

Francisca Luco<sup>1</sup>

Benjamín Silva<sup>1</sup>

Fabián Castro<sup>1</sup>

Judit Lisoni

*Instituto de Ciencias  
Físicas y Matemáticas,  
Facultad de Ciencias,  
Universidad Austral de  
Chile, Valdivia, Chile.*

Marcos Flores<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Laboratorio de  
Superficies y  
Nanomateriales,  
Departamento de Física,  
FCFM, Universidad de  
Chile, Santiago, Chile.*

## **Fabricación y funcionalización de películas delgadas de LNMO como material catódico para baterías de ion-litio**

Dentro de los materiales catódicos para baterías de ion-litio que existen actualmente, el óxido de níquel manganeso litio (LNMO) tipo espinela se considera una de las mejores alternativas para la próxima generación de baterías en estado sólido de película delgada debido a su alto potencial de operación a altos voltajes ( $\pm 4,7$  V vs. Li /Li<sup>+</sup>), su alta densidad de energía ( $> 1,8$  g cm<sup>-3</sup>), vías tridimensionales de difusión rápida de iones de litio y buena seguridad, entre otras características [1, 2]. Este material libre de cobalto puede reemplazar al óxido de cobalto litio y sus derivados disponibles actualmente en el mercado, que son tóxicos y costosos. La obtención de este material como película delgada se ha limitado a métodos físicos como magnetron sputtering [2, 3] que tiene un elevado costo de operación. Asimismo, la funcionalización de superficies de LNMO con moléculas autoensambladas como agente modificador de la interfase cátodo/electrolito, se ha obtenido mediante técnicas como deposición de capa atómica (ALD) [4] y deposición en fase de vapor [5].

Presentamos el estudio de la síntesis de películas de LNMO por el método de descomposición metalorgánica (MOD) a distintas temperaturas sobre sustratos de acero inoxidable (SS). Esta ruta de síntesis es más sencilla, menos costosa y más respetuosa con el medio ambiente que los métodos convencionales actualmente utilizados para fabricar este material. Para la síntesis, se disolvió una mezcla de los precursores (CH<sub>3</sub>COOLi, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn·4H<sub>2</sub>O) en etanol y agua por separado, en una relación estequiométrica de 2:1:3. Ambas disoluciones fueron agitadas a 60°C durante 20 minutos para formar geles, los cuales se depositaron uniformemente sobre SS por spin coating. Luego, las muestras fueron recocidas en un horno tubular tipo CVD a temperaturas entre 500 y 900°C durante 1 h con un flujo de O<sub>2</sub> a 25 SCCM. Las superficies resultantes se funcionalizaron mediante inmersión en disoluciones de ácido 4-mercaptobenzoico y ácido 4-(fenilazo)benzoico por separado durante 24 horas.

Los difractogramas XRD evidencian fases de alta pureza de LNMO a temperaturas menores a 700°C. La morfología, topografía y espesor de las películas delgadas han sido observadas por SEM, FIB-SEM y AFM, donde se distinguen nanoestructuras octaédricas características del LNMO tipo espinela con espesores menores a 2.6 μm. Mediante el análisis elemental por SEM-EDS se pudo identificar la relación estequiométrica deseada (LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>, con x=0.5) en muestras a base de agua a T < 800°C, y en muestras a base de etanol a T < 700°C. Los análisis de XPS y FTIR demuestran la presencia y la posición de las moléculas ensambladas en la superficie de LNMO. La aplicabilidad como material catódico del LNMO funcionalizado se exploró mediante mediciones electroquímicas, como voltamperometría cíclica, ciclabilidad

y C-Rate, mostrando una capacidad de almacenamiento práctica similar a los materiales comerciales utilizados actualmente.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto FONDECYT N° 1191799, Unidad de Microscopía Electrónica (UME-UACH), Núcleo Milenio Multimat y ANID-Subdirección de Capital Humano/Doctorado Nacional/2023-21232003.

### Referencias

- [1] Liang, W. et al. (2021) doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.003
- [2] Madinabeitia, I. et al. (2022) doi.org/10.1021/acsaem.2c01581
- [3] Darjazi, H. et al. (2023) doi.org/10.1002/celc.202201004
- [4] Koshtyal, Y. et al. (2022) doi.org/10.3390/batteries8100184
- [5] Kim, D. et al. (2018) doi.org/10.1038/s41598-018-30135-z