



**DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON
MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION
LITIO**

Sergio Morales Beleño

Trabajo de grado para obtención del título de ingeniero de materiales

Asesor

Jorge Andrés Calderón Gutiérrez

D. Sc. en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de materiales

Medellín

| | |
|--------------------|---|
| Cita | Sergio Morales Beleño, 2024 |
| Referencia | Morales Beleño, S. Desarrollo de materiales tipo capa ricos en litio dopados con magnesio y vanadio aplicados a cátodos de baterías de ion litio, Informe trabajo de grado, Ingeniería de materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2024. |
| Estilo IEEE (2020) | |



Centro de investigación, innovación y desarrollo de materiales CIDEMAT



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A mi madre Yuly Beleño,

Con profunda gratitud y cariño, dedico este trabajo de grado a ti. Tu apoyo incondicional, comprensión y amor han sido fundamentales a lo largo de este camino. Gracias por ser mi fuente constante de inspiración y por creer en mí incluso en los momentos más difíciles. Este logro no habría sido posible sin tu presencia en mi vida

Agradecimientos

Agradecimientos especiales a mi familia por el apoyo y la confianza que me han transmitido durante mi proceso de formación profesional. A mi tutor Jorge Calderón por la confianza, la paciencia y el acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo, gracias por generarme interés en el área electroquímica. También al grupo de investigación CIDEMAT por brindarme una increíble experiencia de trabajo, especialmente agradezco a los integrantes Alejandro Vásquez y Héctor Agudelo por los conocimientos teórico/prácticos compartidos.

Agradezco a la Universidad de Antioquia por ser parte fundamental en mi proceso de formación personal y profesional.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 8 |
| ABSTRACT | 9 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 10 |
| 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 11 |
| 3. OBJETIVOS | 12 |
| 3.1 Objetivo general | 12 |
| 3.2 Objetivo específicos | 12 |
| 4. ESTADO DEL ARTE | 13 |
| 5. MARCO TEÓRICO | 17 |
| 5.1 Componentes de una batería de iones de litio | 17 |
| 5.2 Capacidad teórica de un material de cátodo | 18 |
| 5.3 Métodos de síntesis de materiales activos | 18 |
| 5.4 Estructuras cristalinas en materiales tipo capa | 19 |
| 5.5 Evaluación electroquímica de materiales | 20 |
| 5.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica | 21 |
| 6. METODOLOGÍA | 24 |
| 6.1 Síntesis de materiales | 24 |
| 6.2 Caracterización física y química | 25 |
| 6.2.1 Análisis térmico | 25 |
| 6.2.2 Análisis estructural | 25 |
| 6.2.3 Análisis composicional y morfológico | 26 |
| 6.3 Caracterización electroquímica | 26 |
| 7.RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 28 |
| 7.1 Análisis térmico | 28 |

| | |
|--|----|
| 7.2 Análisis estructural | 29 |
| 7.2.1 Difracción de rayos X | 29 |
| 7.2.1 Espectroscopia Raman | 30 |
| 7.3 Análisis morfológico y composicional | 31 |
| 7.4 Análisis electroquímico | 34 |
| 7.4.1 Perfiles de carga y descarga | 34 |
| 7.4.2 Análisis dQ/Dv | 36 |
| 7.4.3 Evaluación en ciclado prolongado | 38 |
| 7.4.4 Evaluación a diferentes intensidades de descarga, C-rate | 38 |
| 7.4.5 Evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica | 40 |
| 8. CONCLUSIONES | 43 |
| REFERENCIAS | 44 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Fig 1. Estructuras cristalinas de cátodos de intercalación: estructura de (a) capas (LiCoO_2), (b) espinela (LiMn_2O_4) y (c) olivino (LiFePO_4) [1]. | 13 |
| Fig 2. Representación del mecanismo de carga y descarga en una batería de ion litio con un cátodo de estructura tipo capa [5]. | 14 |
| Fig 4. Estructuras tipo capa: a) LiTMO_2 y b) Li_2MnO_3 [15]. | 20 |
| Fig 5. Perfil de carga y descarga en modo CC-CV [Fuente propia]. | 21 |
| Fig 6. Representación esquemática del modelo de circuito equivalente utilizado para una batería de iones de litio [16]. | 22 |
| Fig 7. Gráficos de impedancia: a) Circuito equivalente, b) diagrama de Nyquist, c) diagrama de Bode [16]. | 23 |
| Fig 8. Esquema de metodología de síntesis de material activo [Fuente propia]. | 25 |
| Fig 9. Esquema de fabricación de electrodos para caracterización electroquímica [Fuente propia]. | 27 |
| Fig 10. Curvas TGA y DTA de material sin dopar, dopaje con magnesio 1% y dopaje con vanadio 1%. | 28 |
| Fig 11. Difracción de rayos de X para materiales dopados y sus patrones. | 30 |
| Fig 12. Espectros Raman de LMNO dopado con magnesio 1,3, 5% y vanadio 1%. | 31 |
| Fig 13. Distribución de tamaño de partículas a 20000x. | 32 |
| Fig 14. Perfil de carga y descarga durante el primer ciclo. | 35 |
| Fig 15. Efecto de diferentes porcentajes de dopaje de magnesio durante el primer ciclo. | 35 |
| Fig 16. Gráficos dQ/dV para los materiales para los materiales sin dopar y dopados con V y Mg dopados en 1%. | 37 |
| Fig 17. Ciclado prolongado y eficiencia coulombica. | 38 |
| Fig 18. Desempeño electroquímico: a) C-rate de material sin dopaje, dopado con vanadio y magnesio en 1%, b) Retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga. | 39 |
| Fig 19. Efecto del dopaje con magnesio: a) C-rate para porcentajes de dopaje del 1,3 y 5%, b) Retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga. | 40 |
| Fig 20. Gráficos de Nyquist durante los ciclos 25 y 50, valores experimentales (puntos), ajuste (líneas). | 42 |
| Fig 21. Circuito equivalente para EIS. | 42 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Comparación entre diferentes métodos de síntesis [12]..... | 18 |
| Tabla 2. Elemento de circuito eléctrico usados en análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica [16]. | 22 |
| Tabla 3. Estequiometria teórica y nombre de las muestras | 27 |
| Tabla 4. Parámetros de red para la fase R-3m de los materiales sintetizados..... | 30 |
| Tabla 5. Análisis SEM y EDS de materiales activos. | 33 |
| Tabla 6. Composición mediante analisis EDS sobre materiales tipo capa dopados con magnesio y vanadio (% atómico). | 33 |
| Tabla 7. Análisis ICP para muestra LMNO. | 34 |
| Tabla 8. Parámetros eléctricos obtenidos del ajuste de la EIS. | 42 |

RESUMEN

Actualmente, el desempeño de las baterías de ion-litio está limitado por el material activo del cátodo, que enfrenta problemas como la pérdida irreversible de capacidad en ciclados prolongados y altas corrientes. El rendimiento electroquímico de los materiales activos del cátodo con estructura en capas está directamente relacionado con la morfología y tamaño de las partículas, su estructura cristalina, su composición y la adición de elementos dopantes. Este trabajo presenta un estudio sobre la incorporación de vanadio y magnesio en un material de tipo capa, correspondiente a un óxido de manganeso y níquel, evaluando estas variables para incrementar la estabilidad durante el ciclado.

El material activo se sintetizó mediante el método de co-precipitación. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman. La morfología y el tamaño de las partículas se analizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), y la composición química se determinó mediante espectrometría de dispersión (EDS) y espectroscopia ICP. El desempeño electroquímico del material activo se evaluó mediante ensayos de retención a diferentes velocidades de descarga, ciclado prolongado y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

El método de síntesis permitió obtener materiales libres de impurezas con una estructura cristalina de tipo capa y una morfología y tamaño de partícula óptimos. La incorporación de vanadio permitió una capacidad de retención del 85% después de 50 ciclos a 0.1C, mientras que el dopaje con magnesio mejoró la capacidad de retención a velocidades de descarga de 5C y 10C.

Palabras clave: Batería ion litio, cátodo, coprecipitación, dopaje, magnesio y vanadio.

ABSTRACT

Currently, the performance of lithium-ion batteries is limited by the cathode active material, which faces issues such as irreversible capacity loss during prolonged cycling and high currents. The electrochemical performance of layer-structured cathode active materials is directly related to the morphology and size of the particles, their crystalline structure, composition, and the addition of dopant elements. This study presents research on the incorporation of vanadium and magnesium into a layer-type material corresponding to a manganese and nickel oxide, evaluating these variables to increase stability during cycling.

The active material was synthesized using the co-precipitation method. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The morphology and particle size were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), and the chemical composition was determined by energy-dispersive spectroscopy (EDS) and ICP spectroscopy. The electrochemical performance of the active material was evaluated through retention tests at different discharge rates, prolonged cycling, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The synthesis method allowed for the production of impurity-free materials with a layer-type crystalline structure and optimal particle morphology and size. The incorporation of vanadium resulted in an 85% retention capacity after 50 cycles at 0.1C, while doping with magnesium improved retention capacity at discharge rates of 5C and 10C.

Keywords: Lithium-ion battery, cathode, co-precipitation, doping, magnesium, and vanadium.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente crisis energética y contaminación ambiental se han convertido en uno de los problemas más urgentes a resolver, dentro de las estrategias para abordar esta problemática está el uso de energías renovables en sustitución de las fuentes tradicionales como los combustibles fósiles. La generación de energía eléctrica a partir de fuentes de energías renovables e intermitentes, como la eólica y la solar; requieren de sistemas de almacenamiento de energía de alta eficiencia [1].

Las baterías de ion litio (LIB) se han utilizado ampliamente en productos electrónicos portátiles debido a su alta densidad de energía y largo ciclo de vida útil, pero su demanda ha aumentado con el creciente despliegue de los vehículos eléctricos para reducir las emisiones de CO₂. Una batería de ion litio consta de un ánodo, un cátodo, un electrolito, colectores de corriente y un separador. La densidad de energía de una batería depende en gran medida de los materiales de sus electrodos, especialmente del material del cátodo. En las últimas décadas se han desarrollado diferentes materiales catódicos, como los tipos capas LiCoO₂ (LCO), las espinelas LiMnO₂ (LMO) y los olivinos LiFePO₄ (LFP), estos dependen de las reacciones de oxidación y reducción de los metales de transición (TM) presentes en el material activo para proporcionar su capacidad de almacenamiento de energía. Estos materiales presentan capacidades específicas inferiores a 200 mAhg⁻¹ [2]

Los materiales tipo capa con cobalto en su composición se han usado comercialmente como materiales catódicos en diferentes composiciones, cambiando las relaciones molares entre elementos como el níquel, el cobalto y el manganeso, con el objetivo de mantener un balance entre la capacidad, la estabilidad del material, vida útil prolongada y el costo. El cobalto cumple un rol fundamental en los materiales tipo capa tradicionales; sin embargo, el uso de este elemento presenta varios dilemas relacionados al aumento en el costo del cátodo y su suministro, ya que el 65% de las minas de cobalto pertenecen a República Democrática del Congo haciendo que la cadena de suministro de cobalto a nivel mundial sea muy frágil [3]. Para solucionar este problema se han propuesto diferentes estrategias en el desarrollo de materiales para cátodos. Una de ellas es el proceso de modificación de la composición donde se plantea el dopaje multi-elemento en busca de sustituir el cobalto y sin desestabilizar la estructura [1,2].

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un material muy atractivo libre de cobalto y tipo capa corresponde a cátodos a base de manganeso ricos en litio ($\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$), con una relación Li/TM mayor que 1 ($0 < x < 1$, TM denota metales de transición), también conocidos como LRMO, que tienen una capacidad que puede alcanzar aproximadamente 250 mAhg⁻¹. A pesar de contar con ventajas de una alta capacidad específica y bajo costo, los LRMO también sufren de problemas de desempeño como la gran pérdida irreversible de la capacidad en ciclados prolongados y a altas corrientes, que generan una baja eficiencia coulombica inicial, caída de voltaje y capacidad durante el ciclado, bajo rendimiento a altas velocidades de descarga debido a la pobre conductividad electrónica. Se ha encontrado que las problemáticas anteriormente mencionadas están relacionadas con la pérdida de oxígeno del material. Este fenómeno genera que los metales de transición migren a los sitios que ocupa el litio produciendo así la obstaculización de la difusión del Li^+ y cambio de estructura en el material, pasando de material tipo capa a materiales tipo espinelas.

Para lograr una aplicación comercial de los materiales a base de manganeso ricos en litio se han planteado diferentes estrategias para enfrentar las limitaciones presentadas. Una de ellas es el dopaje parcial o total sustitución del cobalto en la composición de los óxidos usando otros elementos (Mn, Ni, Na, Al, Mg, V), también se estudian estrategias como el control de la morfología de las partículas, formación de compuestos y recubrimiento de los materiales activos [4].

Por esta razón es importante realizar el estudio de la síntesis y el efecto combinado del dopaje de una composición de cátodo rica en litio con elementos como el vanadio y el magnesio, en búsqueda de obtener materiales activos para cátodos con alta densidad energética, menor costo, mayor rendimiento electroquímico y vida útil prologada. Para la obtención de un material que cumpla con las características anteriormente mencionadas se propone sintetizar un material de tipo LMRO libre de cobalto, mediante el método de coprecipitación usando un precursor de manganeso con morfología de nanobarras, el dopaje con magnesio y vanadio.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Desarrollar materiales de cátodo de baterías ion litio de estructura tipo capa ricos en litio dopados con magnesio y vanadio; mediante métodos de síntesis de bajo costo para la obtención de materiales con alta estabilidad en ciclado.

3.2 Objetivo específicos

- Sintetizar materiales tipo capa ricos en litio dopados con vanadio en 1% y dopados con 1,3 y 5% de magnesio, mediante el método de coprecipitación.
- Mejorar el comportamiento electroquímico de materiales activos tipo capa como cátodos para baterías de ion litio mediante el dopaje con magnesio y vanadio.
- Optimizar la morfología de partícula, composición química y la estructura cristalina de materiales activos tipo capa como cátodos para baterías de ion litio con el fin de mejorar la estabilidad en ciclado de los cátodos preparados con dichos materiales.

4. ESTADO DEL ARTE

Con el objetivo de potenciar el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de energía, se han llevado a cabo investigaciones orientadas a incrementar la densidad de energía, la estabilidad y la capacidad de ciclado rápido en las baterías de iones de litio. Se han aplicado diversas estrategias, tales como el control de la morfología, la reducción del tamaño de partícula, la modificación estructural y la introducción selectiva de elementos dopantes en lugar de metales de transición. Estas estrategias buscan obtener materiales activos con un rendimiento superior, abordando aspectos clave como la estabilidad, la conductividad iónica y la conductividad electrónica.

Los materiales para cátodos de baterías de ion litio que funcionan mediante un proceso de intercalación consisten en una red sólida que puede almacenar iones huéspedes. Los iones pueden insertarse y retirarse de la red de forma reversible, gracias a procesos de oxidación y reducción. Estos compuestos de intercalación se pueden dividir en varias estructuras cristalinas como capas, espinelas, olivinos y tavoritas, como se presenta en la figura 1.

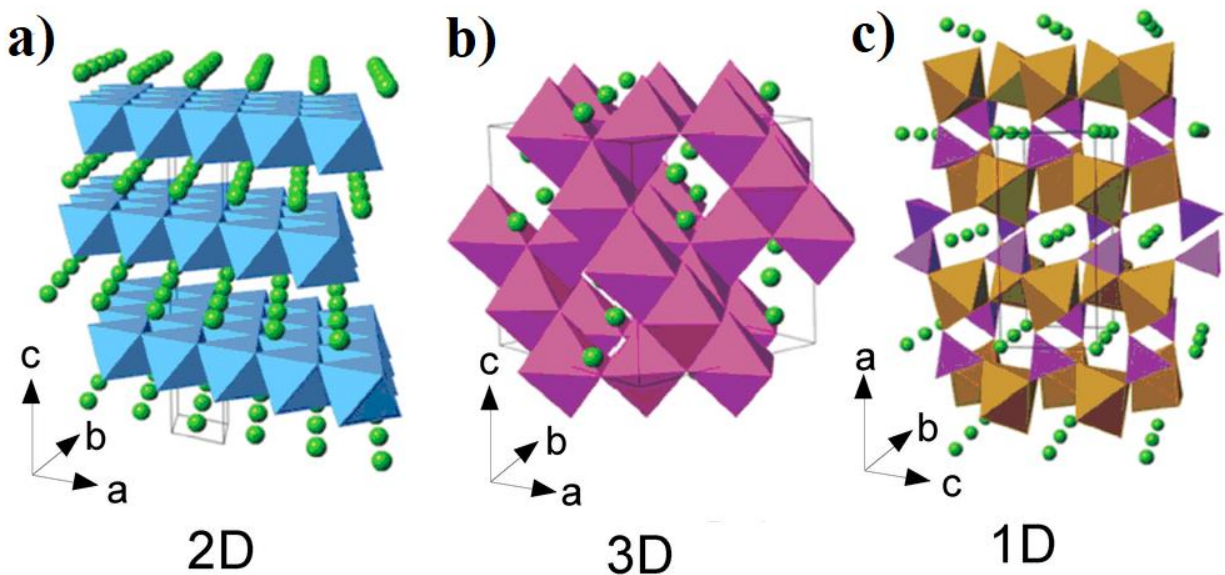


Fig 1. Estructuras cristalinas de cátodos de intercalación: estructura de (a) capas (LiCoO_2), (b) espinela (LiMn_2O_4) y (c) olivino (LiFePO_4) [1].

La celda unitaria para un material con estructura cristalina tipo capa se compone de capas alternadas de átomos de litio, oxígeno y cationes de metales de transición, como se presenta en la figura 2.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERÍAS DE ION LITIO

Donde los átomos de oxígeno forman una red de capas hexagonales compactas, los cationes de metales de transición están situados en los sitios octaédricos intersticiales entre las capas de oxígeno y los átomos de litio se encuentran en los sitios octaédricos entre ambas capas mencionadas anteriormente.

Este tipo de estructura permite un transporte de iones Li^+ en dos dimensiones durante los procesos de carga y descarga. La figura 2 permite observar los procesos de carga y descarga de material tipo capa. Durante el proceso de descarga se da una desintercalación de los iones de litio de la estructura y viajan por el electrolito hacia el ánodo, donde se intercalan en las capas de grafito. Durante la carga se realiza el proceso opuesto, los iones vuelven a ocupar las vacancias octaédricas una vez atraviesan el electrolito.

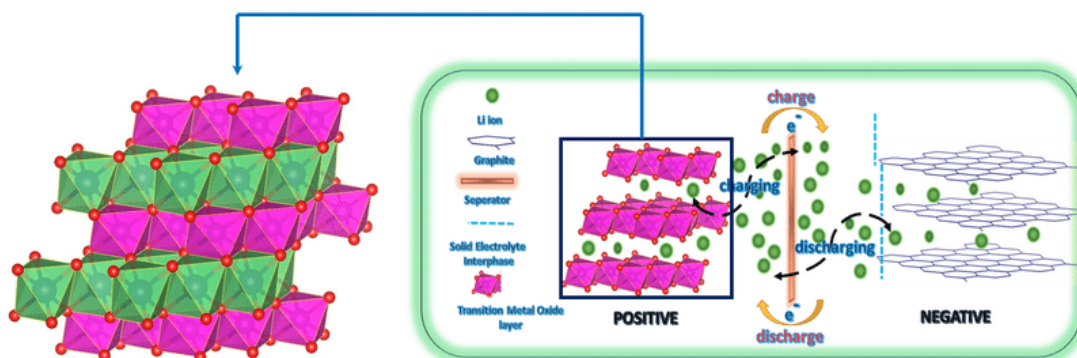


Fig 2. Representación del mecanismo de carga y descarga en una batería de ion litio con un cátodo de estructura tipo capa [5].

Entre todos los materiales de cátodos de baterías de iones de litio aparecen los óxidos de metales de transición ricos en litio y manganeso con estructura tipo capa, siendo estos muy atractivos por presentar capacidades específicas de descarga superiores a 250 mAhg^{-1} . Sin embargo, este tipo de cátodos sufre de cuatro limitaciones: pérdida irreversible de capacidad en el primer ciclo causada por la activación del componente Li_2MnO_3 ; disminución de voltaje causada por la conversión estructural (de capas a espinela) durante el ciclo; pérdida de capacidad causada tanto por la conversión estructural como por reacciones interfaciales; capacidad inferior a altas tasas debido a las bajas conductividades iónicas/electrónicas.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

Se han propuesto numerosas estrategias para enfrentar los problemas de los materiales ricos en litio como modificación de la morfología y dopajes con diferentes cationes metálicos (Fe, Sn, Zr, Ti, Ru, Cr, Al, V). Algunas de las morfologías reportadas en la literatura se encuentran nano placas, nano cables, microesferas huecas, escamas y nano barras. Estas últimas destacan por tener una capacidad de descarga de 250 mAhg⁻¹, eficiencia coulombica inicial de 99.8% y una capacidad de retención cercana al 100% luego de 100 ciclos [4].

En cuanto a dopajes elementales, el vanadio se ha empleado ampliamente en diferentes composiciones de materiales de cátodo ya que aporta interesantes propiedades y flexibilidad en el estado de oxidación. Diferentes trabajos han reportado la función del vanadio en la estructura de los materiales como el caso del $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.59}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$ sintetizado mediante un método de termo polimerización donde se obtuvo: una capacidad de 245 mAhg⁻¹ a una velocidad de 0.1C y una capacidad de retención del 95,5% a 0.1C después de 188 ciclos. Adicionalmente, se observó un aumento en los parámetros de red en comparación al material sin dopar [6]. También se han reportado mejoras en la estabilidad para $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56-x}\text{V}_x\text{O}_2$, donde al dopar con el 1% de vanadio se alcanzó una capacidad de descarga de 238 mAhg⁻¹ a 0.1C, luego de 100 ciclos a 0.1C se obtuvo una capacidad de retención del 92.3% siendo superior al 85.1% del material base. Adicionalmente, a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica se reportó para este dopaje una disminución en la resistencia a la transferencia de carga, indicando un efecto positivo en la velocidad de transporte de iones de litio y demostrando que un dopaje excesivo puede tener un efecto negativo en el material por la formación de fases impuras y aglomerados de partículas [7].

En materiales diferentes a los óxidos de metales de transición se ha observado un efecto beneficioso del dopaje con vanadio. En el caso de los olivinos de manganeso se observa un aumento en la conductividad iónica y electrónica del material debido al aumento en el número de vías de difusión de iones de litio y cargas libres [8].

En cuanto a la mejora de la estabilidad de las baterías también se han desarrollado investigaciones con dopajes de magnesio, que es un elemento relativamente económico y abundante. Además, el magnesio tiene un radio iónico de 0.072 nm, muy similar al 0.076 nm del Li^+ . Debido a esto se

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

puede reemplazar al litio fácilmente y sin participar en las reacciones redox del material. El uso de Mg^{2+} puede llegar a inhibir la migración de metales de transición, evitando así transiciones a otras fases cristalinas y mejorando el rendimiento cíclico del material. Se han reportado dopajes de magnesio en materiales tipo capa ricos en litio y libres de cobalto, como una composición $Li_{1.17}Ni_{0.25-x}Mn_{0.58}Mg_xO_2$ sintetizados mediante método de coprecipitación, donde se conserva una distribución de tamaño de partícula de 200 nm y una distribución elemental superficial homogénea. La capacidad en descarga fue de 206.4 mAhg⁻¹ a 0.2C cuando el dopaje fue de $x=0.01$, siendo esta superior al 193.1 mAhg⁻¹ obtenido en el material sin dopar; durante ensayos prolongados la retención de la capacidad de todos los materiales fue cercana al 100% [9].

Otro material tipo capa y libre de cobalto a destacar es el $Li_{1.200}Mn_{0.6065}Ni_{0.1845}Mg_{0.009}O_2$, sintetizado mediante coprecipitación con un tratamiento térmico a 900°C durante 10 horas en aire. Este tiene una capacidad de descarga en el primer ciclo de 293.6 mAhg⁻¹, siendo 33.8 mAhg⁻¹ superior que el material sin contenido de magnesio, además la capacidad de retención de este material fue del 90.8% luego de 100 ciclos. Durante la caracterización de este material se observó una morfología esférica con diámetros cercanos a los 200 nanómetros de partículas secundarias, formadas por una acumulación de partículas primarias de morfología columnar. En cuanto a estructura cristalina este material tipo capa se obtienen picos de difracción de rayos x asociados una fase trigonal R-3m y la fase monoclinica C2/m, los picos principales están en los ángulos 18.7°, 36.9, 44.6, 48.7 y 58.7, corresponden a los planos (003), (101), (104), (105) y (107). Mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución se observa el espaciado interplanar de aproximadamente 0.474 nm correspondiente al plano (003) confirmando la existencia de la fase R-3m [10].

Este tipo de materiales tipo capa están compuestos por dos fases cristalinas como fue mencionado anteriormente, una corresponde a la fase hexagonal LiTMO₂ con un grupo espacial R-3m y una fase monoclinica Li₂MnO₃ con grupo espacial C2/m. La presencia de la segunda fase se identifica con la existencia de picos de 20° a 25° cuando se realiza la difracción de rayos x. Para comprender mejor el comportamiento de la capacidad de los materiales con relación a la presencia de estas dos fases se requiere dividir el primer ciclo de carga en dos regiones, una región de bajo potencial de

2.0 a 4.4V y una región de alto potencial de 4.4 a 4.8V. En la zona por debajo de 4.4V se produce la liberación de Li^+ de la fase.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Componentes de una batería de iones de litio

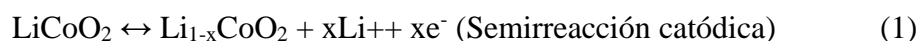
Una batería de iones de litio (LIB) se define como una celda electroquímica donde la energía química se convierte en energía eléctrica mediante una reacción electroquímica. Una LIB consta de un ánodo, un cátodo, electrolito, separador y colector de corriente. La figura 2 representa un esquema básico de una LIB.

Se designa el ánodo y el cátodo como electrodos negativos y positivos, respectivamente. En estos se lleva a cabo la transformación de iones de litio transportados por el electrolito. En el lado del cátodo, se emplea comúnmente aluminio como colector de corriente, mientras que en el lado del ánodo se utiliza cobre. Estos colectores son materiales conductores que mantienen contacto con los electrodos, facilitando el suministro de corriente eléctrica generada en la batería a diversas aplicaciones externas.

El separador en una batería de iones de litio garantiza un espacio adecuado entre el ánodo y el cátodo para prevenir cortocircuitos. Este componente cuenta con una membrana delgada y porosa que facilita la transferencia de iones durante la carga y descarga.

En una batería, la conversión de energía química a eléctrica ocurre espontáneamente mediante un cambio de estado de oxidación, con energías libres de Gibbs negativas ($\Delta G < 0$) en especies activas, generando un flujo de electrones. En celdas galvánicas, los electrones se desplazan del electrodo más negativo al más positivo, provocando oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo. Este proceso también implica un flujo de iones en el electrolito para equilibrar las cargas entre los electrodos [11].

En general las semirreacciones que se producen en cada electrodo se pueden organizar de la siguiente forma para una batería constituida por un cátodo de LiCoO_2 y un ánodo de grafito:



5.2 Capacidad teórica de un material de cátodo

La capacidad teórica de un cátodo de batería se refiere a la cantidad máxima de carga eléctrica que puede almacenar o liberar en condiciones ideales. Esta capacidad se expresa típicamente en unidades de miliamperios-hora (mAh). La capacidad teórica del cátodo es un parámetro importante que indica la cantidad máxima de energía que la batería puede suministrar o almacenar.

Es esencial destacar que la capacidad teórica se basa en condiciones ideales y no tiene en cuenta factores prácticos como la eficiencia de la batería, defectos estructurales, la velocidad de descarga, la temperatura, y otros aspectos que pueden afectar el rendimiento real de la batería en situaciones de uso común, lo que genera que la capacidad teórica sea superior a la real. La capacidad teórica específica se puede calcular mediante la siguiente expresión de la ley de Faraday:

$$C_{\text{especifica}} = \frac{nF}{36 \cdot M} \quad (3)$$

5.3 Métodos de síntesis de materiales activos

Existe una variedad de métodos para sintetizar materiales activos para cátodos de baterías iones de litio, dentro de estos se encuentran reacción en estado sólido, sol-gel, síntesis hidrotérmica, coprecipitación, pirolisis por pulverización, entre otros. Algunos métodos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Comparación entre diferentes métodos de síntesis [12].

| Método | Uniformidad y morfología | Ciclo de producción | Costo | Nivel de dificultad | Escalabilidad |
|---------------------------|--------------------------|---------------------|----------|---------------------|---------------|
| Reacción en estado Sólido | Pobre | Corto | Bajo | Fácil | Muy buena |
| Sol-gel | Buena | Moderado | Moderado | Moderada | Pobre |
| Coprecipitación | Buena | Moderado | Alto | Moderada | Buena |
| Intercambio iónico | Buena | Largo | Alto | Difícil | Pobre |

El método de coprecipitación es una técnica comúnmente utilizada para sintetizar cátodos de baterías de ion litio. Este proceso implica la precipitación simultánea de dos o más iones metálicos de una solución acuosa, formando partículas sólidas. El procedimiento inicia con la preparación de soluciones de sales metálicas que contienen los cationes necesarios, las soluciones se mezclan

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

cuidadosamente para asegurar una distribución homogénea de los iones metálicos. Una vez mezclados se añade el reactivo precipitante, como una base fuerte (por ejemplo, hidróxido de amonio o hidróxido de sodio), provocando la precipitación de iones metálicos en forma de hidróxidos. La solución con los iones precipitados es secada para eliminar los solventes y subproductos de la reacción, finalmente el material se somete a un tratamiento térmico adicional para transformar los hidróxidos en una mezcla de óxidos metálicos [13].

El método de coprecipitación es atractivo porque permite la síntesis de materiales a baja temperatura y puede proporcionar partículas de tamaño controlado, lo que influye en las propiedades electroquímicas del cátodo en una batería de ion litio.

Las propiedades electroquímicas de los materiales activos, como la descarga inicial, la ciclabilidad y la tasa de retención de capacidad, así como las propiedades morfológicas como la textura superficial, el tamaño de grano, la distribución de tamaño y la cristalinidad, se ven directamente afectadas por el método de síntesis [14].

5.4 Estructuras cristalinas en materiales tipo capa

Para identificar la estructura cristalina de los materiales tipo capa ricos en litio Thackeray propuso un modelo basado en dos fases y fue representado como $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$. Este compuesto consta de la fase LiTMO_2 con un grupo espacial R-3m, donde se tiene una estructura alternada de capas de metales de transición y litio, junto a oxígenos ocupando los sitios octaédricos. La estructura Li_2MnO_3 con grupo espacial C2/m es similar a la anterior pero un tercio de los sitios ocupados por metales de transición son ocupados por iones de litio. La figura 2 presenta las estructuras en capas de estos materiales [15].

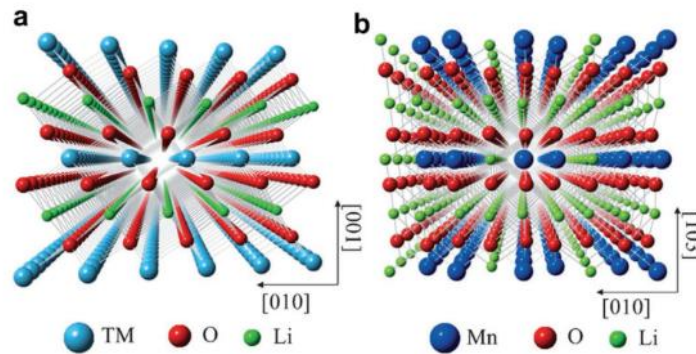


Fig 3. Estructuras tipo capa: a) LiTMO₂ y b) Li₂MnO₃ [15].

5.5 Evaluación electroquímica de materiales

El desempeño electroquímico del cátodo de la batería se realiza mediante un proceso de carga y descarga, este se denomina ciclado y se realiza a diferentes c-rate. El término “c-rate” es una medida que se utiliza para describir la tasa de carga o descarga de una batería en relación con su capacidad nominal.

Por ejemplo, un c-rate de 1C significa que la corriente es igual a la capacidad nominal de la batería. Si el c-rate es inferior a 1C, se está cargando o descargando la batería a una tasa más lenta que su capacidad nominal. Si el c-rate es mayor que 1C, la tasa es más rápida. El c-rate es un aspecto importante en la evaluación electroquímica de una batería ya que a tasas muy altas puede generar liberación de calor debido a la resistencia interna que tiene la batería y tasas muy bajas implican tiempos muy prolongados.

$$C_{rate} = \frac{I}{C} \quad (4)$$

$$t = \frac{C}{I} \quad (5)$$

Donde I es la corriente de carga o descarga en amperios, C es la capacidad nominal en amperios por hora y t corresponde al tiempo de carga o descarga.

Otra metodología para evaluar el desempeño electroquímico de los materiales activos de una batería son los ciclados prolongados superiores a 100 ciclos, donde a partir de las capacidades obtenidas se calcula tasa de retención del material mediante la relación entre la capacidad inicial y final.

5.6 Carga-descarga y gráficos dq/dv

La carga de una batería puede estar controlada por la corriente o el voltaje. Usualmente consiste en periodos de corriente constante (CC) y/o periodos de voltaje constante (CV). En el caso de una carga CC-CV, inicialmente se aplica una corriente constante garantizando que la batería reciba la máxima cantidad de energía sin sobrecargarla. Una vez la batería alcanza un nivel de carga específico, la corriente se reduce gradualmente para mantener el voltaje en un valor constante. En la figura 3 se observa un ejemplo de perfil de carga en modo CC-CV junto a un periodo de descanso.

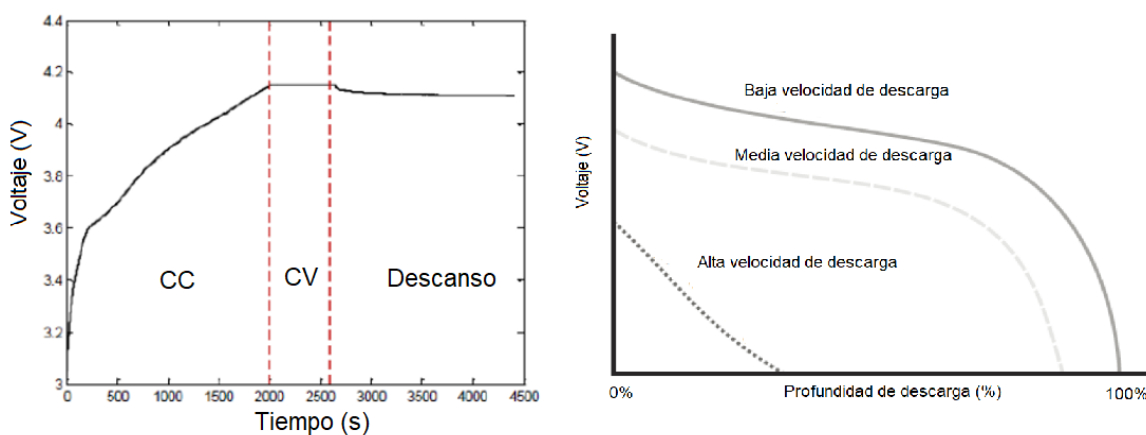


Fig 4. Perfil de carga y descarga en modo CC-CV [Fuente propia].

El perfil de carga y descarga de un material de cátodo de batería de ion litio permite observar las diferentes plateas y cambios de pendiente. Esta información permite establecer las diferentes reacciones de oxidación y reducción de los metales de transición presentes. Adicionalmente, al realizar procesos de carga y descarga a diferentes velocidades, es posible observar las diferencias en la capacidad de almacenar energía.

5.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es un método de gran utilidad para evaluar la resistencia interna en dispositivos electroquímicos. Su utilidad está en la posibilidad de dividir un proceso de reacción complejo en procesos más elementales. Por tanto, es posible separar la resistencia interna debida a la interfaz entre el material activo del electrodo y el colector de corriente de toda la resistencia interna del cátodo.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

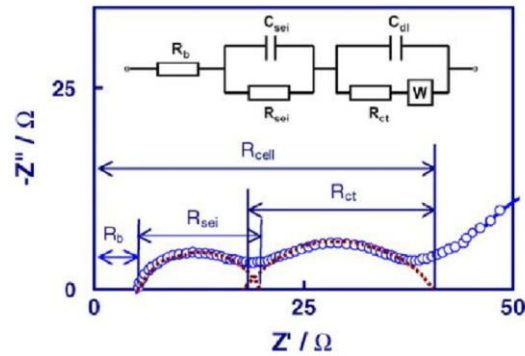







Fig 5. Representación esquemática del modelo de circuito equivalente utilizado para una batería de iones de litio [16].

La deconvolución de los procesos se logra modelando el sistema electroquímico como un circuito eléctrico equivalente que permite asociar cada elemento a fenómenos químicos y físicos. La tabla 2 contiene los elementos comúnmente utilizados y algunas interpretaciones físicas.

Tabla 2. Elemento de circuito eléctrico usados en análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica [16].

| Elemento | Símbolo | Significado físico |
|-------------------------------------|---|--|
| Resistencia (R) |  | En baterías se utilizan para representar la resistencia iónica del electrolito, resistencia eléctrica de una interfaz entre el colector de corriente y la capa de electrodo, resistencia a la transferencia de carga del material activo |
| Condensador (C) |  | Esto se puede utilizar para representar la acumulación/agotamiento de carga que se produce a través de los límites de fase y en la interfaz electrolito/electrodo |
| Elemento de fase constante (CPE, Q) |  | Se utiliza para capacitancias no ideales que pueden deberse a la falta de homogeneidad y porosidad de los materiales e interfaces electroquímicos. |
| Impedancia de Warburg (W) |  | Se utiliza para resistencias que se producen debido a la transferencia de masa (difusión), que es más prominente en bajas frecuencias. |
| Inductor (L) |  | Representa las contribuciones de impedancia asociadas con cables enrollados/conexiones eléctricas a |

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

| | | |
|--|--|---|
| | | altas frecuencias y procesos de degradación a bajas frecuencias |
|--|--|---|

Se utilizan dos gráficos para representar el conjunto de datos obtenidos durante el ensayo, una representación corresponde al diagrama de Nyquist donde se grafican valores de impedancia a múltiples frecuencias formando múltiples semicírculos dependiendo del sistema, el diagrama de Bode es complementario presentando en el dominio del tiempo permitiendo hacer comparaciones entre las constantes de tiempo.

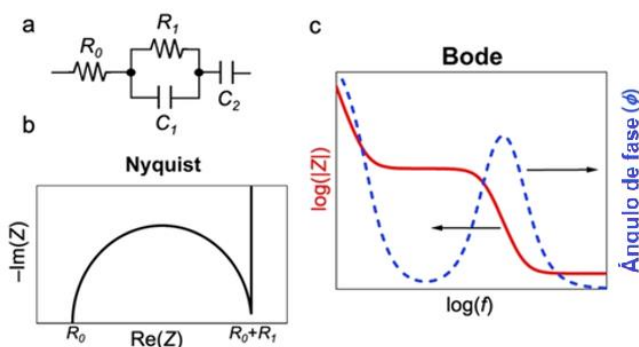


Fig 6. Gráficos de impedancia: a) Circuito equivalente, b) diagrama de Nyquist, c) diagrama de Bode [16].

Los gráficos se construyen a partir de las mediciones tomadas en un potenciostato, los componentes de cada grafico se pueden calcular con las siguientes ecuaciones:

$$Z' = |Z| \cos(\phi) \quad (6)$$

$$Z'' = |Z| \text{sen}(\phi) \quad (7)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (8)$$

$$\tan(\phi) = \frac{Z''}{Z'} \quad (9)$$

6. METODOLOGÍA

6.1 Síntesis de materiales

El compuesto precursor del material activo del cátodo es el α -MnOOH en forma de nano barras, el cual se preparó mediante un método hidrotérmico, disolviendo 9.86 gramos de manganeso tetrahidratado en 100 ml de agua destilada, luego se adiciona gota a gota 6 ml de NH_4OH (25% v/v). Después de una hora de agitación se adiciona rápidamente 12 ml de H_2O_2 manteniendo la agitación, luego la solución se transfiere a una autoclave precalentada a 140°C y se sostiene la temperatura durante 18 horas. Después de enfriar la autoclave, se hizo un lavado por centrifugado en una solución de agua y etanol (50/50), finalmente se llevó a secado a 90°C por 24 horas bajo condiciones de vacío.

La síntesis del material de activo de composición $\text{Li}_{1.25-x}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.3}\text{V}_y\text{Mg}_x\text{O}_2$, se efectuó mediante un proceso de coprecipitación donde se disolvieron $1.25-x$ moles de acetato de litio en 3.9228 ml de H_2O y 3.9228 ml de etanol, se dejó en agitación hasta no ver trazas de acetato de litio. En esta misma solución se le agrega acetato de níquel, las nano barras de α -MnOOH, VOC_2O_4 y nitrato de magnesio en relaciones molares de Ni (0.3): Mn(0.5-y): V(y=0.01): Mg (x=0.01, 0.03, 0.05). Una vez agregados los cationes se mantiene en agitación durante 20 minutos, luego se agregó 0.041 ml de NH_4OH (25% v/v) para obtener un pH básico y precipitar el níquel como óxido sobre las nano barras de MnOOH. Finalmente se deja en agitación durante 10 minutos y posteriormente se calienta a 90°C .

Similarmente, se preparó otra solución, disolviendo 1.3178 g de ácido oxálico en 12 ml de H_2O y 2.423 ml de etilenglicol, esta se calentó hasta 90°C . Posteriormente esta solución se agrega gota a gota en la solución que contiene los cationes metálicos, luego se lleva a una temperatura de 120°C hasta evaporar el solvente, posteriormente se ingresó a una autoclave a 140°C durante 72 horas con vacío, hasta obtener un polvo seco. Se macera el polvo en un mortero ágata y se lleva el material a tratamiento térmico por 12 horas a 800°C , con una rampa de calentamiento de 2 horas.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

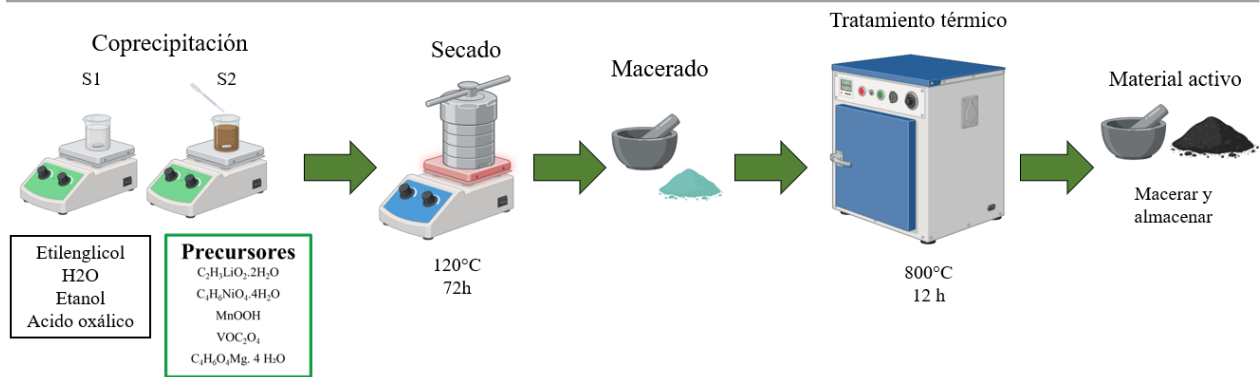


Fig 7. Esquema de metodología de síntesis de material activo [Fuente propia].

6.2 Caracterización física y química

6.2.1 Análisis térmico

Se tomaron muestras de los materiales una vez retirados de la autoclave, a estos se les realizó análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termo diferencial (DTA) para estudiar el proceso de reacción durante el tratamiento térmico. El TGA y DTA se realizaron en un equipo SDT Q600 en una atmosfera de nitrógeno. La velocidad de calentamiento fue de $8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un rango de 25°C a 1000°C .

6.2.2 Análisis estructural

Para identificar la formación de enlaces entre oxígeno y los metales de transición agregados, se realizó espectroscopia Raman para identificar si hay modos vibraciones activos para cada uno de los materiales sintetizados. La identificación de la estructura cristalina del material y las fases presentes en cada uno se realizó mediante difracción de rayos (DRX).

La espectroscopia Raman se realizó con un microscopio Horiba Jobin Yvon (Labram HR), utilizando una longitud de onda de láser de 632 nm , un filtro de 0.6 D y un objetivo de 50X . La difracción de rayos X (DRX) se realizó en un Rigaku 600 miniflex con un barrido de entre 10° a 90° de ángulo 2θ , los datos obtenidos se procesan en el software Highscore plus para identificar fases cristalinas, con una fuente de cobre ($\lambda\text{CuK}\alpha = 1.5418\text{ \AA}$).

6.2.3 Análisis composicional y morfológico

La morfología, tamaño de partícula y composición química fue analizada usando un microscopio electrónico de barrido de doble haz de iones (FIB/SEM) Thermo Fisher Scientific Partners 2 LoVac equipado con EDX UltraDry EDS SDBX-30PM-B. Las imágenes se tomaron a aumentos de 10000X y 20000X, adicionalmente se realizó un mapeo composicional para identificar la distribución del manganeso, níquel, oxígeno, vanadio y magnesio. La composición química se obtuvo a con un equipo ICPOES ICAP PRO XP Thermo Fisher.

6.3 Caracterización electroquímica

Los electrodos de trabajo se fabricaron recubriendo láminas de aluminio con una suspensión de 80% material activo (previamente preparado como se explicó arriba), 10% carbón super P, 10% de fluoruro de vinilideno en N-metilpirrolidona (NMP) como solvente. La suspensión se deposita sobre la lámina de aluminio mediante “Doctor Blade”, obteniendo electrodos de 12 mm de diámetro, con una masa de material activo promedio de 2mg.

Las semiceldas se ensamblaron en una cámara de atmosfera de argón con contenidos de oxígeno y humedad inferiores a 1ppm. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda tipo T con electrodos de referencia y contraelectrodo de litio, el material activo sobre el aluminio como cátodo, un separador de fibra de vidrio Whatman y electrolito de hexafluorofosfato de litio a 1M. Adicionalmente se ensamblaron celdas tipo moneda para someterlas a ensayos prolongados durante 50 ciclos.

Los procesos de carga y descarga eléctrica de los electrodos se realizaron en un rango de voltaje de 2V a 4.8V vs Li/Li+. Todos los procesos de carga se realizaron a una intensidad de 0.1C (20 mAhg⁻¹) y los de descargas se realizaron a velocidades (C-rates) de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10C. Los ciclados carga/descarga se realizan en un equipo ciclador multicanal Arbin 5V1A. A las celdas tipo moneda se les realizó análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica durante el ciclo 25 y 50 en un 50% del estado de carga del material, en un potenciostato Zahner en un rango de frecuencias de 5 mHz a 100KHz.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

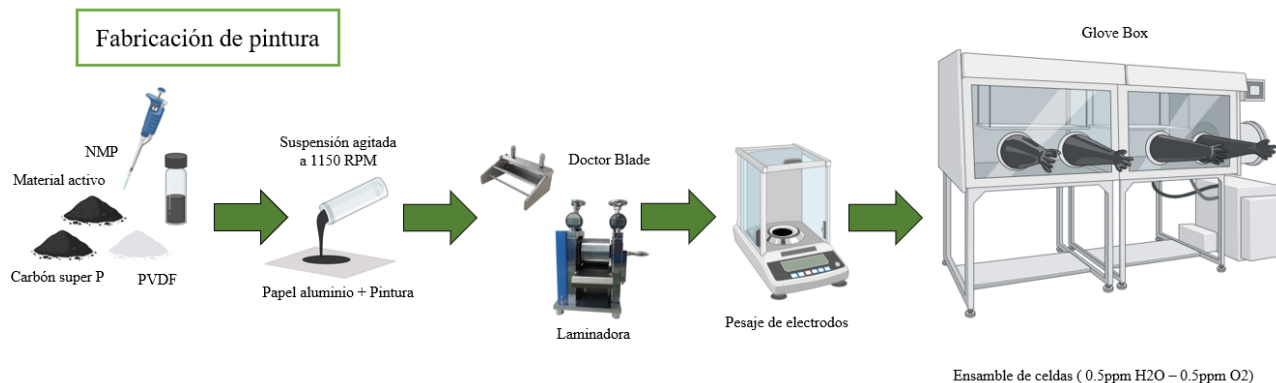


Fig 8. Esquema de fabricación de electrodos para caracterización electroquímica [Fuente propia].

La tabla 3 presenta como fueron nombrados los materiales sintetizados y su estequiometría teórica:

Tabla 3. Estequiometría teórica y nombre de las muestras

| Material | |
|--|---------|
| Teórico | Muestra |
| $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ | LMNO |
| $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.3}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$ | LMNOV |
| $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ | LMNOMg1 |
| $\text{Li}_{1.22}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ | LMNOMg3 |
| $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ | LMNOMg5 |

7.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Análisis térmico

En la figura 8 se presenta la curva TGA y DTA del material $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$, donde se identifican cuatro regiones importantes. La primera región, caracterizada por temperaturas inferiores a 235°C , se atribuye a la vaporización del agua. La segunda región, que abarca el intervalo de 235 a 530°C , se asocia con la descomposición de los componentes orgánicos presentes en los precursores utilizados durante la síntesis. La tercera región, comprendida entre 530 y 960°C , indica la formación de la estructura de tipo capa. Por último, en la región con temperaturas superiores a 960°C , se observa la pérdida de oxígeno y litio de la estructura, lo que ocasiona la descomposición del material activo. En la curva DTA se observó un pico exotérmico a 328°C debido a la pirolisis de los componentes orgánicos y un pico exotérmico a 472°C asociado al inicio de la formación de la estructura tipo capa. Los dopajes generan desplazamientos insignificantes en las temperaturas de interés analizadas en ambas curvas.

A partir de estos resultados se define el tratamiento térmico a 800°C en la zona de estabilidad entre 530 y 900°C , adicionalmente se sugiere esta temperatura como la óptima para obtención de un material activo con el mejor desempeño electroquímico [17].

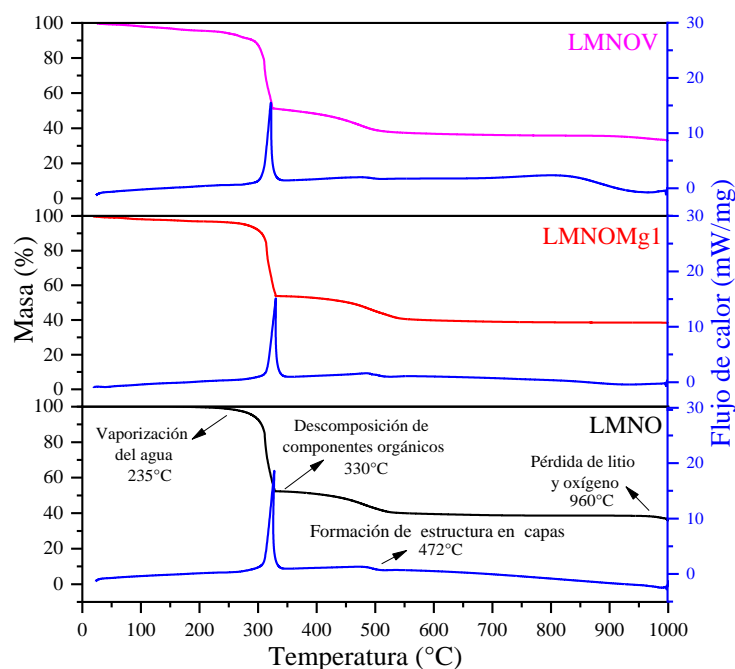


Fig 9. Curvas TGA y DTA de material sin dopar, dopaje con magnesio 1% y dopaje con vanadio 1%.

7.2 Análisis estructural

7.2.1 Difracción de rayos X

La estructura de los materiales presentados en la figura 9 corresponde a un material tipo capa, presentando en todos los materiales un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial romboédrico R-3m (ICSD 98-015-4067) más una fase monoclinica con grupo espacial C2/m (ICSD 98-020-2639). En la región entre 20° y 25° se presentan picos de muy baja intensidad en todos los materiales, los cuales están asociados a la estructura monoclinica. La división entre los picos (006)/(012) y (108)/(110) permite establecer si la estructura cuenta con excelente cristalinidad y estructuras en capas bien definidas. El material sintetizado sin dopaje presenta la mayor división entre los picos mencionados anteriormente en comparación a los materiales dopados con magnesio y vanadio.

La relación de intensidad de los picos de los planos (003) y (104) se calcula para evaluar el grado de mezcla de cationes de metales de transición (M= Mn, Ni, Co...etc) en las capas de LMO₂ como se presentan en la tabla 3. La menor mezcla de cationes y mejor estructura en capas corresponde al material sin dopar con un valor de I(003)/I(104) de 0.849, también es posible observar que los dopajes generaron un aumento en la mezcla de cationes en las capas, donde el vanadio fue el catión que mayor efecto tuvo disminuyendo la relación hasta 0.462. El dopaje con 1% y 3% de magnesio permitieron obtener valores cercanos a 0.7, lo que quiere decir que su efecto sobre el ordenamiento de la estructura no fue tan severo.

La tabla 4 presenta también la información de los parámetros de red de la fase hexagonal, donde el mayor volumen de celda se obtuvo para el material sin dopar con 101.66Å³ seguida del material dopado con 3% de magnesio con 101.31 Å³, siendo también los dos materiales con la menor mezcla de cationes y mejor estructura en capas según lo anteriormente mencionado. La sustitución de Li⁺ con Mg²⁺ generó una disminución en el parámetro de red c. Este efecto está asociado a la diferencia que existe entre el radio iónico de ambos iones, donde Li⁺ cuenta con un radio de 0.76 Å y Mg²⁺ de 0.72 Å [18].

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

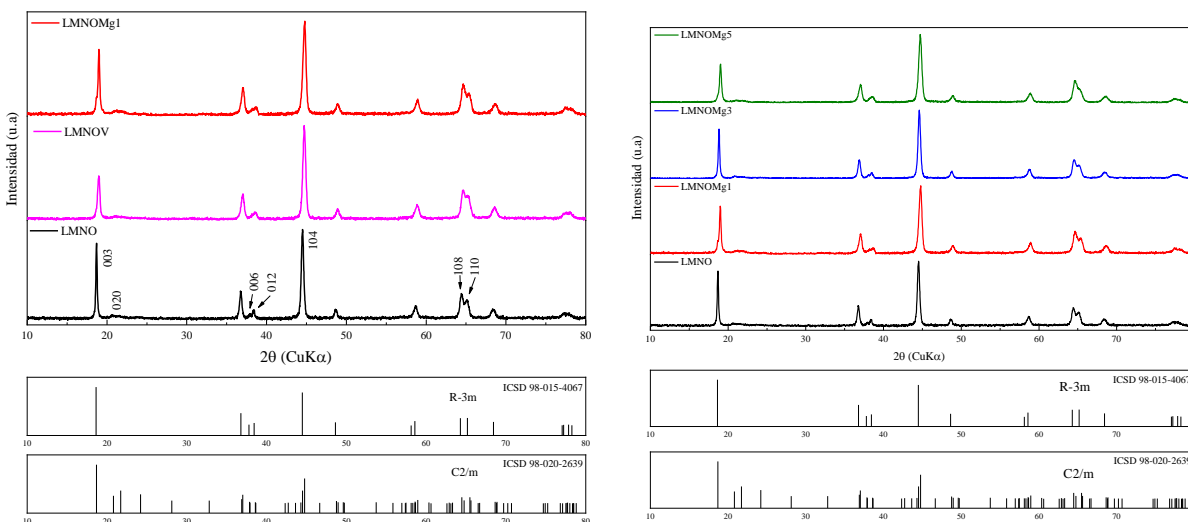


Fig 10. Difracción de rayos de X para materiales dopados y sus patrones.

Tabla 4. Parámetros de red para la fase R-3m de los materiales sintetizados.

| Material | Parámetros de red | | | |
|----------|-------------------|----------|--------------------|---------------|
| | a(Å) | c(Å) | V(Å ³) | I(003)/I(004) |
| LMNO | 2.869(4) | 14.27(4) | 101.66 | 0.849 |
| LMNOV | 2.861(5) | 14.21(4) | 100.7 | 0.462 |
| LMNOMg1 | 2.856(4) | 14.19(3) | 100.18 | 0.703 |
| LMNOMg3 | 2.856(4) | 14.24(5) | 101.31 | 0.726 |
| LMNOMg5 | 2.859(5) | 14.18(3) | 100.36 | 0.568 |

7.2.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es eficaz para identificar las simetrías presentes en los materiales ricos en litio, permitiendo analizar los diferentes modos vibracionales del oxígeno en la red cristalina. En el caso de los óxidos de litio con diferentes metales se han identificado dos grupos de modos vibraciones según la estructura cristalina. En el caso de la simetría romboédrica R-3m se presentan los modos vibracionales A_{1g}+E_g, para la simetría monoclinica C2/m en capas tiene 2A_g+B_g [19,20].

Los espectros presentados en la figura 10 corresponden a los materiales sin dopar, dopado con magnesio y dopado con vanadio. Estos tres materiales presentaron una banda alrededor de 425 cm⁻¹ asociadas al enlace Li-O en la fase monoclinica, mientras que las bandas presentes alrededor 480

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

y 590 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales E_g y A_{1g} de la estructura hexagonal con grupo espacial R-3m, donde el modo E_g está asociado al desplazamiento de los oxígenos a lo largo de las capas y el modo A_{1g} es un desplazamiento simétrico a lo largo del eje C de la red. Para los materiales dopados con magnesio se observaron los mismos modos vibracionales mencionados anteriormente [21]. Al realizar el dopaje con vanadio y magnesio, se observó un leve desplazamiento de los picos de los modos vibracionales E_g y A_{1g} hacia números de onda más altos, lo que indica un aumento en la frecuencia de las vibraciones moleculares. Esto sugiere un cambio en el entorno químico, asociado a un enlace más rígido, debido a la sustitución de manganeso por vanadio y de litio por magnesio.

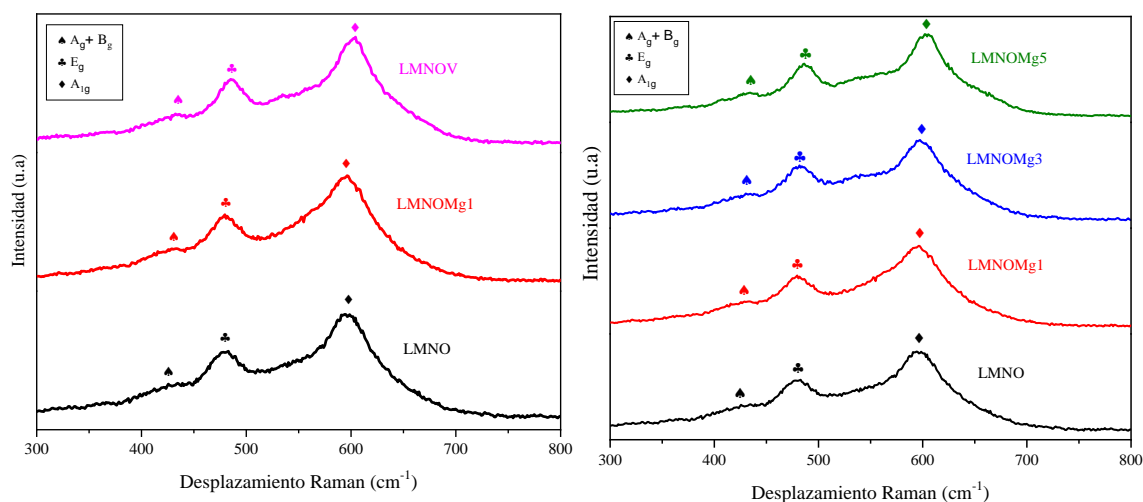


Fig 11. Espectros Raman de LMNO dopado con magnesio 1,3, 5% y vanadio 1%.

7.3 Análisis morfológico y composicional

Los materiales sintetizados exhibieron dos clases de partículas primarias, partículas de forma irregulares y partículas poliédricas bien definidas. Se observa en todos los materiales la tendencia a aglomerarse en clústeres y barras. El material sin dopaje presenta el mayor tamaño promedio de partícula de $195.78 \pm 86.22\text{ nm}$. Al dopar con magnesio el tamaño promedio de las partículas se vio reducido a un valor promedio cercano a 150 nm . Finalmente al dopar con vanadio se obtuvo el menor tamaño promedio de partícula de $130.43 \pm 59.04\text{ nm}$.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

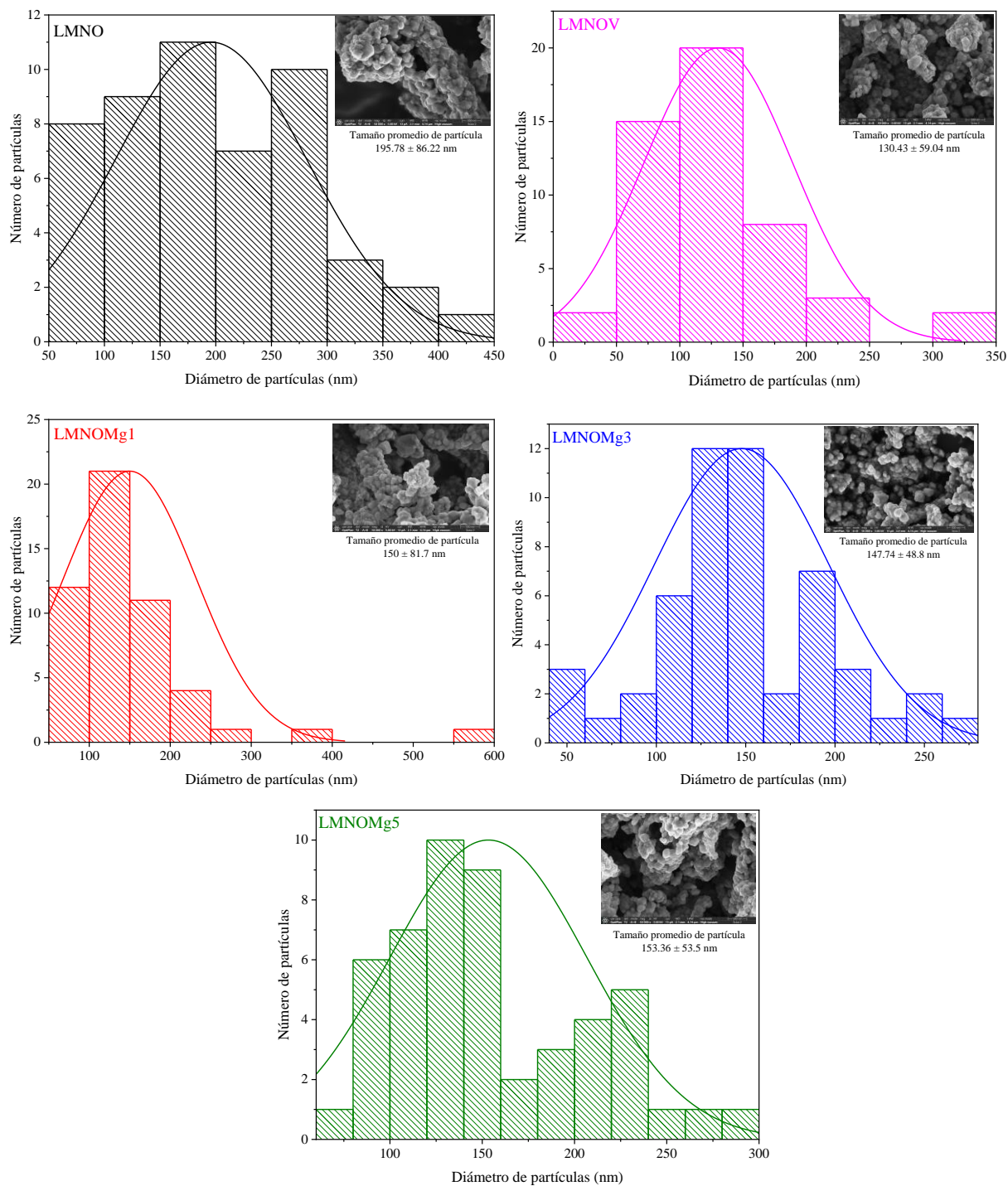


Fig 12. Distribución de tamaño de partículas a 20000x.

En la tabla 5, se observan las morfologías de partículas y la distribución elemental de níquel, manganeso, magnesio y vanadio presentes en los diferentes materiales activos sintetizados. La distribución elemental tomada mediante un mapeo por EDS mostró una distribución homogénea

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

en las partículas primarias y los aglomerados formados, adicionalmente en la tabla 6 se presenta los porcentajes atómicos de cada elemento. En el caso de los dopajes con magnesio se observa como aumenta la cantidad depositada en las partículas desde un 0.44% at hasta 2.15% at.

Tabla 5. Análisis SEM y EDS de materiales activos.

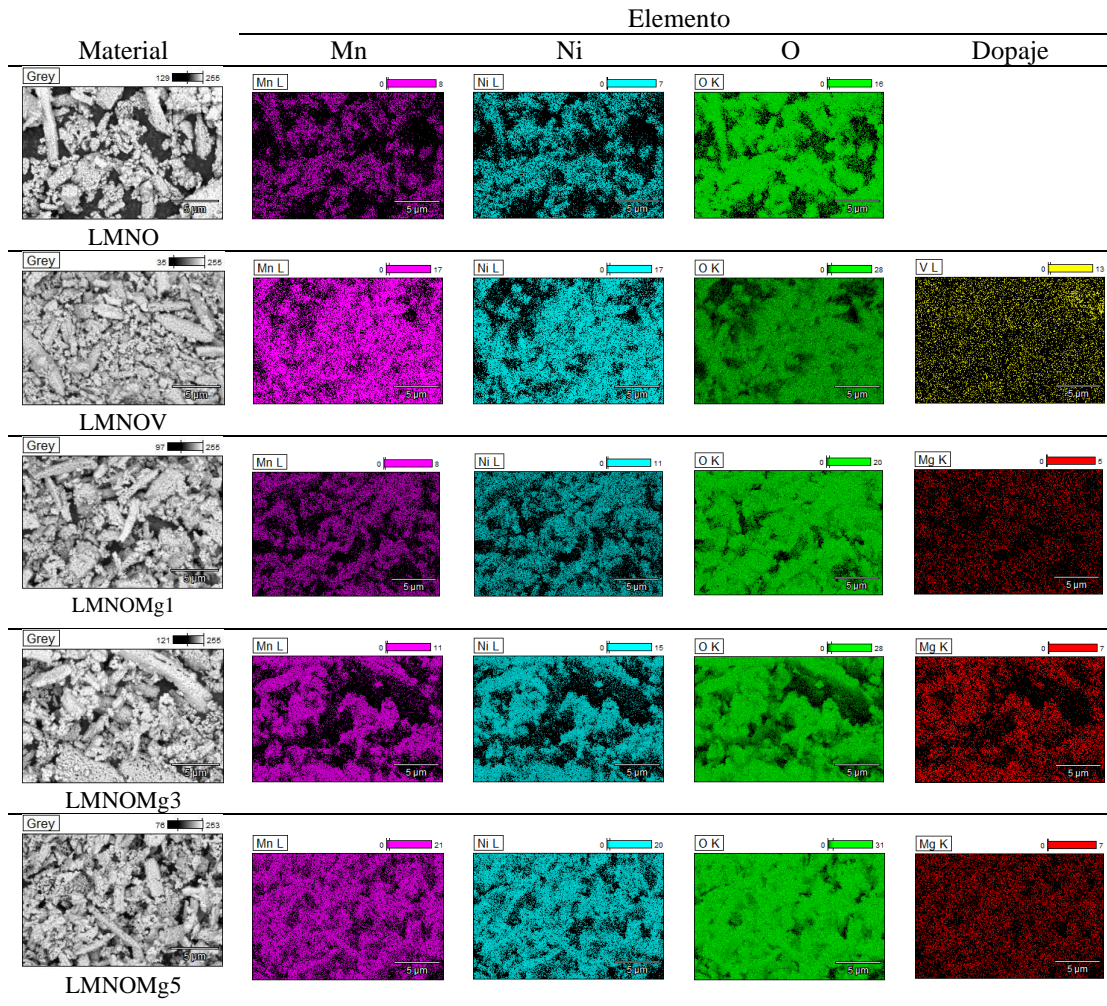


Tabla 6. Composición mediante análisis EDS sobre materiales tipo capa dopados con magnesio y vanadio (% atómico).

| Elemento | LMNO | LMNOMg1 | LMNOMg3 | LMNOMg5 | LMNOV |
|----------|-------|---------|---------|---------|-------|
| Mn | 36.49 | 21.74 | 17.16 | 14.16 | 14.52 |
| Ni | 9.49 | 10.57 | 8.55 | 9.24 | 9.82 |
| O | 54.03 | 67.24 | 73.11 | 73.94 | 58.82 |
| Mg | - | 0.44 | 1.18 | 2.15 | - |
| V | - | - | - | - | 16.85 |

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

Mediante analisis ICP fue posible determinar la estequiometria de material sin dopaje. En la tabla 7 se presenta la cantidad de metales obtenidos en el material activo.

Tabla 7. Análisis ICP para muestra LMNO.

| Metal | Níquel | Manganeso | Litio |
|------------------------------------|-----------|-----------|----------|
| Coefficiente de variación (%) | 0.35 | 0.31 | 1.06 |
| Concentración (mg/Kg) | 227064.22 | 335626.91 | 79892.97 |
| Desviación estándar (\pm mg/Kg) | 708.8 | 1055.03 | 845.4 |

A partir de los datos de la tabla 7, la estequiometria real del material LMNO fue $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{0,569}\text{Ni}_{0,361}\text{O}_2$.

7.4 Análisis electroquímico

7.4.1 Perfiles de carga y descarga

La Figura 12 presenta los perfiles de carga y descarga galvanostática realizados a 20mA g^{-1} (0.1 C) de los materiales dopados con vanadio y magnesio en 1%. Una vez ensambladas las celdas tipo T se dejaron en OCP durante 24 horas, mostrando un potencial cercano a 3.3V. Posteriormente se inicia con el proceso de carga a una velocidad de 0.1 C . Para los materiales tipo capa ricos en litio se observa una etapa inicial de carga hasta 4.4V donde se da la extracción del litio de la fase LiMO_2 , una vez superado este potencial se da la extracción del litio de la fase Li_2MnO_3 obteniéndose así una capacidad extra que permite superar los 200 mA h g^{-1} . Finalmente, en los procesos de descarga se observan dos plateas, en potenciales entre 4.2 a 3.2V se presenta el proceso de reducción de Ni^{4+} a Ni^{2+} , luego entre 3.2 a 2V se da el proceso de reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} [22].

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

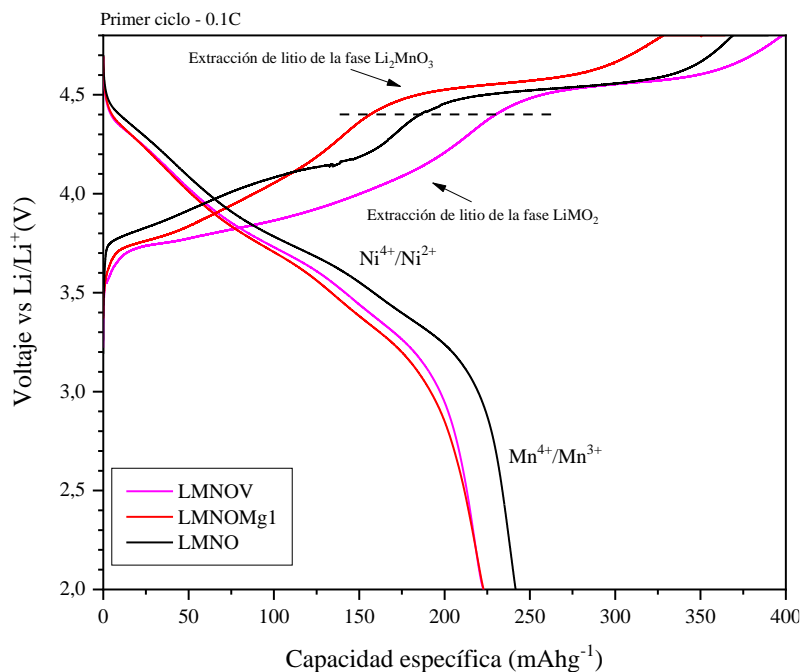


Fig 13. Perfil de carga y descarga durante el primer ciclo.

La capacidad específica de descarga durante el primer ciclo del material sin dopar, dopado con 1% con vanadio y dopado con 1% de magnesio fue de 241.6, 222.8 y 222.8 mAhg^{-1} , con eficiencias coulombicas de 61.98%, 50.6% y 66.1%, respectivamente.

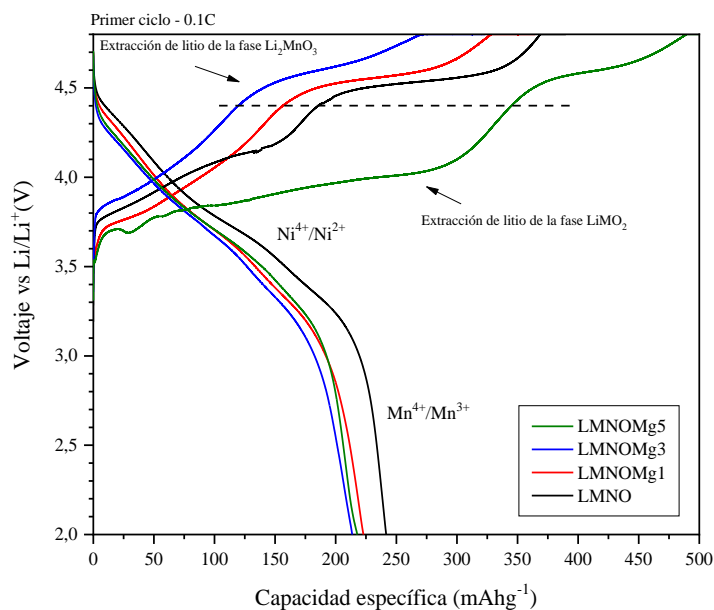


Fig 14. Efecto de diferentes porcentajes de dopaje de magnesio durante el primer ciclo.

En la figura 13 es posible observar los perfiles de carga y descarga de los materiales dopados con 3 y 5% de magnesio, donde se presentaron los mismos fenómenos de activación de fases mencionados anteriormente y procesos redox. En el material dopado con 3% de magnesio se obtuvo una capacidad de descarga de 213.58 mAhg^{-1} con una eficiencia coulombica de 66.1%. En el caso del dopaje con 5% de magnesio se vio incrementada levemente la capacidad de descarga a un valor de 217.83 mAhg^{-1} y presentó una eficiencia coulombica inferior de 41.12%. De estos resultados podemos concluir que el dopaje con magnesio en los porcentajes adicionados no afecta significativamente la capacidad de descarga del material.

7.4.2 Análisis dQ/Dv

Para una mejor comprensión del desempeño electroquímico de los materiales activos con sus respectivos dopajes, se realizaron los gráficos dQ/dV a partir de los perfiles presentados en Figura 12. En la Fig. 14 se presentan las curvas dQ/dV vs. V para los materiales evaluados. Se calculo un ΔV para comparar la reversibilidad de los procesos redox en los materiales obtenidos. Los procesos redox más importantes observados en las curvas dQ/dV fueron $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ y $\text{O}^{2-}/\text{O}^{2-x}$, ocurriendo en potenciales alrededor de 3.0 V, 3.75V/3.82V y 4.42V/4.57V, respectivamente. La diferencia de potencial de los picos de los procesos anódicos y catódicos del níquel (ΔV) para los materiales LMNO, LMNOV y LMNOMg1 fueron 0.09V, 0.02V y 0.02V, respectivamente [23,24].

Adicionalmente en todos los diagramas se observa un pico de oxidación agudo entre 4.4 y 4.6V durante el primer ciclo, relacionado con el proceso de activación de la fase monoclinica presente en todos los materiales como se confirma en la Figura 9. Este pico de oxidación corresponde a un proceso irreversible, donde se presenta una liberación de litio y oxígeno o de la reacción redox del oxígeno. Además, la fase Li_2MnO_3 experimenta una reorganización estructural y se transforma en una nueva fase. Algunos autores sugieren la evolución de la estructura tipo capa a una sal de roca y posteriormente a una espinela [25].

Al realizar el dopaje con magnesio se observa una disminución en el pico de la reacción de liberación del oxígeno, lo cual podría estar relacionado con la menor formación de fase monoclinica en el material ya que se está realizando la sustitución de litio con magnesio. Al no

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

tener la misma cantidad de litio disponible se inhibe la formación de la fase Li_2MnO_3 . Con esto es posible disminuir la cantidad de fase inestable y favorecer el desempeño electroquímico del material a otras velocidades.

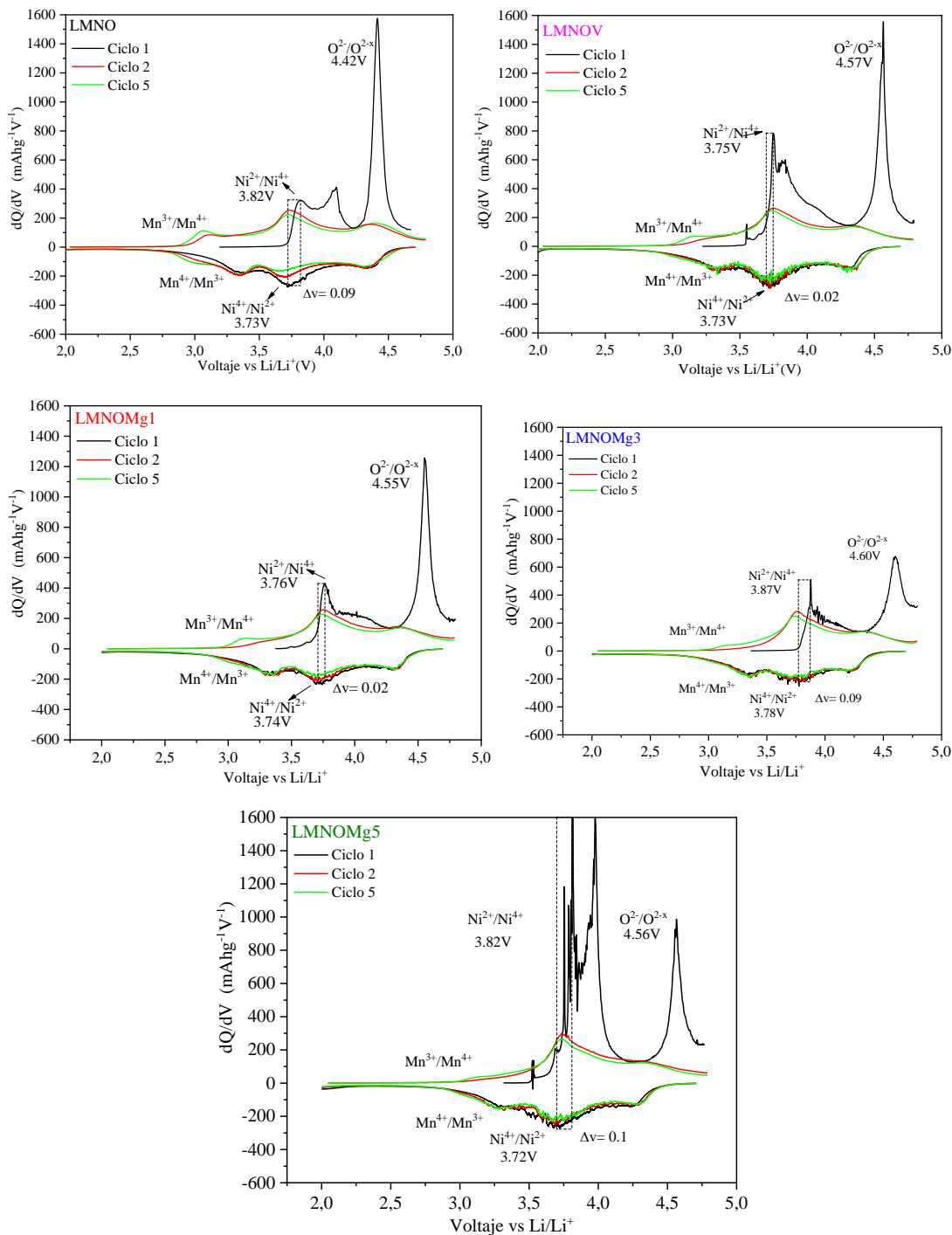


Fig 15. Gráficos dQ/dV para los materiales para los materiales sin dopar y dopados con V y Mg dopados en 1%

7.4.3 Evaluación en ciclado prolongado

La figura 15 presenta los resultados del ciclado prolongado realizado a 20 mAhg⁻¹ (0.1C) en carga y descarga de las muestras dopadas con magnesio y vanadio. Las capacidades iniciales de los materiales difieren ligeramente debido a que el ensamble se realizó en una celda tipo moneda. La capacidad específica de descarga durante el primer ciclo del material sin dopar, dopado con 1% con vanadio y dopado con 1% de magnesio fue de 230, 214.9 y 215.4 mAhg⁻¹, con eficiencias coulombicas de 64.74%, 41.71% y 41.94%, respectivamente. La baja eficiencia coulombica inicial está asociada a la transformación de la fase monoclinica mencionada anteriormente.

El material con la mayor retención de la capacidad luego de 50 ciclos corresponde al dopado con vanadio con 85%, seguido del material sin dopar con 82.5% y finalmente el dopado con magnesio con 74.9%. Los tres materiales después de primer ciclo presentan eficiencias coulombicas superiores al 95%.

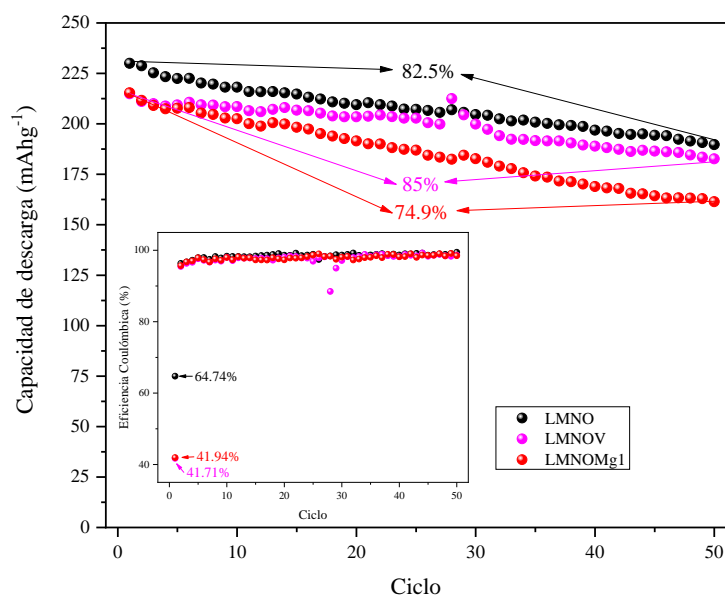


Fig 16. Ciclado prolongado y eficiencia coulombica.

7.4.4 Evaluación a diferentes intensidades de descarga, C-rate

La figura 16 muestra la capacidad de descarga a diferentes velocidades de los diferentes materiales sintetizados. El mejor comportamiento se observó en el material activo dopado con vanadio ya que a altas intensidades de descarga, 5C y 10C, logra retener 57.4% y 46.5%, respectivamente, de la

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

capacidad inicial, siendo superior al material activo sin dopar. En el caso del dopaje con magnesio en 1% se mantiene por encima del material sin dopar cuando se alcanza una velocidad de 10C, logrando retener el 28.2% de la capacidad inicial.

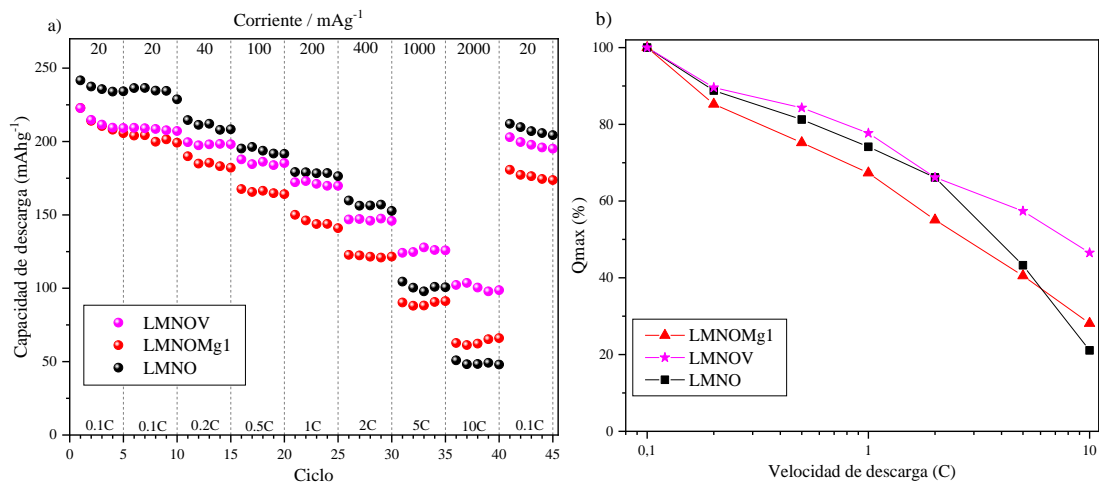


Fig 17. Desempeño electroquímico: a) C-rate de material sin dopaje, dopado con vanadio y magnesio en 1%, b) Retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga.

Al aumentar el dopaje de magnesio a 3 y 5% de magnesio, se observó un incremento en la capacidad de retención respecto al dopaje de 1% en las velocidades de 5C y 10C. La mayor capacidad de retención a altas velocidades de descarga se obtuvo con el dopaje de 5% de magnesio, en las velocidades de 5C y 10C fue de 50% y 34.2%, respectivamente. Este comportamiento podría estar asociado a la disminución en la cantidad de fase inestable de espinela debido a la deficiencia de litio para formar fase monoclinica. Adicionalmente el Mg ubicado en la posición del litio forma una unión estable Mg-O que se encarga de inactivar la migración de oxígeno y dificultar la migración de los iones de metales de transición a altas velocidades de descarga, inhibiendo de esta forma el deterioro del material [18].

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

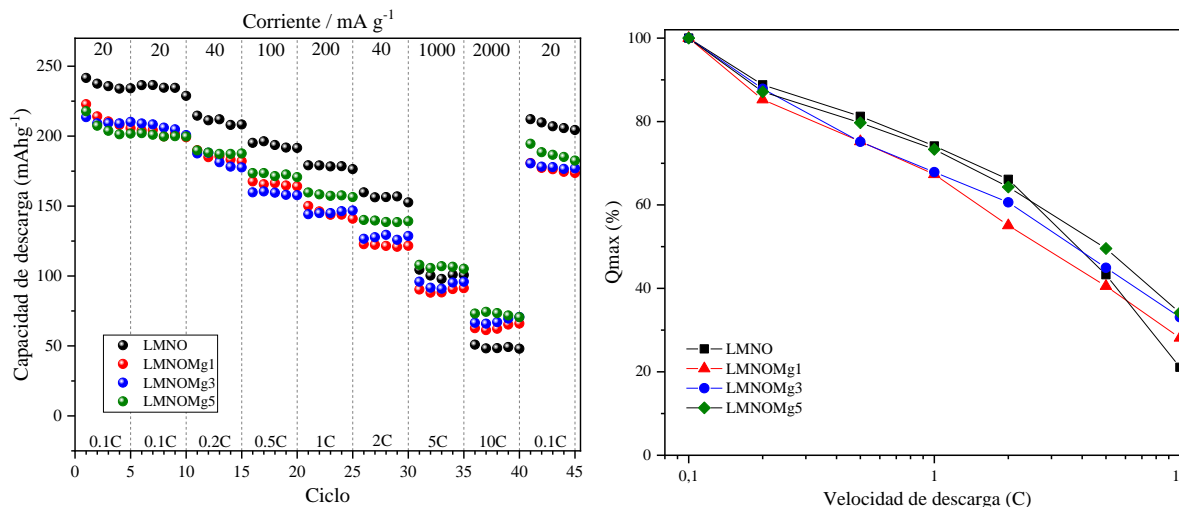


Fig 18. Efecto del dopaje con magnesio: a) C-rate para porcentajes de dopaje del 1,3 y 5%, b) Retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga.

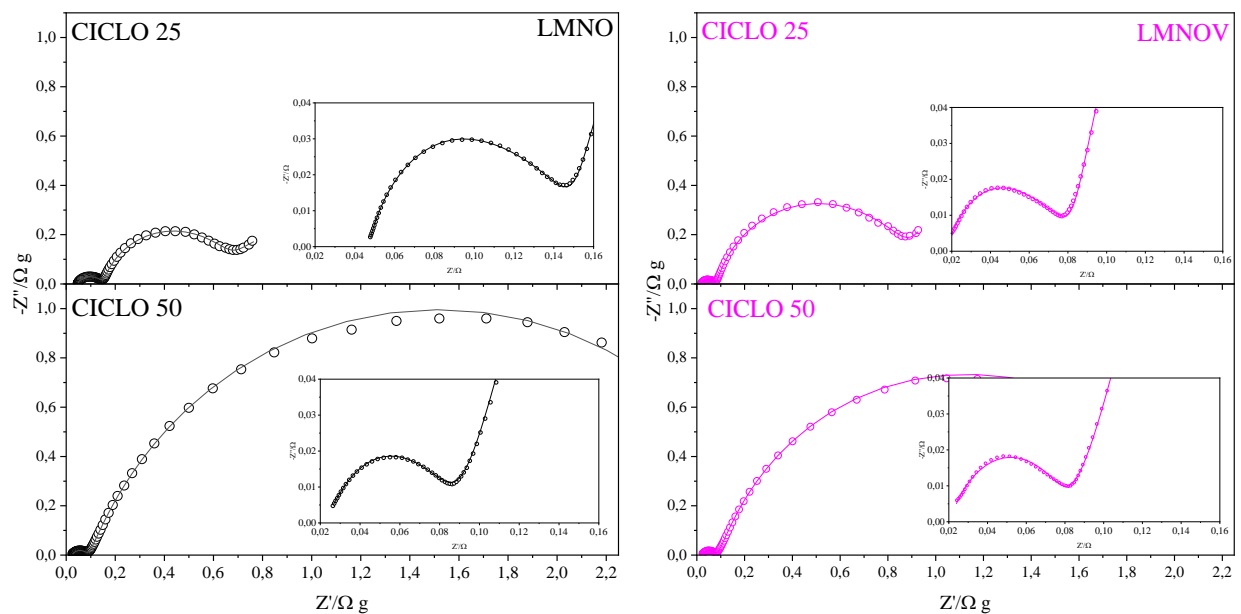
7.4.5 Evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica

Se realizaron espectroscopias de impedancia electroquímica (EIS) durante el ciclado prolongado. Este análisis se realizó cuando las semiceldas se encontraban al 50% del estado de carga, que se alcanzaba luego de aproximadamente 5 horas de carga. En la Figura 18 se presentan los diagramas tipo Nyquist de las pruebas EIS de los materiales evaluados. De acuerdo con estos resultados se observaron en los diagramas de Nyquist tres procesos de relajación a diferentes frecuencias en el electrodo, asociados el primero (τ_1) a la formación de la CEI (*Cathode Electrolyte Interphase*, por sus siglas en inglés), el segundo (τ_2) asociado a la fase obtenida luego de la transformación de la monoclinica, el tercero (τ_3) asociado a la fase romboédrica. El proceso de difusión de los iones Li⁺ no fue observado en las medidas de EIS realizadas debido al estado de carga del material (50%). De acuerdo con lo anterior, el circuito equivalente usado para el calcular los parámetros eléctricos de estos materiales consta de tres resistencias en paralelo con su respectivo pseudocapacitor como se presenta en la Figura 19. En la tabla 8 se presentan los valores obtenidos de las resistencias asociadas a los procesos de relajación antes mencionados de acuerdo con el circuito equivalente de la Figura 19, siendo (R_s) la resistencia del electrolito, (R_{CEI}) la resistencia de la capa CEI, (RC_{T1}) la resistencia a la transferencia de carga asociada a la fase obtenida luego de la transformación de la monoclinica y (RC_{T2}) una resistencia a la transferencia de carga asociada a la fase romboédrica.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

En el caso del material LMNO se observa una disminución de la resistencia de la capa de oxido pasiva formada en la superficie de las partículas, este cambio indica que la capa pasiva es inestable durante el ciclado. Este cambio puede ser perjudicial ya que el electrolito puede continuar degradando el material generando la disolución de los metales de transición presentes en la estructura y comprometiendo la integridad de las partículas. Para el material dopado con 1% de magnesio se observó un aumento en la resistencia de la CEI, lo cual dificulta la transferencia de iones entre el cátodo y el electrolito, a su vez generando una menor eficiencia y perdidas de energía.

El material LMNOV exhibe bastante estabilidad ya que no presenta una gran variación en la resistencia de la capa pasiva. Esto asegura una transferencia de iones constante e integridad estructural de las partículas, previniendo de esta forma la disolución del material activo en el electrolito y conservando un rendimiento electroquímico eficiente. La resistencia a la transferencia de carga R_{ct} de este material luego de 50 ciclos es la que menos se ve afectada respecto al material base y el dopado con magnesio. Este resultado está directamente relacionado con alto rendimiento del LMNOV en C-rate y en ciclado prolongado presentado anteriormente.



DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

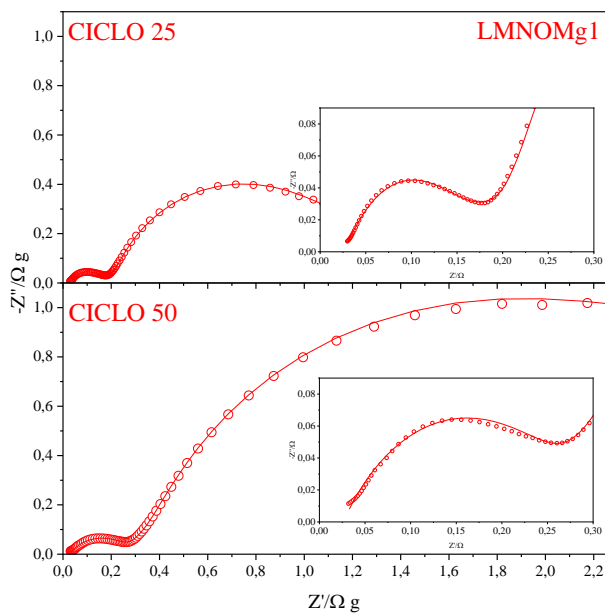


Fig 19. Gráficos de Nyquist durante los ciclos 25 y 50, valores experimentales (puntos), ajuste (líneas).

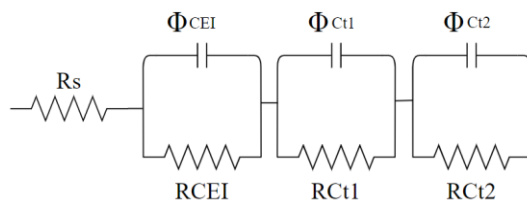


Fig 20. Circuito equivalente para EIS.

Tabla 8. Parámetros eléctricos obtenidos del ajuste de la EIS.

| Parámetros | LMNO | | LMNOV | | LMNOMg1 | |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Ciclo 25 | Ciclo 50 | Ciclo 25 | Ciclo 50 | Ciclo 25 | Ciclo 50 |
| Rs (ohm g) | 4,67E-02 | 2,30E-02 | 1,68E-02 | 2,03E-02 | 2,29E-02 | 2,61E-02 |
| RCEI (ohm g) | 5,99E-02 | 6,43E-02 | 3,57E-02 | 4,65E-02 | 1,29E-01 | 2,56E-01 |
| RCt1 (ohm g) | 4,45E-02 | 1,28E-02 | 3,13E-02 | 1,55E-02 | 7,32E-02 | 5,76E-02 |
| RCt2 (ohm g) | 5,43E-01 | 2,69E+00 | 8,16E-01 | 1,68E+00 | 9,83E-01 | 2,38E+00 |
| Bondad del ajuste | 2,41E-05 | 2,58E-04 | 1,44E-04 | 1,92E-04 | 1,42E-04 | 6,63E-04 |

8. CONCLUSIONES

El desempeño electroquímico de los materiales activos limita la eficiencia de las baterías de ion-litio. Por ello, en este trabajo se buscaron mejoras mediante el dopaje con magnesio y vanadio, con el objetivo de obtener un material que reúna las mejores características para garantizar durabilidad durante su ciclado. Algunos de los hallazgos fueron los siguientes:

El método de co-precipitación permitió obtener materiales con grupos espaciales R-3m y C2/m, característicos de materiales tipo capa. Además, se logró la incorporación de vanadio y magnesio sin generar fases indeseadas. El dopaje en ambos casos produjo una disminución del tamaño de las partículas en comparación con el material sin dopar.

La incorporación de vanadio mejoró el desempeño electroquímico, obteniendo una retención del 85% durante ciclado prolongado, asociada a la formación de una (CEI) más estable. Adicionalmente, aumentó la capacidad de retención a altas velocidades de descarga de 5C y 10C.

El dopaje con magnesio mejoró levemente el desempeño electroquímico a altas velocidades de descarga a medida que se incrementó el porcentaje de dopaje. Además, permitió inhibir la liberación de oxígeno durante la transformación de la fase monoclinica en el primer ciclo de carga.

REFERENCIAS

- [1] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, y G. Yushin, “Li-ion battery materials: present and future”, *Mater. Today (Kidlington)*, vol. 18, núm. 5, pp. 252–264, 2015.
- [2] L. Silvestri, A. Celeste, M. Tuccillo, y S. Brutti, “Li-rich layered oxides: Structure and doping strategies to enable Co-poor/Co-free cathodes for Li-ion batteries”, *Crystals (Basel)*, vol. 13, núm. 2, p. 204, 2023.
- [3] B. E. Murdock, K. E. Toghiani, y N. Tapia-Ruiz, “A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium-ion batteries”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, núm. 39, 2021.
- [4] Y. Li et al., “Recent progress in Li and Mn rich layered oxide cathodes for Li-ion batteries”, *J. Energy Chem.*, vol. 61, pp. 368–385, 2021.
- [5] K. Ghatak, S. Basu, T. Das, V. Sharma, H. Kumar, y D. Datta, “Effect of cobalt content on the electrochemical properties and structural stability of NCA type cathode materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, núm. 35, pp. 22805–22817, 2018.
- [6] Y. Zang, X. Sun, Z.-F. Tang, H.-F. Xiang, y C.-H. Chen, “Vanadium-doped lithium-rich layered-structured cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ with a high specific capacity and improved rate performance”, *RSC Adv.*, vol. 6, núm. 36, pp. 30194–30198, 2016.
- [7] M. Zhou et al., “Enhanced stability of vanadium-doped $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ cathode materials for superior Li-ion batteries”, *RSC Adv.*, vol. 12, núm. 51, pp. 32825–32833, 2022.
- [8] F. A. Vásquez y J. A. Calderón, “Vanadium doping of LiMnPO_4 cathode material: Correlation between changes in the material lattice and the enhancement of the electrochemical performance”, *Electrochim. Acta*, vol. 325, núm. 134930, p. 134930, 2019.
- [9] T.-F. Yi, Y.-M. Li, S.-Y. Yang, Y.-R. Zhu, y Y. Xie, “Improved cycling stability and fast charge–discharge performance of cobalt-free lithium-rich oxides by magnesium-doping”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, núm. 47, pp. 32349–32359, 2016.
- [10] C. Zhu, Y. Hu, N. Jiang, D. Pan, y C. Li, “Promoting reversible reaction of oxygen anions in cobalt-free lithium-rich layered oxides to improve their electrochemical performance”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 566, núm. 150587, p. 150587, 2021.
- [11] A. J. y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2a ed. John Wiley & Sons, 2011.

DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO

- [12] J.-H. Ge, M.-Y. Xie, Q.-F. Zhao, S.-Q. Zhang, y H. Sun, “Advances in Co-free layered cathode materials for Li-ion batteries”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 18, núm. 10, p. 100292, 2023.
- [13] A.-H. Marincas, F. Goga, S.-A. Dorneanu, y P. Ilea, “Review on synthesis methods to obtain LiMn₂O₄-based cathode materials for Li-ion batteries”, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 24, núm. 3, pp. 473–497, 2020.
- [14] Bensalah y Dawood, “Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion batteries”, *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 5, núm. 4, 2016.
- [15] Z. Chen, W. Zhang, y Z. Yang, “A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations”, *Nanotechnology*, vol. 31, núm. 1, p. 012001, 2020.
- [16] A. C. Lazanas y M. I. Prodromidis, “Electrochemical impedance Spectroscopy—A tutorial”, *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, núm. 3, pp. 162–193, 2023.
- [17] H. D. Agudelo, F. A. Vasquez, y J. A. Calderón, “Cobalt-free oxide cathode material with phase composition control to high electrochemical performance in Li-ion batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 171, núm. 1, p. 010516, 2024.
- [18] C. Huang, Z. Wang, H. Wang, D. Huang, Y.-B. He, y S.-X. Zhao, “Mg²⁺ doping into Li sites to improve anionic redox reversibility and thermal stability of lithium-rich manganese-based oxides cathode”, *Mater. Today Energy*, vol. 29, núm. 101116, p. 101116, 2022.
- [19] N. K. Karan et al., “Structural and electrochemical characterizations of solution derived LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ as positive electrode for Li-ion rechargeable batteries”, *Electrochem. Solid State Letters*, vol. 11, núm. 8, p. A135, 2008.
- [20] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, y A. Tasaka, “Raman study of layered rock-salt LiCoO₂ and its electrochemical lithium deintercalation”, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, núm. 8, pp. 613–617, 1997.
- [21] E. Flores, P. Novák, U. Aschauer, y E. J. Berg, “Cation ordering and redox chemistry of layered Ni-rich Li_xNi_{1–2y}Co_yMn_yO₂: An operando Raman spectroscopy study”, *Chem. Mater.*, vol. 32, núm. 1, pp. 186–194, 2020.
- [22] P. Yang, H. Li, X. Wei, S. Zhang, y Y. Xing, “Structure tuned Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O₂ with low cation mixing and Ni segregation as high performance cathode materials for Li-ion batteries”, *Electrochim. Acta*, vol. 271, pp. 276–283, 2018.

**DESARROLLO DE MATERIALES TIPO CAPA RICOS EN LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y
VANADIO APLICADOS A CÁTODOS DE BATERIAS DE ION LITIO**

[23] Q. Ma, F. Peng, R. Li, S. Yin, y C. Dai, “Effect of calcination temperature on microstructure and electrochemical performance of lithium-rich layered oxide cathode materials”, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.*, vol. 213, pp. 123–130, 2016.

[24] E. M. Erickson et al., “High-temperature treatment of Li-rich cathode materials with ammonia: Improved capacity and mean voltage stability during cycling”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, núm. 18, 2017.

[25] C. S. Johnson, J.-S. Kim, C. Lefief, N. Li, J. T. Vaughey, y M. M. Thackeray, “The significance of the Li_2MnO_3 component in ‘composite’ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes”, *Electrochem. Commun.*, vol. 6, núm. 10, pp. 1085–1091, 2004.