabla 6. Rendimiento de cátodos en baterías de ion-litio con una tasa de velocidad de ciclado de C/10 a 25 °C.

Material	Capacidad descarga inicial (mAh/g)	Capacidad descarga final (100 ciclos) (mAh/g)	Retención de capacidad (%)
LiMn_2O_4	120	65.4	56 %
$\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	132	120	90.9 %
$\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	122.7	83	66.8 %

Estos resultados se compararon con lo reportado por Xu *et al.* en el 2017, donde evaluaron la espinela dopada dualmente con aluminio y cobalto en la composición $\text{Li}_{1.088}\text{Al}_{0.037}\text{Co}_{0.028}\text{Mn}_{1.847}\text{O}_4$, el cobalto tiene un radio atómico de 1.25 Å similar al radio atómico del niobio 1.46 Å. Reportaron un rendimiento de 102.9 mAh/g de descarga inicial y una retención de 94.5 % después de 100 ciclos, con una velocidad de 1 C a una temperatura de 25 °C. Estos resultados obtenidos indican una mayor entrega de capacidad inicial y una menor retención de capacidad después de 100 ciclos a temperatura de 25 °C.³⁴

4.5.3 Evaluación de los materiales catódicos a temperatura elevada (45 °C)

El material catódico de LiMn_2O_4 tiene deficiencias en altas temperaturas (45 °C – 60 °C) en los procesos de intercalación de iones de litio, debido a la descomposición del cátodo en el electrolito LiPF_6 .

Kosawa *et al.* reportaron el rendimiento de un cátodo de LMO recubierto con fosfatos en forma de núcleo-coraza y encontraron que la movilidad Li/Li^+ depende de la temperatura y la retención de capacidad fue de 72 % después de 30 ciclos a una temperatura de ciclado de 60 °C.³⁵

Por lo tanto, se evaluó el desempeño de la modificación de LiMn_2O_4 con aluminio y niobio mediante pruebas galvanostáticas de carga y descarga a una temperatura de 45 °C.

En la figura 33 se presenta la gráfica de capacidad de descarga en función del número de ciclo a una temperatura elevada de 45 °C y una tasa de velocidad de ciclado de 0.1 C de las muestras obtenidas.

La batería con el material LiMn_2O_4 presentó ligeramente una mayor capacidad de descarga inicial con 121 mAh/g y una retención del 58 % con 50 ciclos a una temperatura de 45 °C, teniendo el mismo comportamiento a temperatura ambiente.

Los materiales modificados con aluminio y niobio reportaron mayor capacidad de descarga inicial y mayor retención comparados con la espinela no modificada a una temperatura de 45 °C y una tasa de velocidad de C/10. La batería con la muestra $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ entregó 130.5 mAh/g de capacidad de descarga inicial, con una retención de 72.2 % en el ciclo 50. Podemos deducir que en la modificación $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ el rendimiento es mayor en ambas temperaturas, más aún a temperatura ambiente, lo cual puede deberse a que el cátodo se disuelve en el electrolito a temperaturas elevadas y el dopaje en esta composición suprime el defecto del aumento de temperatura.

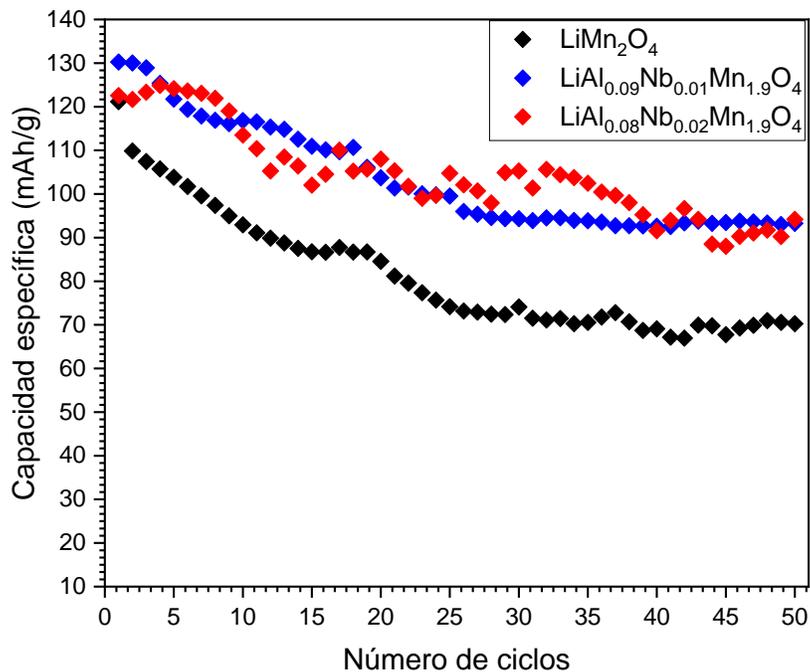


Figura 33. Gráfica de la capacidad de descarga vs número de ciclos de LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ cicladas con tasa de velocidad de C/10 a una temperatura de 45 °C.

A continuación, en la tabla 7 se presenta la evaluación de los materiales a una temperatura de 45 °C.

Tabla 7. Rendimiento de cátodos en baterías de ion-litio con una tasa de velocidad de ciclado de C/10 a 45 °C.

Material	Capacidad descarga inicial (mAh/g)	Capacidad descarga final (50 ciclos) (mAh/g)	Retención de capacidad (%)
LiMn_2O_4	121	70.2	58 %
$\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	130.5	94.2	72.2 %
$\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	122.5	93.2	76.1 %

5 CONCLUSIONES

Para la síntesis, se utilizó el método modificado de Pechini y se lograron obtener los materiales LiMn_2O_4 , $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ajustando el valor de pH en el sistema con una relación molar de 3:4:16 de precursores metálicos, ácido cítrico y etilenglicol respectivamente; además, el tratamiento térmico de 400 °C/4h en la precalcinación y 850 °C/12h en la calcinación. Las temperaturas correspondientes fueron establecidas por eventos térmicos registrados por TGA.

Para el análisis por difracción de rayos-X, se obtuvieron materiales altamente cristalinos y se reportó el porcentaje de fases de LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$ y LiNbO_3 presentes en las muestras de LiMn_2O_4 y $\text{LiAl}_{(0.1-x)}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($x = 0.01$ y 0.02) con un refinamiento de Rietveld. Los parámetros de red y volumen de celda unitaria obtenidos en las muestras indican las posiciones de aluminio y niobio en la sustitución parcial del manganeso en la espinela de LiMn_2O_4 .

Por microscopía electrónica de barrido, se registraron tamaños de partículas desde 450 nm hasta 1.3 μm con una morfología homogénea de polígonos, asimismo, el análisis de EDS muestra las energías de ionización de los elementos de oxígeno, manganeso, aluminio y niobio en los materiales.

El análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X, señala la presencia de oxígeno, litio, manganeso, aluminio y niobio, así como el estado de oxidación en los materiales sintetizados.

La evaluación electroquímica indica la intercalación del litio que ocurre en las vacancias del manganeso. Los eventos electroquímicos ocurrieron a 4.15 V y 4.30 V de Li/Li⁺ correspondiente a los picos anódicos del Mn³⁺ y Mn⁴⁺ respectivamente, mientras que los picos catódicos ocurrieron a 3.83 V para Mn⁴⁺ y 3.98 V para Mn³⁺ de Li/Li⁺.

Las pruebas electroquímicas del LiAl_{0.09}Nb_{0.01}Mn_{1.9}O₄, reportaron mejores resultados en temperatura ambiente y en altas temperaturas. Se obtuvieron valores de 132 mAh/g (89 % de la capacidad teórica) con una retención de 90.9 % después de 100 ciclos a una temperatura de 25 °C, además, entregó 130.5 mAh/g y una retención de 72.2 % después de 50 ciclos a una temperatura de 45 °C. Se puede inferir que el dopaje dual de aluminio y niobio en la espinela de LiMn₂O₄ favorece la intercalación de iones de litio en la estructura y mejora la conductividad iónica en baterías de ion-litio.

Los resultados obtenidos muestran un mayor rendimiento en baterías de ion-litio a temperatura ambiente y en altas temperaturas con los cátodos modificados de LiMn₂O₄ con aluminio y niobio en las composiciones de LiAl_{0.09}Nb_{0.01}Mn_{1.9}O₄ y LiAl_{0.08}Nb_{0.02}Mn_{1.9}O₄ comparado con la espinela sin modificar, por lo tanto, se acepta la hipótesis planteada en este proyecto, es decir, el cátodo de LMO modificado con aluminio y niobio, sintetizado por el método modificado de Pechini, aumentó el desempeño electroquímico en baterías de ion litio en alta temperatura (45 °C) comparadas con las espinelas no modificadas.

Los compuestos $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ son buenos candidatos para utilizarlos como cátodos en baterías de ion litio, donde también se pueden implementar el trabajo en altas temperaturas de 45 °C, debido a que estos materiales presentaron una estabilidad y capacidad inicial mayor que la espinela de LiMn_2O_4 . Además, sus densidades energéticas tienen un rango de sistema reversible en altos voltajes de 3.2 V a 4.6 V para aplicaciones en dispositivos de alta densidad de carga, como baterías de computadoras, celulares, vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos.

5.1 Recomendaciones

- En este campo se podría incluir más ciclados de carga y descarga con la finalidad de estipular la vida de una batería de ion-litio con los cátodos obtenidos de $\text{LiAl}_{0.09}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ y $\text{LiAl}_{0.08}\text{Nb}_{0.02}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$.
- En futuras investigaciones sería recomendable elucidar los fenómenos de los procesos de transferencia de carga en las baterías, mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

6 RERERENCIAS

1. Hashem AM, Abbas SM, Hou X, Eid AliE, Abdel-Ghany AE. Facile one step synthesis method of spinel LiMn_2O_4 cathode material for lithium batteries. *Heliyon*. 2019 Jul;5(7):e02027. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02027
2. Marincaş AH, Ilea P. Enhancing Lithium Manganese Oxide Electrochemical Behavior by Doping and Surface Modifications. *Coatings*. 2021 Apr 15;11(4):456. DOI: 10.3390/coatings11040456
3. Liu T, Dai A, Lu J, Yuan Y, Xiao Y, Yu L, et al. Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery. *Nat Commun*. 2019 Oct 17;10(1):4721. DOI: 10.1038/s41467-019-12626-3
4. Llusco A, Grageda M, Ushak S. Kinetic and Thermodynamic Studies on Synthesis of Mg-Doped LiMn_2O_4 Nanoparticles. *Nanomaterials*. 2020 Jul 19;10(7):1409. DOI: 10.3390/nano10071409
5. Wang Z, Ai L, Zhu P, Zhao J, Li B, Duan X, et al. Synthesis of porous Mn-based spinel microspheres with enhanced lithium storage properties. *J Alloys Compd*. 2022 Nov;922:166237. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166237
6. Li J, Tian Y, Xu C. Influence of Nb^{5+} Doping on Structure and Electrochemical Properties of Spinel $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *J Mater Sci Technol*. 2012 Sep;28(9):817–22. DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60136-4
7. Xiong L, Xu Y, Tao T, Goodenough JB. Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel LiMn_2O_4 used for lithium ion batteries. *J Power Sources*. 2012 Feb 1;199:214–9. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.062
8. Uyama T, Mukai K, Yamada I. High-pressure synthesis and electrochemical properties of tetragonal LiMnO_2 . *RSC Adv*. 2018;8(46):26325–34. DOI: 10.1039/C8RA03722A
9. Fu Y, Jiang H, Hu Y, Dai Y, Zhang L, Li C. Synergistic Enhancement Effect of Al Doping and Highly Active Facets of LiMn_2O_4 Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ind Eng Chem Res*. 2015 Apr 22;54(15):3800–5. DOI: 10.1021/ie504659h
10. Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001 Nov;414(6861):359–67. DOI: 10.1038/35104644

11. Uribe-Grajales LM, Vásquez-Arroyave FA, Thomas JE, Calderón-Gutiérrez JA. Evaluation of the effect of the synthesis method on the performance of manganese spinel as cathode material in lithium-ion batteries. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 2018 Jun;(87):41–9. DOI: 10.17533/udea.redin.n87a06
12. Zhang X, Ji L, Toprakci O, Liang Y, Alcoutlabi M. Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Polymer Reviews*. 2011 Jul;51(3):239–64. DOI: 10.1080/15583724.2011.593390
13. Liu C, Neale ZG, Cao G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*. 2016 Mar;19(2):109–23. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.10.009
14. Logan ER, Dahn JR. Electrolyte Design for Fast-Charging Li-Ion Batteries. *Trends Chem*. 2020 Apr;2(4):354–66. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.01.011
15. Nikitina VA, Vassiliev SY, Stevenson KJ. Metal-Ion Coupled Electron Transfer Kinetics in Intercalation-Based Transition Metal Oxides. *Adv Energy Mater*. 2020 Jun 30;10(22). DOI: 10.1002/aenm.201903933
16. Xiang J, Zhang P, Lv S, Ma Y, Zhao Q, Sui Y, et al. Spinel LiMn_2O_4 nanoparticles fabricated by the flexible soft template/Pichini method as cathode materials for aqueous lithium-ion capacitors with high energy and power density. *RSC Adv*. 2021;11(25):14891–8. DOI: 10.1039/D0RA07823A
17. Paulsen JM, Dahn JR. Phase Diagram of Li–Mn–O Spinel in Air. *Chemistry of Materials*. 1999 Nov 1;11(11):3065–79. DOI: 10.1021/cm9900960
18. Zawrah MF, El Fadaly EA, Khattab RM, Aly MH, El Shafei H. Synthesis and characterization of nano Mn_3O_4 and LiMn_2O_4 spinel from manganese ore and pure materials. *Ceram Int*. 2020 Aug;46(11):17514–22. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.049
19. Li S, Zhu K, Du S. Enhanced elevated-temperature performance of Al-doped LiMn_2O_4 as cathodes for lithium ion batteries. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics Inc.; 2017. DOI: 10.1063/1.5005300
20. Sun C, Chen W, Gao P, Hu H, Zheng J, Zhu Y. Investigation of structure and cycling performance of Nb-doped nickel-rich single-crystal ternary cathode materials. *Ionics (Kiel)*. 2022 Feb 15;28(2):747–57. DOI: 10.1007/s11581-021-04293-6
21. Arabolla Rodríguez R, Della Santina Mohallem N, Avila Santos M, Sena Costa DA, Andrey Montoro L, Mosqueda Laffita Y, et al. Unveiling the role of Mn-interstitial defect and particle size on the Jahn-Teller distortion of the LiMn_2O_4 cathode material. *J Power Sources*. 2021 Apr;490:229519. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229519

22. Sharma A, Makhija A, Dahiya S, Ohlan A, Punia R, Maan AS. Rietveld refinement, Morphological, Optical and Photocatalytic Dye Degradation Studies of Pristine and Sr-Doped SnS₂ Hexagonal Nanoplates. *Mater Res Bull.* 2023 Dec;168:112464. DOI: 10.1016/j.materresbull.2023.112464
23. Park H, Guo Z, Manthiram A. Effect of Oxidative Synthesis Conditions on the Performance of Single-Crystalline LiMn_{2-x}M_xO₄ (M = Al, Fe, and Ni) Spinel Cathodes in Lithium-Ion Batteries. *Small.* 2023 Oct 2; DOI: 10.1002/smll.202303526
24. Priyono S. Synthesis of Lithium Mangan Oxide (LiMn₂O₄) Using Solution Method for Lithium Ion Battery Catodes Materials. *Journal of Technomaterials Physics.* 2020 Feb 28;2(1):42–9. DOI: 10.32734/jotp.v2i1.5264
25. Yu SH, Feng X, Zhang N, Seok J, Abruña HD. Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Acc Chem Res.* 2018 Feb 20;51(2):273–81. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00487
26. Yuan D, Su M, Liu Q. Effects of AgNPs-coating on the electrochemical performance of LiMn₂O₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2022 Nov 9;26(11):2469–78. DOI: 10.1007/s10008-022-05262-3
27. Parmar R, Rezvani SJ, Nobili F, Di Cicco A, Trapananti A, M. Minicucci, et al. Electrochemical Response and Structural Stability of the Li⁺ Ion Battery Cathode with Coated LiMn₂O₄ Nanoparticles. *ACS Appl Energy Mater.* 2020 Sep 28;3(9):8356–65. DOI: 10.1021/acsaem.0c00933
28. Yang S, Schmidt DO, Khetan A, Schrader F, Jakobi S, Homberger M, et al. Electrochemical and Electronic Charge Transport Properties of Ni-doped LiMn₂O₄ Spinel Obtained from Polyol-Mediated Synthesis 4 [Internet]. Available from: www.mdpi.com/journal/materials <https://doi.org/10.3390/ma11050806>
29. Sharifidarabad H, Zakeri A, Adeli M. Preparation of spinel LiMn₂O₄ cathode material from used zinc-carbon and lithium-ion batteries. *Ceram Int.* 2022 Mar;48(5):6663–71. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.216
30. Beutl A, Orue A, López-Aranguren P, Itziar Pitillas Martinez A, Braga MH, Kekkonen V, et al. Round-robin test of all-solid-state battery with sulfide electrolyte assembly in coin-type cell configuration. *Electrochemical Science Advances.* 2024 Mar 29; DOI: 10.1002/elsa.202400004
31. Silva DPB, Falqueto JB, Bocchi N, Biaggio SR, Rocha-Filho RC. A new strategy to quickly synthesize true nanoparticles of the spinel LiMn₂O₄ by using a microwave-assisted hydrothermal route. *J Alloys Compd.* 2022 Aug;911:164856. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164856

32. Chen HC, Jan DJ, Lin BC, Hsueh TH. Nanostructure distortion improvement of Al doped spinel LiMn_2O_4 films deposited by RF magnetron sputtering for flexible high-voltage lithium ion batteries. *Mater Res Bull.* 2021 Aug;140:111313. DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111313
33. Cai Z, Ma Y, Huang X, Yan X, Yu Z, Zhang S, et al. High electrochemical stability Al-doped spinel LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries. *J Energy Storage.* 2020 Feb;27:101036. DOI: 10.1016/j.est.2019.101036
34. Xu C, Li Y, Xu H, Li P, Kong L, Su Q, et al. Electrochemical Evaluation of Co-Al Dual-doped LiMn_2O_4 Spinel Synthesized Via Hydrothermal Method. *Int J Electrochem Sci.* 2017 Jun;12(6):5185–98. DOI: 10.20964/2017.06.09
35. Kozawa T, Harata T, Naito M. Fabrication of an LiMn_2O_4 @ LiMnPO_4 composite cathode for improved cycling performance at high temperatures. *Journal of Asian Ceramic Societies.* 2020 Apr 2;8(2):309–17. DOI: 10.1080/21870764.2020.1743413
36. Pechen LS, Makhonina E V., Romyantsev AM, Koshtyal YuM, Pervov VS, Eremenko IL. Effect of the Synthesis Method on the Functional Properties of Lithium-Rich Complex Oxides $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018 Dec 10;63(12):1534–40. DOI: 10.1134/S0036023618120173
37. Fang H, Juul Jensen D, Zhang Y. A flexible and standalone forward simulation model for laboratory X-ray diffraction contrast tomography. *Acta Crystallogr A Found Adv.* 2020 Nov 1;76(6):652–63. DOI: 10.1107/S2053273320010852
38. Bhuvaneshwari S, Varadaraju UV, Gopalan R, Prakash R. Structural stability and superior electrochemical performance of Sc-doped LiMn_2O_4 spinel as cathode for lithium ion batteries. *Electrochim Acta.* 2019 Apr;301:342–51. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.01.174
39. Zhao Q, Guo Z, Wu Y, Wang L, Han Z, Ma X, et al. Hierarchical flower-like spinel manganese-based oxide nanosheets for high-performance lithium ion battery. *Sci China Mater.* 2019 Oct 12;62(10):1385–92. doi.org/10.1007/s40843-019-9442-x
40. Zhang Y, Tian B, Shi Q, Yao K, Xu M. Constructing a Li-gradient in Li-Mn-O spinel for long-life lithium-ion batteries. *Appl Surf Sci.* 2022 Aug;593:153410. doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153410
41. Fu Y, Gu YJ, Chen YB, Liu HQ, Zhou HH. Changes in $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio, resistance values in electrochemical impedance spectra, and rate capability with increased lithium content in spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Solid State Ion.* 2018 Jul;320:16–23. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.02.032

42. Ranjeh M, Masjedi-Arani M, Amiri O, Salavati-Niasari M. $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{LiMnBO}_3/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ternary nanocomposites: Pechini synthesis, characterization and photocatalytic performance. *Int J Hydrogen Energy*. 2020 Aug;45(41):21241–51. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.147
43. Kim EJ, Ma LA, Pickup DM, Chadwick A V., Younesi R, Maughan P, et al. Vacancy-Enhanced Oxygen Redox Reversibility in P3-Type Magnesium-Doped Sodium Manganese Oxide $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$. *ACS Appl Energy Mater*. 2020 Nov 23;3(11):10423–34. DOI: 10.1021/acsaem.0c01352
44. Liang X, Huang D, Yuan X, Ji F, Lan L, Jiang X, et al. First-principles Study and Experimental Preparation of LiMn_2O_4 Cathode Material Based on Spinel Structure. *Int J Electrochem Sci*. 2022 Nov;17(11):221183. DOI: 10.20964/2022.11.84
45. Xu W, Zheng Y, Lin L, Lei W, Wang Z, Song H, et al. Atomic insights into surface orientations and oxygen vacancies in the LiMn_2O_4 cathode for lithium storage. *J Alloys Compd*. 2021 Jul;870:159387. doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159387
46. Heubner C, Liebmann T, Schneider M, Michaelis A. Recent insights into the electrochemical behavior of blended lithium insertion cathodes: A review. *Electrochim Acta*. 2018 Apr;269:745–60. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.165
47. Shao L, Sun A, Zhang Y, Yu L, Suo N, Zuo Z. Microstructure, XPS and magnetic analysis of Al-doped nickel–manganese–cobalt ferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021 Aug 9;32(15):20474–88. DOI:10.1007/s10854-021-06557-3
48. Zhang L, Li M, Zou A, Yu SH, Xiong T, Wang L, et al. Synergistically Configuring Intrinsic Activity and Fin-Tube-Like Architecture of Mn-Doped MoS_2 -Based Catalyst for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl Energy Mater*. 2019 Jan 28;2(1):493–502. DOI: 10.1021/acsaem.8b01528
49. Wang X, Yin M, Xue H, Su Y, Tian S. Simple microwave synthesis and improved electrochemical performance of Nb-doped MnO_2 /reduced graphene oxide composite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*. 2018 Sep 26;24(9):2583–90. DOI: 10.1007/s11581-017-2401-6
50. Shuai C, Zhong S, Shuai Y, Yang W, Peng S, He C. Accelerated anode and cathode reaction due to direct electron uptake and consumption by manganese dioxide and titanium dioxide composite cathode in degradation of iron composite. *J Colloid Interface Sci*. 2023 Feb;632:95–107. doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.055

51. Ahasan Habib AKM, Motakabber SMA, Ibrahimy MI. A Comparative Study of Electrochemical Battery for Electric Vehicles Applications. In: 2019 IEEE International Conference on Power, Electrical, and Electronics and Industrial Applications (PEEIACON). IEEE; 2019. p. 43–7. DOI: 10.1109/PEEIACON48840.2019.9071955
52. Yu H, So YG, Ren Y, Wu T, Guo G, Xiao R, et al. Temperature-Sensitive Structure Evolution of Lithium–Manganese-Rich Layered Oxides for Lithium-Ion Batteries. *J Am Chem Soc.* 2018 Nov 14;140(45):15279–89. doi.org/10.1021/jacs.8b07858
53. Lee BY, Chu CT, Krajewski M, Michalska M, Lin JY. Temperature-controlled synthesis of spinel lithium nickel manganese oxide cathode materials for lithium-ion batteries. *Ceram Int.* 2020 Sep;46(13):20856–64. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.124
54. Ullah K, Shah N, Wadood R, Khan BM, Oh WC. Recent trends in graphene based transition metal oxides as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Nano Trends.* 2023 Mar;1:100004. doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100004
55. Effect of Layered, Spinel, and Olivine-Based Positive Electrode Materials on Rechargeable Lithium-Ion Batteries: A Review. *Journal of Computational Mechanics, Power System and Control.* 2023;6(4):38–57. DOI:10.46253/jcmps.v6i4.a4
56. Xi R, Mu Z, Ma Z, Jin W, Ma H, Liu K, et al. Lifetime prediction of rechargeable lithium-ion battery using multi-physics and multiscale model. *J Power Sources.* 2024 Jul;608:234622. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234622
57. Nekahi A, Kumar M.R. A, Li X, Deng S, Zaghbi K. Sustainable LiFePO_4 and $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0.1-1$) cathode materials for lithium-ion batteries: A systematic review from mine to chassis. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 2024 Jun;159:100797. doi.org/10.1016/j.mser.2024.100797
58. Ren J, Zhu H, Fang Y, Li W, Lan S, Wei S, et al. Typical cathode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries: From structural design to performance optimization. *Carbon Neutralization.* 2023 May 16;2(3):339–77. doi.org/10.1002/cnl2.62

Resumen Autobiográfico

Luis Antonio Solís Balderas

Candidato para el grado de Maestro con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: Síntesis de la espinela LiMn_2O_4 con dopaje dual de aluminio (III) y niobio (V), y su uso como cátodo en baterías de ion litio.

Luis Antonio Solís Balderas, nació en Monterrey Nuevo León, México, el 7 de Marzo de 1994. Su madre es Marcelina Solís Balderas.

En Junio de 2021 recibió su título de Licenciado en Química Industrial en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL. La tesis fue realizada en el laboratorio de fisicoquímica de interfases y biomateriales para la obtención del grado de Licenciado en Química Industrial con título “Efecto de la carga superficial de micropartículas de SiO_2 en la energía libre de monocapas de Langmuir”.

En Enero del 2022 inició sus estudios de posgrado en la Maestría con Orientación en Química de los Materiales en el Laboratorio de Almacenamiento y Conversión de Energía con beca CONAHCyT en la FCQ de la UANL.