



IV Conferencia Internacional de Desarrollo Energético sostenible

Desarrollo de funcionalidad magnética en espinelas LNMO para cátodos de baterías de Li magneto-asistidas

Development of magnetic functionality in LNMO spinels for magneto-assisted Li batteries cathodes

Adrian Enríquez Martínez¹, Yodalgis Mosqueda Laffita², Eduardo L. Pérez Cappe³, Manuel Ávila Santos⁴, Renier Arabolla Rodríguez⁵, Marlene González Montiel⁶, José Miguel Delgado Galindo⁷, Jordi Jacas Biendicho⁸

- 1- Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba. Email: adrian.enriquez@imre.uh.cu
- 2- Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba. Email: yodalgis@imre.uh.cu
- 3- Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba. Email: cappe@imre.uh.cu
- 4- Instituto Politécnico de México-CICATA Legaria, Ciudad de México, México. Email: m.avilawinter@gmail.com
- 5- Paul Scherrer Institute PSI, Villigen, Switzerland. Email: arabolla86@gmail.com
- 6- Instituto Politécnico de México-CICATA Legaria, Ciudad de México, México. Email: maglerne@gmail.com
- 7- IREC, Catalonia Institute for Energy Research. Jardins de les Dones de Negre 1, 08930. Sant Adrià de Besòs, Spain. Email: jmdelgado@irec.cat
- 8- IREC, Catalonia Institute for Energy Research. Jardins de les Dones de Negre 1, 08930. Sant Adrià de Besòs, Spain. Email: jjacas@irec.cat

Resumen: Un nuevo horizonte se abre dentro de la tecnología del litio para el almacenamiento de energía: los cátodos funcionalizados para baterías asistidas por campo magnético y excitación luminosa. En este trabajo desarrollamos funcionalidad magnética en el material catódico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) para baterías de iones de



litio magneto asistidas. Se implementa una estrategia de codopaje con $(\text{PO}_4)^{3-}$ y Fe^{3+} en un amplio intervalo de composiciones (0-15% de Fe y 0-7.5% de P) por un método sol-gel, vía citrato. Se evalúan las propiedades magnéticas en todo el intervalo composicional y se reporta un incremento en más de 2 magnetones de Bohr del momento magnético efectivo del material optimizado. El ensamblaje de celdas tipo monedas con asistencia por campo magnético estático de 40 mT permitió aumentar en más de 15 mAh/g la capacidad para corrientes entre C/5 y 3C, mientras se logra extender la vida útil de una celda electroquímica con 1000 ciclos de carga/descarga al aplicar el campo magnético y realizar otros 500 ciclos con incrementada en más de 20 mAh/h. Igualmente se reducirá el tiempo de carga en un 50% con la asistencia magnética cuando se cicla a 10C.

Abstract: *A new horizon opens in lithium energy storage technology: functionalized cathodes for magnetic field-assisted and light-excited batteries. In this work, we develop magnetic functionality in the cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) for magneto-assisted lithium-ion batteries. A co-doping strategy with $(\text{PO}_4)^{3-}$ and Fe^{3+} is implemented over a wide range of compositions (0-15% Fe and 0-7.5% P) by a sol-gel method, via citrate. The magnetic properties are evaluated across the entire compositional range, and an increase of more than 2 Bohr magnetons in the effective magnetic moment of the optimized material is reported. The assembly of coin-cells assisted by a 40 mT static magnetic field enabled an increase in capacity of more than 15 mAh/g for currents between C/5 and 3C, while extending the life of an electrochemical cell with 1,000 charge/discharge cycles when the magnetic field is applied and performing another 500 cycles with an increased capacity of more than 20 mAh/h. Similarly, charging time was reduced by 50% with magnetic assistance when cycling at 10C.*

Palabras Clave: Almacenamiento de Energía; Baterías de Litio; LNMO; Multifuncionalidad; Magnetismo.

Keywords: Energy Storage; Lithium Batteries; LNMO; Multifunctionality; Magnetism.



1. Introducción

La agenda mundial se ha posicionado fuertemente en torno a la necesidad imperante de transitar hacia una sociedad baja en emisiones de carbono, articulada en torno a una movilidad sostenible, la economía circular y la descarbonización de la matriz energética. Sin embargo, las innovaciones y los avances tecnológicos necesarios para avanzar hacia esta transición energética requieren de sistemas de almacenamiento de energía eléctrica con mayores rendimientos a los actuales.

En la vanguardia de esta tendencia se encuentran las baterías de Iones de Litio (LIBs). Tres mercados acaparan toda la demanda de este rubro. Por un lado destacan las fuentes de energías renovables, específicamente la eólica y la solar fotovoltaica, que se caracterizan por la intermitencia en la generación lo que hace imprescindible su acoplamiento a sistemas de almacenamiento de energía eficientes y de gran capacidad. Otro sector clave es la electrónica: celulares, tabletas, laptops y sistemas de iluminación inundan la cotidianidad del siglo XXI, todos con baterías incorporadas como fuente de alimentación. El principal reto en estos dispositivos es minimizar peso y volumen al mismo tiempo que se garanticen buena capacidad y larga vida útil. Mientras, emerge pujante el sector de la transportación eléctrica (incluyendo la carga pesada), el cual tiene la mayor proyección de crecimiento en el futuro inmediato[1]. En este caso, contar con baterías de alta potencia tanto para la carga (minimiza tiempos de espera) como para la descarga (maximiza el rendimiento del vehículo), constituye el santo grial para este sector.

Entre las principales ventajas que le han permitido a las LIBs irrumpir con éxito en estos mercados con requerimientos tan diversos se encuentran su alta densidad de energía, la ínfima tasa de autodescarga, la ausencia de efecto memoria y el presentar ciclos de vida prolongado en comparación con otras baterías secundarias como las de plomo-ácido y las de níquel-cadmio. Sin embargo, aunque ha habido avances en los últimos años, la potencia de las LIBs sigue siendo su principal talón de Aquiles frente a su competencia directa en el mercado de la transportación: los motores de combustión. En el diseño de las LIBs los materiales que constituyen los electrodos (en especial el cátodo) determinan en gran medida los parámetros claves de funcionamiento: densidades de energía, capacidad específica, potencia, y porcentaje de retención. Los



cátodos de LIBs tradicionalmente han sido fabricados a partir de materiales con cobalto, considerado prácticamente indispensable. Ejemplo de ellos son el $LiCoO_2$ (LCO), y las familias $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x + y + z = 1$) (NMC) y $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($x + y + z = 1$) (NCA), las cuales dominan el mercado actualmente en conjunto con los $LiFePO_4$ (LFP)[2]. Desde el punto de vista económico esto representa un gran problema pues el cobalto es considerado un recurso crítico dada su alta demanda y baja disponibilidad en la litosfera; ergo el costo de producción de las baterías se eleva. Es por ello que la tendencia actual tanto del mercado es a minimizar el uso de cobalto y sustituirlo por materiales ricos en Ni como el NMC 811 o el empleo de familias menos exploradas como son los materiales tipo espinela $LiMn_2O_4$ (LMO) y $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO). Estos últimos, además, tienen el *plus* de contar con mayor potencia de trabajo.

El LNMO es considerado como uno de los materiales catódicos sin cobalto con mayor potencial. Presenta la mayor densidad de energía entre los materiales catódicos de segunda generación ($650 Wh/kg$) y el mayor voltaje de trabajo (4.7 V) combinado con una capacidad gravimétrica sobre la media ($148 mAh/g$). Igualmente, desde el punto de vista económico es muy atractivo dado su bajo costo de almacenamiento de energía ($\sim 20 USD/KWh$) [3]. Sin embargo, el gran desafío que ha impedido su comercialización a gran escala es su rápida degradación y, por ende, corta vida útil de las baterías. La razón principal de este problema es la disolución de los metales de transición del LNMO en el electrolito mediante reacciones secundarias que ocurren como resultado del alto voltaje de trabajo de las celdas [4]. Varias estrategias se han seguido para superar esta deficiencia: dopaje iónico [5, 6], recubrimiento superficial [7] y empleo de electrolitos especiales [4].

En los últimos años ha surgido un nuevo enfoque: las baterías asistidas con campos magnéticos o excitación luminosa [8, 9]. Estas requieren inevitablemente materiales catódicos (o anódicos) funcionalizados a tales efectos. El Laboratorio de Conductores Iónicos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de La Habana se encuentra entre los pioneros en esta estrategia, destacando la funcionalización óptica y magnética del sistema LMO mediante una estrategia de dopaje catiónico con $(PO_4)^{3-}$ y Fe^{3+} , así como su utilización en celdas asistidas con campos magnéticos estáticos [10, 11]. Atendiendo a las grandes similitudes



estructurales con el LMO, ahora presentamos la funcionalización magnética del LNMO siguiendo una estrategia de dopaje similar a la implementada previamente. Por ello el **objetivo general** que persigue el presente trabajo es: *Desarrollar funcionalidad magnética en el material catódico LNMO para su implementación en baterías asistidas por campos magnéticos.*

2. Metodología

Para la obtención de los óxidos se diseñó un método novedoso de síntesis sol-gel vía citrato cuya patente se encuentra solicitada (WO2024208381A1) en Cuba y en el exterior por PCT (Patent Cooperation Treaty) [12]. Su principal ventaja radica en su versatilidad pues con la simple variación de la composición y algunos parámetros de síntesis, permite la obtención de diversas familias de compuestos, tales como LNMO, LMO y NMC en sus múltiples variantes. A grandes rasgos, consiste en disolver las fuentes de los iones metálicos, dígame Li_2CO_3 (Sigma Aldrich), MnCO_3 (Sigma Aldrich) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), en ácido cítrico (Sigma Aldrich), añadir H_3PO_4 (PanReac), ajustar pH con NH_3NO_3 (Sigma Aldrich) y evaporar lentamente el solvente hasta formar un gel, que constituye el precursor de estado sólido. Para la formación final de los óxidos, los precursores fueron sometidos a un tratamiento térmico en dos pasos: una descomposición de la materia orgánica a $500 - 600^\circ\text{C}$ por $1 - 4h$ en mufla al aire y tras un proceso de molturado y homogenización, una calcinación a $T > 750^\circ\text{C}$ por $t > 15h$ bajo flujo de aire y rampas de calentamiento y enfriamiento controlada. La Tabla 1 muestra las formulas químicas y las nomenclaturas de los óxidos obtenidos.

Tabla 1: Composiciones nominales y nomenclaturas de los óxidos obtenidos. Fuente: elaboración propia.

MUESTRAS	COMPOSICIÓN NOMINAL	REFERENCIAS	COMPOSICIÓN NOMINAL
LNMO	$\text{LiNi}_{0.500}\text{Mn}_{1.500}\text{O}_4$	NMP-2	$\text{LiNi}_{0.495}\text{Mn}_{1.490}\text{P}_{0.01}\text{O}_4$
NMPFe-2	$\text{LiNi}_{0.495}\text{Mn}_{1.475}\text{Fe}_{0.02}\text{P}_{0.01}\text{O}_4$	NMFe-2	$\text{LiNi}_{0.500}\text{Mn}_{1.485}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$
NMPFe-4	$\text{LiNi}_{0.490}\text{Mn}_{1.450}\text{Fe}_{0.04}\text{P}_{0.02}\text{O}_4$	NMFe-4	$\text{LiNi}_{0.500}\text{Mn}_{1.470}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_4$
NMPFe-6	$\text{LiNi}_{0.485}\text{Mn}_{1.425}\text{Fe}_{0.06}\text{P}_{0.03}\text{O}_4$	NMFe-8	$\text{LiNi}_{0.500}\text{Mn}_{1.440}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_4$
NMPFe-8	$\text{LiNi}_{0.480}\text{Mn}_{1.400}\text{Fe}_{0.08}\text{P}_{0.04}\text{O}_4$	NMFe-10	$\text{LiNi}_{0.500}\text{Mn}_{1.425}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_4$
NMPFe-10	$\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{1.375}\text{Fe}_{0.10}\text{P}_{0.05}\text{O}_4$	NMFe-15	$\text{LiNi}_{0.500}\text{Mn}_{1.388}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$
NMPFe-15	$\text{LiNi}_{0.463}\text{Mn}_{1.313}\text{Fe}_{0.15}\text{P}_{0.075}\text{O}_4$		
NMPFe-2.8	$\text{LiNi}_{0.490}\text{Mn}_{1.420}\text{Fe}_{0.08}\text{P}_{0.02}\text{O}_4$		



Los óxidos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas de determinación composicional, estructural y morfológica. Específicamente, fueron empleadas Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido con Detector de Energía Dispersada (SEM-EDX), Espectroscopía de Absorción de Rayos X cerca del Borde (XANES) y Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). Además, fueron evaluadas las propiedades magnéticas.

Los análisis composicionales mediante FRX se realizaron en un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía Oxford Instruments (X-Supreme 8000, Reino Unido) equipado con un detector semiconductor de Si tipo SDD (Silicon-Drifted Detector) con una resolución de 169 eV para la $K\alpha$ de Zn provisto con un tubo de rayos X de hasta 3 W de potencia con ánodo de Wolframio como emisor. Las muestras se prepararon en forma de disco de 13 mm diámetro prensando los polvos a 3 MPa . Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro FT-IR (SpectrumOne de Perkin-Elmer) utilizando un accesorio ATR. El intervalo de medición fue de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4.0 nm . Los patrones de DRX de las muestras se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance Eco Bruker con un detector LynxEye, con un blanco de cobre sometido a una corriente de 30 mA y un voltaje de aceleración de 40 kV . Las medidas se realizaron en un intervalo de $12^\circ - 90^\circ$ en 2θ con paso de $0.020443^\circ/\text{s}$ y un tiempo de conteo de 4 s . Se utilizó un estándar de Si cristalino para la calibración instrumental, Si (CAS #: 7440-21-3, No ICSD: 27-1402). La identificación de fase y la indexación se realizó tomando como modelo inicial el archivo COD 4002459 (para la fase mayoritaria $Fd\bar{3}mLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$). La determinación de los parámetros de red se efectuó mediante el método de ajuste de picos de Le-Bail, con la ayuda del programa FullProf. Los espectros Raman se obtuvieron en el intervalo $200 - 1200\text{ cm}^{-1}$ con un Microscopio Raman Renishaw inVia Reflex, usando la fuente de $\lambda = 532.0\text{ nm}$ a 30 mW . La Microscopía Electrónica de Barrido y el Análisis de Composición Elemental por EDS fueron realizados en un microscopio Jeol JSM-6390LV Scanning. Los tamaños de grano se midieron con el software ImageJ, mientras para el ajuste de distribución se emplearon funciones LogNormal[13]. Las Espectroscopías de Absorción



de Rayos X cerca del Borde (XANES) fueron registradas en el equipo Beamline B18 con fuente de luz de Diamante, Harwell, UK [14], en modo de transmisión para pastillas conformadas con un 20% en masa de polvo de celulosa con 1 mm de grosor. Los datos fueron normalizadas con el software ATHENA (versión 0.9.26) [15]. Los espectros de XPS se realizaron en el modo de alta resolución para las líneas Mn2p, Ni2p, Fe2p, P(2p) y O(1s) en un espectrómetro modelo K-Alpha de la compañía ThermoScientific, con un detector de tipo hemisférico y una fuente monocromada de rayos X de Alka (1487 eV). Las posiciones de las bandas en los espectros fueron corregidas empleando el pico de alta resolución de C1s como estándar interno. Las curvas de histéresis y susceptibilidad magnética a temperatura variable fueron medidas en un Sistema de Mediciones de Propiedades Magnéticas (MPMS) Quantum Design (magnetómetro SQUID). Las muestras en polvo fueron introducidas en una cápsula de gel. Las curvas ZFC/FC se registraron primeramente enfriando la muestra desde 300 K a 3 K sin campo magnético y luego calentando de 2 K hasta 300 K bajo un campo magnético de 100 Oe, en ambos casos con una rampa de 1 K/min. El campo magnético máximo aplicado en las mediciones de M-H fue de 4T.

3. Resultados y discusión

Los patrones de DRX de los óxidos obtenidos (Figuras 1a y 1b) se corresponden en posición e intensidad relativa de los máximos de difracción con la fase tipo espinela desordenada $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (COD 4002459). No fueron detectadas ninguna de las reflexiones características de la fase ordenada $P4_332$, reportadas por Manthiram[16] y Kim [17]. Generalmente no es posible discriminar entre estas fases mediante DRX convencional por la baja intensidad de las reflexiones que las diferencian. No obstante, la detección de la fase colateral tipo cloruro de sodio $Li_xNi_{1-x}O$, señalada con (*), indica la presencia de vacancias de oxígeno durante síntesis de altas temperaturas, lo que es un indicador de la formación de la fase $Fd\bar{3}m$ [18].

La Figura 1c muestra el comportamiento del parámetro de red con el co-dopaje, apreciándose un ensanchamiento de la red cristalina con el aumento del porcentaje de dopaje. Esto se debe a la sustitución de los iones Mn^{4+} ($R_i=0.53$ Å) por Fe^{3+} ($R_i=0.64$ Å); mientras la sustitución del Ni^{2+} no es relevante pues su radio iónico es similar al del

Fe^{3+} . Por su parte, la comparación de la posición del máximo más intenso (111) de la muestra NMP-2 con respecto a la sin dopar sugiere que el dopaje con P, a diferencia del dopaje con Fe, está provocando una contracción de la celda unitaria (Ver Figura 1d). Para dopajes de P superiores al 2%, o sea, de la muestra NMPFe-6 a la NMPFe-15, se detectó $\gamma - \text{Li}_3\text{PO}_4$ como fase colateral (Figura 1e). Ello evidencia que 2% de P es el límite de solubilidad de P en solución sólida LNMO, mientras el resto precipita como fosfato de Li.

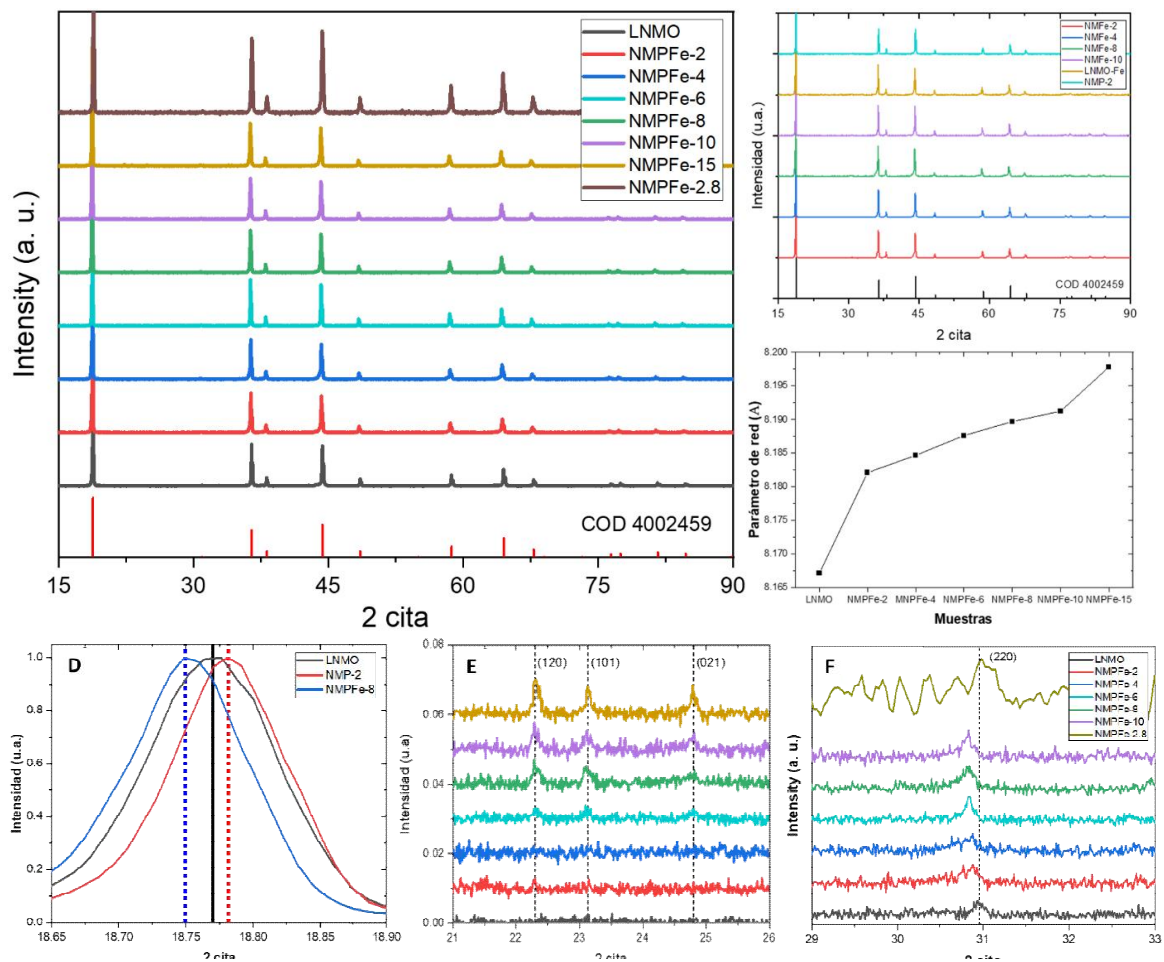


Figura 1: Patrones de difracción de rayos X de la serie de muestras (A) co-dopadas con Fe y P y (B) dopadas solo con Fe o solo con P. Se señala con (*) la posición de los máximos principales detectados de la fase colateral minoritaria $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ y con (#) de la fase $\gamma - \text{Li}_3\text{PO}_4$ en los patrones de las muestras codopadas. (C) Parámetros de red calculados en la serie co-dopada. (D) Comparación de la posición del plano (111) de las muestras LNMO, NMP-2 y NMPFe-8. (E) Ampliación en el intervalo $21^\circ - 26^\circ$ en 2θ de los difractogramas de las muestras codopadas. Se señalan los máximos de difracción correspondientes a la fase colateral $\gamma - \text{Li}_3\text{PO}_4$. (F) Ampliación en el intervalo $29^\circ - 33^\circ$ en 2θ de los difractogramas de las muestras co-dopadas. Se indica la reflexión correspondiente a la familia de planos (220). Fuente:

Elaboración propia.

El máximo de difracción de la familia de planos (220) experimenta un aumento en intensidad relativa con el dopaje (Figura 1f), lo que está asociado al aumento del desorden catiónico en la estructura por la presencia de metales de transición en las posiciones tetraédricas 8a[19] lo cual es perjudicial para la aplicación. Los resultados del refinamiento estructural por el método de Rietveld indican la ocupación de sitios 8a por iones Fe a partir del 10%. En vista a los resultados expuestos fue preparada una muestra con 2% de P y 8% de Fe denominada NMPFe-2.8. Estos resultados aún son preliminares y por eso no se detallan en el informe.

Un indicativo muy usado en la literatura para cuantificar el desorden catiónico en espinelas (entendido como el intercambio de posiciones cristalográficas del Li^+ y los metales de transición) es la relación de intensidad entre los máximos 311 y 400 (Figura 2). Se ha establecido de modo empírico un intervalo entre 0.9 y 1.1 para la relación I_{311}/I_{400} donde el comportamiento electroquímico del material es favorable [20, 21]. Es claramente visible en la Figura 2 que ambas series (co-dopadas y solo Fe) siguen un comportamiento similar, mientras la muestra NMPFe-2.8 rompe la tendencia y se ubica dentro de la franja favorable con un valor muy próximo al teórico. Esto sumado al hecho de que la reflexión correspondiente al plano (220) fue prácticamente indetectable en el patrón de NMPFe-2.8 (Ver Figura 1f), es evidencia de mucho menor desorden catiónico en esta muestra.

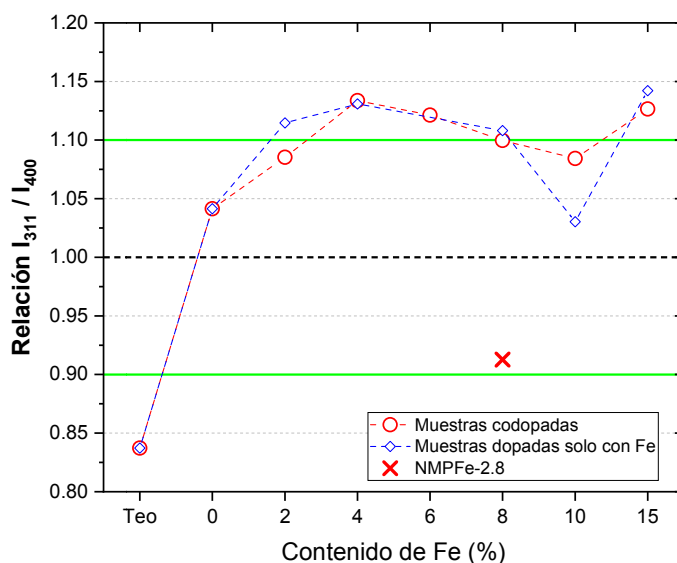


Figura 2: Relaciones de intensidad entre las reflexiones de las familias de planos 311 y 400. Se señalan con líneas verdes los extremos de la franja considerada favorable para el rendimiento electroquímico.

Fuente: Elaboración propia.

Los espectros Raman normalizados (Figura 3) muestran las bandas típicas de la fase $Fd\bar{3}m$ del LNMO en todas las muestras estudiadas: 160 cm^{-1} ($F_{2g}^{(4)}$), 335 cm^{-1} ($F_{2g}^{(3)}$), 385 cm^{-1} (E_g), 490 cm^{-1} ($F_{2g}^{(2)}$), 590 cm^{-1} ($F_{2g}^{(1)}$) and 625 cm^{-1} (A_{1g}) [18, 22]. El principal distintivo reportado en la literatura de la presencia de la fase ordenada $P4_332$ del LNMO es el desdoblamiento de la banda $F_{2g}^{(1)}$ en el intervalo $580 - 610\text{ cm}^{-1}$, a diferencia de la fase desordenada en que dicha banda no se desdobra y permanece en forma de hombro a la izquierda de la banda A_{1g} [5, 23]. Esto último es lo observado en todos los espectros obtenidos, lo que confirma inequívocamente el predominio de la fase desordenada, favorable para la aplicación, en todos los materiales sintetizados.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras co-dopadas (Figura 4) muestran la formación de granos micrométricos con morfología octaédrica truncada. Para analizar la distribución de tamaños de granos fueron construidos histogramas que se ajustaron con funciones de Galton (LogNormal), que según Balakrishnan[13] son distribuciones típicas en variables estrictamente positivas. La Tabla 3 muestra los valores medios de la distribución de Galton y la media aritmética.

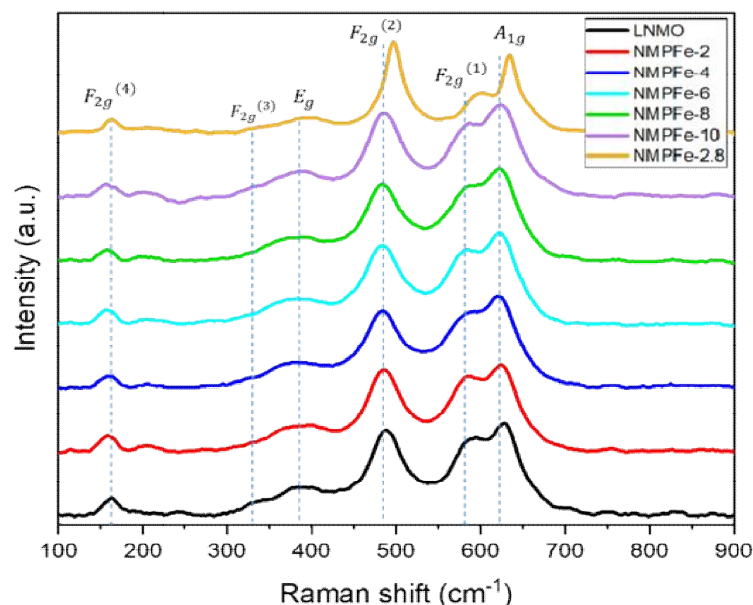


Figura 3: Espectros Raman normalizados de las muestras LNMO, NMPFe- x ($x = 2, 4, 6, 8, 10$) y NMPFe-2.8. Fuente: Elaboración propia.

Se observó una tendencia a incrementarse el predominio de las caras de las partículas octaédricas (111) con respecto a las (110) y (100) con el aumento de los niveles de dopaje, lo cual es electroquímicamente favorable para tasas de carga/descarga elevadas (superiores a 3C), según varios reportes [5, 24, 25].

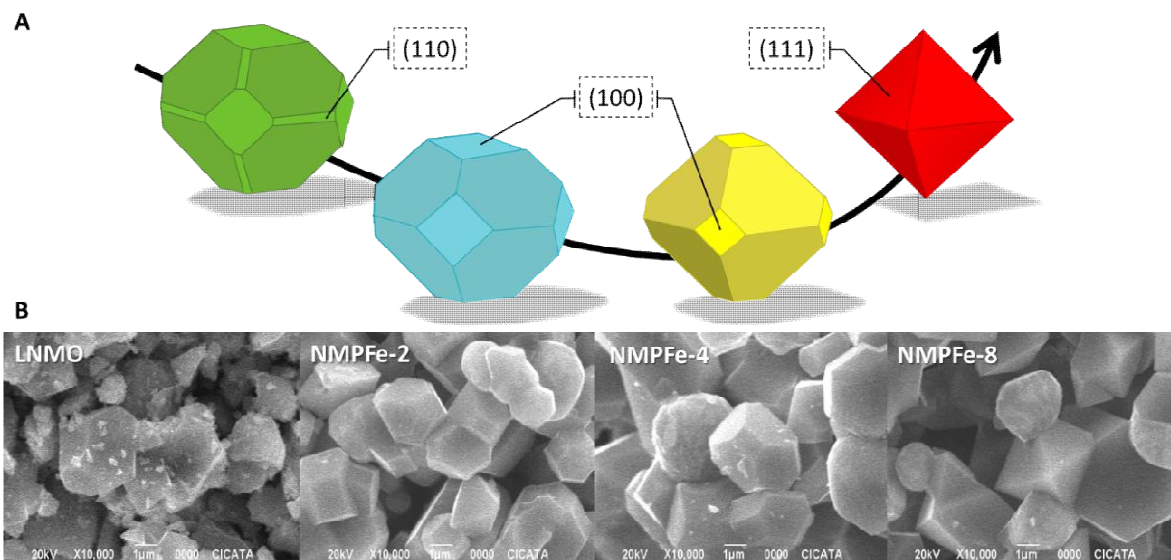


Figura 4: (A) Representación esquemática de la morfología octaédrica truncada y su variación con el porcentaje de dopaje con P. (B) Imágenes de SEM con magnificación de 10 kX de las muestras LNMO, NMPFe-2, NMPFe-4 y NMPFe-8. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2: Tamaños de granos y razones $Mn:Ni$ determinadas por EDS. Fuente: Elaboración propia.

Muestras	Valores medios (Distribución de Galton)	Media aritmética	Mn:Ni Teórica	Mn:Ni Experimental
LNMO	1.68 μm	1.85 μm	3.000	3.171
NMPFe-2	2.42 μm	2.49 μm	2.980	3.306
NMPFe-4	2.89 μm	3.07 μm	2.959	3.595
NMPFe-6	1.72 μm	1.87 μm	2.938	3.487
NMPFe-8	2.35 μm	2.46 μm	2.917	3.125
NMPFe-10	2.09 μm	2.36 μm	2.895	3.339
NMPFe-15	2.18 μm	2.35 μm	2.838	3.449
NMPFe-2.8	2.34 μm	2.45 μm	2.900	3,03

Los valores de la razón Mn/Ni determinados por análisis semicuantitativo de composición elemental mediante SEM-EDS (Tabla 32) son superiores a lo teóricamente esperado, ello se debe a la sobreestimación del Mn por tener interferencia espectral con el Fe. No fue posible identificar los dopantes (Fe y P) mediante esta técnica debido al muy bajo valor nominal del contenido del P ($< 5\% mol$) y la conocida interferencia

espectral entre las bandas del Fe (minoritario) y del Mn (mayoritario). Sin embargo, el estudio por XPS de la muestra LNMPFe-2.8 sí permitió identificar todas las especies iónicas presentes en el material dopado como muestra el espectro exploratorio de la Figura 5.

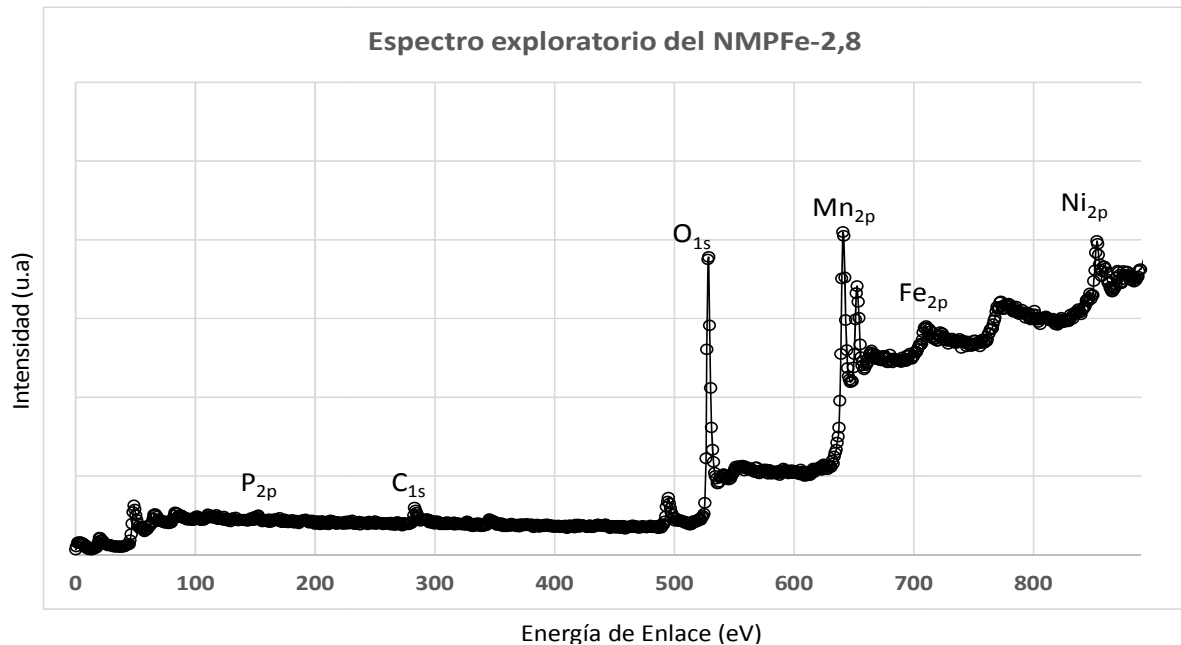


Figura 5: Espectro exploratorio de XPS registrado para el NMPFe-2.8. Fuente: Elaboración propia.

El registro por XPS con mayor resolución en cada zona energética permitió corroborar la presencia de las especies iónicas mayoritarias de la fase desordenada de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ a través del valor de la energía de ligadura de los orbitales Mn2p, Ni2p y O1S [26] lo que se obtuvo al deconvolucionar las curvas experimentales obtenidas (ver Figura 6).

El espectro del Mn2p es similar a los reportados para el LNMO en la literatura [26]. En particular, las señales observadas entre 641 eV y 644 eV para la zona 2p_{3/2}, así como las que aparecen entre 652 eV y 654 eV para la zona 2p_{1/2}, indican la presencia de Mn en estado de oxidación III y IV, respectivamente. Sin embargo, la espectroscopía XANES (que es una técnica volumétrica) de las muestras LNMO, NMP-2 y NMPFe-8 (Figura 8a) solo detecta la presencia de Mn^{4+} , lo que sugiere que el Mn^{3+} detectado por XPS se concentra mayoritariamente en la superficie de los granos. En el espectro del Ni2p aparecen las señales características del Ni (II) entre 872 – 873 eV para la zona 2p_{3/2} y de 870 – 872 eV para para la zona 2p_{1/2}. Los espectros XANES igualmente

confirman la presencia mayoritaria de Ni^{2+} en el bulk de los materiales estudiados (Figura 8b). En el espectro del O1s se observa la señal esperada para los iones óxidos (O^{2-}) a la energía característica de esta especie en el LNMO, tanto para el *bulk* sobre 528 eV, como para la superficie sobre los 529 eV. Es notorio la ausencia de señales por encima de 530 eV, lo que indica que el material no contiene especies CO_3^- , OH^- , C-O, etc. como impurezas en la superficie de sus partículas o se encuentran en concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica (1% molar).

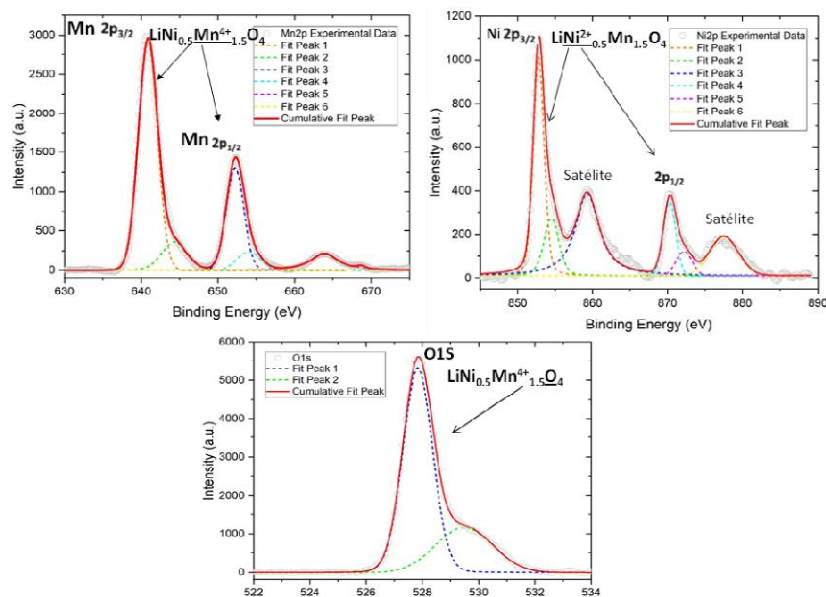


Figura 6: Espectro de XPS obtenidos al registrar con mayor resolución las regiones de fotoemisión del Mn2p, Ni2p y O1s en la muestra NMPFe-2.8. Fuente: Elaboración propia.

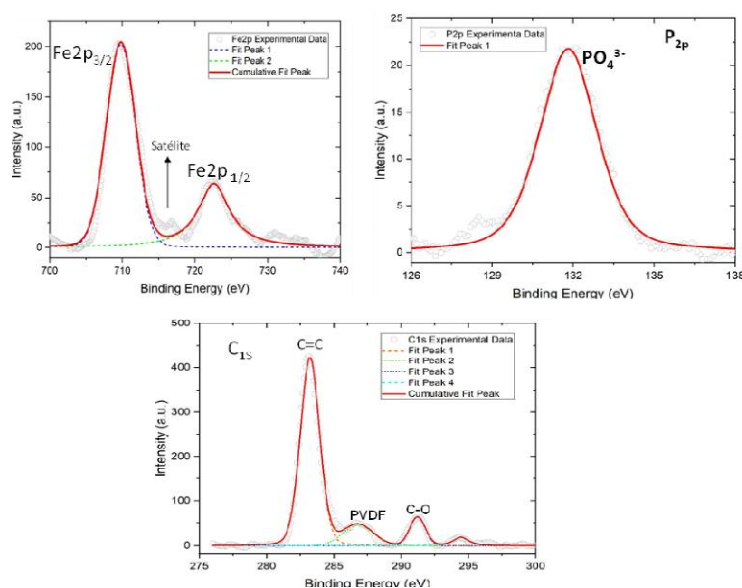


Figura 7: Espectro de XPS obtenidos al registrar las regiones de fotoemisión del Fe2p, P2p y C1s en la muestra NMPFe-2.8. Fuente: Elaboración propia.

Respecto a las especies minoritarias presentes en el NMPFe-2.8 producto al dopaje con Fe y P, en la Figura 7 se muestran los espectros de XPS de alta resolución registrados en la zona energética de estas especies. También se incluye un análisis de la señal de carbono.

A través de este análisis se verifica que la especie de Fe presente en este material dopado es Fe (III) atendiendo a que la energía de ligadura en la zona de Fe 2P_{3/2} y 2p_{1/2} se obtuvo en 710 eV y 717 eV, respectivamente [27]. De igual modo queda demostrado mediante esta técnica que la especie de fósforo que se introdujo como dopante en el LNMO es el fosfato (PO₄³⁻) atendiendo a que la energía de ligadura en la zona de P2pse obtuvo en 132 eV [28]. Posterior a este valor no se aprecia ninguna señal adicional que pudiera atribuirse a otra especie de fósforo como por ejemplo (P₂O₇⁴⁻) cuya señal se espera sobre los 133 eV [28].

El espectro de alta resolución obtenido para el carbono, permitió identificar que la superficie del óxido NMPFe-2.8 se encuentra contaminado con especies de C que provienen de los materiales que se manipulan en la caja seca donde se preparan los electrodos y se ensamblan las celdas de Li, lo que es completamente posible. En particular la zona del C1s, aparece una señal sobre los 284 eV típica de material grafitico (C=C) [29] atribuido a carbón *black* o carbón súper P y otros empleados en la preparación de electrodos, posteriormente aparecen señales de C típicas del PVDF [29] aglutinante usado en la preparación de los electrodos para baterías de Li.

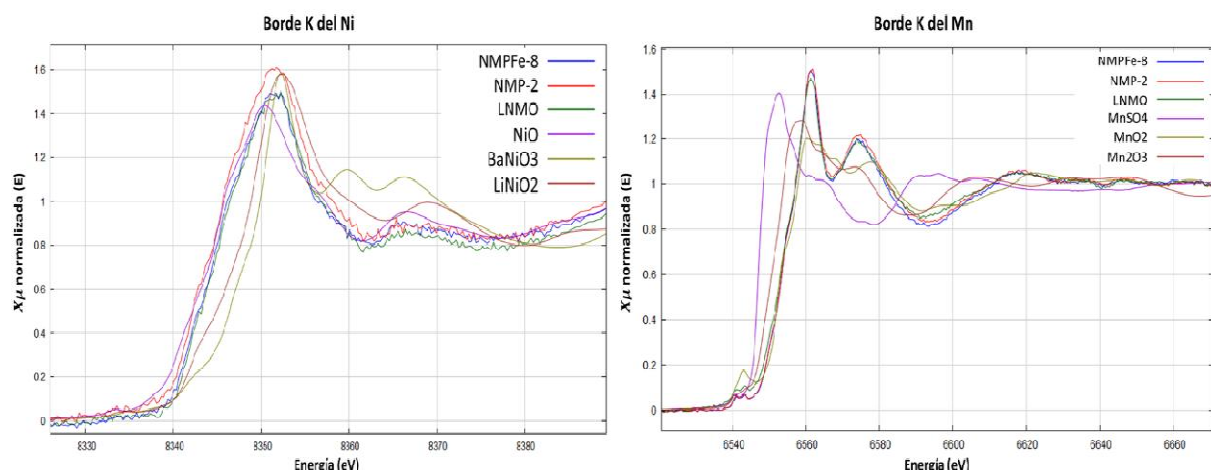


Figura 8: Espectros de Absorción de Rayos X cerca del borde (XANES) de las muestras LNMO, NMP-2 y NMPFe-8. Se añaden espectros de muestras patrones para los posibles estados de oxidación del Ni y el Mn. Fuente: Elaboración propia.



3.1 Comportamiento Magnético

Las curvas del inverso de susceptibilidad magnética en función de la temperatura fueron ajustadas en la región de alta temperatura ($275\text{ K} - 300\text{ K}$) con la ley de Curie-Weiss a fin de determinar la Temperatura de Curie y el momento magnético efectivo (μ_{eff}). En todas las muestras se obtuvieron temperaturas de Curie positivas lo que indica la presencia de interacciones de tipo ferromagnéticas en los materiales. La Figura 9a muestra el comportamiento del momento magnético a temperatura ambiente con el porcentaje de dopaje con Fe.

La muestra LNMO presenta un momento magnético de $3.86\ \mu_B$ superior al teórico ($3.64\ \mu_B$) y a lo experimentalmente obtenido por otros autores ($3.02\ \mu_B$) [30]. En 4% de Fe se aprecia una ligera disminución del momento efectivo en las muestras co-dopadas a valores de $3.86\ \mu_B$ y $3.75\ \mu_B$, respectivamente. Esto se debe a la expansión de la celda unitaria y, por ende, de la distancia entre metales de transición vecinos, observada por DRX. Esto provoca un debilitamiento de la componente orbital del momento efectivo al debilitar las interacciones de superintercambio de los orbitales d_{xy} (o d_{xz} , o d_{yz}) de cationes vecinos de Mn^{4+} , tal como explica Branford y colaboradores [31]. A partir del 6% (muestra NMPFe-6), esta tendencia se revierte ($3.88\ \mu_B$), alcanzándose un máximo en el valor del momento efectivo en la muestra NMPFe-8 de $4.88\ \mu_B$, mientras la muestra NMPFe-2.8, libre de Li_3PO_4 en su composición, alcanzó $5.96\ \mu_B$. Esto solo puede ser explicado por la aparición de interacciones de superintercambio $Fe^{3+}-Fe^{3+}$, cuya existencia está condicionada por la presencia del grupo PO_4^{3-} (P^{5+}), cuyo momento dipolo es muy elevado y contrae la estructura como se observó por DRX. Nótese que para similares porcentajes de Fe, pero sin dopaje con P, no ocurre esta elevación del momento efectivo para 8% de Fe. A partir del 10% (muestra NMPFe-10), el momento efectivo vuelve a disminuir, lo cual está asociado a la presencia de Fe^{3+} en posiciones tetraédricas 8a, determinado mediante los refinamientos estructurales (no se incluyen en este reporte) que interactúan antiferromagnéticamente con los iones magnéticos de los sitios 16d. Para 15% se vuelve a apreciar un aumento del momento efectivo, pero en este caso está relacionado con la segregación de una fase colateral ferrosa. La aparición de histéresis en estas composiciones (Figura 9b) es evidencia inequívoca de ello pues las fases magnéticas duras presentan temperaturas de Curie muy superiores a la ambiente,

mientras las calculadas para el sistemas LNMO dopado se distribuyen alrededor de los 100 K. Por DRX fue posible determinar que esta fase colateral se trata de LMO dopado con Fe, lo cual explica el comportamiento magnético de esta muestra. Este incremento del momento efectivo como resultado de la fase colateral es aún más pronunciado en la muestra de referencia NMFe-15 ($5.16\mu_B$), donde se precipitó mayor cantidad de esta fase.

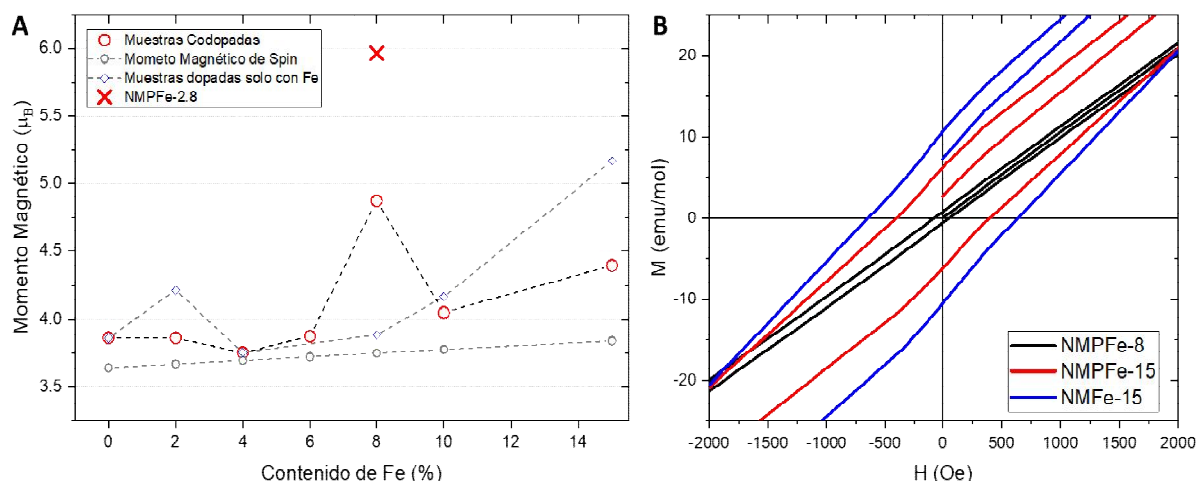


Figure 9: Momento magnético teórico (componente de spin) y experimental (momento efectivo) de la muestra LNMO (0% of Fe), y las familias de muestras codopadas NMPFe-x ($x = 2, 4, 6, 8, 10, 15$) dopadas solo con Fe NMFe-x ($x = 2, 4, 8, 10, 15$). Fuente: Elaboración propia.

4. Conclusiones

Para el desarrollo de multifuncionalidad en el sistema LNMO se propuso una estrategia de dopaje catiónico consistente en codopar con P (0 – 7.5%) y Fe (0 – 15%), la cual fue llevada a cabo exitosamente manteniéndose la estructura favorable para la aplicación ($Fd\bar{3}m$) al mismo tiempo que se mejoraron parámetros estructurales y morfológicos. Se demostró la presencia de los dopantes tanto en el *bulk* como en la superficie de los materiales dopados. Se demuestra que la especie de fósforo introducida es el ion fosfato PO_4^{3-} . Se demuestra que el Fe^{3+} se introduce en la estructura espinela, ubicándose en sitios octaédricos para composiciones entre 2% y 8 % y en sitios tetraédricos para composiciones superiores a 8 %, precipitando posiblemente como ferrita para composiciones superiores a 10 %.

El análisis estructural y de las propiedades magnéticas de las familias de óxidos obtenidas permitió demostrar el efecto sinérgico del co-dopaje en la potenciación de las



propiedades magnéticas del material, así como determinar la composición óptima (NMPFe-2.8) donde se maximiza la respuesta magnética del material. En este caso se trata de una propiedad intrínseca de la fase de interés y no de una fase colateral. Además, se observó un incremento inusual del momento efectivo en la muestra de referencia NMFe-15 provocado por la precipitación de una fase colateral magnética dura. En vista a ello ambas muestras fueron seleccionadas para su evaluación electroquímica en celdas magneto-asistidas, la que se muestra en la ponencia #9733 *"Baterías de Litio magneto-asistidas basadas en cátodos LNMO funcionalizados para aplicaciones de alta potencia"*.

5. Referencias bibliográficas

1. Pillot, C. *The rechargeable battery market and main trends 2018–2030*. in *36th annual international battery seminar & exhibit*. avicenne energy. 2019.
2. Pillot, C. *The rechargeable battery market and main trends 2016–2025*. in *Proceedings of the 33rd Annual International Battery Seminar & Exhibit, Fort Lauderdale, FL, USA*. 2017.
3. Wentker, M., M. Greenwood, and J. Leker, *A bottom-up approach to lithium-ion battery cost modeling with a focus on cathode active materials*. Energies, 2019. **12**(3): p. 504.
4. Li, Y., et al., *Multifunctional Silane Additive Enhances Inorganic–Organic Compatibility with F-rich Nature of Interphase to Support High Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite Pouch Cells*. Advanced Functional Materials, 2024: p. 2312921.
5. Deng, Y.-F., et al., *Impact of P-doped in spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ on degree of disorder, grain morphology, and electrochemical performance*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(22): p. 7734-7742.
6. Mao, J., et al., *The effect of cobalt doping on the morphology and electrochemical performance of high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material*. Solid State Ionics, 2016. **292**: p. 70-74.
7. Pillai, A.M., et al., *Surface engineering of Li_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₂ 5 cathode material using TiO₂ nanoparticles: An approach to improve electrochemical performance and thermal stability*. Journal of Alloys and Compounds, 2024. **976**: p. 173064.
8. Shimokawa, K., et al., *Optimizing LiMn_{1.5}M_{0.5}O₄ cathode materials for aqueous photo-rechargeable batteries*. Chemical Communications, 2023.
9. Shen, K., X. Xu, and Y. Tang, *Recent progress of magnetic field application in lithium-based batteries*. Nano Energy, 2022. **92**: p. 106703.



10. Rodríguez, R.A., et al., *P, Fe co-doped LiMn₂O₄, a multifunctional material to boost fast charging of lithium-ion batteries assisted by magnetic field*. 2025. **8**: p. 100314.
11. Rodríguez, R.A., et al., *P and Fe doping, a strategy to develop light and magnetic responsive multifunctional materials: The case of LiMn₂O₄*. Journal of Alloys and Compounds, 2024. **978**: p. 172837.
12. Arabolla Rodriguez, R., et al., *Manganese Spinel co-doped with iron and phosphorous for photo or magnetic field assisted Li-ion cells and their preparation method, in WIPO-PCT*. 2024: Reino Unido.
13. Balakrishnan, N. and W. Chen, *Handbook of tables for order statistics from lognormal distributions with applications*. 1999: Springer Science & Business Media.
14. Dent, A.J., et al., *B18: A core XAS spectroscopy beamline for Diamond*. Journal of Physics: Conference Series, 2009. **190**: p. 012039.
15. Ravel, B. and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**(4): p. 537-541.
16. Manthiram, A., K. Chemelewski, and E.-S. Lee, *A perspective on the high-voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode for lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(4): p. 1339-1350.
17. Kim, J.-H., et al., *Phase Transitions in Li_{1-δ}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ during Cycling at 5 V*. Electrochemical and solid-state letters, 2004. **7**(7): p. A216.
18. Bhatia, A., et al., *Detailed redox mechanism and self-discharge diagnostic of 4.9 V LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode revealed by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(23): p. 13496-13505.
19. Aklalouch, M., et al., *Environmentally friendly 5 V cathode based on Fe-doped LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel for Li-ion batteries*. Materials Today: Proceedings, 2021. **37**: p. 3951-3957.
20. Yu, Z.-m. and L.-c. Zhao, *Structure and electrochemical properties of LiMn₂O₄*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(3): p. 659-664.
21. Fu, S., et al., *Effect of Fe³⁺ and/or PO₄³⁻Doping on the Electrochemical Performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material for Li-Ion Batteries*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023. **62**(2): p. 1016-1028.
22. Yi, T.-F., J. Mei, and Y.-R. Zhu, *Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries*. Journal of power sources, 2016. **316**: p. 85-105.
23. Boulet-Roblin, L., et al., *Versatile approach combining theoretical and experimental aspects of Raman spectroscopy to investigate battery materials: the case of the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(30): p. 16377-16382.



24. Lin, H., et al., *Crystallographic facet-and size-controllable synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent cyclic stability as cathode of high voltage lithium ion battery*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(30): p. 11987-11995.
25. Liu, H., et al., *Morphological evolution of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries: the critical effects of surface orientations and particle size*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(7): p. 4661-4675.
26. Quinlan, R.A., et al., *XPS studies of surface chemistry changes of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes during high-voltage cycling*. 2013. **160**(4): p. A669.
27. Mullet, M., et al., *XPS study of $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)(oxy)}$ hydroxycarbonate green rust compounds*. 2008. **40**(3-4): p. 323-328.
28. Lin, G. and K.J.J.E.S. Pister, *ELECTROCHEMICAL SOCIETY LETTERS*. 1995. **142**(3).
29. Liang, W., et al., *Granularity control enables high stability and elevated-temperature properties of micron-sized single-crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes at high voltage*. 2021. **7**(5): p. 1049-1060.
30. Amdouni, N., et al., *Magnetic properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemical methods*. 2007. **309**(1): p. 100-105.
31. Branford, W., M. Green, and D. Neumann, *Structure and ferromagnetism in Mn^{4+} spinels: $\text{AM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($A = \text{Li, Cu}$; $M = \text{Ni, Mg}$)*. Chemistry of materials, 2002. **14**(4): p. 1649-1656.