

PREPARACIÓN EN MEDIO ACUOSO DE RECUBRIMIENTOS AMORFOS DE TiO₂ SOBRE PARTÍCULAS DE LNMO

PREPARATION IN AQUEOUS MEDIUM OF AMORPHOUS TiO₂ COATINGS ON LNMO PARTICLES

Ana Laura Díaz-Perera¹ <https://orcid.org/0009-0005-9892-351X>

Carlos Ricardo Milián-Pila¹ <https://orcid.org/0000-0002-0712-8328>

Manuel Ávila-Santos² <https://orcid.org/0000-0001-5638-593X>

Yodalgis Mosqueda-Laffita^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-7864-0994>

Eduardo Lázaro Pérez-Cappe^{1*} <https://orcid.org/0000-0001-7842-2770>

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

²Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA-Legaria), Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México

*Autores para la correspondencia: yodalgis@gmail.com; cappinoli@gmail.com

Recibido: 20 de noviembre de 2024

Aprobado: 14 de diciembre de 2024

RESUMEN

El LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) es un material prometedor para cátodos de alto voltaje en las baterías de ion litio, pero por reacciones con el electrolito, su capacidad se degrada. Esto puede evitarse con recubrimientos superficiales del material activo del cátodo. Se utiliza el método citrato en medio acuoso para recubrir el LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ con TiO₂ amorfo. Se obtuvieron tres recubrimientos, y se evaluó la composición, morfología, estabilidad térmica y conductividad electrónica. Se emplearon para la caracterización fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada. La conductividad electrónica se midió por el método de Kelvin. Entre los recubrimientos preparados, se propone el LNMO-T3, pues la fase amorfa de TiO₂ cubrió homogéneamente las partículas de LNMO con una morfología que se asemeja al recubrimiento físico de tipo núcleo-capa, con una mayor estabilidad térmica y una conductividad electrónica similar a la del material núcleo LNMO.

Palabras clave: recubrimiento superficial amorfo; LNMO; TiO₂; baterías de ion litio.

ABSTRACT

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) is a promising high-voltage cathode material; however, its capacity is degraded by reactions with the electrolyte. Undesired reactions between the cathode and electrolyte in Li-ion batteries can be avoided by surface-coating the active cathode material. We used the citrate method in an aqueous medium to coat the commercial LNMO particles with amorphous TiO₂. Three coatings were obtained to evaluate composition, morphology, structure thermal stability and electronic conductivity. Several characterization techniques were used: X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and attenuated total reflection. The electronic conductivity was measured using the Kelvin Method. Among the prepared coatings, the best was the LNMO-T3, given that the amorphous TiO₂ phase homogeneously covered the LNMO core particles with a morphology that resembled the physical core-shell type coating, a higher thermal stability, and electronic conductivity similar to that of the LNMO core material.

Keywords: amorphous surface coating; LNMO; TiO₂; lithium-ion batteries.

INTRODUCCIÓN

En las baterías de ion litio (BIL), el cátodo tiene un papel significativo al ser la principal fuente de litio. Por lo general, define la capacidad y el costo de la batería. La capacidad específica de los cátodos comerciales, generalmente se degrada por las complejas reacciones que ocurren en la interfase con el electrolito.⁽¹⁾ Este es uno de los principales desafíos ante la creciente demanda de las BIL de mayor densidad de energía, estabilidad y bajo costo.

El óxido de níquel, manganeso y litio ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), conocido en el ámbito comercial como LNMO, ha sido objeto de investigación, debido a su potencial para ser utilizado como material activo del cátodo en BIL que trabajen a alta potencia.⁽¹⁾ Sus principales ventajas radican en su bajo costo y alto voltaje de inserción de Li^+ (4.7 V). A pesar de las posibilidades que tiene para almacenar altas cantidades de carga (147 mAh/g a altas tasas de corrientes, varios fenómenos físico-químicos que se producen en el mismo, limitan su capacidad de almacenamiento de carga a unos 110-130 mAh/g, la que es considerada como moderada para dispositivos comerciales.

La ocurrencia de reacciones colaterales por la interacción del electrolito con la superficie de las partículas del óxido LNMO es uno de los motivos principales que limita el uso de este material en dispositivos comerciales.⁽¹⁾ Su alto voltaje de trabajo representa un reto para su uso con electrolitos líquidos convencionales, como el hexafluoruro fosfato de litio (LiPF_6) (1M) 50 % v/v etilencarbonato/dimetilcarbonato. Dicho voltaje de trabajo provoca la descomposición redox del electrolito líquido sobre la superficie del óxido, inhabilitando, eventualmente, el transporte de carga, y disminuyendo la eficiencia coulombica, energética, y la capacidad de almacenamiento de carga con el número de ciclos.⁽²⁾

Se conoce, que las reacciones indeseadas entre el cátodo y el electrolito de las BIL, se pueden evitar con estrategias de dopaje estructural y recubrimiento superficial del material activo del cátodo.^(3,4) En particular, el tipo de material de recubrimiento y la naturaleza de la tecnología utilizada, pueden tener una influencia importante en el rendimiento del material catódico que se desea recubrir. Se han abordado en varios estudios diferentes materiales, que incluyen al TiO_2 , pero hallar el óptimo es una respuesta que está lejos de ser clara,^(2,5,6) pues depende de diversos

factores difíciles de controlar relacionados con la superficie del material activo, su historia térmica y su interacción con el material de recubrimiento.⁽²⁾ El método de recubrimiento debe ser además simple, flexible, de bajo costo y amigable con el medio ambiente, para que sea competitivo.

El TiO_2 , por su estructura abierta con presencia de túneles, tanto en su polimorfo rutilo como en la anatasa, tiene una conductividad iónica de Li^+ moderada, sobre los $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 300K.^(7,8) Sin embargo, Yildirim *et al.*⁽⁹⁾, han reportado que estos valores aumentan cuando se inserta 100 % de Li en la fase amorfa de TiO_2 . Por otro lado, su baja conductividad electrónica (del orden de 10^{-13} S/cm) agrega mayor complejidad en el abordaje de un recubrimiento con este material, por lo que su espesor y morfología son parámetros críticos que deben controlarse durante la síntesis para permitir el transporte de cargas eléctricas, necesario en el funcionamiento de las BIL.

Los requisitos para controlar el espesor y la morfología del recubrimiento de TiO_2 , así como para evitar la hidrólisis de Ti (IV) en medios acuosos, explican por qué muchos informes en la literatura se basan en métodos de preparación sofisticados, costosos y no acuosos.^(10,11)

En este trabajo se presenta, por primera vez, un método simple de preparación en medio acuoso, para obtener recubrimientos amorfos de TiO_2 sobre partículas de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Los objetivos principales incluyen desarrollar y optimizar este método, así como caracterizar los materiales obtenidos mediante el análisis de su composición química, morfología, cristalinidad, estabilidad térmica y conductividad electrónica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis

El precursor de TiO_2 (Cit- TiO_2) utilizado en los recubrimientos, se obtuvo mediante la preparación de un citrato de titanio en medio acuoso. Este proceso implica la formación de un sol de complejos citrato-peroxo de titanio. Los complejos de peroxo-hidroxotitanio se obtuvieron mediante la reacción del polvo de titanio metálico con peróxido de hidrógeno, en presencia de amoníaco. Luego, la reacción de intercambio de ligando se promovió agregando ácido cítrico en una proporción molar con titanio 1:1. La disolución se neutralizó con amoníaco a pH ~ 7-8. Se evaporó a 80 °C bajo agitación magnética, hasta

obtener un gel al que se le llamará en adelante, precursor Cit-TiO₂. Este gel precursor se descompuso en una atmósfera de aire a ~ 350-450 °C durante 3 y 6 horas, para establecer comparaciones. Todos los reactivos utilizados, así como sus características, se resumen en la [Tabla 1](#).

Tabla 1- Características de los reactivos utilizados

Reactivos	Procedencia	Pureza
Titanio (Ti)	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
Ácido cítrico anhidro (C ₆ H ₈ O ₇)	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %
Amoníaco (NH ₃ (ac))	Uni-Chem	25-28 %
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂ (ac))	Sigma-Aldrich	30 %
LNMO comercial	Empresa China TOB	99 %

Posteriormente, el precursor Cit-TiO₂ se utilizó para obtener los recubrimientos de tipo húmedo sobre partículas de LNMO. Estos recubrimientos se prepararon para tres por cientos distintos en masa de TiO₂ respecto al LNMO: 1, 3 y 5 %. Se siguió la metodología descrita a continuación. El precursor Cit-TiO₂ se disolvió en agua destilada, y bajo agitación, se añadió LNMO comercial. La mezcla se secó lentamente a 80 °C bajo agitación, luego se pasó a una estufa a la misma temperatura para su secado completo. Los precursores de los recubrimientos se trataron térmicamente en atmósfera de aire a ~350-450 °C durante 2-3 h. En lo sucesivo, se hará referencia a los óxidos LNMO recubiertos con diferentes cantidades de TiO₂, como LNMO-Tx; y a los precursores húmedos de estos compuestos, como LNMO-Px, donde x es el porcentaje en masa de TiO₂. El Cit-TiO₂ y los LNMO-Px se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TG) para determinar la temperatura de descomposición.

Para evaluar el impacto potencial de la morfología del LNMO en la cristalinidad del material de recubrimiento, manteniendo las mismas condiciones de síntesis, se recubrió con 5 % y 15 % de TiO₂ un LNMO sintetizado por sol-gel (denominado LNMO@). Para los compuestos obtenidos con este material, se utilizará la nomenclatura LNMO@-Tx.

Caracterización de materiales

Se realizó el estudio de identificación de fases mediante difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas se obtuvieron en muestras preparadas en polvo, con un difractómetro Bruker D8 Advance, con empleo de radiación de Cu (K α 1 + K α 2; λ = 0,154 248 nm). Los patrones se registraron a temperatura

ambiente, entre 10° y 100° en 2 θ con un paso de 0,030° y tiempo de exposición de 0,5 s.

Los espectros Raman se registraron en un espectroscopio Thermo Fisher Scientific DXR, con láser de 532 nm, un tiempo de exposición de 5 s, y una potencia de trabajo de 5 mW. El intervalo de medición (desplazamiento Raman) fue de 50 a 3 000 cm⁻¹, utilizando un objetivo de 100x. Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se registraron en un espectrofotómetro FT-IR (Spectrum One de Perkin-Elmer), utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés). El intervalo de medición fue de 400 a 4 000 cm⁻¹ con una resolución de 2,0 nm. Los datos de las espectroscopías Raman y FTIR se procesaron con el software OriginPro 2021, los espectros se normalizaron respecto a la banda más intensa.

Para el estudio por microscopía electrónica de barrido con sonda de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (SEM-EDS), se utilizó un microscopio electrónico JEOL JSM-6390 acoplado a una sonda Inca X-sight (modelo 7852 del Instituto Oxford), con un voltaje de aceleración de electrones de 20 kV. El estudio morfológico SEM se realizó con un microscopio electrónico TESCAN Vega3 SBH. Se midieron un total de 55 granos, utilizando el software libre Image J. Los datos de tamaño de partícula medidos se procesaron en el asistente matemático OriginPro 2021. Se generó un histograma de frecuencia y se ajustó a una distribución normal logarítmica, los datos del ajuste se reportan en la información complementaria.

A fin de cuantificar la morfología de las partículas, se define un factor de forma ([Ecuación 1](#)) a partir de la altura de las caras que las conforman, la cual tiene la expresión:

$$f = h_{111}/(h_{111} + h_{100}); 0 < f \leq 1 \quad (1)$$

donde

h_{111} : altura correspondiente a la cara 111.

h_{100} : altura correspondiente a la cara 100.

Para $f=1$ se tiene una geometría octaédrica perfecta. Para valores de f entre 0 y 1 se tiene geometría octaédrica truncada por los vértices; mientras que para $f=0$ se perdería la geometría octaédrica, y se pasaría a una geometría en forma de paralelepípedo.

Las alturas correspondientes a cada cara de un total de 67 granos de las muestras analizadas, se midieron con el *software* Image J. Se calculó el factor de forma para

cada grano, y se elaboró un histograma de frecuencias con los datos calculados (figura S10 de la información complementaria). Los datos se ajustaron a distribuciones gaussianas, obteniendo un coeficiente R^2 de 0,98 en ambos casos.

Para el análisis de composición por fluorescencia de rayos X de LNMO-T5 en polvo, se utilizó un equipo de fluorescencia Fisherscope X-ray XVD de alto rendimiento, con un sistema de medición programable en los ejes X, Y y Z. Para las muestras LNMO-T1 y LNMO-T3, se usó 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. LNMO-T1 y LNMO-T3 se prepararon en forma de disco de 13 mm de diámetro, prensando los polvos a 3 Mpa. Para LNMO-T5, la composición experimental se determinó directamente, mientras que para LNMO-T1 y LNMO-T3, se utilizó una muestra estándar comercial de LNMO con un 10 % en masa de TiO_2 para la calibración. Se realizaron cinco mediciones por muestra, y los resultados se promediaron. Se obtuvieron desviaciones estándar entre 0,1 y 0,01. La conductividad electrónica de los materiales, se determinó por el método de Kelvin (2).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A} \quad (2)$$

donde

σ : conductividad electrónica

ρ : resistividad

\bar{R} : resistencia promedio:

A: área

l: espesor de la muestra.

Se utilizó una celda tipo Swagelok. La muestra se preparó en forma de discos de 13 mm de diámetro. Para la medición, se utilizó un electrómetro HP, modelo 34401 de Hewlett-Packard.

Con un sensor potenciométrico de oxígeno, específicamente un sensor de óxido de circonio estabilizado con itria (YSZ) que opera a una temperatura de 750 °C o superior, se diseñó y construyó una instalación experimental para medir las presiones parciales de oxígeno, liberadas de los recubrimientos preparados al calentarlos en un amplio intervalo de temperaturas. La presión parcial de oxígeno liberada a una temperatura dada, se calculó a

partir de la ecuación de Nernst.⁽¹²⁾ Para las mediciones, se utilizaron 150 mg de cada material, colocados en un recipiente de platino. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta alrededor de 900 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los precursores

Los espectros FTIR-ATR de Cit- TiO_2 , LNMO-P1, LNMO-P3 y LNMO-P5 se observan en las figuras S1 y S2 de la información complementaria. En el intervalo de 450 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , el espectro del precursor Cit- TiO_2 (figura S1) muestra, principalmente, bandas de vibración de tensión (ν) de baja intensidad, características de los enlaces titanio-oxígeno de las especies trihidroxoperoxotitanato (IV) $[Ti(O_2)(OH)_3]^-$:⁽¹³⁾ en el intervalo de 600-610 cm^{-1} se puede identificar la banda $\nu_s(Ti-O_2)$, entre 525 y 540 cm^{-1} $\nu_{as}(Ti-O_2)$, entre 670 y 690 cm^{-1} $\nu(Ti-OH)$ y alrededor de 856 cm^{-1} $\nu(O-O)$;^(13,14) mientras que en los espectros de los precursores LNMO-P1, LNMO-P3 y LNMO-P5, en este mismo intervalo de frecuencias, principalmente entre 450 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , predominan las bandas de vibración típicas de los enlaces metal-oxígeno de naturaleza Ni-O y Mn-O presentes en el óxido LNMO,⁽¹⁵⁾ lo cual puede ser verificado por comparación con el espectro del LNMO comercial. Los espectros de estos precursores son más complejos que los de los materiales constituyentes, debido a la superposición de las bandas de vibración del Cit- TiO_2 y las del óxido LNMO.

La banda intensa típica del grupo carbonilo $\nu(C=O)$, indicativa de los grupos carboxílicos COOH del ácido cítrico, reportada entre 1720 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} ,^(16,17) desaparece o se transforma en las dos bandas de tensión simétrica y antisimétrica (ν_s y ν_{as}) características de los grupos carboxilato ($-COO-$) enlazadas a los iones metálicos (figura S2), lo que se espera en el intervalo de 1370 cm^{-1} a 1410 cm^{-1} .⁽¹⁶⁾ Esto revela, que el ácido cítrico añadido en la síntesis de los precursores se transformó completamente en carboxilatos. La presencia de iones amonio (NH_4^+) en los precursores, resultante de la neutralización con $NH_3(ac)$ durante la síntesis, deforma y ensancha la banda simétrica (ν_s) del grupo carboxilato, debido a que su vibración de balanceo antisimétrica ($\delta_{as}NH_4^+$) se espera en este intervalo de frecuencias, específicamente entre 1400 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} (16). Por otra parte, la banda antisimétrica (ν_{as}) del grupo

carboxilato también se deforma y ensancha debido a la influencia de la banda de balanceo $\delta\text{H}_2\text{O}$ (1625 cm^{-1} - 1630 cm^{-1}) del agua de humedad presente en estos materiales.⁽¹⁷⁾

Entre 2000 cm^{-1} y 2200 cm^{-1} , se observan dos bandas poco intensas asignadas a especies de CO_2 atmosférico.⁽¹⁶⁾ Posteriormente, entre 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , se observan dos bandas de baja intensidad asignadas a vibraciones de enlaces C-H típicas del esqueleto de los citratos precursores.^(16,17) La presencia de iones amonio (NH_4^+) se confirma por una banda débil entre 3100 cm^{-1} y 3150 cm^{-1} , asignada a la vibración antisimétrica, ν_{as} , de los enlaces N-H.^(16,18) Esta banda aparece ensanchada, y se superpone con la banda de tensión del agua coordinada ($\nu\text{H}_2\text{O}$), identificada entre 3200 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} , lo que indica la formación de puentes de hidrógeno $\text{NH}_4\text{-H}_2\text{O}$.⁽¹⁶⁾ Los resultados anteriores demuestran, que los precursores LNMO-P1, LNMO-P3 y LNMO-P5 están formados, principalmente, por LNMO y citratohidroxoperoxotitanato de amonio.

El comportamiento térmico de los precursores Cit-TiO₂, LNMO-P1, LNMO-P3 y LNMO-P5, se analizó por termogravimetría (TG), como se muestra en la figura S3 de la información complementaria. El termograma de Cit-TiO₂ muestra las pérdidas de masa, características de los citratos en general.⁽¹⁹⁾ Entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $120\text{ }^\circ\text{C}$, se produce una primera etapa de pérdida de masa de un 14,5 % (indicada en la figura S3 con una línea discontinua), proceso que se asigna a la evolución del agua de humedad presente en el Cit-TiO₂, previamente identificada por FTIR. Posteriormente, entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, se observan varios escalones de pérdida de masa, con una pérdida total de un 79 %, los cuales se asignan a los diferentes procesos de deshidratación y descarboxilación de los grupos carboxilatos,⁽¹⁹⁾ unidos a la evolución de NH_3 y H_2O provenientes de los grupos amonio (NH_4^+) e hidroxilo (OH^-), que forman parte de la composición de este precursor. La etapa final de descomposición del precursor Cit-TiO₂ en este intervalo de temperatura se asigna a la combustión de la materia orgánica remanente. Posterior a $450\text{ }^\circ\text{C}$, el producto

resultante de la descomposición del Cit-TiO₂ no pierde masa durante su calentamiento hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$, y su masa final es de 6,5 % acorde con lo esperado.

Los precursores LNMO-P1, LNMO-P3 y LNMO-P5 tienen un comportamiento similar a Cit-TiO₂, en cuanto al número de procesos térmicos, en los que se pierde la masa del citrato que los forman. Las diferencias se centran en el porcentaje de agua de humedad y la masa final del material LNMO-Tx a $450\text{ }^\circ\text{C}$, lo que es coherente con las diferentes y menores cantidades de precursor de tipo citrato, que componen estos materiales de acuerdo con el proceso de síntesis ($\text{LNMO-P1} < \text{LNMO-P3} < \text{LNMO-P5}$). También se observa una ligera pérdida de masa (aproximadamente 1 %) después de $650\text{ }^\circ\text{C}$, atribuible a la pérdida de oxígeno típica de la transformación térmica de la fase desordenada del óxido LNMO.⁽²⁰⁾

El patrón de DRX del precursor Cit-TiO₂ (figura S4 en la información complementaria) indica, que está constituido por un material amorfo mezclado con una fase de citrato de amonio. El análisis de DRX (figura S5) del residuo obtenido después de tratar térmicamente el Cit-TiO₂ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres y seis horas, identificó una mezcla de los polimorfos anatasa y rutilo de TiO₂ en ambos casos, aunque en la descomposición de tres horas predomina la fase anatasa.

Caracterización de los recubrimientos

Las composiciones cualitativas y cuantitativas de los óxidos recubiertos LNMO-T1, LNMO-T3 y LNMO-T5 se estimaron por FRX (Tabla 2). LNMO-T1 y LNMO-T3 también se analizaron mediante la técnica SEM-EDS. Los espectros de FRX mostraron que las muestras contienen Ni, Mn y Ti como los únicos elementos metálicos detectables por esta técnica en atmósfera de aire. Esta técnica no detecta Li en ninguna otra condición por su baja densidad electrónica.

Las ligeras desviaciones de los valores experimentales respecto a los teóricos para los elementos Mn y Ni, pueden esperarse debido a la compleja morfología del

Tabla 2- Composición experimental de los óxidos recubiertos LNMO-T expresada en % en masa (m_{exp}). Se presentan los valores de la composición teórica en % en masa (m_t) y las relaciones másicas experimentales (R_{exp}) y teóricas (R_t) de Mn/Ni y Mn/Ti

Muestra	% m_{exp} Mn	% m_t Mn	% m_{exp} Ni	% m_t Ni	% m_{exp} Ti	% m_t Ti	R_t Mn/Ni	R_{exp} Mn/Ni	R_t Mn/Ti	R_{exp} Mn/Ti
LNMO-T1	70,0	73,0	29,3	26,0	1,2	1,0	2,8	2,5	75,3	72,3
LNMO-T3	68,0	71,6	28,8	25,5	3,4	2,9	2,8	2,5	25,1	24,9
LNMO-T5	66,86	70,29	28,67	25,04	4,48	4,67	2,81	2,33	15,05	14,93

compuesto, pues el núcleo de LNMO al tener una capa de TiO₂ en su superficie es el material menos expuesto al haz de rayos X. Teniendo esto en cuenta, se considera que los valores obtenidos son válidos, en particular los obtenidos para el Ti, lo que permite asegurar que en los LNMO-T, la composición nominal (1, 3 y 5 %) se corresponde con la experimental.

Los resultados del estudio de homogeneidad composicional realizado por SEM-EDS para los óxidos recubiertos LNMO-T1 y LNMO-T3, se muestran en las figuras S6 y S7 de la información complementaria. La [Tabla 3](#) resume las cantidades observadas experimentalmente y las teóricas. Este estudio confirmó que las muestras contienen, principalmente, Mn, Ni y Ti, y que estos elementos están distribuidos, de manera homogénea en los materiales estudiados.

Un estudio de homogeneidad composicional mediante SEM-EDS, denominado comúnmente mapeo (figuras S6(D) y S7(D)), muestra una distribución uniforme de los elementos Mn, Ni y Ti en la escala micrométrica

analizada para ambos recubrimientos. No obstante, en LNMO-T3, la distribución de Ti reproduce mejor el patrón morfológico del área inicial, lo que confirma una posible menor homogeneidad en la distribución de Ti en las partículas de LNMO en LNMO-T1.

La fase principal detectada por DRX ([Figura 1](#)) en todas las muestras, correspondió a la fase espinela de LNMO. Las reflexiones más intensas se indexaron según la base de datos ICSD-2023 (COD 4002459 ICSD), y se identificaron con líneas de color negro.

Como fase minoritaria, se detectó la fase espuria tipo cloruro de sodio Li_xNi_{1-x}O, señalada con (*). Esta fase suele aparecer como una impureza asociada a la fase desordenada Fd3̄m del óxido LNMO,⁽²¹⁾ el análisis por espectroscopía Raman (figura S8 de la información complementaria), confirma que la fase Fd3̄m es la presente en el LNMO empleado, y que esta se preserva después del proceso de recubrimiento con TiO₂.

En la [Figura 1](#) se señala con líneas discontinuas la posición en 2θ de las reflexiones más intensas, reportadas para las dos fases más estables de TiO₂,

Tabla 3- Relación teórica (R_t) y experimental (R_{exp}) para el análisis global y puntual del análisis composicional por SEM-EDS para los óxidos recubiertos LNMO-T1 y LNMO-T3

Muestras	R _t Mn/Ni	R _{exp} análisis global Mn/Ni	R _{exp} análisis puntual Mn/Ni	R _t Mn/Ti	R _{exp} análisis global Mn/Ti	R _p análisis puntual
LNMO-T1	2,81	2,49	2,58	75,26	47,74	55,77
LNMO-T3	2,81	2,03	2,26	25,09	19,19	17,69

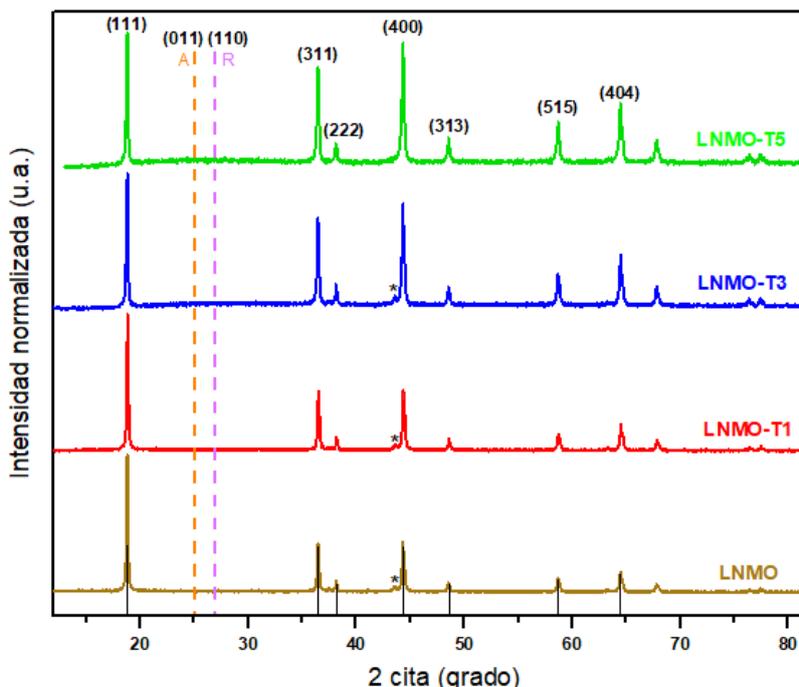


Fig. 1- Difractogramas del LNMO comercial y los óxidos recubiertos LNMO-T. Se señala con líneas discontinuas la posición en 2θ de las reflexiones más intensas reportadas para las fases anatasa y rutilo del TiO₂

según la base de datos ICSD-2023, anatasa (A, rojo) (CC 9853 ICSD) y Rutilo (R, lila) (CC 16636 ICSD). Estas no pudieron detectarse en los difractogramas. Sin embargo, al amplificar el intervalo angular de 20° - 35° en el patrón de LNMO-T5 (Figura 2), se observa una ligera elevación del fondo en la región donde se esperarían las reflexiones más intensas de estos polimorfos de TiO_2 (planos 011 y 110, respectivamente). Esta elevación del fondo sugiere la presencia de una fase amorfa de TiO_2 en la superficie del óxido LNMO-T5, hecho favorable para la funcionalidad buscada en estos materiales, pues se ha reportado que las fases amorfas de TiO_2 , permiten una mayor difusión de Li^+ desde el material activo LNMO hacia la interfaz con el electrolito.⁽⁹⁾

El estudio mediante FTIR-ATR (Figura 3) confirma la deposición de una fase de TiO_2 sobre la superficie del LNMO comercial. Las bandas vibracionales de la fase desordenada del LNMO, ubicadas, según la literatura,⁽¹⁵⁾ en 464 cm^{-1} , 501 cm^{-1} , 555 cm^{-1} , 589 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 624 cm^{-1} y 646 cm^{-1} , y asignadas a vibraciones de enlaces Ni-O y Mn-O, predominan en todos los espectros. Sin embargo, se observa que estas bandas se deforman y ensanchan en los intervalos $493\text{-}579\text{ cm}^{-1}$ y $594\text{-}639\text{ cm}^{-1}$ con el aumento de la concentración de TiO_2 . En estos dos intervalos de frecuencia, se agrupan las bandas vibracionales más intensas de los enlaces Ti-O, reportadas para las fases cristalinas de rutilo (681 cm^{-1} , 514 cm^{-1} , 406 cm^{-1}) y la anatasa (423 cm^{-1} , 503 cm^{-1} , 668 cm^{-1} , 762 cm^{-1})⁽²²⁾. Estas bandas no se observan nítidamente, debido a

que el entorno local del Ti en esos materiales, no es exactamente el mismo que en dichas fases cristalinas; además, influye la superposición con las bandas de la fase LNMO, que es mayoritaria en los recubrimientos. Con excepción de la muestra LNMO-T3, la banda de baja intensidad del LNMO prístino, ubicada entre 594 cm^{-1} y 605 cm^{-1} , asignada a las vibraciones Ni-O,⁽²³⁾ se vuelve más intensa que sus vecinas, a medida que aumenta el porcentaje de TiO_2 , lo cual puede relacionarse con la superposición de las vibraciones de los enlaces Ti-O. En LNMO-T3, la banda, Ni-O F_{2g} , se ensancha y se desplaza 3 cm^{-1} hacia frecuencias más altas, lo que puede indicar un fortalecimiento del enlace Ni-O. Además, existe la posibilidad de que el titanio presente en el recubrimiento dope superficialmente el material.⁽²³⁾ En concordancia con lo dicho, el estudio por espectroscopía Raman que se realizó en LNMO, LNMO-T1 y LNMO-T3, evidenció que para el LNMO, solo se encuentra la banda F_{2g} Ni^{2+} en 491 cm^{-1} , pero en LNMO-T1 y LNMO-T3 aparece también la banda F_{2g} Ni^{3+} , siendo más intensa en LNMO-T3.⁽²⁴⁾ Las asignaciones de las bandas en cada uno de los espectros se pueden consultar en la información complementaria.

En la Figura 2, se comparan los patrones de DRX de los recubrimientos LNMO-T5 y LNMO-T15 preparados con LNMO comercial, y los de LNMO@-T5 y LNMO@-T15 sintetizados con LNMO@ sintético. En el intervalo angular en 2θ de 15° a 40° , las reflexiones correspondientes a las fases de los óxidos iniciales utilizados en cada recubrimiento

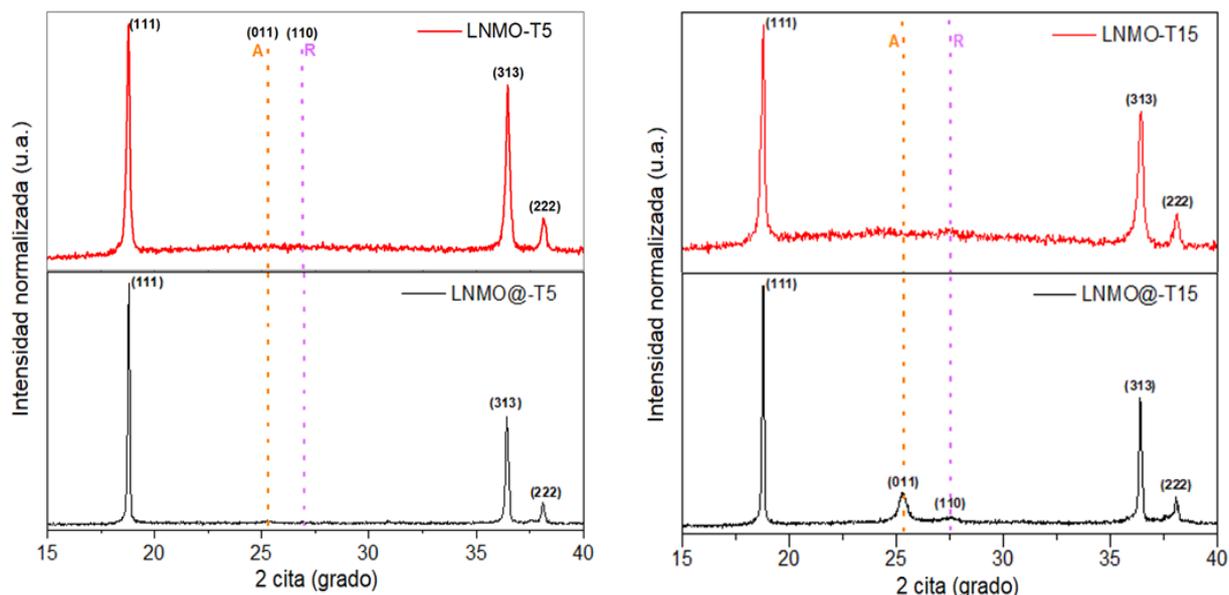


Fig. 2- Patrones de difracción de rayos X de los óxidos recubiertos LNMO-T5 y LNMO-T15 obtenidos con LNMO comercial y LNMO@ sintético. Posición de las reflexiones más intensas de las fases Anatasa (A, en naranja) y Rutilo (R, en violeta) del TiO_2

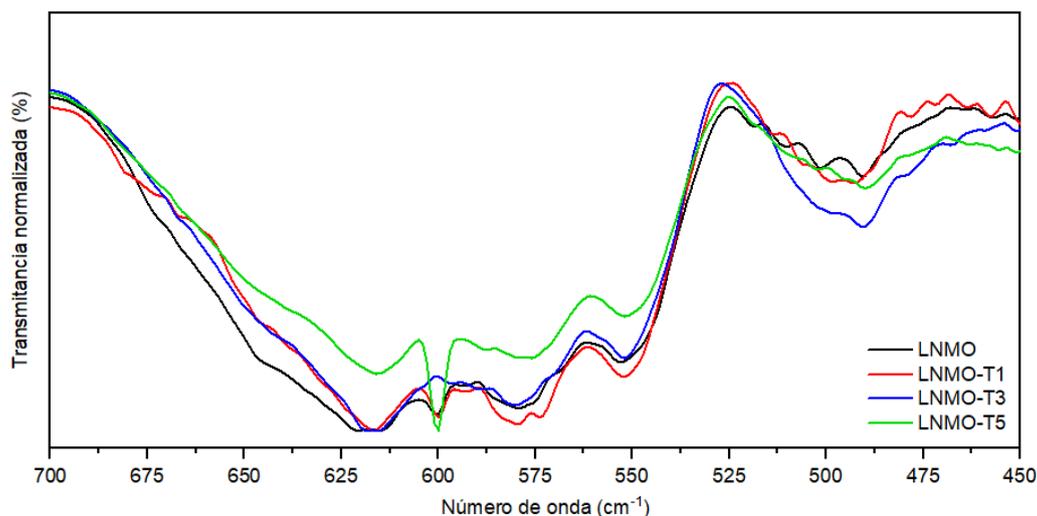


Fig. 3- Espectros normalizados de FTIR registrados por ATR del LNMO comercial de partida y los óxidos recubiertos LNMO-T1, LNMO-T3 y LNMO-T5

(LNMO comercial y LNMO@) no muestran ninguna diferencia entre ellos. Sin embargo, en los recubrimientos realizados con LNMO@, se identifican las reflexiones más intensas de la fase anatasa a $25,3^\circ$ (plano 011) y del rutilo a $27,5^\circ$ (plano 110) en 2θ , a diferencia de aquellos realizados con LNMO comercial, en los que no se favorece la cristalización de estos polimorfos de TiO_2 . Una explicación para este hecho se puede encontrar en las características morfológicas de los materiales iniciales, el LNMO@ sintético y el LNMO comercial, específicamente en el grado de truncamiento de los granos octaédricos.

Como se muestra en la [Figura 4](#) (A y B), la forma de las partículas de los LNMO empleados como núcleos de los recubrimientos, son octaedros truncados (se identifican las caras 111 y 100) para ambos materiales. El tamaño promedio de partícula es de $1,63 \pm 0,02 \mu\text{m}$ para el LNMO comercial, y de $1,53 \pm 0,02 \mu\text{m}$ para el LNMO@ sintético, de acuerdo con los datos obtenidos con el ajuste a distribuciones normales logarítmicas de los histogramas de frecuencias (figura S9).

Según los resultados alcanzados del factor de forma para las partículas en cada uno de los materiales, se construyeron los histogramas correspondientes, y se ajustaron a una distribución gaussiana (figura S10 de la información complementaria). Del ajuste se obtuvo, que el valor medio del factor de forma para el LNMO comercial es $0,668 \pm 0,006$, y para el LNMO@ sintético es $0,722 \pm 0,005$. Este resultado indica, que en ambos materiales la cara 111 predomina sobre la 100, pero en el LNMO@ sintético el predominio es mayor. De acuerdo con esto, en principio, el plano

cristalino más accesible desde la superficie es el 111 de ordenamiento ABC, que caracteriza las estructuras cúbicas centradas en las caras como la espinela LNMO. Por tanto, es de esperar que el crecimiento cristalino, tanto de la fase rutilo con apilado ABA, como de la anatasa, cuyo apilado es ABC,⁽²⁵⁾ se favorezca más en la superficie 111, donde existe el esqueleto de iones óxidos propicio para la extensión del TiO_2 , a diferencia de la superficie 100, donde predominan los iones metálicos de LNMO. Este experimento permitió conocer la influencia que tiene la morfología del núcleo de LNMO sobre la naturaleza cristalina del recubrimiento de TiO_2 .

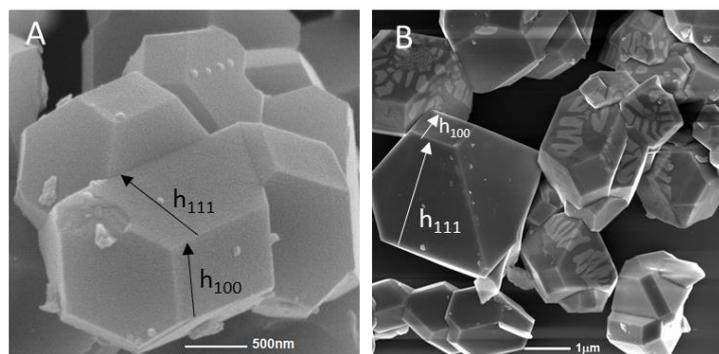


Fig. 4- Micrografías SEM del LNMO comercial (A) a 45 kX y LNMO@ sintético (B) a 15 kX. Se señala con flechas la altura de las caras 111 y 100 del octaedro truncado

En las micrografías SEM de LNMO, LNMO-T1, LNMO-T3 y LNMO-T5 ([Figura 5](#)) se aprecia, que la morfología poliédrica de octaedros truncados de las partículas de LNMO comercial de partida, se pierde con la formación del recubrimiento. En su lugar, se observa una formación granular de partículas nanoestructuradas, de aspecto esferoide y

heterogéneo, con áreas prominentes de alta concentración de estas partículas en el LNMO-T1; mientras que el LNMO-T3 mostró una superficie menos granular, más compacta y homogénea. En LNMO-T1 se aprecian zonas aparentemente desnudas del núcleo (óxido de LNMO), señaladas con un cuadro rojo; esta misma observación se pudo hacer en imágenes de mayor magnificación obtenidas para el LNMO-T5. Por dicha técnica, no se evidencia en estas áreas deposición de TiO_2 , dejando la superficie del LNMO expuesta. Se considera, que de las composiciones estudiadas LNMO-T3 posee la concentración de TiO_2 que logra cubrir las partículas del núcleo LNMO con una distribución más homogénea, y con una morfología que asemeja al recubrimiento de tipo núcleo-capa que se reporta en la literatura.⁽²⁶⁾

Se realizó un estudio de homogeneidad morfológica y composicional por SEM-EDS (figura S11 de la información complementaria) de la superficie de las tabletas preparadas con LNMO-T1 y LNMO-T3, para el estudio de su conductividad electrónica, en comparación con el material del núcleo (LNMO comercial). Se evidencia, que en la superficie de las pastillas de LNMO-T1 existen abundantes montículos de material de recubrimiento, con una concentración de Ti superior a la que se determina en zonas aparentemente homogéneas. Lo opuesto se observa para LNMO-T3, donde la superficie de las pastillas es muy homogénea, suave, y la concentración de Ti en áreas aparentemente diferentes, difiere solo en un 0,04 %.

Con la finalidad de conocer si la estabilidad térmica del LNMO se preserva luego del recubrimiento, e indirectamente evaluar la efectividad de los

recubrimientos para la protección de la superficie de LNMO, se construyó un set experimental asistido por un sensor de oxígeno tipo YSZ, para medir el porcentaje de oxígeno liberado por el LNMO comercial y el recubrimiento LNMO-T3. Las curvas de fuerza electromotriz (fem) en función de la temperatura, se muestran en la figura S12 de la información complementaria. Se pudo observar que los materiales estudiados son térmicamente muy estables, y en el caso del LNMO-T3 comienza a liberar oxígeno a 570 °C, mientras que el LNMO comercial comienza a perderlo alrededor de los 600 °C. Los valores de fem medidos, y el % O_2 calculado a partir de estos, se resume en la tabla S1 de la información complementaria.

El porcentaje de oxígeno liberado en LNMO comercial es un 50 % mayor que en LNMO-T3, lo cual está en concordancia con los resultados del estudio morfológico, donde se comprobó que el LNMO está completamente recubierto. El hecho de que en LNMO-T3 la superficie de LNMO esté totalmente protegida con TiO_2 , puede provocar que la migración de oxígeno se dificulte debido a esa capa protectora. También es destacable, que la emanación inicial de oxígeno de LNMO-T3 se produce ligeramente antes en temperatura que la del LNMO comercial, esto podría atribuirse a la interacción entre el núcleo de LNMO y el recubrimiento de TiO_2 .

A partir de las mediciones de conductividad electrónica en corriente directa realizadas por el método de Kelvin a estos materiales en forma de pastillas, se puede observar que para todas las muestras, el valor de conductividad es de alrededor de 10^{-9} S/cm (Figura 6). Debido a que el TiO_2 es un semiconductor con un ancho de banda prohibida de

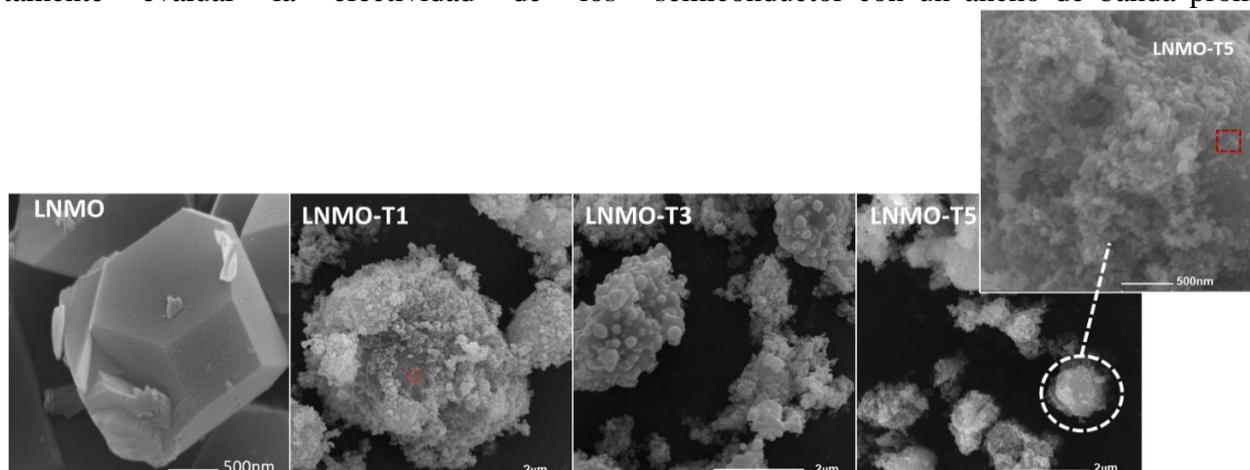


Fig. 5- Imágenes de SEM de los recubrimientos LNMO-T1, LNMO-T3, LNMO-T5 a 20kX (escala de 2 µm) y LNMO prístino y ampliación de LNMO-T5 a 45kX (escala de 500 nm)

aproximadamente 3,0-3,2 eV, dependiendo de la fase,⁽²⁷⁾ mayor que la del núcleo de LNMO (0,487 eV)⁽²⁸⁾, se esperaría una tendencia a disminuir la conductividad electrónica al aumentar el porcentaje de recubrimiento de TiO₂. En estas condiciones, la conducción electrónica del núcleo de LNMO se ve afectada a medida que aumenta el espesor de la capa de recubrimiento superficial. Sin embargo, dicha dependencia no es lineal, porque está relacionada con la homogeneidad y la morfología del recubrimiento. A partir de los resultados anteriormente descritos del estudio morfológico de las tabletas de estos materiales (información complementaria figura S8), se evidenció que el material LNMO-T1 tiene una distribución de titanio heterogénea respecto al LNMO-T3, lo que explica que la muestra LNMO-T1 tenga una conductividad electrónica menor. La conductividad de LNMO-T3 es muy cercana a la del LNMO comercial prístino ($3,18 \cdot 10^{-9}$ S/cm *versus* $3,05 \cdot 10^{-9}$ S/cm), lo cual es favorable para la funcionalidad deseada, ya que la superficie protectora no afecta el transporte de electrones en esta muestra.

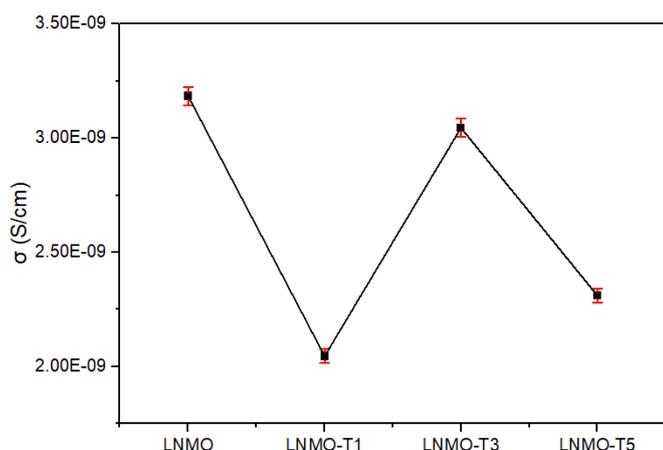


Fig. 6- Conductividad electrónica a temperatura ambiente

CONCLUSIONES

Se empleó para recubrir un método de síntesis que consideramos sencillo y escalable pues se basa en precursores obtenidos en medio acuoso. El método de recubrimiento acuoso utilizado para proteger la superficie del óxido de LNMO con TiO₂ amorfo no degrada la fase Fd $\bar{3}m$ inicial de las partículas de óxido LNMO. Los factores que afectan la funcionalidad de los recubrimientos con este método son el contenido de TiO₂ y la morfología de las partículas de LNMO. Se observó una relación directa entre la prevalencia de la superficie 111 sobre la 100 de las partículas de

LNMO y el grado de cristalinidad del recubrimiento de TiO₂. Entre los recubrimientos estudiados, el LNMO-T3 presentó la mejor funcionalidad. En este material, las partículas de TiO₂ amorfo cubren homogéneamente las partículas del núcleo LNMO, con una morfología similar a la de un recubrimiento físico de tipo núcleo-capa. Se comprobó que en LNMO-T3, la emanación de oxígeno a altas temperaturas se reduce a la mitad respecto al LNMO sin recubrir; la capa de TiO₂ que cubre completamente la superficie de LNMO puede dificultar la migración de oxígeno. La conductividad electrónica del recubrimiento LNMO-T3 es similar a la del material del núcleo, por lo que no representa un impedimento para el transporte de electrones.

Material suplementario disponible en PDF:
Material suplementario

AGRADECIMIENTOS

La investigación que dio lugar a los resultados presentados en esta publicación recibió fondos de la Oficina Cubana de Gestión de Fondos y Proyectos Internacionales bajo el código PN223LH010-4.

Los autores agradecen a Adrián Enríquez Martínez, Arlen Beatriz Pérez Hernández, Yoan Javier Pérez Avilés, Luis A. Tavera Carrasco, Nicolás Sirgado Pérez y Juan Jiménez Chacón por su contribución a la realización de diferentes experimentos que contribuyeron a la comprensión de la investigación; también al equipo del “Laboratorio de LUCES-Estructural” del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales (IMRE) por los servicios prestados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KUENZEL, M. *et al.* “Crystal engineering of TMPO_x-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for high-performance lithium-ion batteries”. *Materials Today*. 2020, **39**, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.003>
- QURESHI, Z. A. *et al.* “Impact of coatings on the electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials: A focused review”. *Ceramics International*. 2022, **48**(6), 7374-7392. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.118>
- WU, P.; ZHANG, Y. “Enhanced Electrochemical Performance of Zr⁴⁺ and Co³⁺ doped LiNi_{0.65}Mn_{0.35}O₂ Cathode Material for Lithium Ion Batteries”.

- International Journal of Electrochemical Science*. 2022, **17**(6), 220646. <https://doi.org/10.20964/2022.06.48>
4. CHEN, T. *et al.* “The CeF₄-coated spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with improved electrochemical performance for 5 V lithium-ion batteries”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022, **33**(15), 11712-11724. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08137-5>
5. PILLAI, A. M. *et al.* “Surface engineering of Li_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_{2.5} cathode material using TiO₂ nanoparticles: An approach to improve electrochemical performance and thermal stability”. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024 **976**, 173064. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173064>
6. DAI, S. *et al.* “Enhanced high-rate cycling performance of LiMn₂O₄ cathode materials by coating nano-TiO₂”. *International Journal of Materials Research*. 2023, **114**(1), 7-15. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2022-0070>
7. WAGEMAKER, M. *et al.* “Two phase morphology limits lithium diffusion in TiO(2)(anatase): a (7)Li MAS NMR study”. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, **123**(46), 11454-11461. <https://doi.org/10.1021/ja0161148>
8. MOITZHEIM, S.; DE GENDT, S.; VEREECKEN, P. M. “Investigation of the Li-Ion Insertion Mechanism for Amorphous and Anatase TiO₂ Thin-Films”. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019, **166**(2), A1. <https://doi.org/10.1149/2.1091816jes>
9. YILDIRIM, H.; GREELEY, J.; SANKARANARAYANAN, S. K. “Effect of concentration on the energetics and dynamics of Li ion transport in anatase and amorphous TiO₂”. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, **115**(31), 15661-15673. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp202514j>
10. HAO, X.; BARTLETT, B. M. “Improving the Electrochemical Stability of the High-Voltage Li-Ion Battery Cathode LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by Titanate-Based Surface Modification”. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013, **160**(5), A3162. <https://doi.org/10.1149/2.025305jes>
11. SONG, Y. W. *et al.* “Surface Modification of High Voltage Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material Manufactured via Co-precipitation”. *Journal of The Electrochemical Society*. 2024, **171**(5), 050558. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad4e6f>
12. FEINER, A. S.; MCEVOY, A. J.. “The Nernst Equation”. *Journal of Chemical Education*. 1994, **71**(6), 493. <https://doi.org/10.1021/ed071p493>
13. DAKANALI, M. *et al.* “A New Dinuclear Ti(IV)–Peroxo–Citrate Complex from Aqueous Solutions. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)–Peroxo–Citrate Speciation”. *Inorganic Chemistry*. 2003, **42**(15), 4632-4639. <https://doi.org/10.1021/ic0343051>
14. SAVINKINA, E. V. *ET AL.* “Introduction of peroxo groups into titania: Preparation, characterization and properties of the new peroxo-containing phase”. *CrystEngComm*. 2015, **17**(37), 7113-7123. <https://doi.org/10.1039/C5CE01090J>
15. WANG, L. *et al.* “A comparative study of Fd-3m and P4₃32 “LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄”. *Solid State Ionics*. 2011, **193**(1), 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.04.007>
16. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6ta Edición. New Jersey: Wiley, 2008. ISBN: 978-0-471-74339-2
17. BICHARA, L. C. *et al.* “Vibrational Study and Force Field of the Citric Acid Dimer Based on the SQM Methodology”. *Advances in Physical Chemistry*. 2011, **2011**, 347072. <https://doi.org/10.1155/2011/347072>
18. WU, H.; CHAN, M.; CHAN, C. “FTIR Characterization of Polymorphic Transformation of Ammonium Nitrate”. *Aerosol Science and Technology*. 2007, **41**, 581-588. <https://doi.org/10.1080/02786820701272038>
19. BANERJEE, S.; KUMAR, A.; DEVI, P. “Preparation of nanoparticles of oxides by the citrate-nitrate process”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011, **104**, 859-867. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1525-6>
20. ZHANG, B.; WANG, Z.; & GUO, H.. “Effect of annealing treatment on electrochemical property of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007, **17**(2), 287-290. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60086-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60086-7)
21. ZHONG, Q. *et al.* “Synthesis and Electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄”. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(1), 205. <https://doi.org/10.1149/1.1837386>
22. ADAMCZYK, A.; DŁUGOŃ, E. “The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, **89**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.018>

23. [OKUDUR](#), F. U. *et al.* "Ti surface doping of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ positive electrodes for lithium ion batteries". *RSC Advances*. 2018, **8**, 7287-7300. <https://doi.org/10.1039/C7RA12932G>
24. BHATIA, A. *et al.* "Detailed redox mechanism and self-discharge diagnostic of 4.9 V $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode revealed by Raman spectroscopy". *Journal of Materials Chemistry A*. 2021, **9**, (13496-13505). <https://doi.org/10.1039/D1TA00989C>
25. HIROI, Z. "Inorganic structural chemistry of titanium dioxide polymorphs". *Inorganic Chemistry*. 2022, **61**(22), 8393-8401. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.2c00945>
26. CHEN, Z. *et al.* "Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries". *Journal of Materials Chemistry*. 2010, **20**(36), 7606-7612. <https://doi.org/10.1039/C0JM00154F>
27. MUNIR, S. *et al.* "Effect of carrier concentration on the optical band gap of TiO_2 nanoparticles". *Materials & Design*. 2016, **92**, 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.022>
28. DENG, J. *et al.* "Improving the fast discharge performance of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel by Cu^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} tri-doping". *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, **677**, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.256>

DECLARACIÓN CONFLICTO DE INTERESES

No se declaran conflictos entre los autores

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Ana Laura Díaz Perera: investigación, curación de datos, análisis formal, visualización, redacción del borrador original.

Manuel Ávila Santos: investigación DRX, curación de datos de DRX, análisis formal DRX.

Carlos Ricardo Milián Pila: conceptualización, análisis formal, metodología, redacción (revisión y edición).

Yodalgis Mosqueda Laffita: conceptualización, análisis formal, metodología, administración del proyecto, supervisión, redacción (revisión y edición).

Eduardo Lázaro Pérez Cappe: conceptualización, administración del proyecto, supervisión, redacción (revisión y edición).