

POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA---ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

“Estudio de cuprato de litio modificado con iones de metales de transición como cátodo alternativo para baterías de ion litio”

Tesis que presenta:

Brandon Alexis García Carrillo

Matrícula: **2211800521**

Para obtener el grado de:

Maestro en ciencias (Química)

Bajo la asesoría y dirección de:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Jurado:

Presidente: Dr. Ignacio González Martínez

Secretario: Dr. Federico González García

Vocal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Vocal: Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes

Iztapalapa, Ciudad de México, 14 de junio del 2023

Agradecimientos

Primeramente, a Dios, quien me brindó la inteligencia, la capacidad y, sobre todo, la fortaleza de haber llegado a este punto de mi vida.

A mi madre Rosa Isela por todo su sacrificio para que yo llegara hasta aquí. Ambos sabemos lo difícil que ha sido. A mi abuelita Rosa María quien me ha enseñado que la verdadera fortuna es tener a las personas que amas a tu lado. A mi hermano Christopher y mi hermana Dafne Aranza, quienes me enseñaron la importancia de la confianza y la dedicación.

Al Dr. Miguel Ángel Martínez Cruz cuyos logros y reconocimientos durante su corta trayectoria me han motivado tanto que no sólo cambiaron mi forma de pensar, sino también de trabajar y de comprender lo maravillosa y complicada que puede llegar a ser la ciencia.

Al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez quien me instruyó en todo momento con su ejemplo. “Lupe”, muchas gracias por permitirme descubrir que aún había un largo camino que recorrer para llegar a ser la mejor versión de mí, el intentarlo es sólo el primer paso, pero siempre le agradeceré el motivarme a darlo.

Al Dr. Ignacio González Martínez. “Nacho”, muchas gracias por compartirme tu emoción y conocimiento cada que hablas de electroquímica. Esa emoción cada día me hace querer aprender más sobre el mundo y las pequeñas cosas que hay en él.

A mis sinodales, los doctores Heriberto Pfeiffer Perea, Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes y Federico González García. Agradezco su atención, comentarios y correcciones durante todo este proceso.

A mis compañeros de laboratorio: Arturo, Jarib, Harrison, Rubén, Frida, Leonel, Gregorio, Rosendo, Carlos, Jorge, Pavel y Alfonso, quienes me ayudaron a crecer no sólo académicamente, sino también personalmente a través de sus vivencias, platicas, opiniones, cuestionamientos y encomiendas.

A quienes tengo el privilegio de llamarlos amigos: Luis, Enrique, Daniel, Esteban, Santiago, Mayté, Osiris, Nayelli, Laura, Noé, Reyna, Berenice y José Luis. Me enseñaron que el mundo es un lugar maravilloso cuando estás en compañía de las personas adecuadas.

Y, por último, a “Huellas” y “Copo” quienes, con su amor, me han dado algunos de los mejores momentos de mi vida.

Índice

Contenido

Resumen	4
Abstract	5
Capítulo 1: Aspectos generales: Introducción y antecedentes	6
1.1 Introducción	7
1.2 Antecedentes	8
1.3 Definición y propiedades del cuprato de litio (Li_2CuO_2)	15
Capítulo 2: Hipótesis y Objetivos	20
2.1 Hipótesis.....	21
2.2 Objetivos	21
Capítulo 3: Metodología y caracterización	22
3.1 Metodología	23
3.2. Técnicas de caracterización.....	25
3.2.1 Caracterización estructural y de composición química	25
3.2.2 Caracterización electroquímica	26
Capítulo 4. Dopaje de Li_2CuO_2 con Co	29
4.1. Caracterización estructural y de composición química	30
4.2. Caracterización electroquímica	35
4.2.1. Voltamperometría cíclica	35
4.2.2. Ciclado galvanostático.	38
4.2.3. Voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V.....	44
4.2.4. Ciclado galvanostático en una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V.....	46
Capítulo 5. Dopaje de Li_2CuO_2 con dos MT	49
5.1. Caracterización estructural	50
5.2. Caracterización electroquímica	53
Capítulo 6. Conclusiones	60
Bibliografía	63
Apéndice	67

Resumen

Las estrategias de dopaje del Li_2CuO_2 reportadas en este trabajo demostraron que la adición de uno o dos cationes de metales de transición (MT) en una concentración nominal molar de 2.5 % es posible debido a que su incorporación provoca modificaciones en las propiedades estructurales del material como el volumen de la celda unitaria y la longitud de los parámetros de red, pero sin la presencia de fases secundarias; en específico en el $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$, la concentración determinada por absorción atómica es muy similar a la concentración nominal utilizada en la síntesis.

Respecto a la caracterización electroquímica, en una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ , la adición de ion Co como dopante incrementa marginalmente la capacidad de descarga (203 mAhg^{-1}) y la retención de carga (56.7 %) del material dopado, en comparación con la que presenta el material prístino sintetizado (202 mAhg^{-1} y una retención de 55.4 %). Contrariamente, los otros materiales dopados no mejoraron estas propiedades. El material dopado con ion Ni incrementó su capacidad de descarga (252 mAhg^{-1}) en el primer ciclo con respecto al material prístino; sin embargo, la inestabilidad y disminución de la retención de carga (21.3 %) del material se asocian a la evolución de oxígeno y la formación de fases segregadas.

En los materiales dopados con dos MT se obtuvo una disminución de la capacidad de descarga (160 mAhg^{-1} del $\text{CoMn-Li}_2\text{CuO}_2$ y 182 mAhg^{-1} del $\text{NiMn-Li}_2\text{CuO}_2$) y una retención de carga (38.3 % y 39.3 % respectivamente) con respecto al material prístino. La adición de ion Mn como segundo MT influyó en la estabilidad del material en función del otro agente dopante ya que al adicionarse con iones Ni, se mejoró la estabilidad; sin embargo, al adicionarse con iones Co, se identificó un comportamiento contrario.

Estas características permiten considerar al $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ como un material que podría ser apto para utilizarse como material catódico para baterías de ion Li.

Abstract

The Li_2CuO_2 doping strategies reported in this work demonstrate that the addition of one or two transition metal (TM) cations at a molar nominal concentration of 2.5 % is possible because its incorporation causes modifications in the structural properties of the material such as the unit cell volume and the length of the lattice parameters but without the presence of secondary phases; particularly in $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$, the concentration determined by atomic absorption is very similar to the nominal concentration used in the synthesis.

Regarding the electrochemical characterization, in a potential window of 1.5 to 4.2 V vs. Li^0/Li^+ , the addition of Co ion as a dopant increases slightly the discharge capacity (203 mAhg^{-1}) and charge retention (56.7 %) of the doped material, in comparison with that presented by the pristine material synthesized (202 mAhg^{-1} and 55.4 % of charge retention). Contrarily, the other doped materials didn't improve these properties. The doped material with Ni ion increased its discharge capacity (252 mAhg^{-1}) in the first cycle with respect to the pristine material; however, the instability and decreased charge retention (21.3 %) of the material are associated with the oxygen evolution and the segregated phases formation.

In doped materials with two TM, a decrease in discharge capacity (160 mAhg^{-1} for $\text{CoMn-Li}_2\text{CuO}_2$ and 182 mAhg^{-1} for $\text{NiMn-Li}_2\text{CuO}_2$) and charge retention (38.3 % and 39.3 % respectively) were obtained. The Mn ion addition as the second TM influenced in the material stability depending on the other doping agent, when was added with Ni ions, the stability improved; however, an opposite behavior was identified when was added with Co ions.

These characteristics allow $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ to be considered as a material that could be suitable for use as cathode material for Li-ion batteries.

Capítulo 1: Aspectos generales: Introducción y antecedentes

1.1 Introducción

Los avances tecnológicos actuales han permitido que la vida sea más confortable y sencilla; no obstante, pese a las tecnologías novedosas, existe un problema al que no se le ha prestado la debida atención: el alto consumo energético. En nuestros días, el método más utilizado para obtener energía es mediante el uso de combustibles fósiles que, aunque permiten sostener el desarrollo económico mundial, el consenso científico actual es que su utilización conlleva un daño perjudicial irreversible para el planeta debido a la contaminación del aire, agua y suelo, además del cambio climático, los cuales en su conjunto representan un problema global [1].

Especialmente en países desarrollados como EE. UU, China, Rusia y Canadá, el consumo energético es elevado; mientras que países en vías de desarrollo como México [2], tienen una tendencia hacia el incremento del consumo energético. El enorme consumo de energía a nivel global a través de dispositivos y servicios eléctricos diarios, ha generado la necesidad de buscar, investigar y desarrollar nuevas tecnologías que permitan obtener energía con un menor impacto al medio ambiente.

El uso de energías alternas se ha incrementado en los últimos años y se ha convertido en una realidad. Algunos tipos de energías alternas como la eólica, solar e hidráulica han aumentado exponencialmente su presencia; sin embargo, aunque representan una buena posibilidad de sustituir a los combustibles fósiles, poseen dificultades que impiden convertirse en una opción adecuada y viable, siendo el principal problema la generación intermitente de energía [3]. Esta intermitencia ha ocasionado que sea necesaria la fabricación de dispositivos capaces de almacenar energía.

Entre los distintos dispositivos que permiten almacenar energía, se encuentran los sistemas electroquímicos recargables como los capacitores y las baterías electroquímicas [4]. Estas últimas se han convertido en uno de los dispositivos de almacenamiento de energía más utilizados debido a su seguridad, tiempo de vida útil y alta densidad de energía. Las baterías son de distintos tipos y no tienen una composición fija; aunque, algunos de los materiales con los que las fabrican son: plomo, cadmio, zinc, mercurio o litio [5]. Estos metales representan desventajas como su alto precio de fabricación, además de riesgos al medio

ambiente y a la salud debido a su toxicidad. Estos factores generan la necesidad de fabricar baterías con componentes que tengan un menor impacto negativo e incrementen algunas de sus propiedades como la cantidad de energía que son capaces de almacenar [6].

Debido a que las baterías poseen un gran margen de mejora y al impacto tan importante que tienen, no sólo en el almacenamiento de energía, sino también en cuestiones tecnológicas y medioambientales; en los últimos años, la comunidad científica ha buscado el desarrollo de materiales que permitan obtener energía de manera más eficiente y con la generación de un menor número de desechos. En tal sentido, en esta tesis se propone el uso del cuprato de litio (Li_2CuO_2) como un material que podría utilizarse como cátodo de baterías de ion litio. Esta propuesta está basada en la alta disponibilidad de cobre y la posibilidad de otorgar valor agregado a los minerales de cobre en México.

El primer capítulo de esta tesis describe las características del cuprato de litio y su desempeño como material alternativo para su utilización como cátodo; así como, se revisan las estrategias para mejorar sus propiedades estructurales y electroquímicas. En el segundo capítulo se presentan la hipótesis y los objetivos a cumplir en este trabajo. El tercer capítulo presenta las metodologías para obtener los materiales dopados; así como las caracterizaciones para determinar su comportamiento estructural y electroquímico. En el cuarto capítulo se discuten los resultados obtenidos para el Li_2CuO_2 utilizando iones cobalto como agente dopante. En el quinto capítulo se analizan los resultados del dopaje de Li_2CuO_2 utilizando dos iones metálicos de transición y; en el sexto y último capítulo, se presentan las conclusiones obtenidas a través de los resultados de este proyecto.

1.2 Antecedentes

Las baterías actuales están conformadas por un conjunto de celdas electroquímicas capaces de convertir energía química en energía eléctrica mediante procesos de transferencia de carga. Estas celdas están conformadas por: ánodo, separador, electrolito, cátodo y dos colectores de corriente. Entre los tipos de baterías más prometedoras, se encuentran las baterías de ion litio (Lithium Ion Battery o LIB por sus siglas en inglés) las cuales se han convertido en una de las alternativas con mayor proyección de aplicación desde su invención en 1970 [7]. Las LIB han destacado por poseer una alta densidad energética además de ciclos

de vida largos, convirtiéndose en una opción viable y con expectativas de satisfacer las necesidades de mercados como los dispositivos móviles, los automóviles eléctricos y el almacenamiento de energía renovable.

Las baterías de ion litio (figura 1.2.1) están conformadas por un ánodo de grafito (Láminas grises), un cátodo conformado por un composite con el material activo (Romboides verdes), además de colectores de corriente (Cu en el ánodo y Al en el cátodo). Para evitar el contacto directo del ánodo y el cátodo, entre ellos se coloca un separador (rectángulo amarillo) saturado con electrolito, constituido por una sal de litio (generalmente LiPF_6) disuelta en solventes orgánicos [8].

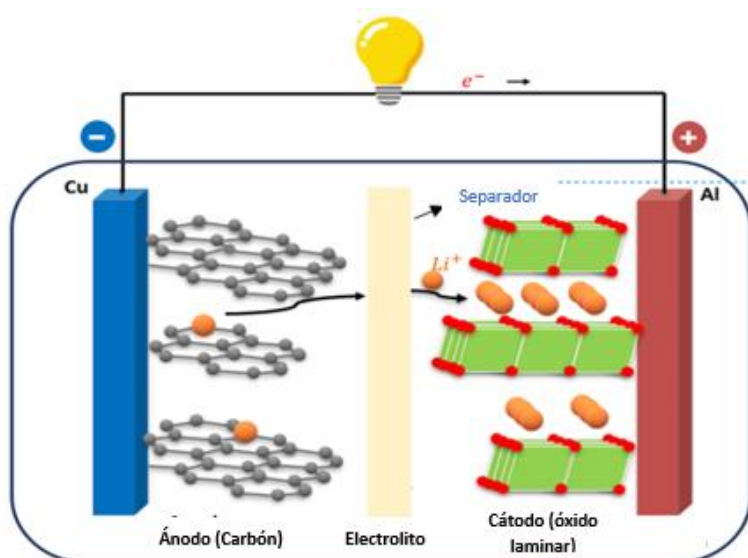
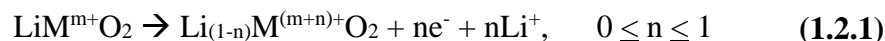


Figura 1.2.1. Representación esquemática de una batería de ion litio (LIB). Modificado de la referencia [9].

Las baterías de ion litio funcionan mediante la conversión de energía eléctrica en química a través de reacciones de transferencia de carga que ocurren en ambos electrodos. Durante el proceso de descarga, en algún componente del cátodo (generalmente el ion metálico de transición) se producen reacciones de reducción mientras en el ánodo ocurren reacciones de oxidación; análogamente, cuando la batería se carga, las reacciones en ambos electrodos se invierten. Este proceso de transferencia de carga proporciona la fuerza motriz para la intercalación de iones Li^+ a la estructura de los materiales de electrodo.

Las reacciones electroquímicas ocurridas durante el proceso de carga en una batería de ion litio que representan el proceso de *delitiación* (Un óxido metálico “M”) y el proceso de *litiación* en el grafito son las siguientes:



Las reacciones 1.2.1 y 1.2.2 indican una transferencia parcial de electrones (e^-) en los átomos de las estructuras del óxido metálico y del carbono, y donde los iones Li^+ sólo se intercalan para equilibrar las cargas estructura de forma continua; de manera que el óxido metálico llega a estar completamente delitiado, mientras que el grafito se convierte en LiC_6 , a través del proceso de intercalación/deintercalación.

Actualmente, todos los componentes de las baterías de ion litio son objeto de investigación debido a que representan la oportunidad de incrementar los procesos de transformación de energía dentro de la batería y, consecuentemente, la oportunidad de mejorar las propiedades de la batería: costo de fabricación, aumento de capacidad, tiempo de vida útil, impacto en el medio ambiente durante y después de su utilización y, aumento de seguridad. El componente en donde existe una mayor oportunidad de mejora es el **cátodo**, debido a que determina, en mayor medida, las propiedades de la batería, en especial el voltaje y la capacidad [10].

Los materiales catódicos para baterías de ion litio pueden ser clasificados en dos tipos, dependiendo de los procesos químicos que utilizan para la transformación de energía: conversión e intercalación. Los materiales de conversión experimentan reacciones de transferencia de carga en estado sólido durante los procesos de litiación y delitiación, produciendo un cambio en la estructura cristalina acompañado de la ruptura y recombinación de enlaces químicos [11-12]. La aplicación de este tipo de materiales ha sido limitada debido a distintos factores como la baja reversibilidad, baja conductividad eléctrica y baja eficiencia coulombica (figura 1.2.2).

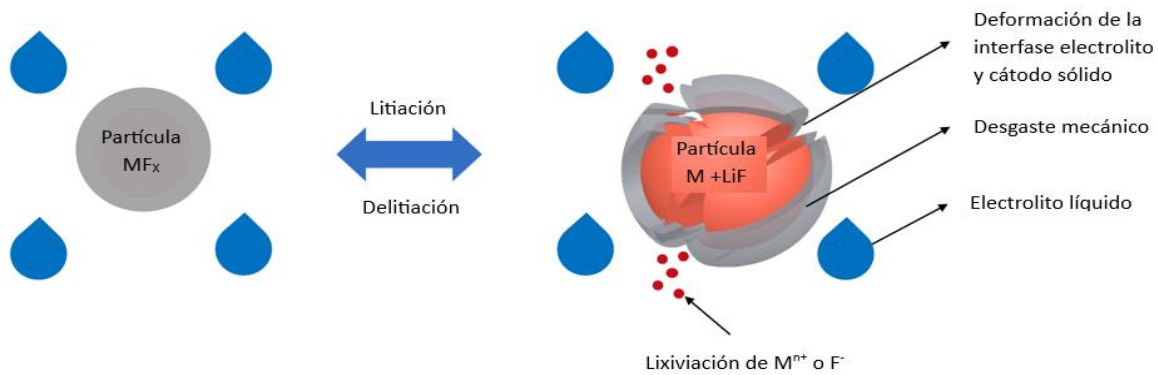


Figura 1.2.2. Material catódico de conversión, tipo fluoruro metálico (MF_x) con estructura modificada debido a la interacción con iones litio y el electrolito. Modificado de la referencia [13].

Los materiales de intercalación poseen un mecanismo distinto, precisamente el de intercalación, en el cual los iones Li en la estructura sólida acceden o se liberan mediante cambios en los estados de oxidación de alguno de los componentes del sólido. Cuando la batería se carga, este tipo de materiales liberan iones Li de su estructura, los cuales se dirigen hacia el ánodo a través del electrolito realizando el proceso de delitiación; posteriormente, cuando la batería se descarga, los iones Li regresan hacia el material catódico realizando el proceso de litiación, estos procesos son propiciados por los cambios en los estados de oxidación y las reacciones de transferencia de carga. Este proceso es bastante reversible, ya que no implica la formación o rompimiento de enlaces covalentes, sólo la intercalación del ion en un sitio de alta movilidad; además, debido a esto, es poco probable la formación de nuevas fases en los materiales de intercalación, permitiendo tener un mayor tiempo de vida útil [14].

Existen distintos tipos de materiales de intercalación, en general se pueden dividir en tres grupos: **Los calcogenuros, los óxidos de metales de transición y los compuestos polianiónicos**. Los calcogenuros fueron los primeros materiales de intercalación desarrollados y comercializados en la década de 1980 por la marca Exxon [10]. Éstos, poseen desventajas como bajos voltajes de operación y capacidades de almacenamiento de energía [12]. Estas características desfavorables permitieron el desarrollo de los óxidos de metales de transición, los cuales poseen diferentes propiedades, pero en general mayores voltajes de

operación. Los materiales de intercalación se dividen en varias estructuras cristalinas, como estructuras laminares, espinelas, olivinas y tavoritas.

Los óxidos laminares (por lo general con fórmula LiMO_2) son compuestos que generalmente poseen una celda unitaria hexagonal, conformados por capas alternas de láminas de tipo MO_n ; en los espacios entre las láminas se encuentran los iones Li. Proporcionan altas densidades de energía debido a las vías de difusión de litio bidimensionales que poseen; sin embargo, suelen estar limitados como material activo por su inestabilidad estructural e irreversibilidad provocadas por la extracción de altas cantidades de Li, generando un tiempo de vida útil no muy largo [15].

Las espinelas (LiM_2O_4) son materiales que cristalizan en una estructura cúbica. En este tipo de estructura cristalina, el litio generalmente ocupa sitios tetraédricos mientras que el ion metálico de transición ocupa sitios octaédricos. Debido al proceso de intercalación de iones Li, el tamaño de la celda de estos materiales se contrae. Las vías de difusión del litio consisten en una red tridimensional que permite una excelente intercalación, debido a esta propiedad estructural, estos materiales obtienen capacidades adecuadas utilizando altas tasas de carga y descarga (*C-Rates*); desafortunadamente sufren cambios drásticos en su capacidad a temperaturas elevadas [16].

Las olivinas (LiMPO_4) son materiales con vías de difusión de litio unidimensionales que también se consideran compuestos polianiónicos. La presencia de un polianión en este tipo de estructuras permite brindarle al material una gran estabilidad, capaz de minimizar la evolución de oxígeno observable en otros tipos de materiales catódicos [17]. Debido a sus características estructurales, este tipo de compuestos presentan baja densidad y escasa retención de la capacidad a diferentes velocidades debido a la escasa conductividad iónica [18].

Por último, las tavoritas (LiMPO_4F) son materiales derivados de las olivinas, compartiendo diversas propiedades. En este tipo de estructuras, los metales de transición se encuentran en sitios octaédricos y los fosfatos se localizan en sitios tetraédricos; esta composición de su estructura rodea a los iones Li de la estructura y contribuye a la baja densidad de energía del compuesto. La incorporación del flúor en este tipo de estructuras permite abrir las vías de

difusión unidimensionales (propias de las olivinas) para formar vías multidimensionales que incrementan la intercalación de iones Li [19].

Debido a las diferencias estructurales en este tipo de materiales, se identifican materiales que poseen un desempeño óptimo con respecto a otros en determinadas condiciones. Entre los materiales de intercalación más estudiados se encuentran el cobaltato de litio (LiCoO_2), el manganato de litio (LiMn_2O_4), el fosfato de hierro y litio (LiFePO_4) y el fluorofosfato de hierro y litio (LiVPO_4F) (figura 1.2.3).

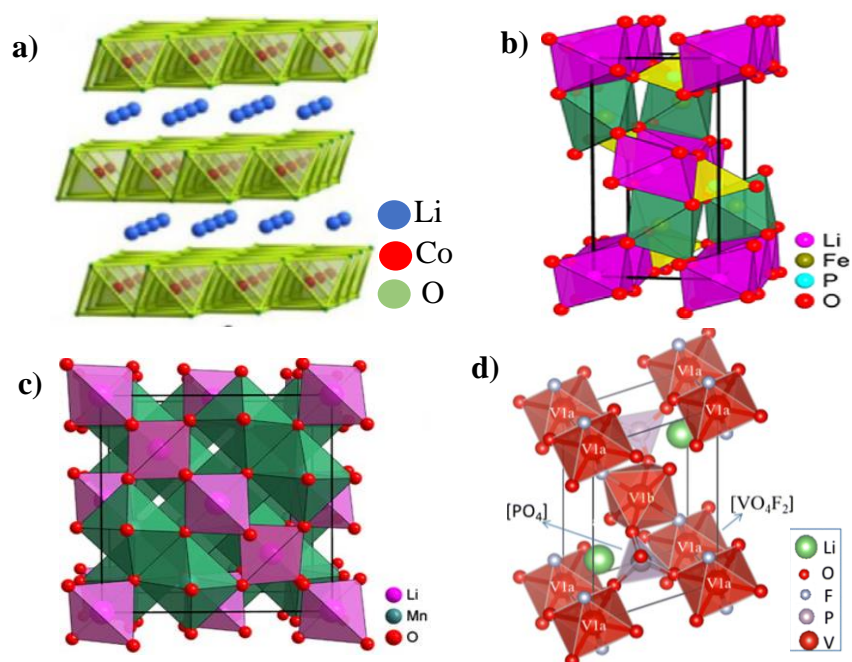


Figura 1.2.3. Estructuras de distintos materiales catódicos de intercalación. a) LiCoO_2 , b) LiFePO_4 , c) Li_2MnO_4 y d) LiVPO_4F . Modificado de las referencias [4, 20-21].

Las propiedades estructurales de cada material están directamente relacionadas con el comportamiento de la batería. El cátodo es el componente de la batería que determinará su tiempo de vida útil, la capacidad máxima de energía que es capaz de generar y almacenar además del impacto que tiene su utilización en el medio ambiente. La tabla 1.2.1 recopila los tipos de estructuras cristalinas además de las capacidades teóricas, experimentales y voltajes de operación de estos materiales.

Tabla 1.2.1. Propiedades de algunos materiales utilizados como cátodos en LIB.

Material	Tipo de estructura cristalina	Capacidad específica teórica (mAhg⁻¹)	Capacidad específica experimental (mAhg⁻¹)	Voltaje de operación (V)	Referencia
LiCoO₂	Óxido laminar	274	165	3.8	[22]
LiFePO₄	Olivina	170	165	3.4	[23]
Li₂MnO₄	Espinel	148	120	4.1	[15]
LiVPO₄F	Tavorita	156	129	4.2	[24]

Entre los distintos materiales mencionados previamente, los óxidos de metales de transición con estructura laminar se han convertido en una alternativa adecuada debido a que presentan ciertas ventajas como altas capacidades específicas, componentes abundantes que favorecen su bajo costo y además son amigables con el medio ambiente; sin embargo, también presentan distintas complicaciones que se están estudiando actualmente como: su inestabilidad estructural y baja reversibilidad.

Actualmente, el LiCoO₂ es el material catódico de intercalación más conocido y comercializado, debido a sus propiedades como una alta capacidad teórica asociada a su estructura como un óxido laminar; sin embargo, posee distintas desventajas inherentes a este tipo de materiales como la formación de fases irreversibles a potenciales altos [25].

Las desventajas del LiCoO₂ no son únicamente del tipo operacional; el uso del cobalto es un problema por sí mismo. La utilización de este metal en diferentes óxidos laminares ha permitido que algunos de estos se lleguen a comercializar; debido a que su escasez en el planeta ocasiona que sea un metal costoso. Esta situación ha generado la necesidad de buscar alternativas que sean capaces de disminuir el uso de cobalto, además de optimizar e incrementar las propiedades de los materiales laminares de intercalación [26-27], como se propone en la siguiente sección.

1.3 Definición y propiedades del cuprato de litio (Li_2CuO_2)

Entre los materiales propuestos para utilizarse como cátodo para baterías de ion litio, el cuprato de litio (Li_2CuO_2) ha sido estudiado debido principalmente a dos factores: La abundancia de Cu en el planeta, permitiéndole ser un metal económico y, la alta capacidad teórica (490 mAhg^{-1}) que posee el material, debido a los dos iones de litio presentes en la estructura [28].

El Li_2CuO_2 es un material de intercalación de tipo óxido laminar conformado por láminas de $[\text{CuO}_4]$ de estructura cuadrada plana orientadas en el plano bc de la celda unitaria, unidas a lo largo del eje b . Las cadenas resultantes de $[\text{CuO}_2]$ se apilan en el eje a [29]. La estructura del Li_2CuO_2 es de tipo ortorrómbica (figura 1.3.1) y posee un grupo espacial Immm el cual indica que está centrado en el cuerpo de la celda además de poseer un eje de rotación ortogonal a dos ejes de simetría y un plano horizontal reflejante.

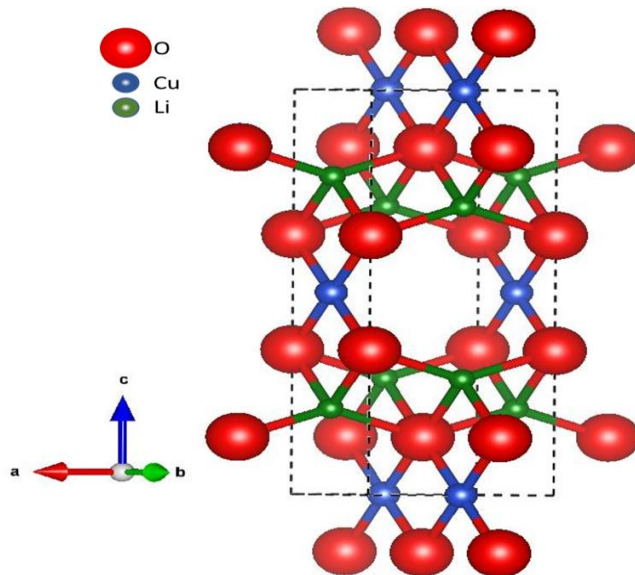
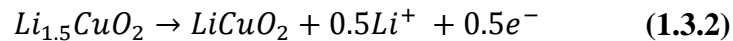
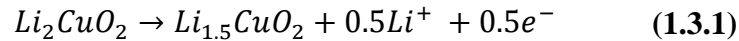


Figura 1.3.1. Representación gráfica de la celda unitaria del Li_2CuO_2 . Modificada de la referencia [30].

El Li_2CuO_2 posee la capacidad de extraer uno de sus átomos de litio, teniendo una capacidad teórica máxima de 245 mAhg^{-1} o bien, extraer ambos átomos de litio obteniendo una

capacidad teórica de 490 mAhg^{-1} ; sin embargo, a pesar de sus altas capacidades el Li_2CuO_2 también posee algunas deficiencias.

Durante el primer ciclo de carga, el material experimenta la extracción de uno de los litios de su estructura a una ventana de potencial aproximada de 3.5 a 3.8 V. La oxidación del Cu ocasiona la extracción de iones Li para mantener la electroneutralidad de la estructura [31-33]. Este proceso es descrito por las ecuaciones 1.3.1 y 1.3.2:



El cambio de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ modifica también su estructura ocasionando una transición de fase ortorrómbica a monoclinica (figura 1.3.2).

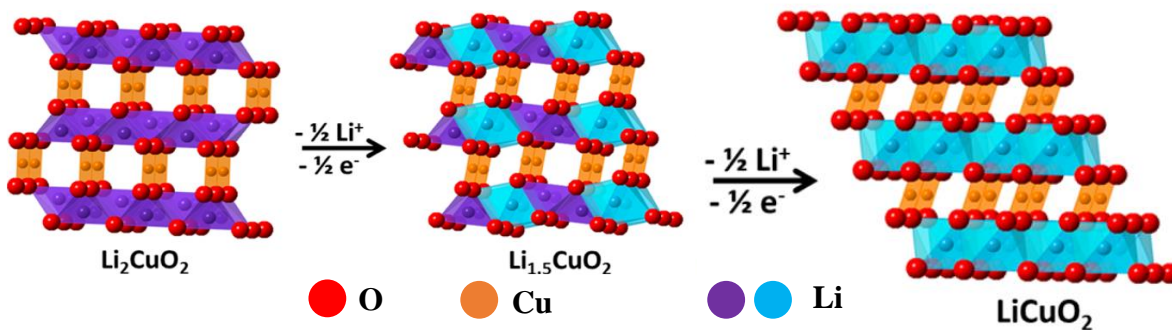
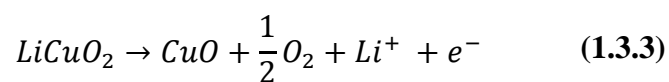


Figura 1.3.2. Proceso de delititación del Li_2CuO_2 . Modificado de la referencia [34].

Posteriormente, cuando el Li_2CuO_2 opera a potenciales superiores a 4.0 V, es posible realizar la extracción del segundo litio; sin embargo, la densidad de estados es mayor sobre los átomos de oxígeno ocasionando que éste tenga mayor participación durante la oxidación del material, generando su oxidación y la formación del par redox O^{2-}/O_2 [35]. La formación de O_2 (también conocida como evolución de oxígeno) está presente en los óxidos laminares y se relaciona con problemas de seguridad al utilizar este tipo de materiales [36-37]. La ecuación 1.3.3. representa este proceso:



Cuando se descarga la batería, el Cu se reduce y los iones Li que se extrajeron de la estructura del material catódico deberían reincorporarse para realizar una transición de fase reversible a una ortorrómbica; sin embargo, la evolución de O₂ promueve la inestabilidad estructural por lo que, el proceso de litación es más difícil; después de un par de ciclos de carga y descarga, la estructura cristalina colapsa.

Se han realizado propuestas para disminuir o resolver las problemáticas expuestas. Perea-Ramírez y colaboradores [38] han reportado estudios teóricos utilizando la teoría de los funcionales de densidad (DFT por sus siglas en inglés) mediante el análisis de la blandura local para este material. Se ha demostrado que la susceptibilidad de extraer carga de los aniones O²⁻ aumenta al extraer un ion litio del Li₂CuO₂, incrementando la cantidad de O₂ liberado; sin embargo, cuando se sustituyen átomos de Co y Ni en los sitios de Cu, los metales de transición (MT) poseen mayor susceptibilidad a oxidarse.

La susceptibilidad de los MT al ser dopantes de la estructura del Li₂CuO₂ repercute en la evolución de oxígeno, debido a que la blandura local sobre los O más cercanos a los sitios de Cu disminuye, propiciando una menor evolución de O₂.

La estabilidad estructural del Li₂CuO₂ es una propiedad que se ha logrado optimizar después de adicionar MT al material prístino mediante un proceso de dopaje. Martínez-Cruz y colaboradores [30] han reportado un incremento en la estabilidad del cuprato de litio cuando se incorpora Mn en una concentración molar nominal porcentual del 5 %. El dopaje con Mn en sitios del Cu permite que el material mejore su desempeño electroquímico y posea un mayor porcentaje de retención de carga.

Estos resultados podrían indicar que el dopaje del Li₂CuO₂ utilizando MT representa una opción para mejorar sus propiedades. Factores como la reversibilidad y la seguridad pueden ser optimizados para obtener un material con mayores posibilidades de ser utilizado como cátodo de baterías de ion litio (figura 1.3.3).

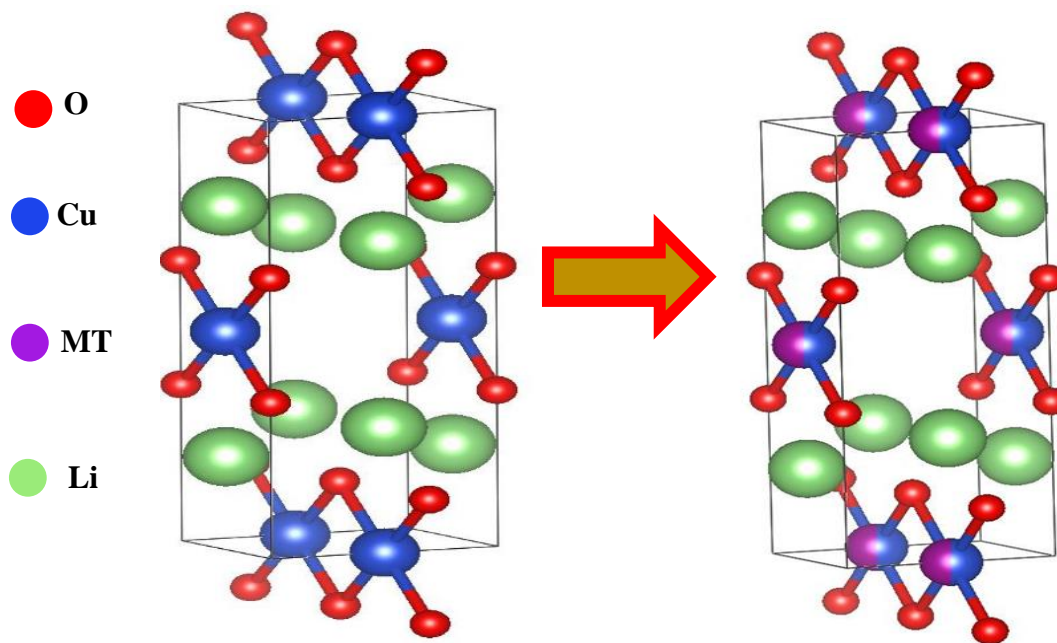


Figura 1.3.3. Dopaje del Li_2CuO_2 utilizando MT. Los agentes dopantes (esferas violetas) se incorporarán en las posiciones del Cu y modificarán las propiedades del material prístino.

Si bien, el dopaje puede tener efectos positivos, la determinación de la naturaleza y cantidad de dichos dopantes implica un proceso experimental complejo. Entre los dopantes, el Co, de manera teórica, ocasiona que sus iones posean mayor susceptibilidad a oxidarse cuando se incorporan en los sitios de Cu en concentraciones del 50 % generando un incremento en las propiedades electroquímicas del material prístino [38], que en un principio podría ser una alternativa importante pero que requiere comprobarse experimentalmente.

Por otro lado, el dopaje del Li_2CuO_2 con Ni ha sido reportado por Martínez-Cruz et.al [30], donde se muestra que la adición de Ni genera un incremento en la capacidad de descarga con respecto al material prístino debido a procesos faradaicos que afectan al Ni y al Cu; sin embargo, la adición y oxidación del Ni genera fases secundarias como niquelatos u óxidos de níquel que disminuyen drásticamente las propiedades electroquímicas del material durante el ciclado galvanostático [39].

El dopaje con Mn también ha sido reportado por Martínez-Cruz et. al [30]; la presencia de Mn en la estructura confiere un incremento en la estabilidad estructural, pues al incorporarse

en sitios de Cu, el Mn adquiere una coordinación cuadrada planar y se oxida de Mn^{2+} a Mn^{4+} . Este proceso permite que el material posea mayor estabilidad debido a que la presencia de Mn inhibe parcialmente la evolución de O_2 ; sin embargo, no experimenta procesos faradaicos durante la carga y descarga del material por lo que no se incrementa la capacidad respecto del material prístino.

Los MT dopantes incrementan distintas propiedades del cuprato individualmente: el Ni y el Co influyen en la capacidad de carga/descarga y el Mn en la estabilidad. Estos resultados han planteado la necesidad de desarrollar metodologías que permitan mejorar ambas propiedades del Li_2CuO_2 simultáneamente, es decir desarrollar metodologías más complicadas que permitan la incorporación de dos MT en donde cada uno de ellos incremente ciertas propiedades. En otro tipo de compuestos, la incorporación de otros MT ha permitido la obtención de materiales como el NCM ($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$) y NCA ($LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$), los cuales poseen ventajas respecto a materiales más populares como el $LiCoO_2$ y el $LiFePO_4$ en sus propiedades electroquímicas como mayor capacidad específica y densidad de energía [40]. La incorporación de distintos MT ha abierto la posibilidad de optimizar las propiedades estructurales y electroquímicas de materiales ya existentes, mediante el desarrollo de diferentes rutas sintéticas.

Capítulo 2: Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

Mediante la incorporación de más de un MT en la estructura cristalina de Li_2CuO_2 se pueden mejorar las propiedades estructurales y electroquímicas del Li_2CuO_2 de manera simultánea, permitiendo que sea posible incrementar tanto la capacidad de almacenamiento como la estabilidad del material.

2.2 Objetivos

Objetivo General

Mejorar la estabilidad estructural y la retención de la capacidad durante la **intercalación/deintercalación** de Li en Li_2CuO_2 , mediante el dopaje a diferentes concentraciones con iones de metales de transición (Co, Mn y Ni), de manera individual o combinada.

Objetivos Particulares

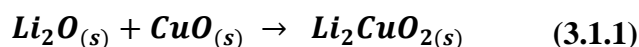
- Determinar las condiciones experimentales que permitan sintetizar estructuras de Li_2CuO_2 prístinas y dopadas con cationes de Co, Ni y Mn de manera independiente.
- Determinar la concentración molar de los cationes como dopantes en la estructura cristalina del Li_2CuO_2 que evite la formación de fases secundarias.
- Determinar el efecto combinado del dopaje de dos iones metálicos de transición (Co/Mn y Ni/Mn) en las propiedades químicas y estructurales, así como en la estabilidad y comportamiento electroquímico del Li_2CuO_2 en LIB.
- Evaluar el efecto que produce el catión de Mn en las propiedades estructurales y electroquímicas del Li_2CuO_2 cuando se incorpora como segundo MT.

Capítulo 3: Metodología y caracterización

3.1 Metodología

El Li_2CuO_2 se ha sintetizado mediante distintas metodologías [41-42]; sin embargo, la utilización de óxidos como precursores, ha permitido inhibir la formación de productos secundarios que interaccionen con el material que se desea obtener. Esta metodología ha permitido disminuir el costo para obtener Li_2CuO_2 además de optimizar el tiempo de síntesis.

La metodología de síntesis consiste en una reacción de estado sólido para obtener una solución sólida homogénea utilizando óxido de litio (Li_2O 97 % Aldrich) y óxido de cobre (CuO 99 % Meyer) en una estequiometría 1:1 [43-44]. La ecuación 3.1.1 representa este proceso:



En este trabajo se sintetizan cuatro materiales dopados: dos materiales se doparon con un MT, únicamente con iones de Ni o Co ($\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$) y los dos últimos se doparon también con iones de Mn ($\text{NiMn-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{CoMn-Li}_2\text{CuO}_2$). Es importante mencionar que las etiquetas previamente mencionadas no corresponden a la composición de los materiales dopados, únicamente indican qué MT se han incorporado a la estructura del material prístino.

Para realizar el dopaje del Li_2CuO_2 se utilizan como precursores sales metálicas de los MT utilizados como agentes dopantes. Las sales metálicas seleccionadas son: nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 99 % Aldrich), hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ 99 % Aldrich) y óxido de manganeso (MnO 97 % Meyer).

De acuerdo con investigaciones previas, la incorporación de MT al Li_2CuO_2 utilizando una concentración molar superior a un límite establecido, propicia la formación de fases segregadas; por ejemplo, la adición de Ni en concentraciones molares superiores al 40 %, permite la formación de níquelatos y óxidos enlazados en la estructura del cuprato [39,45].

Considerando esta situación, se utilizan distintas concentraciones molares de Co (2.5 %, 5.0%, 10.0 % y 15.0 %) para identificar a qué concentración es posible realizar el dopaje del

material prístino sin ocasionar la formación de fases secundarias; todos los MT se aplican utilizando la misma cantidad.

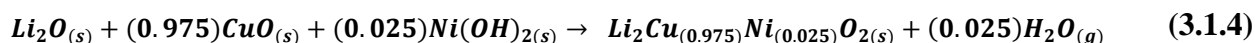
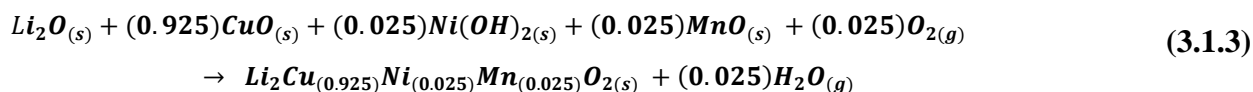
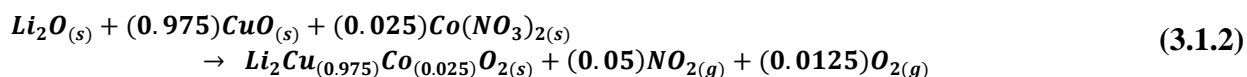
La tabla 3.1.1 presenta las concentraciones milimolares utilizadas de cada precursor en cada uno de los procesos de dopaje. En todas las metodologías se utilizó un excedente en peso del 10 % para el óxido de litio.

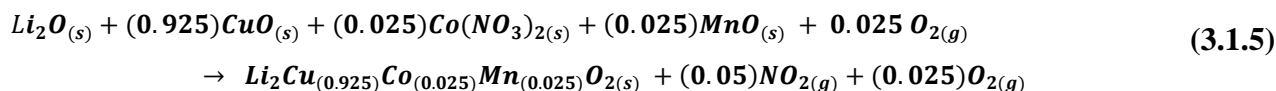
Tabla 3.1.1. Cantidades milimolares de Li_2O , CuO y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ utilizadas en las síntesis a diferentes concentraciones de Co.

Precursor	2.5 % Co (mmol)	5.0 % Co (mmol)	10.0 % Co (mmol)	15.0 % Co (mmol)
Li_2O	10	10	10	10
CuO	9.0	8.8	8.2	7.8
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0.25	0.50	1.00	1.50

Los precursores se pesan y muelen durante 10 minutos utilizando el 10 % en peso de exceso de Li_2O debido al efecto de la sublimación de litio [46] (excepto en la síntesis del Ni- Li_2CuO_2 donde se utilizó un 20 % de exceso en peso). La formación de una mezcla sólida homogénea se logra con un mini molino de bolas para molerla nuevamente durante 10 minutos a una frecuencia de 25Hz. La mezcla se coloca dentro de un pastillero y se le aplica una presión de una tonelada durante 2 minutos, utilizando una prensa hidráulica. Posteriormente la pastilla obtenida se coloca dentro de un crisol y se le aplica el tratamiento térmico a 800°C a una rampa de temperatura de 5°C min^{-1} durante 6 horas. Los materiales sintetizados se almacenan dentro de una caja de guantes con atmósfera inerte de Ar.

Las ecuaciones 3.1.2 a 3.1.5 describen las reacciones químicas que permiten obtener los materiales modificados a una concentración molar de 2.5 % para cada MT:





Destaca que en las ecuaciones 3.1.3 y 3.1.5, el Mn modifica su estado de oxidación debido a que reacciona en una atmósfera ligeramente oxidante, pasando de +2 a +4. Este proceso implica la utilización de oxígeno, por lo que este también se incorpora como reactivo a las ecuaciones. La oxidación de Mn también modifica la estequiometría del Cu.

En las ecuaciones 3.1.3 y 3.1.4. se considera la formación de vapor debido a la remoción de partículas de agua adsorbidas en la superficie de las partículas del óxido metálico utilizando temperaturas superiores de 200°C; sin embargo, no es posible asegurar que sea el único producto secundario que se pueda obtener.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1 Caracterización estructural y de composición química

Los materiales sintetizados se estudian a través de técnicas que permiten identificar y cuantificar sus propiedades estructurales y electroquímicas. La técnica de caracterización estructural utilizada es la difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) y la técnica para determinar la composición química empleada es la absorción atómica. La XRD permite obtener propiedades estructurales de los materiales como el tipo de celda unitaria, así como la longitud de sus parámetros de red. Para tal efecto se utiliza un difractómetro de rayos-X que grosso modo permite a través de la irradiación de una muestra con rayos-X obtener un patrón de difracción representativo de la estructura cristalina.

Los difractogramas de los materiales se adquieren en atmósfera de aire a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Bruker D-8 Advance con geometría Bragg-Brentano $\theta-\theta$, con una radiación primaria K_α de Cu, en tanto que la intensidad de la radiación K_β es reducida en más de un 99 % mediante un filtro de 0.5 mm de Ni.

La intensidad de la difracción se realiza a través de un detector unidimensional de tiras de silicio sensible a la posición (Lynxeye, Bruker). Los patrones de difracción se adquieren en un intervalo 2θ entre 15° y 80° con pasos de 0.020415° y durante 21 minutos (1260 s).

Para calcular los parámetros de la celda unitaria, los difractogramas obtenidos se refinan mediante la técnica de Le Bail. Los resultados obtenidos permiten identificar las modificaciones estructurales que presenta el Li_2CuO_2 cuando se adicionan distintos MT, comprobando la eficacia de las metodologías y las implicaciones que tienen con respecto a sus propiedades electroquímicas.

Respecto a la absorción atómica, esta técnica permite cuantificar la concentración específica de un elemento en una muestra. La muestra con material dopado consiste en una digestión de 0.1 g de $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ en 300 mL de una relación 1:1 v/v de HNO_3 y HCl durante 3 horas a 100°C aproximadamente. Posterior a la digestión, la muestra se coloca en un matraz aforado de 100 mL con agua desionizada.

La solución madre se prepara disolviendo 0.0252 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con agua desionizada; posteriormente, se afora la solución hasta un volumen de aforo de 100 mL para obtener una solución con una concentración de 50 ppm de Co. Para realizar una curva de calibración, se toman 3 alícuotas de esta solución; de 5, 10 y 15 mL, cada alícuota se afora con agua desionizada a 25 mL, para obtener concentraciones de 5, 10 y 15 ppm de Co respectivamente.

Las soluciones de 5, 10 y 15 ppm se colocan en el espectrómetro de absorción atómica de marca Varían modelo “*SpectrAA 220FS*” con llama de acetileno y se cuantifica la intensidad de la señal que se relaciona con la cantidad de Co presente en cada una, utilizando una lámpara de cátodo hueco de Co. Posteriormente, el *software “SpectrAA worksheet oriented AA software version 5.1 PRO”* incorporado al equipo de absorción atómica calcula la curva de calibración con los resultados obtenidos y, con base en la curva, determina la cantidad de Co presente en la muestra del material dopado.

3.2.2 Caracterización electroquímica

La preparación del composite, la obtención del cátodo y el ensamble de la celda para realizar la caracterización electroquímica, son procesos que se deben realizar dentro de una caja de guantes MBraun con sistema de purificación de gases MB10 compact con atmósfera inerte de Ar con concentraciones de H_2O y O_2 inferiores a los 0.5 ppm.

Los cátodos consisten en un composite del material activo sintetizado, carbón super P (CSP) como material conductor y polifluoruro de vinilideno (PVDF) como material aglutinante o “Binder” en una relación 75:15:10 en peso respectivamente. Para asegurar la homogeneidad del composite, éste se deja en agitación durante 24 horas aproximadamente; posteriormente, se prensan 25 mg del composite obtenido a una presión de 4 toneladas durante 5 minutos para obtener pastillas o “pellets” (figura 3.2.1.1).



Figura 3.2.1.1. Componentes de un pellet, el cual será necesario para realizar la caracterización electroquímica.

Posteriormente, se realiza el ensamble de la celda electroquímica en una celda de tipo ECC-Combi para realizar pruebas de dos electrodos. La batería consiste en una lámina de litio metálico, limpiada por ambas caras utilizando papel absorbente hasta obtener un acabado de tipo espejo; recortada de forma circular con diámetro 18 mm, un separador de microfibra de vidrio de 18 mm de diámetro humedecido con 150 μL de una solución 1M LiPF_6 disuelto en etil carbonato (EC), carbonato dimetilo (DMC) y etil metil carbonato (EMC) (1:1:1 v/v) como electrolito y el pellet descrito previamente como cátodo (figura 3.2.1.2.). La celda ensamblada se conecta a un potencióstato multicanal VMP-3 marca Biologic. Para realizar el monitoreo de la caracterización, se utiliza el *software EC-Lab*.

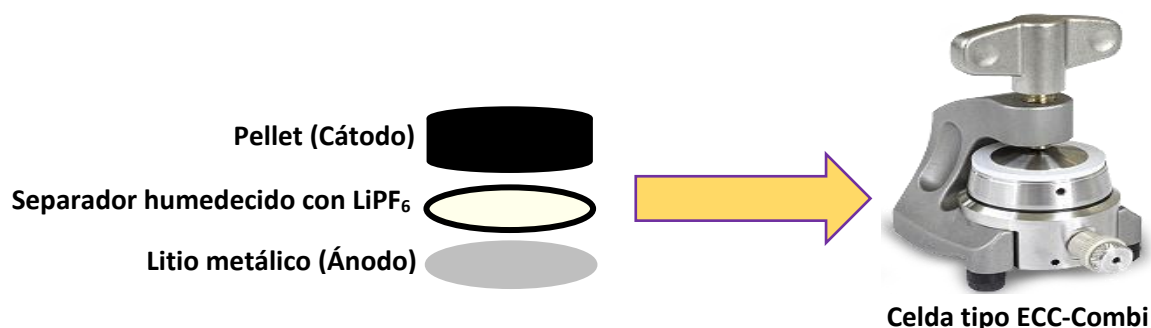


Figura 3.2.1.2. Componentes del ensamble de una celda tipo ECC-Combi.

La caracterización electroquímica se realiza mediante dos técnicas: voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático de carga y descarga. La voltamperometría cíclica se realiza en una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ a una velocidad de barrido de potencial $v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$. La implementación de esta ventana es porque se ha reportado anteriormente que, en potenciales superiores a 4.0 V, el O^{2-} en la red del óxido metálico se oxida, provocando vacancias y el colapso de la estructura [35]; análogamente, en potenciales superiores a 4.5 V, el electrolito se descompone [47]. Respecto al límite inferior de la ventana, potenciales menores a 1.5 V ocasionan problemas en el proceso de intercalación de iones Li del material. Esta técnica permite identificar la reversibilidad del material.

El ciclado galvanostático se realiza durante 50 ciclos, utilizando la misma ventana de potencial (de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+) y a una tasa de carga de 0.1C. En esta técnica se determinan las capacidades de carga y descarga de los materiales, además de los procesos redox y los potenciales en los que esos procesos se realizan. A diferencia de la voltamperometría cíclica, en esta técnica se identifican propiedades como la retención de carga y la estabilidad del material.

El estudio de la estabilidad con ambas técnicas es importante para identificar si el dopaje con MT contribuye de manera satisfactoria a lograr los objetivos planteados. Para corroborar que los materiales son estables aún después del ciclo 50, se utilizan los gráficos de capacidad diferencial (dQ/dV) que muestran con mayor detalle, los procesos redox de los materiales.

Capítulo 4. Dopaje de Li_2CuO_2 con Co

El dopaje del Li_2CuO_2 utilizando distintos MT ha permitido mejorar sus propiedades estructurales y electroquímicas; por ejemplo, se ha reportado que la retención de carga, la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica del material dopado presentan valores superiores a los del material prístino [30].

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural y electroquímica del Li_2CuO_2 dopado, incorporando iones de Co en una concentración molar de 2.5 %. Los resultados obtenidos permitirán comparar el cambio en sus propiedades estructurales y electroquímicas con respecto al material prístino.

4.1. Caracterización estructural y de composición química

Los difractogramas obtenidos para los materiales dopados con distintas concentraciones molares de iones Co, muestran las difracciones características del Li_2CuO_2 reportadas en el acta cristalográfica 1006073 de la *Crystallography Open Database* (figura 4.1.1a). Estas difracciones indican que el cuprato, en todos los materiales analizados, presenta una estructura ortorrómbica correspondiente al grupo espacial Immm por lo que son isoestructurales entre sí. La formación de fases de CuO se descarta ya que las señales de CuO están situadas en ángulos distintos (35.7° y 39° respectivamente). Al comparar los difractogramas, se identifican dos señales adicionales no reportadas para el Li_2CuO_2 , situadas en ángulos 2θ de 37.4° y 45.5° (figuras 4.1.1b y 4.1.1c); estas señales están asociadas a la presencia de una fase de LiCoO_2 [48] y su intensidad aumenta en función de la concentración de Co, corroborando que efectivamente corresponden al LiCoO_2 .

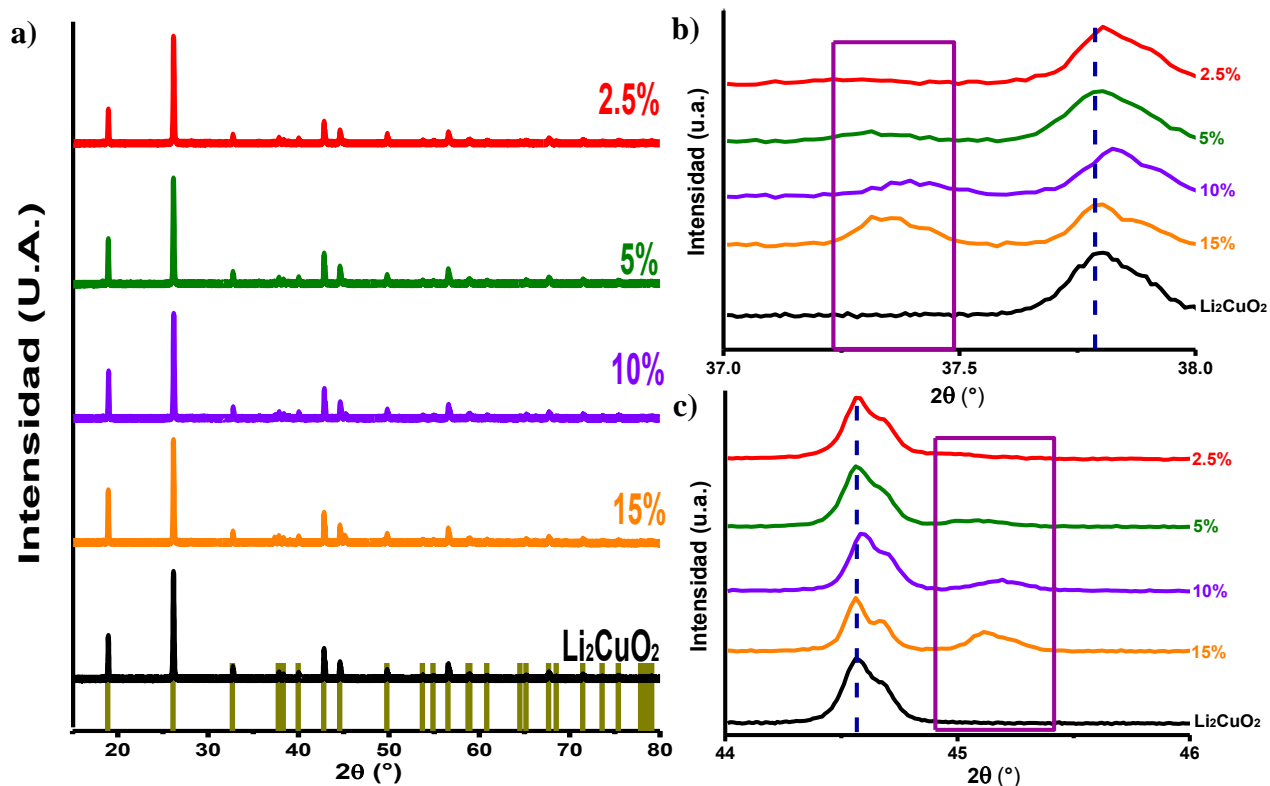


Figura 4.1.1. Difractogramas del Li_2CuO_2 dopado con distintas concentraciones molares de Co (2.5 %, 5 %, 10 % y 15 %) (a). Ampliación de zona de 37° a 38° (b) y de 44° a 46° (c) de los difractogramas. Se indican las zonas de 2θ donde aparecen señales pertenecientes a fases secundarias de LiCoO_2 (Rectángulos morados); del mismo modo, las líneas verticales verdes indican las difracciones reportadas para el Li_2CuO_2 .

Los difractogramas de los materiales dopados a distintas concentraciones presentan las mismas señales que el material prístino, este resultado es un indicio de que la adición de iones de Co al Li_2CuO_2 se da a través de la sustitución de alguno de los iones de Cu^{2+} , debido a que los materiales conservan una celda unitaria ortorrómbica y un grupo espacial Immm . Para concentraciones molares de 10 % de Co, las dos señales correspondientes al LiCoO_2 disminuyen su intensidad, permitiendo que los materiales se consideren adecuados a utilizar durante la caracterización electroquímica; sin embargo, considerando la importancia de la sustitución de Co por otros metales de transición con menor toxicidad y que sean más económicos, el uso de la menor cantidad de Co sería adecuado.

Considerando que el límite de detección del difractómetro utilizado es de 3 %, la ausencia de las señales correspondientes a la fase de LiCoO_2 a una concentración molar de 2.5 % podría asociarse a esta limitante; sin embargo, al incorporar una concentración molar de 5 % de Co

las señales son prácticamente indistinguibles, permitiendo considerar que no se forman fases secundarias hasta esta concentración.

Para determinar los cambios en los parámetros de red y volumen de la celda unitaria del material prístino después de incorporar Co a distintas concentraciones, se realizó un análisis de ajuste del patrón de difracción mediante la técnica de Le Bail. Todos los materiales se modelaron utilizando la simetría ortorrómbica del grupo espacial Immm de la celda unitaria. Los valores iniciales de los parámetros de red fueron los reportados por Sapiña et al [29]. El análisis de la técnica de Le Bail presenta cambios en los parámetros de red de la celda (Tabla 4.1.1), demostrando que la incorporación de Co en una concentración de 2.5 % genera modificaciones en la celda del material y, por lo tanto, su incorporación a esta concentración es adecuada.

Tabla 4.1.1. Parámetros de red y volumen de celda del Li_2CuO_2 prístino y modificado con iones de Co a distintas concentraciones molares.

Parámetro de red	Li_2CuO_2	2.5 %	5 %	10 %	15 %
a (Å)	3.6617(1)	3.6600(2)	3.6615(1)	3.6615(1)	3.6603(1)
b (Å)	2.8609(1)	2.8612(2)	2.8608(1)	2.8609(1)	2.8607(1)
c (Å)	9.3923(3)	9.3916(4)	9.3931(2)	9.3921(2)	9.3916(2)
Vol. (Å³)	98.391(6)	98.348(9)	98.391(3)	98.383(3)	98.341(3)
χ^2	7.5	11.4	11.4	11.1	9.8

Estos resultados demuestran que la incorporación de iones Co a una concentración de 2.5 % en las posiciones del Cu no propicia la presencia de fases secundarias, permitiendo ser comparado estructuralmente con el material prístino utilizando los difractogramas de ambos materiales (figura 4.1.2) [29].

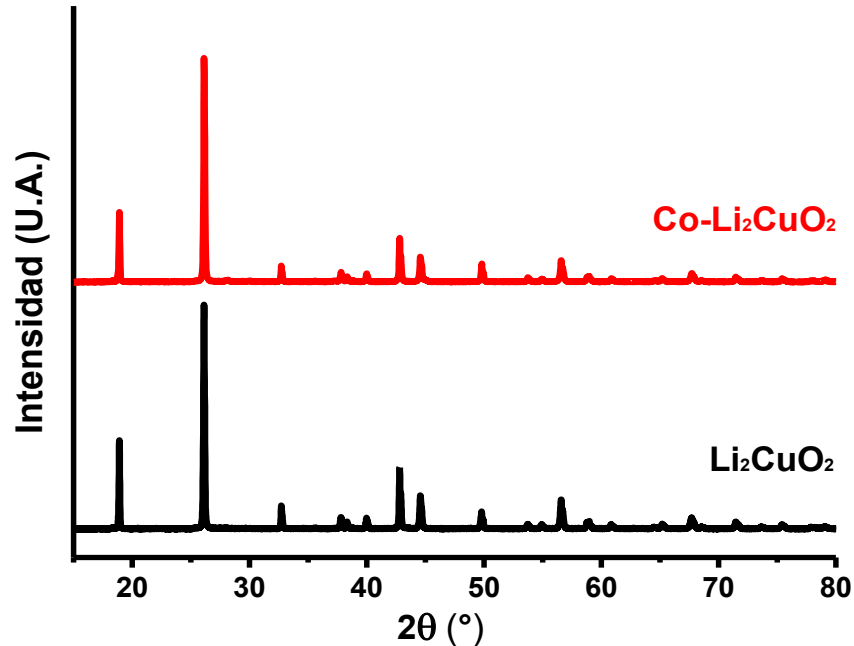


Figura 4.1.2 Difractogramas obtenidos para el Li_2CuO_2 prístino y el material dopado con Co en una concentración del nominal de 2.5 % ($\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$).

La incorporación del Co a los sitios del Cu podría ocasionar desplazamientos de las posiciones donde se observan las reflexiones reportadas. Se realizó una ampliación en las reflexiones correspondientes a los planos (011) y (112) (figura 4.1.3). En ambos planos, las señales están situadas en la misma posición (26.12° en el plano (011) y 44.56° en el plano (112)); sin embargo, las señales del material prístino poseen una intensidad menor con respecto al material dopado.

El plano (011) está relacionado con los parámetros b y c de la celda unitaria debido a que las láminas de $[\text{CuO}_4]$ están orientadas en el plano bc y unidas a lo largo del eje b , por lo que la diferencia de radios iónicos de Co^{2+} (72 pm) y Cu^{2+} (71 pm) [49] debería generar un incremento marginal en estos parámetros, cuando el Co^{2+} se incorpora; sin embargo, generaría distorsión en la celda debido a su incapacidad de coordinarse en estructuras cuadradas planas [50] como es el caso de las láminas. La distorsión podría modificar los parámetros de red de una manera distinta a lo esperado.

El plano (112) está relacionado con los tres parámetros de celda; sin embargo, aunque no se observa ningún desplazamiento en la señal del material dopado con respecto al prístino, es posible identificar una disminución en la intensidad de la señal, demostrando una menor

crystalinity. Considering these factors, it is necessary to delve into the characterization through refinement using the Le Bail technique.

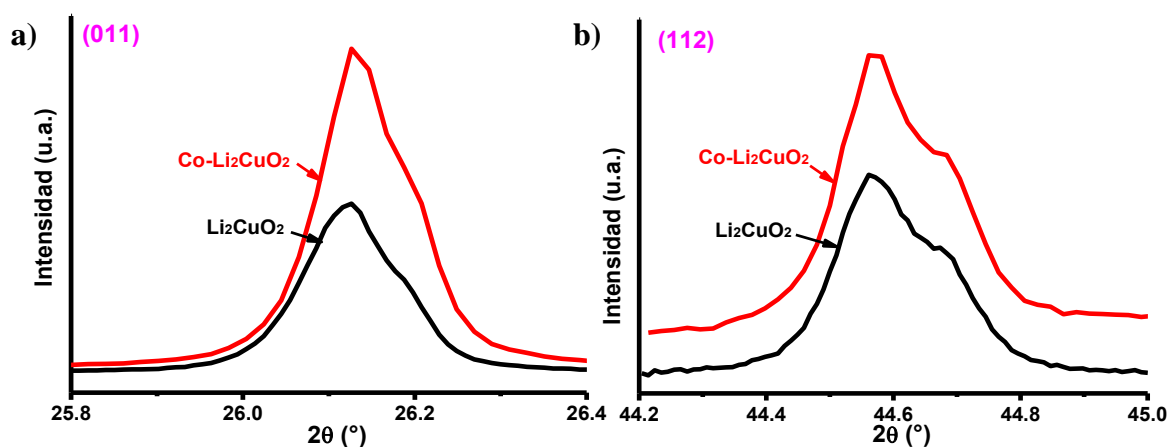


Figure 4.1.3. Amplification of the reflections of the planes a) (011) and b) (112) reported in the structure of Li_2CuO_2 [29].

Returning to the Le Bail analysis of both materials (table 4.1.2), the results indicate that the parameters a and c decrease when Co^{2+} is incorporated into the structure; on the contrary, the parameter b increases marginally. Considering that the chains of the planar square units $[\text{CuO}_4]$ located in the bc plane are joined by the edges, along the b axis (see figure 1.3.1), the increase would be associated with the fact that Co^{2+} has positioned itself in the sites of Cu^{2+} ; however, despite the slight increase in the parameter b , which could be associated with the larger radius of the ion, the unit cell volume is smaller with respect to the pristine material.

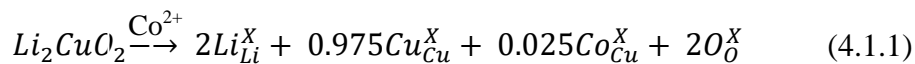
Table 4.1.2. Lattice parameters and unit cell volume of Li_2CuO_2 pristine and doped with Co ($\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$).

Parámetro de red	Li_2CuO_2	$\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$
a (Å)	3.6617(1)	3.6600(2)
b (Å)	2.8609(1)	2.8612(2)
c (Å)	9.3923(3)	9.3916(4)
Vol. (Å ³)	98.391(6)	98.348(9)
χ^2	7.5	11.4

Regarding the atomic absorption technique, it allows quantifying the amount of Co present in the synthesized material. Due to the fact that the sample does not present secondary phases, it

probable (aunque no de manera concluyente) que el cobalto determinado efectivamente se encuentre dentro de la estructura cristalina. La muestra con el material dopado con una concentración nominal de Co de 2.5 % (0.025 moles), equivalente a 13.472 ppm, presenta valores similares a la concentración obtenida del equipo de absorción atómica de 13.125 ppm, equivalente a una concentración de 2.44 % (0.0244 moles); indicando que la mayor parte del agente dopante se incorporó a la estructura del material prístino.

El mecanismo de sustitución del MT en el Li_2CuO_2 utilizando la notación de Kröger-Vink [51], se describe en la ecuación 4.1.1; considerando que la carga de los cationes de Co es idéntica a la de Cu, la incorporación de este agente dopante no implica la formación de vacancias [52].



Dónde los símbolos químicos indican el átomo que está situado en la posición correspondiente a los átomos con símbolos escritos en subíndice; por ejemplo, iones de Cu y Co están incorporados en sitios de Cu. Los caracteres “X” escritos en superíndice indican la electroneutralidad del sitio en la posición descrita.

A partir del hecho de que en la muestra dopada con Co a una concentración molar de 2.5 % no se forman fases secundarias, ésta se seleccionó para su caracterización electroquímica. Así es posible comparar su comportamiento electroquímico con el del material prístino y, de esta manera, identificar las modificaciones que realiza el Co cuando se adiciona al Li_2CuO_2 .

4.2. Caracterización electroquímica

4.2.1. Voltamperometría cíclica

Ambos materiales se caracterizaron a una velocidad de barrido de potencial $v=0.1 \text{ mVs}^{-1}$. El material prístino comenzó a un potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) de 2.52 V vs Li^0/Li^+ y concluyó con 2.87 V vs Li^0/Li^+ después de un tiempo de estabilización de cinco horas. El Co- Li_2CuO_2 comenzó a un OCP de 3.06 V vs Li^0/Li^+ que disminuyó a un potencial de 3.04 V vs Li^0/Li^+ después del tiempo de estabilización. Para el primer ciclo, el voltamperograma de ambos materiales exhibe dos picos en dirección anódica. La señal correspondiente al primer proceso se localiza en un potencial aproximado de 3.7 V y

corresponde a la oxidación de Cu^{2+} a Cu^{3+} (figura 4.2.1.1), este proceso genera el cambio de fase en la estructura cristalina del material modificándose de ortorrómbica a monoclinica (ecuaciones 1.3.1 y 1.3.2). En ambos materiales, el proceso de oxidación de Cu presenta una señal ancha con respecto a estudios anteriores [43], esta característica implicaría la presencia de distintos ambientes químicos de Cu para lograr la completa oxidación del Cu^{2+} .

La segunda señal comienza a observarse en un potencial aproximado de 4.1 V y correspondería a la oxidación del O^{2-} generando oxígeno gaseoso (O_2) [39]; sin embargo, la ventana de potencial impuesta inhibe que la oxidación de O^{2-} se realice en su totalidad. La oxidación del anión en la red cristalina generalmente ocasiona la formación de oxígeno, el cual al desprenderse genera vacancias en la estructura además de inestabilidad estructural, factores asociados al colapso estructural; no obstante, lo anterior, en ambos materiales, los procesos redox están presentes durante toda la caracterización (10 ciclos). Este resultado podría indicar que la evolución de oxígeno en ambos materiales es de pequeña magnitud, ya que a pesar de que la intensidad de la señal disminuye; al décimo ciclo, la señal de oxidación y reducción siguen siendo importantes.

La tabla 4.2.1.1 recopila los procesos de oxidación que ocurren durante el barrido aniónico en ambos materiales, incluyendo el potencial al cual se producen y el par redox formado.

Tabla 4.2.1.1. Procesos de oxidación observados en los materiales Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ durante el barrido aniónico a una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ .

Proceso de oxidación	Potencial de oxidación (V vs Li^0/Li^+)	Ecuaciones electroquímicas
Oxidación de Cu (Cambio de fase)	$\approx 3.5-3.7$	$\text{Li}_2\text{CuO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^-$ $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2 \rightarrow \text{LiCuO}_2 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^-$
Evolución de oxígeno	$\approx 4.0-4.2$	$\text{LiCuO}_2 \rightarrow \text{CuO} + 1/2\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Existe una tercera señal correspondiente a un proceso de oxidación, situada en un potencial de 3.9 V, únicamente visible en el voltamperograma del material dopado (figura 4.2.1.1b). Debido a que el proceso de oxidación de Cu^{3+} a Cu^{4+} no se ha reportado y que no hay otros

agentes en la estructura del material capaces de experimentar procesos de oxidación a estas condiciones, la señal debería corresponder a la oxidación del cobalto como dopante.

Durante el barrido catódico, la señal que se observa a un potencial cercano a 2.7 V en dirección catódica, corresponde a un proceso de reducción del Cu^{3+} . La reducción del catión demuestra que el material presenta cierto grado de reversibilidad y que la estructura no ha colapsado después del primer ciclo, permitiendo que el material tenga una vida útil más larga.

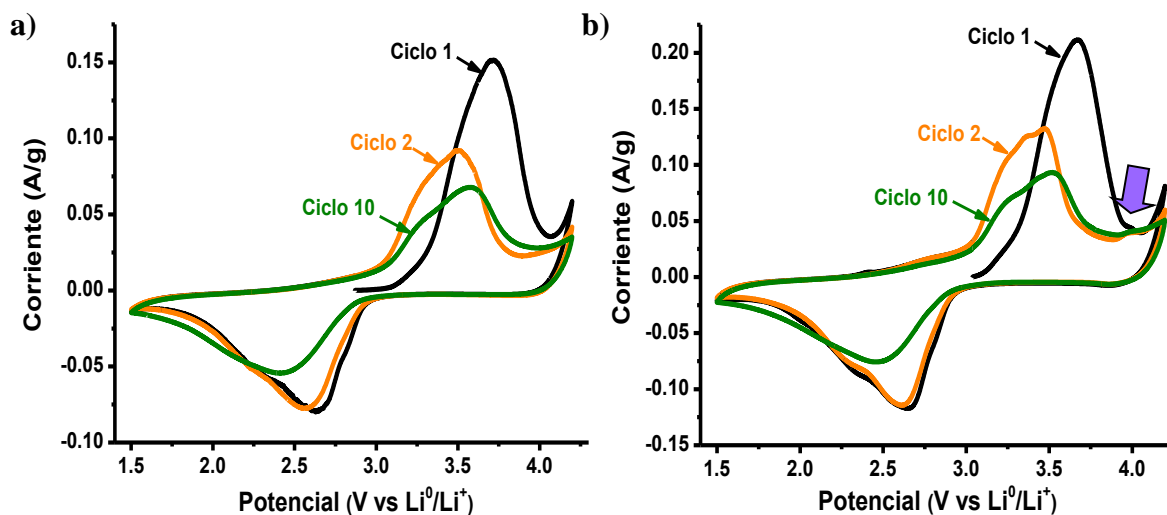


Figura 4.2.1.1. Voltamperogramas obtenidos para la celda $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/(\text{material activo-CSP-PVDF: } 75-15-10 \text{ \% porcentaje en masa})$ a una velocidad de barrido de potencial $v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$ de los materiales activos: Li_2CuO_2 (a) y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ (b). La flecha indica un proceso de oxidación distinto a los reportados para el Li_2CuO_2 .

Los voltamperogramas de ambos materiales demuestran que mantienen su estabilidad durante 10 ciclos, aunque la intensidad de las señales de los procesos redox disminuya debido a la degradación paulatina de los materiales. Para identificar las modificaciones de las propiedades del Li_2CuO_2 prístino al doparlo con iones de Co, se calcularon las diferencias de potencial entre los picos anódico y catódico desde el segundo ciclo (figura 4.2.1.2).

En ambos compuestos se identifica una tendencia de incremento de la separación de los picos, implicando disminución de la eficiencia energética del proceso de carga/descarga. La diferencia de potencial pico en ambos materiales implica que son irreversibles; no obstante, la disminución de 100 mV de diferencia del material dopado con respecto al Li_2CuO_2

prístino, permite determinar que la incorporación de Co contribuye a que los procesos realizados sean favorecidos energéticamente, lo que podría indicar una menor irreversibilidad.

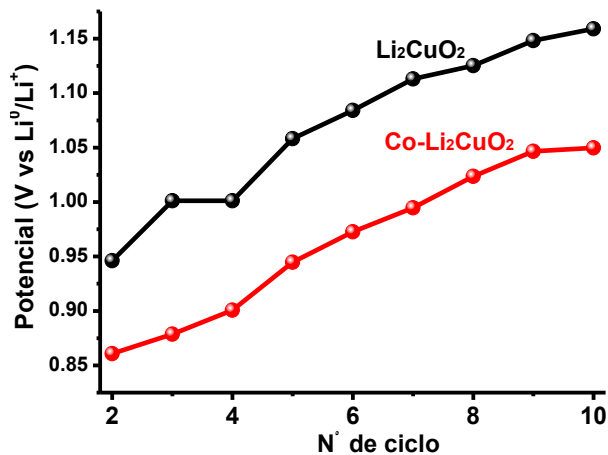


Figura 4.2.1.2. Diferencia de potencial pico voltamperométrico en función del número de ciclo a una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li⁰/Li⁺ utilizando los potenciales de la figura 4.2.1.1.

4.2.2. Ciclado galvanostático.

Esta técnica de caracterización se realizó utilizando una capacidad teórica del material de 250 mAhg⁻¹ a una tasa de carga 0.1C y en una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li⁰/Li⁺; el proceso de ciclado consistió en 50 ciclos de carga y descarga.

El primer ciclo de carga y descarga de ambos materiales (figura 4.2.2.1a) indica que ambos materiales poseen una capacidad inicial de carga de aproximadamente 250 mAhg⁻¹; mientras que la capacidad de descarga es de aproximadamente 200 mAhg⁻¹. Ambas capacidades coinciden con valores previamente reportados por Martínez-Cruz y Ramos-Sánchez [30,43].

En ambos perfiles de carga se observan los dos procesos de oxidación descritos anteriormente. A un potencial de 3.3 V se observa la señal correspondiente a la oxidación de Cu²⁺ y a un potencial aproximado de 4.0 V, la que está asociada al par redox O²⁻/O₂.

Los materiales en el ciclo 50 (figura 4.2.2.1b) presentan una capacidad de descarga ligeramente superior a 110 mAhg⁻¹, en estas condiciones, el dopaje con Co incrementa ligeramente la capacidad del material sin dopar.

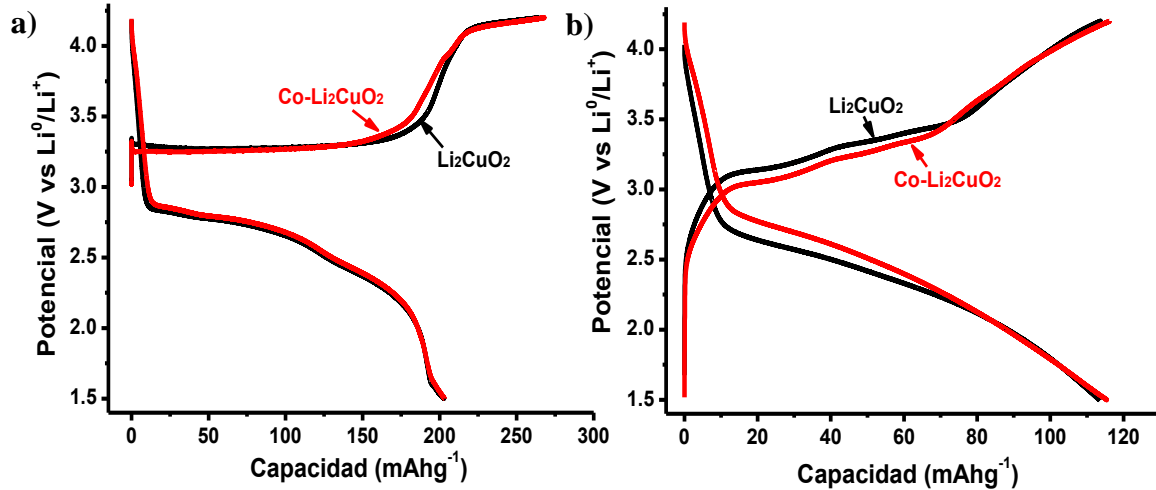


Figura 4.2.2.1. Perfiles de carga descarga del ciclo 1 (a) y 50 (b) pertenecientes a cátodos de los materiales Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ para la celda $\text{Li}^0/\text{1M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC 1:1:1}/(\text{material activo-CSP-PVDF 75-15-10 \% \text{ porcentaje en masa})$. La celda fue ciclada a 25°C a una tasa de carga 0.1C .

La disminución de la capacidad de descarga (figura 4.2.2.2a) indica que el material prístino posee capacidades superiores a la del material dopado en los primeros 20 ciclos; sin embargo, la degradación de este material es más rápida y ocasiona la pérdida de capacidad. Por el contrario, el $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ posee una disminución de carga paulatina y después del ciclo 20 posee capacidades de descarga superiores, incrementado su retención de carga (figura 4.2.2.2b).

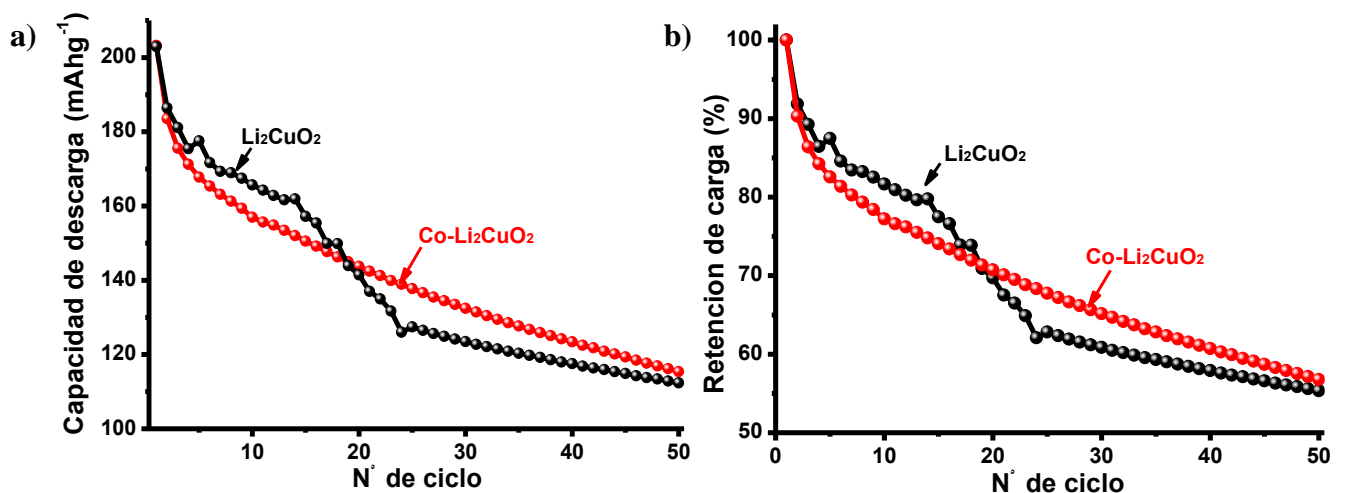


Figura 4.2.2.2. a) Capacidad de descarga y b) porcentaje de retención en función del número de ciclo para la celda $\text{Li}^0/\text{1M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC 1:1:1}/(\text{material activo-CSP-PVDF 75-15-10 \% \text{ porcentaje en masa})$. La celda fue ciclada a 25°C a una tasa de carga 0.1C .

La tabla 4.2.2.1 contiene la capacidad de descarga en el primer y quincuagésimo ciclo del cuprato prístino y el material dopado además del porcentaje de retención. Ambos materiales poseen un porcentaje de retención de carga superior al 50 % después del ciclo 50.

Tabla 4.2.2.1. Capacidad de descarga y de porcentaje de retención de carga de Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ después de 50 ciclos.

Material	Capacidad de descarga 1^{er} ciclo (mAhg⁻¹)	Capacidad de descarga 50^{mo} ciclo (mAhg⁻¹)	Retención de carga (%)
Li_2CuO_2	203	112	55.4
$\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$	203	115	56.7

Con respecto a los perfiles dQ/dV de ambos materiales, el primer ciclo (figura 4.2.2.3a) presenta una señal a un potencial aproximado de 3.3 V que se asocia a la oxidación de Cu^{2+} así como al cambio de fase y al proceso de delitiación del material que ya se reportó anteriormente; la segunda señal corresponde a la evolución de oxígeno. Ambas señales son características del cuprato de litio; sin embargo, en el perfil del $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ es distinguible una señal en un potencial cercano a 3.95 V el cual al ser un proceso de oxidación podría estar relacionado a la presencia del Co y reafirmaría la presencia del MT y los resultados obtenidos por la voltamperometría cíclica (figura 4.2.2.3b).

Al invertir la ventana de potencial, la señal observada en un potencial de 2.75 V corresponde a la reducción del Cu^{3+} ; ambos perfiles presentan un hombro cerca de esta señal que podría estar asociado a distintos ambientes químicos que afecten a los cationes de Cu.

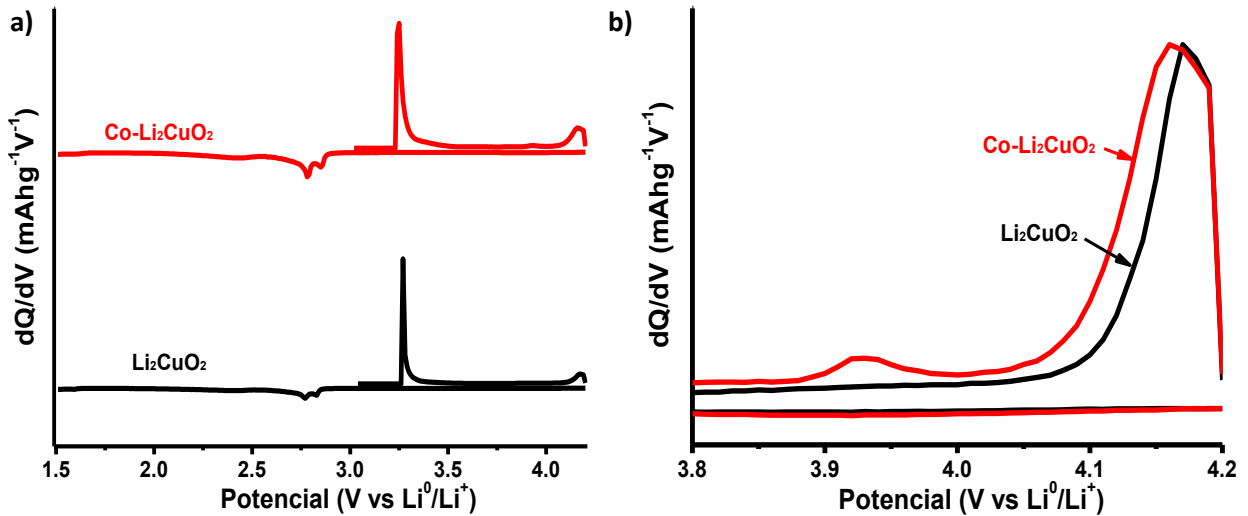


Figura 4.2.2.3. Curvas dQ/dV del primer ciclo de los materiales a) Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$, calculadas a partir del potencial en función de los perfiles de carga descarga de la figura 4.2.2.1. b) Ampliación y comparativa de la zona de 3.8 a 4.2. $\text{V vs Li}^0/\text{Li}^+$.

Al graficar los perfiles del segundo y quincuagésimo ciclo (figura 4.2.2.4), durante el proceso de carga se observan tres procesos de oxidación los cuales están asociados a la oxidación de iones de Cu en distintos ambientes por los potenciales en que se encuentran. Es posible observar que la señal relacionada a la evolución de oxígeno disminuye gradualmente hasta que en el ciclo 50 se observa una señal con una intensidad mínima comparada a la del segundo ciclo.

Los procesos de oxidación y de reducción del Cu observados en estos perfiles, aún son visibles después del ciclo 50, permitiendo afirmar que la estructura de ambos materiales no ha colapsado, lo cual es un indicativo de que ambos materiales cumplen con presentar un incremento en la retención de carga y en la estabilidad estructural del cuprato de litio, siendo el dopaje con iones de Co una estrategia que contribuye a favorecer la reversibilidad del material.

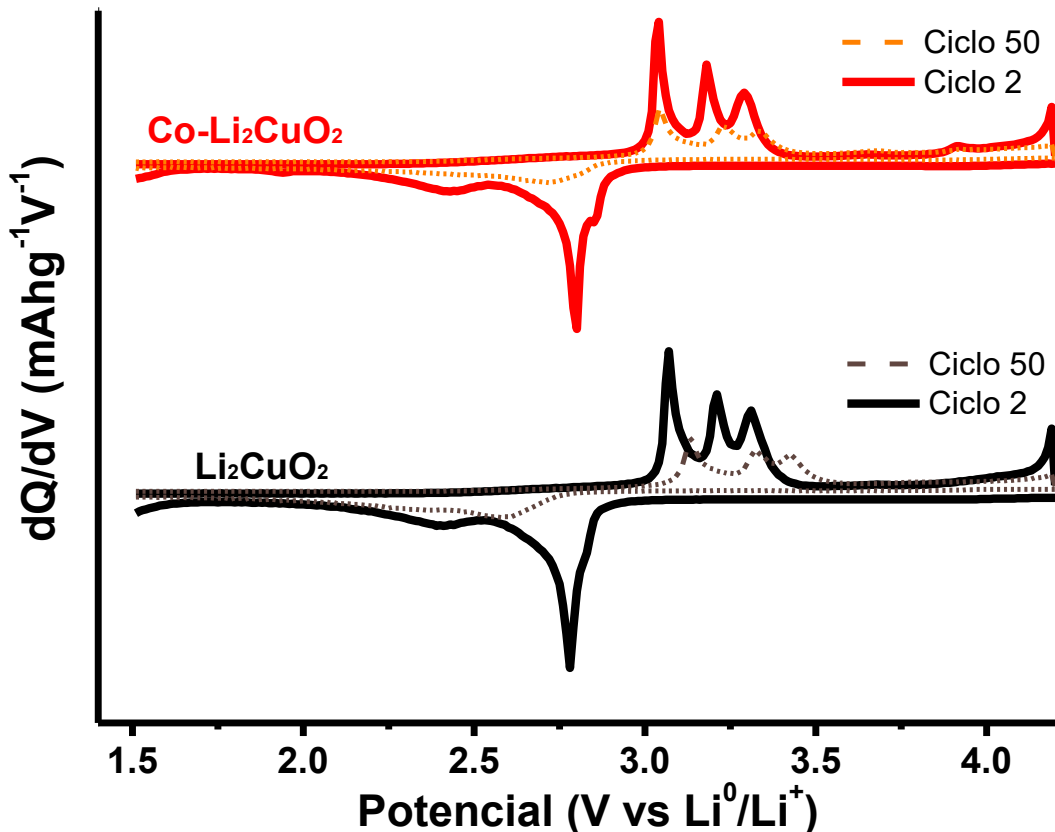


Figura 4.2.2.4. Curvas dQ/dV de los ciclos 2 y 50 para los materiales Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$.

Se realizaron perfiles de carga y descarga para Li_2CuO_2 y el $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ a diferentes C -rates (0.1C, 0.2C, 1C, 2C y nuevamente 0.1C); posteriormente se graficaron las capacidades de descarga de ambos materiales para identificar su comportamiento (figura 4.2.2.5). El incremento del C -rate provoca que el proceso de intercalación de iones Li se vea forzado a realizarse más rápido; de esta manera, los procesos de reducción de los iones Cu en la red con tiempos de relajación más largos, no se llevan a cabo, provocando reacciones secundarias que podrían inducir la disminución de la capacidad en los materiales y una mayor degradación. De acuerdo con la figura 4.2.2.5, el C -rate de 1C disminuye drásticamente las capacidades de descarga de ambos materiales; el material dopado con iones de Co presenta valores de capacidad superiores al material prístino; mientras que al caracterizar de nuevo a 0.1C, ambos materiales prácticamente recuperan la capacidad de descarga que obtuvieron en el ciclo 10. Este resultado indicaría que la disminución de capacidad está asociada a que el proceso de intercalación de iones Li es más rápido pero los materiales no se han degradado.

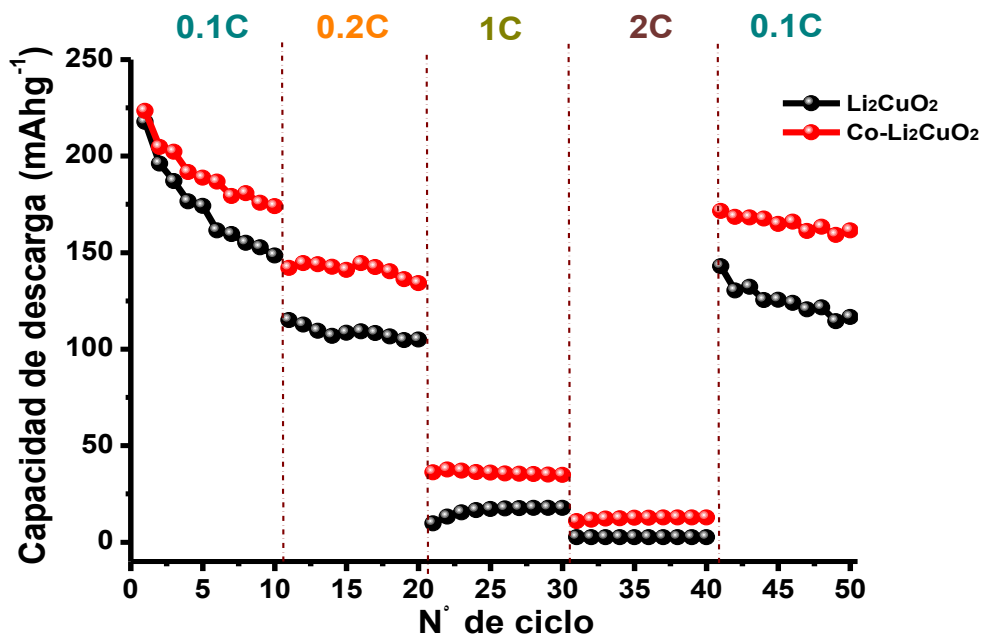


Figura 4.2.2.5. Capacidad de descarga a diferentes C-rates en función del número de ciclo para la celda $\text{Li}^0/\text{1M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC 1:1:1}/(\text{material activo-CSP-PVDF 75-15-10 \% \text{ porcentaje en masa})$. La celda fue ciclada a 25°C .

Los perfiles demuestran que la incorporación de Co incrementa la capacidad de descarga, la retención de carga y la estabilidad del material prístino a pesar de la oxidación del anión O^{2-} ; sin embargo, es necesario estudiar cómo el Co modifica las propiedades del material utilizando una ventana de potencial que inhiba la evolución de oxígeno.

La ventana de potencial que permite evaluar estas modificaciones está situada en un rango de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ . El límite inferior se determinó para evitar procesos de reducción que puedan afectar a los MT; análogamente, el límite superior se impuso para inhibir la oxidación del anión O^{2-} . En estas condiciones, el oxígeno no saldrá de la estructura e, hipotéticamente, brindaría una mayor estabilidad al material, confiriéndole un incremento en la retención de carga y en su vida útil.

4.2.3. Voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V

La caracterización mediante voltamperometría cíclica en esta nueva ventana de potencial se realizó utilizando las condiciones anteriormente descritas en la sección 3.2.2. El material prístino comenzó con un OCP de 3.06 V vs Li^0/Li^+ que disminuyó después de un tiempo de estabilización de cinco horas a 3.02 V vs Li^0/Li^+ ; mientras que, para el caso del $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$, se obtuvo un OCP de 3.04 V vs Li^0/Li^+ que disminuyó a 3.01 V vs Li^0/Li^+ . El primer ciclo de ambos voltamperogramas (figura 4.2.3.1) posee un proceso descrito por una señal en dirección anódica, a un potencial aproximado de 3.6 V que corresponde a la oxidación del Cu^{2+} ocasionando la transición de fase ortorrómbica a monoclinica; en dirección catódica, se muestra una señal situada aproximadamente en un potencial de 2.6 V que corresponde a la reducción del Cu^{3+} .

En ambos voltamperogramas, a partir del segundo ciclo, se identifican 3 procesos de oxidación situados en potenciales aproximados de 3.1, 3.3 y 3.5 V. Considerando los potenciales a los que se encuentran estas señales, éstas corresponderían a procesos de oxidación de Cu. La presencia de distintas señales indicaría que los iones de Cu no se oxidan simultáneamente debido a la presencia de distintos ambientes químicos en el material (Tabla 4.2.3.1). El proceso descrito a un potencial aproximado de 3.9 V y asociado a la oxidación de Co no se observa debido a su cercanía con el límite superior de esta ventana de potencial.

Tabla 4.2.3.1. Procesos de oxidación realizados por los materiales Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ durante el barrido aniónico a una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ .

Proceso de oxidación	Potencial de oxidación (V vs Li^0/Li^+)	Ciclos de observación
Oxidación de Cu	≈ 3.8	Únicamente 1er ciclo
Proceso A	≈ 3.1	Ciclo 2 ^{do} al 10 ^{mo}
Proceso B	≈ 3.3	Ciclo 2 ^{do} al 10 ^{mo}
Proceso C	≈ 3.5	Ciclo 2 ^{do} al 10 ^{mo}

La detección de estas señales es ocasionada porque la degradación del material es menor con respecto a la otra ventana de potencial donde se observa únicamente una señal. La inhibición de la evolución de oxígeno permitiría disminuir la degradación del material a esta ventana de

potencial (2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+), corroborando la presencia de tres procesos de oxidación descritos en los perfiles dQ/dV de la sección 4.2.2.

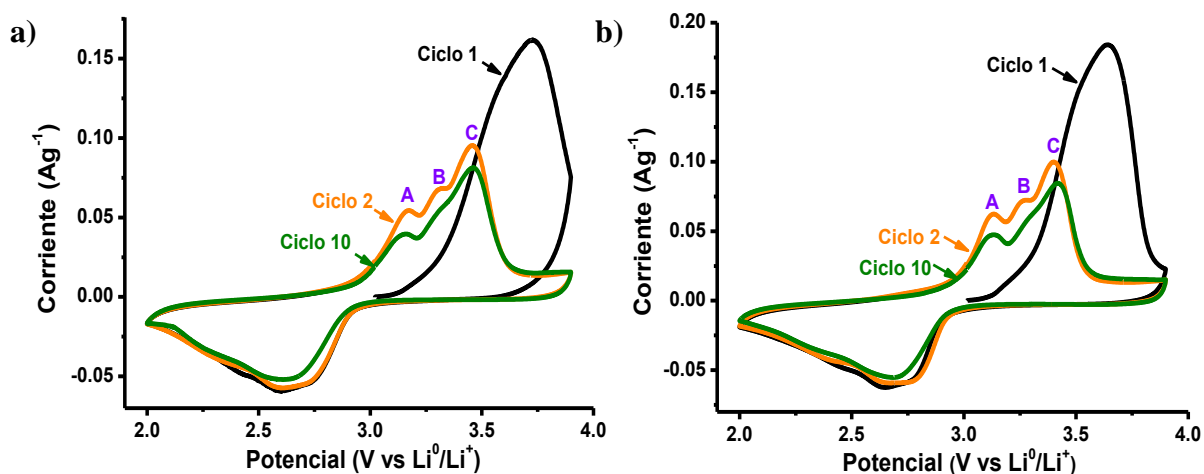


Figura 4.2.3.1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para la celda $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/(\text{material activo}-\text{CSP}-\text{PVDF}: 75-15-10 \text{ \% porcentaje en masa})$ a una velocidad de barrido de potencial $v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$ y a una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ . Comparación de los materiales activos Li_2CuO_2 (a) y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ (b).

A partir del segundo ciclo, la disminución de la intensidad asociada a las señales es casi nula en ambas direcciones, este resultado permitiría afirmar que los materiales poseen mayor estabilidad debido a la inhibición de la evolución de oxígeno en esta ventana de potencial.

El seguimiento de la diferencia de potenciales entre los picos anódico y catódico en ambos materiales (figura 4.2.3.2) indica que el material prístino posee una diferencia de potenciales prácticamente constante (0.85 V) durante los 10 ciclos; contrariamente, en el material dopado, la diferencia disminuye durante 5 ciclos y posteriormente tiende a incrementarse; sin embargo, mantiene prácticamente la misma diferencia de potencial pico, empezando en 0.72 V y terminando en 0.73 V. La diferencia entre ambos materiales posee un valor superior a los 100 mV, este resultado indica que la incorporación de Co a la estructura disminuye la irreversibilidad del material prístino.

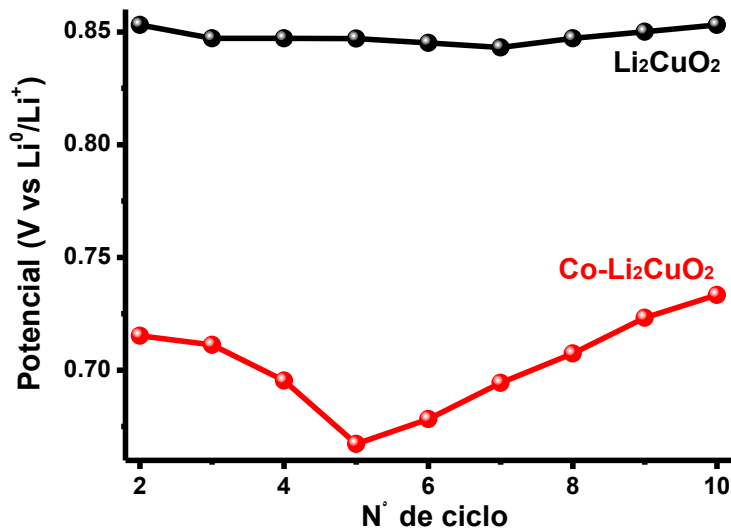


Figura 4.2.3.2. Diferencia de potencial pico voltamperométrico en función del número de ciclo a una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li⁰/Li⁺ utilizando los datos de la figura 4.2.3.1.

4.2.4. Ciclado galvanostático en una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V

La modificación de propiedades del Li₂CuO₂ ocasionada por el acotamiento de la ventana de potencial también debe ser identificable al realizar perfiles de carga descarga en estas condiciones. En el primer ciclo, la capacidad de carga de ambos materiales (figura 4.2.4.1a) supera los 200 mAhg⁻¹, este valor es similar al obtenido en la ventana de potencial anterior; sin embargo, la capacidad de descarga disminuye considerablemente a un valor aproximado a los 100 mAhg⁻¹.

Pese a la gran disminución de capacidad observada en el primer ciclo con respecto a la ventana de potencial anterior, se identificó una mejoría en la capacidad de carga y descarga de ambos materiales durante los ciclos restantes de la caracterización; las capacidades disminuyeron lentamente y alcanzaron valores superiores a los 70 mAhg⁻¹ (figura 4.2.4.1b). La disminución paulatina de capacidad demuestra una mayor retención de carga en ambos materiales además de observar una mayor eficiencia coulombica, permitiendo intuir una mayor reversibilidad debido a los cambios experimentados en la estructura de la red además de una degradación menor del material [43].

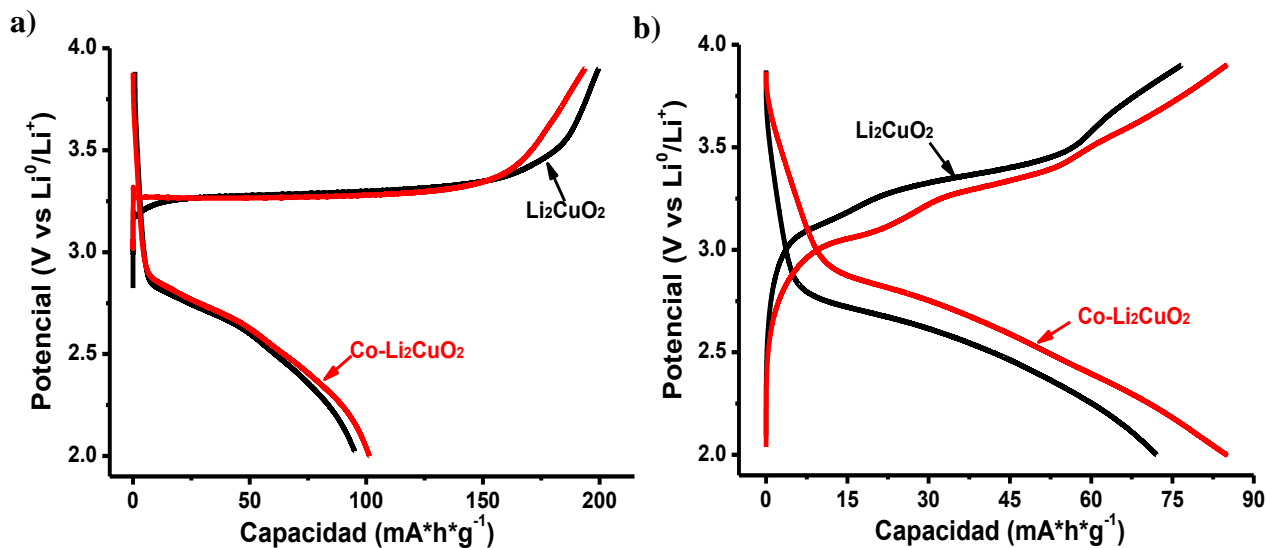


Figura 4.2.4.1. Perfiles de carga descarga del ciclo a) 1 y b) 50 pertenecientes a cátodos de los materiales Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ para la celda $\text{Li}^0/1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1$ (material activo-CSP-PVDF 75-15-10 % porcentaje en masa). La celda fue ciclada a 25°C a 0.1C utilizando una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ .

El seguimiento de la capacidad de descarga y de la retención de carga en función del número de ciclos para ambos materiales (figura 4.2.4.2a), demuestran que el $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ incrementa la capacidad del material prístino durante toda la caracterización. Este resultado permite identificar que el material dopado posee mayor retención de carga (figura 4.2.4.2b).

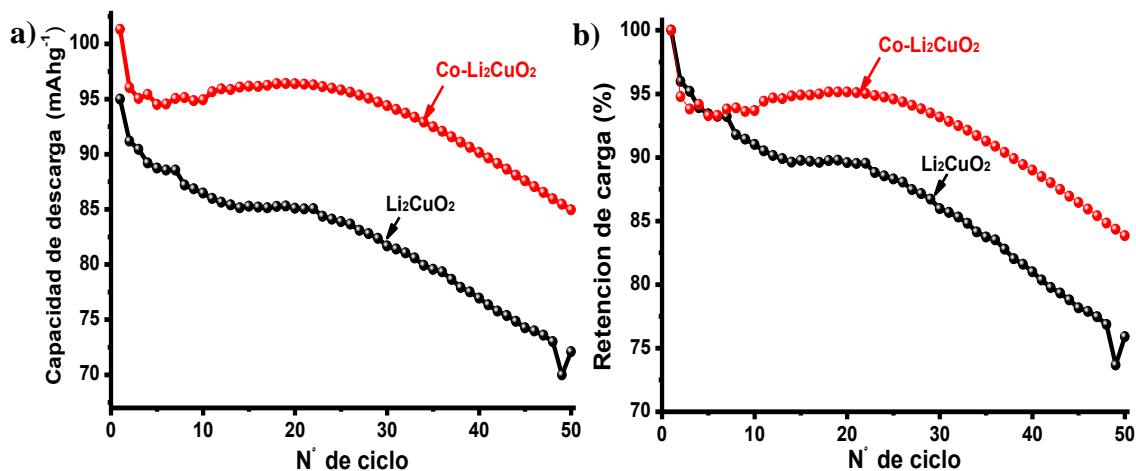


Figura 4.2.4.2. a) Capacidad máxima de descarga y b) porcentaje de retención de carga en función del número de ciclo para la celda $\text{Li}^0/1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1$ (material activo-CSP-PVDF 75-15-10 % porcentaje en masa). La celda fue ciclada a 25°C a 0.1C y a una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ .

La tabla 4.2.4.1 recopila las capacidades máximas de descarga en el primer y el quincuagésimo ciclo en ambos materiales además del porcentaje de retención de carga obtenido al concluir el proceso de ciclado.

Tabla 4.2.4.1. Capacidad de descarga y porcentaje de retención de carga de Li_2CuO_2 y $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ después de un proceso de ciclado galvanostático de 50 ciclos a una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ .

Material	Capacidad de descarga 1^{er} ciclo [mAhg^{-1}]	Capacidad de descarga 50^{mo} ciclo [mAhg^{-1}]	% Retención de carga
Li_2CuO_2	95	72	75.9
$\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$	101	85	83.8

La presencia de Co en la estructura del Li_2CuO_2 contribuye a mejorar la estabilidad estructural del material además de incrementar su reversibilidad y retención de carga, siendo éste un resultado que cumple con los objetivos generales y particulares propuestos en este trabajo. La incorporación de iones de Co, además, permite incrementar la capacidad de descarga del material y otorga un ligero incremento en la retención de carga (superando el 50% de retención) después de 50 ciclos de un proceso de carga y descarga a una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ .

En una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ , las propiedades de ambos materiales se incrementaron debido a la inhibición de la evolución de oxígeno, otorgándole mayor estabilidad a las estructuras; así mismo, el $\text{Co-Li}_2\text{CuO}_2$ nuevamente incrementó la rapidez de la oxidación del ion Cu^{2+} permitiendo mejorar la reversibilidad de este material. Este material también mostró un incremento en su capacidad de descarga además del porcentaje de retención de carga; demostrando que el dopaje con este MT fue acertado y el material cumplió con los objetivos establecidos en este trabajo.

Capítulo 5. Dopaje de Li_2CuO_2 con dos MT

Los resultados obtenidos respecto al dopaje con iones de Co permiten comprobar que la modificación del Li_2CuO_2 utilizando MT es un proceso que genera cambios en las propiedades del material prístino.

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de la caracterización estructural y electroquímica de materiales dopados hasta con dos MT, incorporando iones Ni como agente dopante único además de adiciones de cationes de Mn y Ni o Co en una concentración molar de 2.5 % para cada MT. Los resultados obtenidos permitirán identificar el cambio en las propiedades estructurales y electroquímicas del material prístino, además de determinar si la adición de iones de Mn como segundo MT influye de manera positiva o negativa en los materiales que poseen únicamente Ni o Co.

5.1. Caracterización estructural

La caracterización mediante XRD se realizó utilizando las condiciones descritas en la sección 3.2.1. Los difractogramas de todos los materiales (figura 5.1.1) presenta similitudes en la posición e intensidad de los máximos con aquellos correspondientes al del prístino. Esto permite afirmar que todos los compuestos poseen la misma estructura cristalina. La ausencia de fases segregadas indica que, en todos los materiales, los agentes dopantes se incorporaron debidamente a los sitios de Cu.

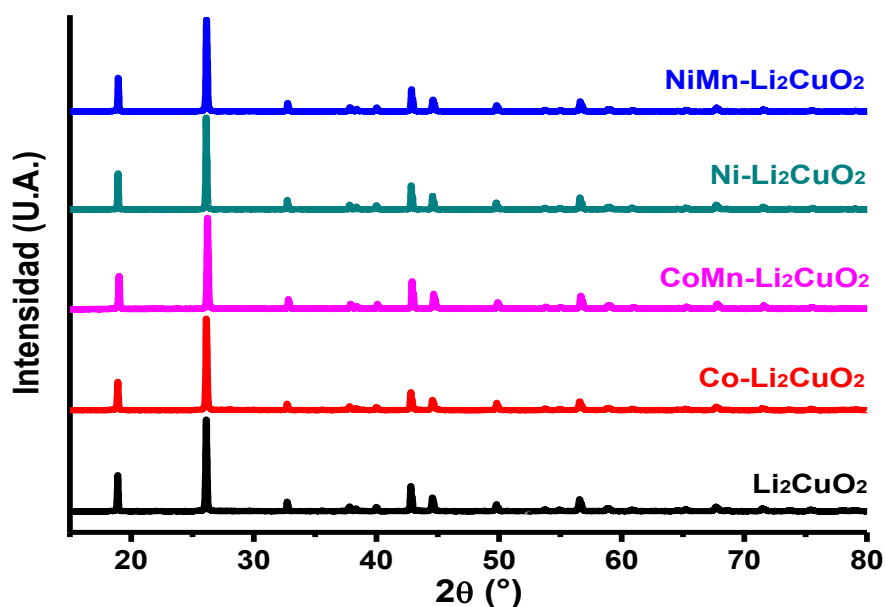


Figura 5.1.1. Difractogramas obtenidos para el Li_2CuO_2 y todos los materiales con MT incorporados.

Debido a que los materiales sintetizados son isoestructurales, se utilizó la simetría ortorrómbica del grupo espacial Immm de la celda para realizar un análisis de ajuste del patrón de difracción.

La tabla 5.1.1 recopila los parámetros de red y el volumen de la celda de estos materiales y permite contrastarlos con el material no modificado.

Tabla 5.1.1: Parámetros de red y volumen de los materiales sintetizados.

Parámetro de red	Li ₂ CuO ₂	Co-Li ₂ CuO ₂	CoMn-Li ₂ CuO ₂	Ni-Li ₂ CuO ₂	NiMn-Li ₂ CuO ₂
a (Å)	3.6617(1)	3.6600(2)	3.6622(1)	3.6624(1)	3.6623(1)
b (Å)	2.8609(1)	2.8612(2)	2.8614(1)	2.8596(1)	2.8596(1)
c (Å)	9.3923(3)	9.3916(4)	9.3946(3)	9.3831(2)	9.3849(3)
Vol. (Å ³)	98.391(6)	98.348(9)	98.447(6)	98.269(3)	98.264(6)
χ²	7.45	11.37	4.88	6.84	7.06

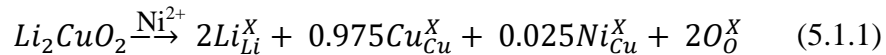
Los resultados del análisis indican una expansión en todos los parámetros de red para el material CoMn-Li₂CuO₂ ocasionando un incremento en el volumen de la celda; para discutir sobre este incremento, es necesario considerar el radio iónico de los cationes. Anteriormente, se mencionó que el Co²⁺ posee un radio iónico mayor con respecto al Cu²⁺ (72 pm y 71 pm respectivamente), [49] generando un incremento en el eje *b* de la celda. El aumento del tamaño del catión en determinados sitios de Cu debería generar un ligero incremento de volumen en la celda, fenómeno que no se observa de acuerdo con los datos obtenidos del Co-Li₂CuO₂; sin embargo, este resultado podría sustentarse por la pequeña diferencia entre los radios iónicos de ambos cationes. Cuando se incorporan iones de Co y Mn a la estructura, los parámetros de la celda se modifican y la celda se expande.

Se desconoce el estado de oxidación del Mn que ha dopado al material, aunque se infiere que es 4+ debido a resultados anteriormente obtenidos mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) en los que se confirmaría la presencia de Mn⁴⁺ en sitios de Cu, obteniendo una configuración cuadrada plana [30]. La expansión de la celda es un resultado opuesto a lo esperado debido a que el radio iónico del catión dopante (Mn⁴⁺) es menor al del Cu²⁺ (53 y 71 pm respectivamente) [49], por lo que se esperaría la contracción de la celda. La expansión de los parámetros de celda en este material indicaría que los 3 metales están interaccionando

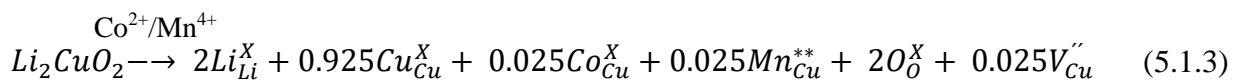
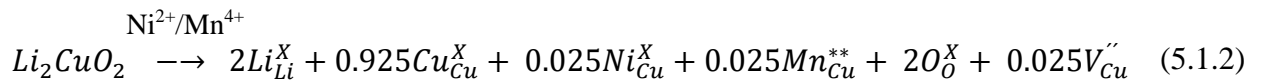
de manera distinta a la que se había pensado y, por lo tanto, las propiedades del material presentarían cambios contrarios a lo esperado.

Los materiales Ni-Li₂CuO₂ y NiMn-Li₂CuO₂ presentan una disminución en los parámetros *b* y *c*, siendo este último el más notorio; en contraste, el parámetro *a* en ambos materiales presenta una ligera expansión. El volumen de ambos materiales es menor con respecto al cuprato prístino, esto es justificable debido al radio iónico del Ni²⁺ y Mn⁴⁺ los cuales son menores en comparación al del Cu²⁺ siendo de 63 pm, 53 pm y 71 pm respectivamente. El dopaje con iones Ni en sitios de Cu es comprobable al observar la disminución del parámetro *b* en ambos materiales.

Es posible describir la incorporación de los distintos agentes dopantes a la estructura del Li₂CuO₂ mediante la notación de Kröger-Vink como anteriormente se realizó en la sección 4.1. Al igual que con los iones de Co, la incorporación de Ni a la estructura cristalina no modifica su número de oxidación por lo que no se considera la formación de vacancias:



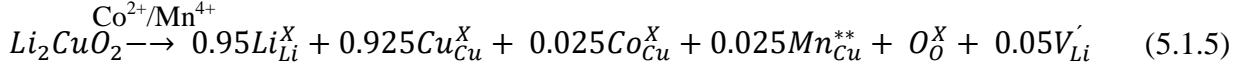
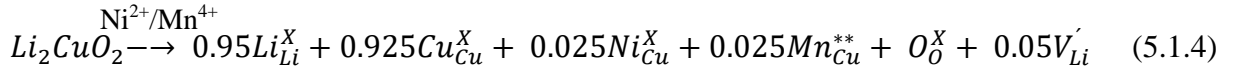
Contrariamente, la incorporación del ion de Mn como segundo MT genera la formación de vacancias en la estructura cristalina del compuesto, debido a la oxidación del Mn²⁺ durante la síntesis. La sustitución de Mn (IV) en sitios de Cu (II) ocasiona que el manganeso posea una estructura cuadrada plana, produciendo una vacancia de cobre (ecuaciones 5.1.2 y 5.1.3), contribuyendo a mejorar la estabilidad del material [52]:



Dónde “V” indica la formación de vacancias en sitios propios de un átomo en particular (Cu), los símbolos “*” indican una carga positiva en el sitio donde se realizó la incorporación del ion Mn y los símbolos “” se asocian con una carga negativa generada a partir de la ausencia de Cu.

Además, la presencia del Mn (IV) también podría generar dos vacancias de Li para alcanzar la electroneutralidad en el material prístino (ecuaciones 5.1.4 y 5.1.5). La

desproporcionalidad del Li en la estructura del material afectaría la capacidad de carga y descarga, obteniendo un valor menor con respecto al del Li_2CuO_2 prístino.



La formación de vacancias de Cu implica una oxidación menor de centros de Cu y contribuye a que la modificación de fase ortorrómbica a monoclinica sea menor, pues el Mn no realizaría procesos de oxidación, siendo únicamente el otro MT (Co o Ni) el que se oxide junto con los centros de Cu restantes. Este resultado favorecería la estabilidad del material y podría favorecer la capacidad, en los materiales dopados.

La formación de vacancias de Li estaría directamente relacionada con cambios en las capacidades previamente reportadas para el Li_2CuO_2 . La disminución de iones Li intercalados ocasionaría una capacidad inferior en los materiales; este factor también podría contribuir a incrementar su estabilidad, debido a que una menor extracción de iones Li genera una disminución de la cantidad de Cu y Ni o Co que se oxidan.

Los materiales obtenidos presentan modificaciones en sus parámetros de red; sin embargo, no en su estructura debido a que no se observan máximos adicionales que darían cuenta de otras fases secundarias en los difractogramas. Estos resultados permiten realizar una comparación de las propiedades electroquímicas entre los materiales sintetizados.

5.2. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica consiste en obtener el perfil de ciclado galvanostático de cada material e identificar los efectos del dopaje de MT observados en las propiedades electroquímicas como la retención de carga y la capacidad.

En el perfil de carga del primer ciclo (figura 5.2.1a) se observan 2 mesetas en todos los materiales, la primera situada en un potencial de 3.3 V, que corresponde a la oxidación del Cu^{2+} y la formación del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$; análogamente, la segunda meseta situada en potenciales superiores a 4.0 V indica la oxidación del O^{2-} y la formación del par redox O^{2-}/O_2 reportada con anterioridad [30,43].

De acuerdo con la figura 5.2.1a el Ni-Li₂CuO₂ es el material con mayores capacidades de carga y descarga. Estos resultados corroboran los procesos faradaicos que experimenta el Ni cuando se adiciona a la estructura del Li₂CuO₂. Es importante resaltar que, durante la descarga, el perfil del Ni-Li₂CuO₂ presenta un proceso de reducción (situado aproximadamente en un potencial de 1.6 V) mayor al observado en los demás materiales.

En el perfil correspondiente al ciclo 50 (figura 5.2.1b), el Ni-Li₂CuO₂ posee la menor capacidad de descarga. Este fenómeno está asociado a la formación de níquelatos y óxidos de níquel como fases secundarias que se segregan de la estructura propia del cuprato de litio ocasionando inestabilidad [45]. La delitiación y la evolución de oxígeno ocasionan el colapso de la estructura y con ello, el tiempo de vida útil del material.

En contraste, el NiMn-Li₂CuO₂ incrementa la estabilidad y retención de carga del material prístino, teniendo valores superiores con respecto al material dopado únicamente con Ni; sin embargo, la capacidad de descarga disminuye desde el primer hasta el trigésimo ciclo, en donde presenta una menor capacidad y retención de carga. El incremento de estas propiedades se asocia a las interacciones del Mn cuando se ha incorporado a la estructura. La adición de Mn inhibiría de cierta manera la formación de fases secundarias del Ni, corroborando su contribución a la estabilidad estructural del Li₂CuO₂.

Respecto al CoMn-Li₂CuO₂, se presentan capacidades de carga y descarga inferiores a las obtenidas para el material prístino y, también, inferiores al Co-Li₂CuO₂. Este resultado contrasta con la hipótesis anteriormente planteada de cómo el Mn contribuye al incremento de la vida útil del material, por lo que es necesario identificar cómo interaccionan el Co y Mn para comprender por qué no hay incremento en las propiedades del material dopado únicamente con Co, como se observa en el caso del Ni.

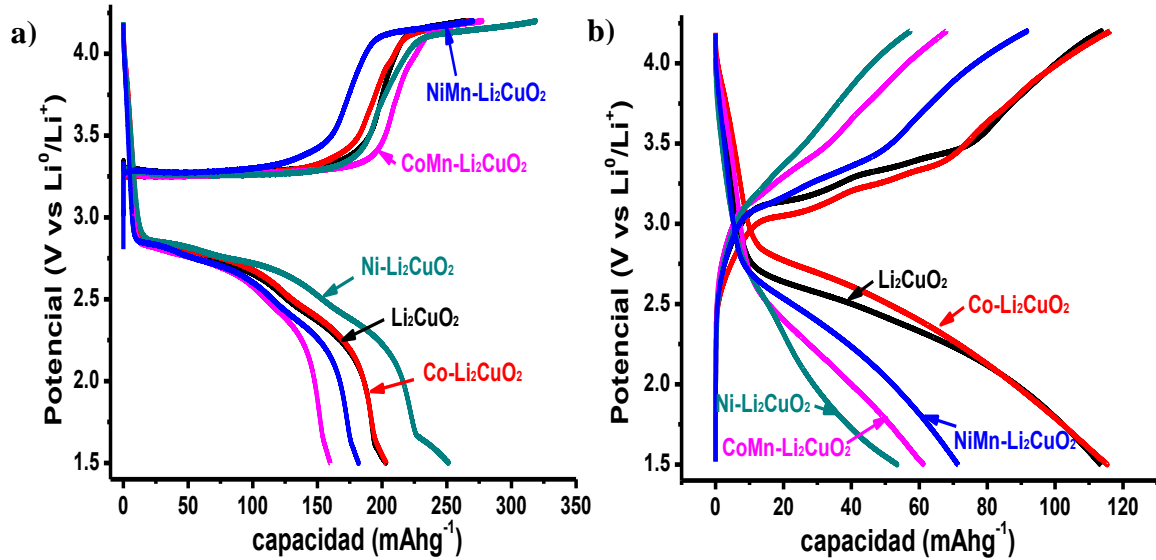


Figura 5.2.1. Perfiles de carga descarga del ciclo a) 1 y b) 50 pertenecientes a cátodos del material prístino y sus correspondientes dopajes con uno o dos MT para la celda $\text{Li}^0/\text{IM LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1$ /(material activo-CSP-PVDF 75-15-10 % porcentaje en masa). La celda fue ciclada a 25°C a 0.1C utilizando una ventana de potencial de 1.5 a $4.2 \text{ V vs Li}^0/\text{Li}^+$.

Al determinar la capacidad de descarga en función del número de ciclo (figura 5.2.2a), se observa que el material prístino es el que presenta mayor capacidad durante prácticamente todo el ciclado galvanostático. Este resultado indica que los materiales dopados poseen porcentajes de descarga inferiores y porcentajes de retención de carga menores a los del material original (figura 5.2.2b), por ende, no cumplen con el objetivo de incrementar la capacidad.

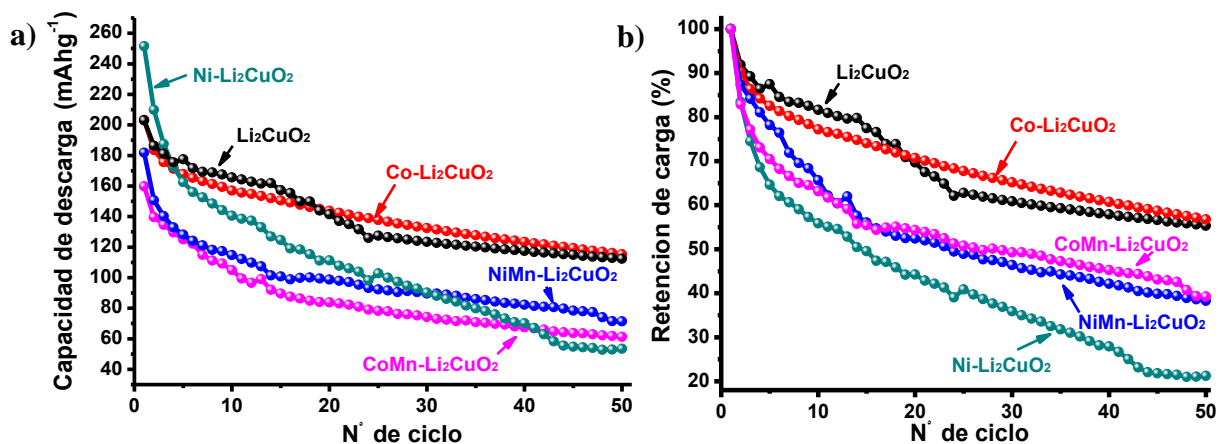


Figura 5.2.2. a) Capacidad de descarga y b) porcentaje de retención en función del número de ciclo para la celda $\text{Li}^0/\text{IM LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/(\text{material activo-CSP-PVDF } 75\text{-}15\text{-}10 \text{ \% porcentaje en masa})$. La celda fue ciclada a 25°C a 0.1C .

La tabla 5.2.1. indica las capacidades de descarga del primer y último ciclo para cada material además del porcentaje de retención obtenido.

Tabla 5.2.1. Capacidades de descarga y porcentaje de retención de carga del material prístino y los dopados con Co/Mn, Ni y Ni/Mn.

Material	Capacidad de descarga 1 ^{er} ciclo (mAhg ⁻¹)	Capacidad de descarga 50 ^{mo} ciclo (mAhg ⁻¹)	Retención de carga (%)
Li ₂ CuO ₂	203	112	55.4
CoMn-Li ₂ CuO ₂	160	61	38.3
Ni-Li ₂ CuO ₂	251	53	21.3
NiMn-Li ₂ CuO ₂	182	71	39.3

A partir de los perfiles de ciclado galvanostáticos presentados en la figura 5.2.1, se graficó el perfil de capacidad diferencial (dQ/dV) (figura 5.2.3) correspondiente a cada uno de los materiales. En el perfil del primer ciclo de todos los materiales existen dos señales durante el proceso de carga, la primera se encuentra situada en un potencial aproximado de 3.28 V y corresponde a la oxidación del Cu^{2+} y a la transición de fase ortorrómbica a monoclinica.

La segunda señal se localiza en potenciales superiores a 4.0 V e indica la oxidación del O^{2-} y la formación del O_2 ocasionando que el oxígeno salga de la estructura, generando vacancias

e incrementando la inestabilidad en la estructura del material [39]. Estos procesos corroboran el comportamiento descrito en la voltamperometría cíclica del material dopado con Co, reportado en la sección 4.2.1.

Durante el proceso de descarga, se observan un par de señales situadas en un rango de potencial entre 2.75 V y 2.9 V. Ambas señales están asociadas a la reducción del Cu^{3+} y a la recuperación parcial de la fase ortorrómbica. Destaca que en los perfiles de Li_2CuO_2 y $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ se observa una señal de reducción cercana a un potencial de 1.6 V la cual podría asociarse a un proceso de reducción de Cu^{2+} . Considerando que en el perfil galvanostático del material dopado con iones Ni se observa un incremento en la capacidad de descarga mayor que en el resto de los materiales a ese potencial, se indicaría que el Ni contribuye a incrementar la capacidad de carga y descarga del Li_2CuO_2 [39].

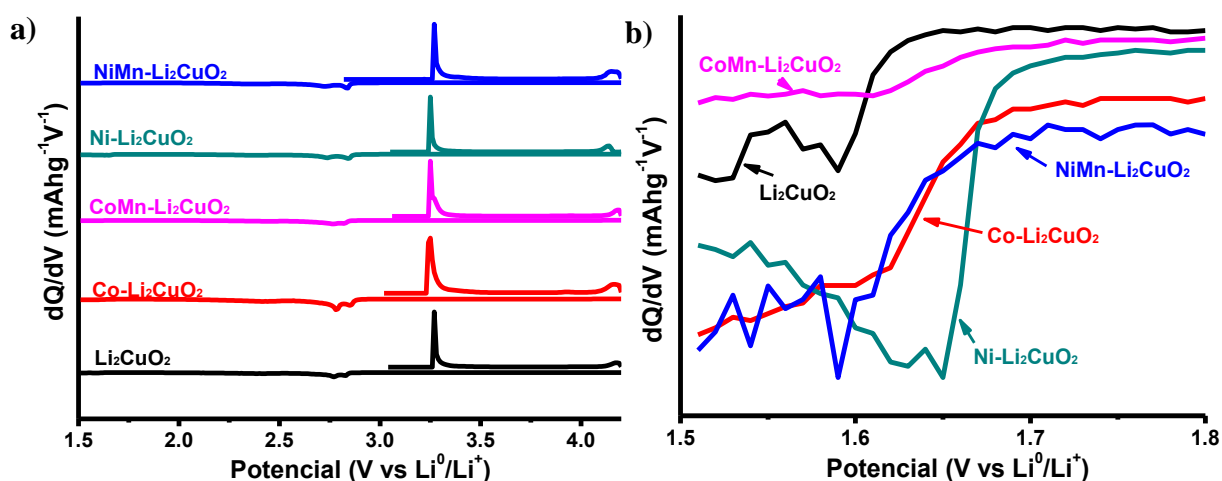


Figura 5.2.3. a) Curvas dQ/dV del primer ciclo de Li_2CuO_2 , $\text{CoMn-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{NiMn-Li}_2\text{CuO}_2$, calculadas a partir del potencial en función de los perfiles de carga descarga de la figura 5.2.1. b) Ampliación y comparación de la zona de 1.5 a 1.8 V vs Li^0/Li^+ .

En los perfiles dQ/dV del segundo y quincuagésimo ciclo (figura 5.2.4), son identificables tres señales en un rango de potencial de 3.1 a 3.5 V las cuales indican la oxidación de Cu^{2+} y, debido a que son distintas señales, indicarían que el Cu^{2+} presenta distintos ambientes químicos dentro de la estructura del Li_2CuO_2 . La evolución de oxígeno disminuye gradualmente en los perfiles de todos los materiales; este resultado permite realizar un análisis mayor con respecto a si la estructura ha colapsado.

En el ciclo 50, el perfil del Ni-Li₂CuO₂ ya no presenta ninguna señal de oxidación o reducción además de tener un porcentaje de retención de carga muy bajo lo que podría indicar que el material se ha degradado debido a la formación de fases secundarias. En contraste, el perfil del NiMn-Li₂CuO₂ muestra una disminución con respecto a la evolución de oxígeno además de presentar aún las señales de oxidación del Cu²⁺.

La estructura del CoMn-Li₂CuO₂ podría haberse degradado en el ciclo 50 de acuerdo con su perfil dQ/dV. Este resultado contrasta con el Co-Li₂CuO₂ y permite observar que la adición de Mn como un segundo MT no es un procedimiento que siempre favorezca la estabilidad estructural del cuprato de litio. Las interacciones entre Co y Mn se deben estudiar con mayor profundidad para comprender el efecto que tiene el Mn una vez que se ha adicionado y su relación con el colapso de la estructura.

Los materiales dopados con dos MT exhiben una disminución de capacidad de descarga durante toda la caracterización con respecto al material prístino. La incorporación de Mn como segundo agente dopante produce modificaciones en las propiedades del Li₂CuO₂ incrementando su estabilidad, pero disminuyendo su retención y capacidad; este comportamiento corroboraría la disminución de iones Li⁺ presentes en la estructura de estos materiales. Las vacancias de Li⁺ obtenidas, corroboran el comportamiento descrito en las ecuaciones 5.1.4 y 5.1.5.

El colapso de las estructuras y la disminución de capacidad y retención de carga, son factores que determinan que el dopaje con estos pares de iones metálicos no contribuye a incrementar las propiedades estructurales y electroquímicas del Li₂CuO₂ por lo que no son viables para ser utilizados como materiales catódicos de baterías de ion litio.

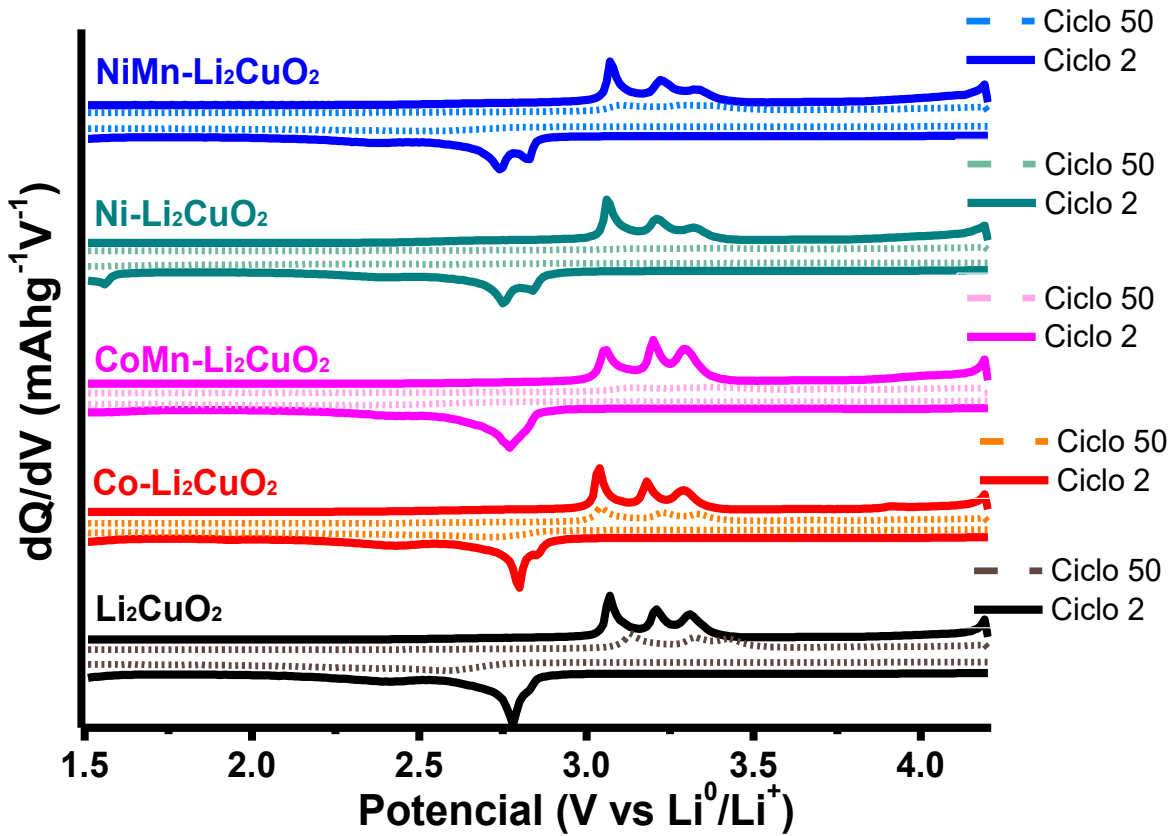


Figura 5.2.4. Perfiles dQ/dV correspondientes a los ciclos 2 y 50 de Li_2CuO_2 , $\text{CoMn-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{NiMn-Li}_2\text{CuO}_2$, calculados a partir del potencial, en función de los perfiles de carga descarga de la figura 5.2.1.

Capítulo 6. Conclusiones

El dopaje de Li_2CuO_2 utilizando metales de transición ha permitido optimizar algunas propiedades estructurales y electroquímicas del material, otorgándole una mayor eficiencia coulombica y retención de carga, así como estabilidad estructural. La síntesis por estado sólido con una etapa previa de molienda mecánica (a diferencia del mezclado de baja energía utilizado normalmente) forma compuestos laminares que permiten mayor retención de capacidad (incrementando de 15.8 % a 55.4 %) en el ciclo 50, a diferencia de reportes anteriores de materiales prístinos y dopados. Estos resultados indican, que el mejoramiento del proceso de síntesis es un área de oportunidad para optimizar la reversibilidad del proceso de intercalación; adicionalmente, se requiere el uso de otras técnicas que puedan corroborar los cambios estructurales, superficiales y fisicoquímicos que ocurren durante la síntesis y durante el funcionamiento como material de electrodo.

El dopaje con cobalto logró mejorar ligeramente la retención de capacidad, en comparación con el material prístino aumentando de 55.4 % a 56.7 % a una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ ; mientras que, a una ventana de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ , ambos materiales aumentan su capacidad. El material prístino obtiene un porcentaje de retención de 75.9% mientras que el material dopado alcanza un porcentaje de 83.8%; así mismo, la presencia de cobalto también mejora la eficiencia energética en el proceso de carga/descarga, ya que permite menores diferencias de potencial pico (1.15 V en el material prístino y 0.94 V en el material dopado a una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ mientras que en una ventana de potencial de 2.0 a 3.9 V vs Li^0/Li^+ , el material prístino obtiene una diferencia de 0.85 V y el material dopado 0.73 V) en la voltamperometría cíclica y de las mesetas (plateaus) de carga/descarga en el ciclado galvanostático a ambas ventanas de potencial; este resultado indica que este dopante causa cambios no solo a nivel estructural sino de estructura electrónica que permiten que la intercalación/deintercalación del ion Li^+ tenga menor impedimento energético y mayor reversibilidad.

Por otro lado, a pesar de que el manganeso había resultado un dopante adecuado para lograr mejorar la reversibilidad estructural como cátodo de baterías de ion litio, la adición de un segundo metal de transición, en este caso Co o Ni, no mejoró la reversibilidad ni la capacidad al ciclo 50. Los resultados electroquímicos sugieren que, a pesar de obtener capacidades altas en el primer ciclo, la capacidad disminuye drásticamente ocasionando que el $\text{CoMn-Li}_2\text{CuO}_2$

obtenga un porcentaje de retención de 38.3 % mientras que el NiMn-Li₂CuO₂ 39.3 %, probablemente debido a que la presencia de ambos metales a esta concentración disminuye la estabilidad de la estructura al tener dopantes que, generalmente se encuentran en ambientes octaédricos y que en este material están obligados a permanecer en un ambiente cuadrado plano. Es necesario utilizar otras técnicas avanzadas para entender el mecanismo de degradación; sin embargo, en esta etapa de la investigación se considera que la aplicación como materiales catódicos para baterías es más importante y por lo tanto los futuros esfuerzos deberán estar dedicados a entender el efecto de los cambios en el proceso de síntesis y la estabilidad causada por Mn y Co de manera independiente.

Bibliografía

- [1]. Martins, F., Felgueiras, C., Smitkova, M. and Caetano, N., (2019). Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries. *Energies*, 12, 964-974. DOI: 10.3390/en12060964
- [2]. Arto, I., Capellán-Pérez, I., Lago, R., Bueno, G. and Bermejo, R. (2016). The energy requirements of a developed world. *Energy for Sustainable Development*, 33, 1-13. DOI: 10.1016/j.esd.2016.04.001
- [3]. Shafiullah, G., Amanullah, M., Shawkat-Ali, A., Jarvis, D. and Wolfs, P. (2011). Prospects of renewable energy-a feasibility study in the Australian context. *Renewable Energy*. 39 (1), 183-197. DOI: 10.1016/j.renene.2011.08.016
- [4]. Liu, C., Neale, Z. and Cao, G. (2015). Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials today*, 19 (2), 109-123. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.10.009
- [5]. Ruetschi, P. (1977). Review on the lead-acid battery science and technology. *Journal of power sources*, 2, 3-120. DOI: 10.1016/0378-7753(77)85003-9
- [6]. Scrosati, B. (2011). History of lithium batteries. *Journal of solid-state electrochemistry*. 15, 1623-1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [7]. Hannan, M. A., Lipu, M. S. H., Hussain, A. and Mohammed, A. (2017). A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. *Renewable and sustainable energy reviews*. 78, 834-854. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.001.
- [8]. Spitthoff, L., Shearing, P. and Stokke-Burheim, O. (2021). Temperature, Ageing and Thermal management of lithium-ion batteries. *Energies*, 14, 1248-1277. DOI: 10.3390/en14051248.
- [9]. Whittingham, M.S., (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev*, 104 (10), 4271-4301. DOI: 10.1021/cr020731c
- [10]. Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. and Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*. 18, (5), 252-264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040
- [11]. Wu, F. and Yushin, G. (2016). Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Energy & environmental science*, 10 (2), 435-459. DOI: 10.1039/c6ee02326f
- [12]. Huang, Q., Turcheniuk, K., Ren, X., Magasinski, A., Song, A.Y., Xiao, Y., Kim, D. and Yushin, G. (2019). Cycle stability of conversion-type iron fluoride lithium battery cathode at elevated temperatures in polymer electrolyte composites. *Nature Materials*, 18 (12), 1343-1349. DOI: 10.1038/s41563-019-0472-7
- [13]. Lee, W., Muhammad, S., Sergey, C., Lee, H., Yoon, J., Kang, Y.M. and Yoon, W.S. (2020). Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries, *Angew. Chemie-Int. Ed.* 59, 2578-2605. DOI: 10.1002/anie.201902359.
- [14]. Xu, B., Qian, D., Wang, Z. and Meng, Y.S. (2012). Recent Progress in cathode materials research for advanced lithium-ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73(5-6), 56-65. DOI: 10.1016/j.mser.2012.05.003
- [15]. Langdon, J. and Manthiram, A. (2021). A perspective on single-crystal layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 37, 143-160. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.02.003

- [16]. Lee, M.J., Lee, S., Oh, P., Kim, Y. and Cho, J. (2014). High performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries. *Nano letters*. 14, 993-999. DOI: 10.1021/nl404430e
- [17]. Fergus, J.W. (2009). Recent developments in cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of power sources*. 195, 939-954. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.089
- [18]. Julien, C.M., Mauger, A., Zaghbi K. and Groult, H. (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, 2(1), 132-154. DOI: 10.3390/inorganics2020132
- [19]. Gover, R.K.B., Burns, P., Bryan, A., Saidi, M.Y., Swoyer, J.L. and Barker, J. (2006). LiVPO_4F : A new active material for safe lithium-ion batteries. *Solid state Ionics*. 177, 2635-2638. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.04.049.
- [20]. Zhang, T., Li, D., Tao, Z. and Chen, J. (2013). Understanding electrode materials of rechargeable lithium batteries via DFT calculations. *Progress in Natural Science: Materials international.*, 23(3), 256-272. DOI: 10.1016/j.pnsc.2013.04.005
- [21]. Jiang, F., Di, Y., Liu, E., Chen, S., Chen, F., Zhu, X., Wang, X., Lu, Z. and Huang, D. (2020). First-principles investigation of the structural stability and electronic properties of $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$ (M= Mn, Fe, Co, and Ni). *Journal of Solid-State Electrochemistry*. DOI: 10.1007/s10008-020-04582-6.
- [22]. Cho, J., Kim, Y.-W., Kim B., Lee, J.-G. and Park, B. (2003). A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by Coating the Cathode Material with ALPO_4 nanoparticles. *Angewandte Chemie International edition*, 42(14), 1618-1621. DOI: 10.1002/anie.200250452
- [23]. Yamada, A., Chung, S.C. and Hinokuma, K. (2001). Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes. *Journal of electrochemical society*, 148(3). A224-A229. DOI: 10.1149/1.1348257
- [24]. Ramesh, T.N., Lee, K. T., Ellis, B.L. and Nazar, L.F. (2010). Favorite Lithium Iron Fluorophosphate Cathode Materials: Phase Transition and Electrochemistry of LiFePO_4F - $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$. *Electrochemical and solid-state letters*, 13(4), A43. DOI: 10.1149/1.3298353
- [25]. Zhang, L., Wang, L., Lyu, C., Li, J. and Zheng, J. (2014). Non-destructive analysis of degradation mechanisms in cycle-aged graphite/ LiCoO_2 batteries. *Energies*, 7(10), 6282-6305. DOI: 10.3390/en716282.
- [26]. Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C. and Arvantidis, N., (2018). Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-94311-9 DOI: 10.2760/97710. JRC112285
- [27]. Ryu, H.-H., Sun, H.H., Myung, S.-T., Yoon, C-S. and Sun, Y.-K. (2021). Reducing cobalt from lithium-ion batteries for the electric vehicle era. *Energy & Environmental Science*, 14(2), 844-852. DOI: 10.1039/d0ee03581e
- [28]. Juarez-Yescas, C., Oliver-Tolentino, M., Ramos-Sánchez, G., Vera-Ramírez, M., Olmedo-González, J., Ochoa-Calle, A., Manzo-Robledo, A., González, F. and González, I. (2020). The intriguing nature of fluorine doping on Li_2CuO_2 and the reasons behind the inhibition of oxygen evolution. *Applied energy materials*, (3), 2771-2780. DOI: 10.1021/acsaem.9b02429.
- [29]. Sapiña, F., Rodríguez-Carvajal, J., Sanchis, M.J., Ibañez, R., Beltrán, A. and Beltrán, D. (1990). Crystal and magnetic structure of Li_2CuO_2 . *Solid state communications*. 74 (8), 779-784. DOI: 10.1016/0038-1098(90)90934-4

- [30]. Martínez-Cruz, M.A., Yáñez-Aulestia, A., Ramos-Sánchez, G., Oliver-Tolentino, M., Vera, M., Pfeiffer, H., Ramírez-Rosales, D. and González, I. (2020). Unraveling the effects on lithium-ion cathode performance by cation doping M-Li₂CuO₂ solid solution samples (M=Mn, Fe and Ni). *Dalton Trans*, 49, 4549-4558. DOI: 10.1039/d0dt00273a
- [31]. Prakash, A.S., Morcrette, M., Hedge, M.S., Leriche, J-B. and Masquelier, C., (2005), Synthesis, phase stability, and electrochemically driven transformations in the LiCuO₂-Li₂CuO₂ system. *Chem Mater*. 17, 4406-4415, DOI: 10.1021/cm0508266
- [32]. Love, C.T., Dmowski, W., Johannes, M.D and Swider-Lyons, K.E. (2011). Structural originations of irreversible capacity loss from highly lithiated copper oxides. *Journal of solid-state chemistry*, 184, 2412-2419. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.07.007
- [33]. Kordatos, A., Kuganathan, N., Kelaidis, N., Lyngaran, P., and Chroneos, A. (2018). Defects and lithium migration in Li₂CuO₂. *Scientific Reports*, 8(1), 6754. DOI: 10.1038/s41598-018-25239-5.
- [34]. Ruther, R.E., Zhou, H., Dhital, C., Saravanan, K., Kercher, A.K., Chen, G., Huq, A., Delnick, F.M. and Nanda, J. (2015). Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance of High Capacity Li₂Cu_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathodes. *Chem. Mater*. 27(19), 6746-6754. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02843
- [35]. Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., and Yamaki, J. (1998). Electrochemical and structural study of Li₂CuO₂, LiCuO₂ and NaCuO₂. *Solid state Ionics*, 106(1-2), 45-53. DOI: 10.1016/s0167-2738(97)00485-2
- [36]. Sharifi-Asl, S., Lu, J., Amine, K and Shahbazian-Yassar, R. (2019). Oxygen Release Degradation in Li-Ion Battery Cathode Materials: Mechanism and Mitigating Approaches. *Adv. Energy Mater*. 9, 1900551. DOI: 10.1002/aerm.201900551.
- [37]. Lee, S.W., Carlton, C., Risch, M., Surendranath, Y., Chen, S., Furutsuki, S., Yamada, A., Nocera, D.G. and Shao-Horn, Y. (2012). The Nature of Lithium Battery Materials under Oxygen Evolution Reaction Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16959-16962. DOI: 10.1021/ja307814j
- [38]. Perea-Ramírez, L. I., Guevara-García, A., and Galván, M., (2018). Using local softness to reveal oxygen participation in redox processes in cathode materials. *Journal of molecular modeling*, 24(9). DOI: 10.1007/s00894-018-3754-0
- [39]. Aguilar-Eseiza, N., Ramos-Sánchez, G., González, F. and González, I., (2018). High voltage-Improved reversible capacity in Ni^{+2/+3} modified copper-based cathodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry communications*, 96, 32-36, DOI: 10.1016/j.elecom.2018.09.002
- [40]. Hu, W., Kou, H., Chen, Y., Wang, Y., Zhu, H., Li, G. and Li, H. (2022). Unraveling the roles of Al, Mn and Co in the Ni-rich cathode material for Li-ion batteries. *Colloids and surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects* 648, 129185. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129185
- [41]. Oh-ishi, K., Matsukura, Y., Okumura, T., Matsunaga, Y. and Kobayashi, R. (2014). Fundamental research on gas-solid reaction between CO₂ and Li₂CuO₂ linking application for solid CO₂ absorbent. *Journal of Solid-state chemistry*. 211, 163-169. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.12.018
- [42]. Vitins, G., Raekelboom, E., Weller, M. and Owen, J. (2003). Li₂CuO₂ as an additive for capacity enhancement of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 119-121, 938-942. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00236-2
- [43]. Ramos-Sánchez, G., Romero-Ibarra, I.C., Vázquez-Arenas, J., Aguilar-Eseiza, N. and González, I., (2017). Controlling Li₂CuO₂ single phase transition to preserve cathode capacity and cyclability in Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 303, 89-96, DOI: 10.1016/j.ssi.2017.02.018

- [44]. Yañez-Aulestia, A., Ovalle-Encinia, O., and Pfeiffer, H. (2018). Evaluation of Fe-Containing Li_2CuO_2 on CO_2 capture performed at different physicochemical conditions. *Environmental Science and Pollution research* 26, 29532-59543. DOI: 10.1007/s11356-018-2444-x
- [45]. Arachi, Y. & Ide, T., Nakagawa, T. & Nakata, Yoshiyuki. (2013). Crystal Structures and Electrochemical Properties of Ni-Substituted Li_2CuO_2 as a Cathode Material. *ECS Transactions*. 50. 143-151. DOI: 10.1149/05024.0143ecst.
- [46]. Lara-García, H.A., Alcántar-Vázquez, B., Duan, Y. and Pfeiffer, H. (2016). Co Chemical Capture on Lithium Cuprate, through a consecutive CO oxidation and chemisorption Bifunctional Process. *The journal of physical Chemistry C.*, 120(7), 3798-3806. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11147
- [47]. Guéguen, A., Streich, D., He, M.m, Mendez, M., Chesneaus, F.F., Novak, P., and Berg, E.J. (2016). Decomposition of LiPF_6 in High Energy Lithium-Ion Batteries studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(6), A1095-A1100. DOI: 10.1149/2.0981606jes.
- [48]. Rosolen JM, Ballirano P, Berrettoni M, Decker F, Gregorkiewitz M, "Structural Assessment of the Electrochemical Performance of Li_xCoO_2 Membrane Electrodes by X-Ray Diffraction and Absorption Refinements", *Ionics* 3, 345-354 (1997).
- [49]. Shannon, R.D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, A32, 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [50]. Cibian, M., Derossi, S., and Hanan, G.S. (2011). Synthesis and crystal structure of a rare square-planar Co (II) complex of a hydroxyamidinate ligand. *Dalton Trans.*, 40(5), 1038-1040. DOI: 10.1039/c0dt01365j
- [51]. Kordatos, A., Kuganathan, N., Kelaidis, N., Iyngaran, P. and Chroneos, A. (2018). Defects and lithium migration in Li_2CuO_2 . *Scientific reports*, 8:6754. DOI: 10.1038/s41598-018-25239-5.
- [52]. Yañez-Aulestia, A., Martínez-Cruz, M.A. and Pfeiffer, H. (2020). Evaluation of Me- Li_2CuO_2 solid solutions (Where Me= Ni, Fe, and Mn) during CO_2 and CO chemisorption. *J. Phys. Chem.*, 124, 16019-16031. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04614.

Apéndice

A1. Glosario

Capacidad

La capacidad de la batería es una medida de la carga almacenada por la batería y está determinada por la masa del material activo contenido en ella. Representa la cantidad máxima de energía que se puede extraer de la batería.

La capacidad depende de distintos factores como: La densidad de corriente, la ventana de potencial y la cantidad y propiedades del material activo. La capacidad generalmente se reporta en Amperios-hora (Ah).

Capacidad teórica

La capacidad teórica o capacidad específica de un material define la cantidad de carga eléctrica (en mAh) que el material puede entregar por gramo. La ecuación que permite calcular la capacidad teórica de un material es mAhg^{-1} es:

$$Q_{teórica} = \frac{nF}{3.6MM}$$

Donde n representa el número de iones por mol intercambiados durante el proceso de intercalación, F representa la constante de Faraday ($96485.33 \text{ Cmol}^{-1}$), MM indica la masa molar del material activo (en gmol^{-1}) y 3.6 corresponde a un factor de conversión de unidades. En el caso del Li_2CuO_2 , su masa molar es de $109.475 \text{ gmol}^{-1}$ y posee 2 iones Li extraíbles por lo que su capacidad teórica máxima es:

$$Q_{\text{Li}_2\text{CuO}_2} = \frac{2 \left(96485.33 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)}{\left(\frac{3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{\left(1 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{C}} \right) \left(1000 \frac{\text{mA}}{\text{A}} \right)} \right) \left(109.475 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \approx 490 \text{ mAhg}^{-1}$$

Tasa de carga y descarga

También nombradas *C-rates*, son medidas de la velocidad a la que una batería se carga o se descarga en función de su capacidad. Es la corriente de carga o descarga en amperios dividida por la capacidad de la celda medida en amperios-hora. Por ejemplo, una tasa de 1C significa que toda la batería se cargará o descargará en una hora mientras que una tasa de 0.1C significa que el proceso de carga o descarga durará 10 horas.

Eficiencia coulombica

También llamada eficiencia faradaica, describe la eficiencia de carga por la cual los electrones se transfieren en las baterías. La eficiencia coulombica es la relación entre la carga total extraída de la batería y la carga total puesta en la batería durante un ciclo completo. Las baterías de ion Li poseen eficiencias coulombicas que superan el 99%; sin embargo, sólo cuando se cargan a una corriente moderada y temperaturas bajas.

La ecuación que permite obtener la eficiencia coulombica (EC) es:

$$EC = \left(\frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}} \right) (100\%)$$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Fecha : 13/06/2023
Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA) del alumno BRANDON ALEXIS GARCIA CARRILLO, matrícula 2211800521, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha catorce de junio del 2023 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

Estudio de cuprato de litio modificado con iones de metales de transición como cátodo alternativo para baterías de ion litio.

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 183 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

aprobar

JURADO

Presidente

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

Secretario

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

Vocal

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

Vocal

DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ
CERVANTES



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00115

Matrícula: 2211800521

Estudio de cuprato de litio modificado con iones de metales de transición como cátodo alternativo para baterías de ion litio.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 14 del mes de junio del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ
DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ CERVANTES
DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: BRANDON ALEXIS GARCIA CARRILLO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



BRANDON ALEXIS GARCIA CARRILLO
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

VOCAL

DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ
CERVANTES

SECRETARIO

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA