



Casa abierta al tiempo



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“DESARROLLO DE ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA
REVERSIBILIDAD ESTRUCTURAL DE MATERIALES BASE
COBRE Y NÍQUEL COMO CÁTODOS DE BATERÍAS DE ION-Li”**

Tesis que presenta

M. en C. Miguel Ángel Martínez Cruz

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Asesores:

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Dr. Ignacio González Martínez

Ciudad de México, noviembre 2022

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, por darme la oportunidad de llevar a cabo mi formación de licenciatura y posgrado, y brindarme sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo. Al CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado, número de CVU: 796918 y al apoyo recibido por el proyecto ciencia básica A1-S-15770.

A los miembros del jurado: Dr. Edilso Reguera, Dr. Ignacio González, Dr. Federico González, Dr. Carlos Frontana y Dra. Montse Casas por tomarse el tiempo de revisar este escrito y contribuir con sus comentarios a mejorarlo.

Al Dr. Daniel Ramírez Rosales (IPN) y al M. en C. Marco Vera Ramírez (UAM-I), por su apoyo en la caracterización mediante EPR y NMR, respectivamente.

Al Dr. Federico González García (UAM-I) por todo su apoyo en la caracterización de XRD y en el montaje de la celda in situ de XRD. Agradezco sus consejos y su amistad.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer (IIM-UNAM) por todo su apoyo y amistad. Gracias por guiarme durante mi formación y permitirme conocerlo como investigador y como persona.

Al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez por todo su apoyo, paciencia y amistad. Gracias por confiar en mí y guiarme durante mi formación de doctorado.

Al Dr. Ignacio González por sus enseñanzas, consejos y su amistad. Nacho, gracias por compartir con tanto entusiasmo sus conocimientos y la manera de involucrarnos en este mundo de la ciencia. Es un modelo a seguir.

A mis amigos y colegas, Alan Chavez, Carlos Juarez, Jorge Olmedo y Jorge Martínez, por su amistad. A mis compañeros y colegas de la UAM-I y del IIM-UNAM.

A mi familia, mi mamá María Cruz, mi hermano David Martínez, mis tías Irene, Josefina y María, por su gran cariño y apoyo. A mi abuelita Juana Aguilar López, que, aunque ya no está físicamente con nosotros, siempre me apoyó y me guió para seguir mis sueños.

A mi amada esposa Yeni por su amor, paciencia, comprensión y acompañarme en este camino. Esta tesis es dedicada para ti con mucho amor, gracia por todo tu apoyo.

A Lumina por recibirme siempre con alegría en casa.

Lista de Publicaciones

- **Martínez-Cruz M.A.**, Ramos-Sánchez G., Oliver-Tolentino M., Pfeiffer H. Gonzalez I., “Improving the structural reversibility of LiNiO₂ by incorporation of Cu, an electrochemical and in-situ XRD study”, Journal of Alloys and Compounds, 2022, 923, 166328.
- **Martínez-Cruz M.A.**, Yañez-Aulestia A., Ramos-Sánchez G., Oliver-Tolentino M., Vera M., Pfeiffer H., Ramírez-Rosales D., Gonzalez I., “Unraveling the effects on lithium-ion cathode performance by cation doping M-Li₂CuO₂ solid solution samples (M = Mn, Fe and Ni)”, Dalton Transactions, 2020, 49, 4549-4558.

Otras publicaciones

- Yañez-Aulestia A., **Martínez-Cruz M.A.**, Pfeiffer H., “Evaluation of the Me-Li₂CuO₂ solid solutions (Where, Me = Ni, Fe, Mn) during the CO₂ and CO Chemisorption”. J. Phys, Chem. C, 2020, 124, 16019-16031.

Lista de presentaciones en congresos

- **Miguel Ángel Martínez Cruz**, Ignacio González, Guadalupe Ramos-Sánchez. “Efecto de la concentración de Mn como dopante en Cuprato de litio como cátodo para baterías de ion litio”. Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2022 (29 de agosto al 2 de septiembre 2022, Mérida, Yucatán). Póster.
- **Miguel Ángel Martínez-Cruz**, Brandon Alexis García-Carrillo, Miguel Oliver-Tolentino, Ignacio González, Guadalupe Ramos-Sánchez. “**Improving the reversibility of Ni³⁺ to Ni⁴⁺ redox process for LIB**”. 21st International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2022) (on-line, Sydney, Australia, from 26 June – 1 July 2022). Póster.
- **Miguel Ángel Martínez-Cruz**, Ignacio González, Guadalupe Ramos-Sánchez. “**Efecto de la sustitución Cu/Ni en LiNiO₂ como cátodo para baterías de Ion-Litio**”. Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2021. Ponencia.
- **M.A. Martínez-Cruz**, A. Yañez-Aulestia, M. Oliver-Tolentino, M. Vera, H. Pfeiffer, D. Ramírez-Rosales, I. González, G. Ramos-Sánchez. “**Modificación de los sitios de intercalación de Li en Li₂CuO₂ por medio de la incorporación de Fe, Mn y Ni como dopantes**”. XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (12-18 octubre en Ciudad Juárez, Chihuahua, México, 2020). Ponencia.
- **Miguel Ángel Martínez-Cruz**, C. Juarez Yescas, Ignacio González, Miguel Ángel Oliver-Tolentino, Guadalupe Ramos-Sánchez, Federico González. “**Implementation of in situ X-Ray Diffraction studies for lithium-Ion battery operation**”. Energy Storage Discussions (15-16 octubre en la CDMX, 2019). Póster.
- Miguel Ángel Oliver Tolentino, **Miguel Ángel Martínez Cruz**, Sthepany Natasha Arellano Ahumada, Guadalupe Ramos Sánchez, Heriberto Pfeiffer Perea, Daniel Ramírez Rosales, Ignacio González, Federico González. “**Understanding the copper-nickel synergy during lithium insertion/desertion on material oxide using in-situ techniques**”. XXVIII International Materials Research Congress. Cancun, Mexico, August 18th to 23th, 2019. Ponencia.

- **Miguel Ángel Martínez Cruz**, Guadalupe Ramos Sánchez, Ignacio González. **“Synthesis of copper and lithium oxide modified with nickel as active material of lithium-ion batteries”**. The 24th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mérida, México, April 7-10, **2019**. Ponencia.

Índice

Resumen	viii
Abstract	x
Capítulo 1 Marco teórico y Antecedentes.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	3
1.2.1 Cátodos de intercalación.....	4
1.2.2 Li ₂ CuO ₂ como cátodo para LIB	9
Hipótesis y objetivos	14
1.3 Hipótesis	14
1.4 Objetivos.....	14
1.4.1 Objetivo general	14
1.4.2 Objetivos específicos.....	14
Capítulo 2 Síntesis, caracterización estructural y electroquímica de Li₂CuO₂ modificado con Mn, Fe y Ni.....	16
2.1 Resumen.....	16
2.2 Introducción	16
2.3 Metodología Experimental	17
2.3.1 Síntesis.....	17
2.3.2 Caracterización Estructural.....	18
2.3.3 Caracterización Electroquímica.....	19
2.4 Resultados y Discusión.....	19
2.4.1 Caracterización estructural	19
2.4.2 Caracterización electroquímica	31
2.4.3 Difracción de Rayos-X <i>ex situ</i>	37
2.5 Conclusiones	39
Capítulo 3 Síntesis, caracterización estructural y electroquímica de Li₂Cu_{1-2x}Mn_xO₂ con x≤0.10.....	40
3.1 Resumen.....	40
3.2 Introducción	40
3.3 Metodología Experimental	41
3.3.1 Síntesis.....	41

3.3.2	Caracterización Estructural.....	41
3.3.3	Caracterización Electroquímica.....	42
3.4	Resultados y Discusión.....	42
3.4.1	Caracterización estructural.....	42
3.4.2	Caracterización electroquímica.....	47
3.5	Conclusiones.....	52
Capítulo 4 Síntesis y caracterización electroquímica de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{LiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$.		53
4.1	Resumen.....	53
4.2	Introducción.....	53
4.3	Metodología Experimental.....	54
4.3.1	Síntesis.....	54
4.3.2	Caracterización Estructural.....	55
4.3.3	Caracterización Electroquímica.....	56
4.4	Resultados y discusión.....	56
Parte I.....		56
4.4.1	Síntesis, caracterización estructural y electroquímica.....	56
4.4.2	Difracción de Rayos X <i>in situ</i>	65
Parte II:.....		69
4.4.3	Síntesis, caracterización estructural y electroquímica.....	69
4.4.4	Difracción de Rayos X <i>in situ</i>	73
4.5	Conclusiones.....	77
Capítulo 5 Conclusiones y perspectivas.....		78
5.1	Conclusiones generales.....	78
5.2	Perspectivas.....	79
Bibliografía.....		80
Apéndice.....		85

Lista de Figuras

Figura 1.1 Esquema de una celda batería de ion litio, un dispositivo multicomponente, que comprende de un ánodo (grafito), cátodo (óxido metálico de litio), electrolito y separador. M, las redes en capas de color café, los rombos de color azul y las flechas representan un ion metálico de transición, el grafito, un ion metálico de transición con oxígenos coordinados y el movimiento de los iones litio y de los electrones durante la carga y descarga de la batería, respectivamente. Modificado de la referencia [6].	2
Figura 1.2 Representación gráfica del mecanismo de reacción para cátodos de a) conversión y de b) intercalación. Modificado de la referencia [11].	4
Figura 1.3 Estructuras cristalinas de los compuestos de intercalación: a) laminares, b) espinela, c) olivina y d) tavorita.	5
Figura 1.4 Esquema de isosuperficies de la blandura local para a) Li_2CuO_2 , b) $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ y c) LiCuO_2 . Modificado de la referencia [30].	13
Figura 2.1 Estructura cristalina de Li_2CuO_2 , las flechas amarillas representan el momento magnético del átomo y la línea turquesa representa la ruta probable para la transferencia de la densidad de espín de cobre a litio entre las capas del material.	20
Figura 2.2 a) Difractogramas de cuprato de litio modificados y sin modificar, b) y c) ampliación de las reflexiones de los planos (002) y (112), respectivamente. Las líneas verticales corresponden al patrón de referencia del Li_2CuO_2 identificada mediante la ficha 00-079-1939 ICSD.	22
Figura 2.3 a) Espectro de Mössbauer de $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ y b) espectro de EPR de $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$.	23
Figura 2.4 Difractogramas de rayos X de a) Li_2CuO_2 prístino, b) $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$, c) $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ y d) $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$. Los círculos abiertos y la línea sólida superior corresponden a los datos experimentales y calculados, respectivamente; la curva inferior es la diferencia entre ellos. Las marcas verticales representan las reflexiones de Bragg asociadas a la fase de Li_2CuO_2 .	24
Figura 2.5 Espectro de EPR del Li_2CuO_2 prístino y de Li_2CuO_2 modificado con diferentes MT a 77 y 300 K.	26
Figura 2.6 a) Espectros de MAS-NMR de ^7Li de Li_2CuO_2 prístino y muestras modificadas con MTs. Ampliación del eje X para mostrar otras señales de las muestras b) $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ y c) $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$.	28
Figura 2.7 Espectros de MAS-NMR de ^7Li de Li_2CuO_2 y Li_2CO_3 . A- Li_2CuO_2 (muestra expuesta al medio ambiente por 4 meses), B- Li_2CuO_2 (muestra carbonatada a 350 °C), C- Li_2CuO_2 (muestra carbonatada a 700 °C) y Li_2CO_3 (precursor).	30
Figura 2.8 Termogramas dinámicos de Li_2CuO_2 prístino y de las muestras modificadas con TMs en una atmósfera saturada de CO_2 .	32

Figura 2.9 a) Perfiles de carga/descarga 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 % en peso) ciclado a C/15 a temperatura ambiente. Curvas de dQ/dV calculadas a partir de las curvas de potencial en función de la capacidad durante la b) carga y c) la descarga	34
Figura 2.10 a) Perfiles dQ/dV en función del potencial para el segundo y quinto ciclo de las diferentes cupratos modificados, b) perfiles de carga/descarga en los primeros 10 ciclos usando como cátodo la muestra de $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ y c) Variación de la capacidad con el número de ciclos para $\text{Li}^0/1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/$ (material activo -CSP-PVDF: 75-15-10 % en peso) ciclado a C/15 a temperatura ambiente.	36
Figura 2.11 Patrones de XRD ex situ de a) Li_2CuO_2 prístino y b) $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$. Los patrones de difracción de rayos X de ambas muestras corresponden a: (i) descarga del primer ciclo (línea negra), (ii) carga del segundo ciclo (línea roja) y (iii) descarga del quinto ciclo (línea azul).	38
Figura 3.1 Difractogramas (λ_{Cu}) de la muestra de Li_2CuO_2 y de las diferentes composiciones de manganeso (indicadas en la figura). Las líneas verticales corresponden al patrón de referencia identificada mediante la ficha 00-079-1939 ICSD.	43
Figura 3.2 Difractogramas de rayos X (λ_{Co}) de las muestras de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con $x \geq 0.10$	44
Figura 3.3 Refinamiento Rietveld de las muestras a) Li_2CuO_2 y b) $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. Los círculos y la línea sólida superior corresponden a los datos experimentales y calculados, respectivamente. La curva inferior es la diferencia entre los patrones de difracción calculados y medidos. Las marcas de la parte inferior representan las reflexiones de Bragg asociadas a la fase cristalina ortorrómbica.	45
Figura 3.4 a) Variación de los parámetros de celda y b) de las ocupaciones de litio en función de la cantidad de Mn (x) en la red de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	46
Figura 3.5 a) Perfiles de carga/descarga y b) curvas de dQ/dV de las diferentes composiciones del material activo $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ en el sistema $\text{Li}^0 1\text{M LiPF}_6 \text{ (EC:DMC:EMC) (material activo-CSP-PVDF:75:15:10 wt\%)}$ a C/10 a 25°C	48
Figura 3.6 a) Variación de la capacidad de descarga, b) porcentaje de retención de la capacidad en función de número de ciclos y c) curvas de dQ/dV del ciclo 2 y 30 de las diferentes composiciones del material activo, $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ del sistema $\text{Li}^0 1\text{M LiPF}_6 \text{ (EC:DMC:EMC) (material activo-CSP-PVDF:75:15:10 wt\%)}$ a C/10 a 25°C	50
Figura 3.7 Variación de la capacidad de descarga, a diferentes velocidades (indicadas en la figura) con el número de ciclos del Li_2CuO_2 no dopado y dopado del sistema $\text{Li}^0 1\text{M LiPF}_6 \text{ (EC:DMC:EMC) (material activo-CSP-PVDF:75:15:10 wt\%)}$ a 25°C en una ventana de potencial de 1.5 – 4.2 V vs Li^0/Li^+	52
Figura 4.1 Difractogramas (λ_{Co}) de las muestras de LiNiCu sintetizadas en diferentes atmósferas, indicadas en la figura: aire (rojo), O_2 (azul) y N_2 (negro).	58

- Figura 4.2** Refinamiento Rietveld de las muestras (λ_{Cu}) **a)** LiNiCu-aire y **b)** LiNiCu-O₂. Los círculos y la línea sólida superior corresponden a los datos experimentales y calculados, respectivamente. La curva inferior es la diferencia entre los patrones de difracción calculados y medidos. Las marcas de la parte inferior representan las reflexiones de Bragg asociadas a las fases ortorrómbica (ii, azul) y romboédrica (i, verde). 59
- Figura 4.3** Señales de cobre y líneas de la deconvolución de los espectros de XPS de **a)** Li₂CuO₂, **b)** NaCuO₂ y **c)** LiNiCu-O₂. 61
- Figura 4.4** Voltamperometrías cíclicas (0.1 mVs⁻¹) para el sistema Li⁰|1M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1| (material activo-CSP-PVDF: 75-15-10 wt%) a temperatura ambiente (25 °C) para diferentes materiales activos: **a)** LiNiCu-aire y **b)** LiNiCu-O₂. 62
- Figura 4.5** Voltamperometrías cíclicas (0.1 mVs⁻¹) para el sistema Li⁰|1M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1| (LiNiCu-O₂-CSP-PVDF: 75-15-10 wt%) a temperatura ambiente para diferentes ventanas de potencial: **a)** 3.45 V – 3.95 V y **b)** 3.8 V – 4.2 V. 63
- Figura 4.6** Perfiles de carga/descarga del sistema Li⁰|1M LiPF₆ (EC:DMC:EMC)|(LiCuNi-O₂-CSP-PVDF:75:15:10 wt%) a C/15 a dos ventanas de potencial: **a)** 1.5 V – 4.2 V y **c)** 3.0 V – 4.2 V y la variación de la capacidad específica en función de número de ciclo **b)** y **d)**, respectivamente. 64
- Figura 4.7 a)** Carga/descarga del sistema Li⁰|1M LiPF₆ (EC:DMC:EMC)|(LiCuNi-O₂-CSP-PVDF:75:15:10 wt%) a una velocidad de C/15 **b)** patrones de XRD colectados a diferentes potenciales. Las líneas verticales discontinuas verdes y rojas en los difractogramas indican las reflexiones relacionadas con la fase ortorrómbica y romboédrica, respectivamente. 66
- Figura 4.8** Modificación del XRD ex situ del LiNiCu-O₂ con el ciclado a C/15: prístino (negro), después de la primera carga (C, rojo) y después del primer ciclo de carga/descarga (C-D, azul). 67
- Figura 4.9** Variación de la capacidad específica de carga/descarga (C/15) en función de número de ciclo del sistema Li⁰|1M LiPF₆ (EC:DMC:EMC)|LiNiCu-O₂:CSP:PVDF en una ventana de potencial 3.0 V – 4.2 V, considerando la masa de a fase romboédrica. 68
- Figura 4.10** Patrones de difracción de rayos-X de **a)** LNO y de las ampliaciones del eje x de diferentes reflexiones de LiNiCu-O₂ y LNO (**b** y **c**). 70
- Figura 4.11** Comparación del desempeño de las fases LNO y Cu-LNO (indicado en la figura) en el sistema Li⁰|1M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1|(material activo-CSP-PVDF: 75:15:10 wt%) a C/15 **a)** perfil de carga y descarga, **b)** variación de la capacidad en función de número ciclo y **c)** perfiles de dQ/dV, obtenidos en los ciclos 1 y 10 de LNO y Cu-LNO entre 3.0-4.3 V, las la transiciones de fases se indican en la figura. 72
- Figura 4.12 a)** Difractogramas recolectados de LNO y Cu-LNO a diferentes estados de carga del sistema Li⁰|1M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1|(material activo-CSP-PVDF: 75:15:10 wt%) a una velocidad de C/15. **b)** Fracción relativa de las fases obtenidas mediante la deconvolución de la reflexión del plano (003) del patrón de XRD de los cátodos durante la carga. Las barras roja y negra corresponden a las fracciones de las fases iniciales, y las verde

y naranja corresponden a las fases formadas en la carga. * No hay certeza en la evaluación de las fracciones..... 74

Figura 4.13 a) Difractogramas recolectadas de LNO y Cu-LNO a diferentes estados de carga del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1|(\text{material activo-CSP-PVDF: } 75:15:10 \text{ wt\%})$ a una velocidad de C/15. **b)** Fracción relativa de las transiciones de fases obtenidas mediante la deconvolución de la reflexión del plano (101) del patrón de XRD de los cátodos durante la carga. Las barras roja y negra corresponden a las fracciones de las fases iniciales, y las verde y naranja corresponden a las fases formadas en la carga..... 75

Figura 4.14 a) Parámetros de red obtenidos a partir de XRD in situ y **b)** estructura cristalina de LNO.76

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Capacidad específica teórica/experimental de los diferentes compuestos catódicos [26].	9
Tabla 2.1 Resultados experimentales de los parámetros de celda obtenidos mediante el ajuste de los patrones de XRD por el método de Le Bail.	25
Tabla 2.2 Valores de ancho de línea obtenidos a partir de los espectros de EPR de Li_2CuO_2 prístino y de Li_2CuO_2 modificada con diferentes MT	27
Tabla 3.1 Capacidades iniciales (primer ciclo) de la carga, descarga y el potencial de interacción de litio de las diferentes composiciones de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	48
Tabla 3.2 Porcentaje de la retención de la carga después de 30 ciclos de las diferentes composiciones de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	49
Tabla 4.1 Relación porcentual (obtenida del análisis del XRD) en masa de cada fase de LiNiCu sintetizados en presencia de aire y oxígeno.....	59
Tabla 4.2 Resultados experimentales de los parámetros de celda obtenidos mediante el ajuste de los patrones de XRD por el método de Rietveld.	71

Resumen

Los materiales catódicos limitan considerablemente las propiedades de las baterías de Ion-Li debido a la pérdida de capacidad por las transformaciones de fases irreversibles que algunos materiales sufren a altos potenciales. El dopaje catiónico de los materiales catódicos es una de las estrategias para mejorar las propiedades estructurales y electroquímicas; sin embargo, la solubilidad de los iones metálicos es limitada, y la intención de dopaje puede resultar en la formación de impurezas o fases secundarias. En este trabajo se evaluó el efecto de la sustitución parcial de iones cobre por iones de manganeso, hierro y níquel en Li_2CuO_2 . Los resultados demostraron que las modificaciones en las interacciones intra e inter-cadena, asociadas tanto a las variaciones en el ángulo de unión Cu-O-Cu, como a los cambios en el orden magnético, son debidas a la presencia del ion del metal de transición dopante. Entre todas las muestras, sólo la sustitución parcial por manganeso reveló una mejora drástica en la retención de la capacidad durante los procesos de carga/descarga, incluso a potenciales superiores a 3.9 V vs Li^+/Li .

La caracterización estructural y electroquímica de las muestras Li_2CuO_2 con Mn como dopante reveló que el dopaje causa modificaciones en los parámetros de celda que brindan estabilidad estructural entre todas las muestras; así mismo, se determinó que la máxima solubilidad de Mn es del 10% en mol. Dentro del intervalo de dopaje en el que se logra la formación de fases puras, la sustitución del 3.5% y 7.5% en mol de Mn revelaron una mejora significativa en la retención de la carga y mayores capacidades; sin embargo, la capacidad específica y la densidad de energía de estos materiales es aún limitada; a fin de aumentar estas propiedades se buscaron otras alternativas.

Con la finalidad de promover la mezcla de fases y estudiar su efecto en el desempeño electroquímico se evaluó la incorporación de Cu en LiNiO_2 . Las caracterizaciones estructurales indicaron que se formó una estructura cristalina con un alto grado de orden catiónico, donde la presencia de Cu^{3+} fue confirmada por XPS. Mediante XRD in situ, se demostró que la presencia de Cu mejora la retención de la carga, debido a la estabilidad estructural durante la inserción/deinserción de los iones de Li. Además, la presencia de Cu, dentro de la estructura cristalina de LiNiO_2 , demostró una retención de capacidad específica

del 95%, un valor elevado comparado con el 45% observado en LiNiO_2 después de 10 ciclos en una ventana de potencial de 3.0–4.3 V.

Abstract

Cathode materials considerably limit the properties of Li-ion batteries due to the loss of capacity associated to irreversible phase transformation suffering some materials undergo at high potentials. Cation doping of the cathode materials is one of the best strategies to improve the structural and electrochemical properties; however, the solubility of metal ions is limited, and the intention of doping can result in the formation of impurities or secondary phases. In this work, the effect of partial substitution of copper ions by manganese, iron or nickel ions in Li_2CuO_2 is evaluated. The presence of the dopant transition metal ion provokes modifications in the intra- and inter-chain interactions, associated with the variations in the Cu-O-Cu bond angle and to the changes in the magnetic order. Among all the samples, only the partial substitution by manganese revealed a drastic improvement in capacitance retention during charge/discharge processes, even at potentials above 3.9 V vs Li^+/Li .

Structural and electrochemical characterization of Li_2CuO_2 samples with Mn as a dopant revealed that doping causes modifications in cell parameters that provide structural stability among all samples; furthermore, the maximum solubility of Mn was determined to be 10% mol. Within the doping range where pure phase formation is achieved, 3.5%, 5% and 7.5% mol Mn substitution revealed significant improvement in charge retention and higher capacities. However, the specific capacity and energy density of these materials is still limited; in order to increase these properties other alternatives were sought.

In order to promote phase mixing and study its effect on the electrochemical performance, the incorporation of Cu into LiNiO_2 was evaluated. Structural characterizations indicate an ordered crystalline structure with a high degree of cationic order, where the presence of Cu^{3+} was confirmed by XPS. By in situ XRD, it was shown that the presence of Cu enhances charge retention, due to structural stability during insertion/deinsertion of Li ions. Furthermore, the presence of Cu, within the LiNiO_2 crystal structure, demonstrated a specific capacity retention of 95%, a high value compared to the 45% observed in LiNiO_2 after 10 cycles in a 3.0-4.3 V vs Li^0/Li^+ , potential window.

Capítulo 1

Marco teórico y Antecedentes

1.1 Introducción

Los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo crudo y el gas natural, se utilizan actualmente como fuentes primarias de energía para sustentar las actividades humanas; sin embargo, la contaminación derivada de la combustión de combustibles fósiles ha tenido un impacto devastador en la salud humana y el medio ambiente [1]. En las últimas décadas, la escasez de energía fósil y la contaminación ambiental provocada por su consumo desmedido han creado un problema importante que podría limitar el desarrollo humano.

Por lo tanto, el interés de la investigación en generación de energía se ha desplazado hacia la energía sostenible ambientalmente benigna. La generación y aprovechamiento de las energías renovables como la eólica y la solar han avanzado a pasos agigantados; sin embargo, éstas tienen características intermitentes, por lo que el almacenamiento eficiente de la energía eléctrica generada es un procedimiento absolutamente necesario. Uno de los métodos más prometedores para almacenar energía es el uso de sistemas electroquímicos recargables, como es el caso de las baterías, capacitores y supercapacitores electroquímicos [2].

Debido a su alta densidad de energía, las baterías electroquímicas se han utilizado desde hace más de cincuenta años para alimentar dispositivos electrónicos portátiles [3], así como, instrumentos estacionarios y móviles [4]; entre éstas, las baterías de plomo ácido para automóviles son un ejemplo [5]. En las últimas dos décadas, la tecnología de baterías de iones de litio (LIB) ha avanzado rápidamente, convirtiéndose en los dispositivos más prometedores para el almacenamiento de energía y, debido a su alta densidad de energía, han cumplido con las aplicaciones comerciales en dispositivos móviles. Para extenderse al almacenamiento de energía a gran escala, uno de los desafíos esenciales es diseñar materiales de electrodo capaces de entregar mayores densidades de energía y alta capacidad, a altas tasas de carga-descarga; a bajo costo y durabilidad a largo plazo, sin comprometer la seguridad en la operación de la batería [6–8]. Para poder realizar este reto, el material del cátodo es de especial interés ya que sus propiedades limitan considerablemente la capacidad de la batería y, a su vez, la densidad y el almacenamiento de energía en general.

La batería electroquímica está formada por un conjunto de celdas electroquímicas que convierten energía química en energía eléctrica. En el caso de las baterías secundarias de iones de litio, este proceso es reversible. Una celda consta fundamentalmente de un ánodo, cátodo, separador, electrolito (conductor iónico) y un circuito externo (conductor electrónico), **Figura 1.1**. Los electrodos (ánodo y cátodo) están inmersos en el electrolito y separados por una membrana polimérica que permite la difusión de los iones de litio durante los procesos de carga/descarga de la batería [2,6]. La serie de procesos que se desencadenan son esencialmente originados por las reacciones redox del grafito y del ion metálico de transición que ocurren en el ánodo y cátodo para una celda completa, respectivamente. A medida que la batería se carga debido al potencial aplicado por una fuente externa, el ion metálico de transición del cátodo se oxida provocando que los iones de litio y los electrones fluyan a través del electrolito y circuito externo, respectivamente, para así, reducir el grafito. En la descarga, los procesos se invierten, con la diferencia de que en este caso los procesos son espontáneos dando como resultado una diferencia de potencial y corriente útil.

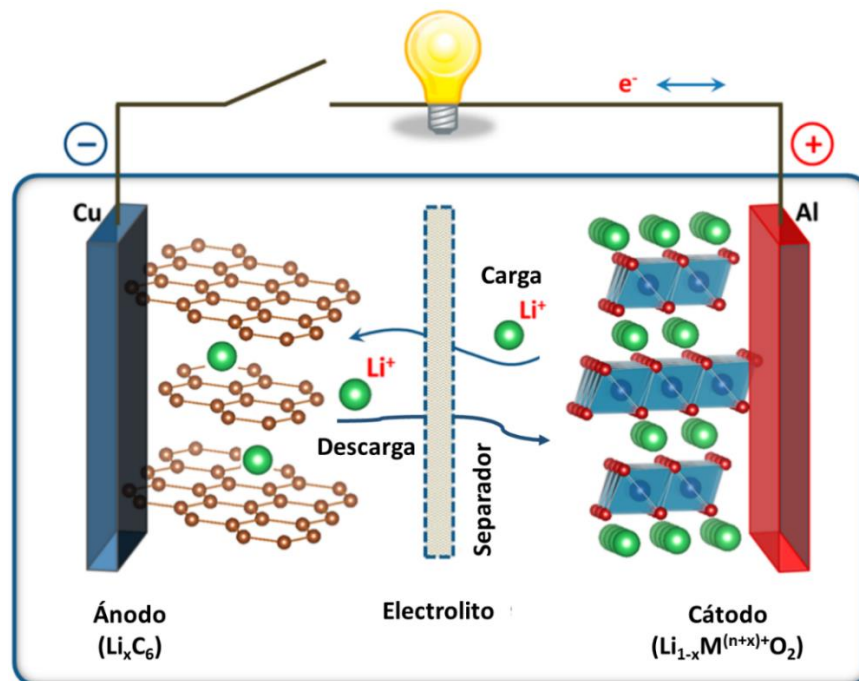
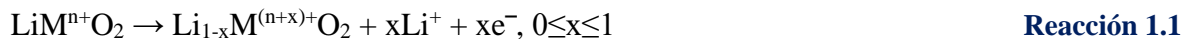


Figura 1.1 Esquema de una celda batería de ion litio, un dispositivo multicomponente, que comprende de un ánodo (grafito), cátodo (óxido metálico de litio), electrolito y separador. M, las redes en capas de color café, los rombos de color azul y las flechas representan un ion metálico de transición, el grafito, un ion metálico de transición con oxígenos coordinados y el movimiento de los iones litio y de los electrones durante la carga y descarga de la batería, respectivamente.

Modificado de la referencia [6].

Las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo durante el proceso de carga en una batería de ion litio, basados en el esquema de la **Figura 1.1**, son:



Al cargar la batería, ambas reacciones electroquímicas ocurren de manera simultánea, es decir, la oxidación del ion metálico de transición en el cátodo y la reducción de los átomos de carbono del grafito en el ánodo a través la deinserción de los iones de litio de la estructura $\text{LiM}^{n+}\text{O}_2$ y su inserción en el grafito. Este proceso se invierte a la descarga de la batería.

Cada componente de la celda presenta retos en el diseño de materiales, los cuales ofrecen oportunidades para mejorar el rendimiento actual de las baterías; con vistas a disminuir costos, mejorar las características de seguridad y aumentar la capacidad, el cátodo es el componente donde existe mayor margen de mejora debido al alto costo de los iones metálicos de transición que los componen [9].

1.2 Antecedentes

Los materiales catódicos de LIB pueden almacenar energía a través de dos mecanismos con iones Li: a) mecanismo de conversión y b) reacción de intercalación, **Figura 1.2**. Los electrodos de conversión sufren una reacción redox en estado sólido durante la interacción con los iones litio, en la que se produce un cambio en la estructura cristalina original, acompañado de la ruptura y recombinación de enlaces químicos [10,11]; por otro lado, los materiales catódicos de intercalación actúan como redes anfitrionas de los iones de litio, que tras la interacción de alguno de los iones metálicos (o ligantes) cambian su estado de oxidación manteniendo de esta forma la electroneutralidad tras la inserción del ion Li, de manera que los iones se pueden insertar o extraer del material de forma reversible, sin modificación en la estructura cristalina [10–12]. Los haluros metálicos como el FeF_2 , CuF_2 , NiF_2 son ejemplos de materiales catódicos basados en la conversión. Debido al cambio drástico de volumen, baja conductividad de los electrones, baja reversibilidad y eficiencia coulombica, el desarrollo de materiales catódicos basados en la conversión ha sido limitado.

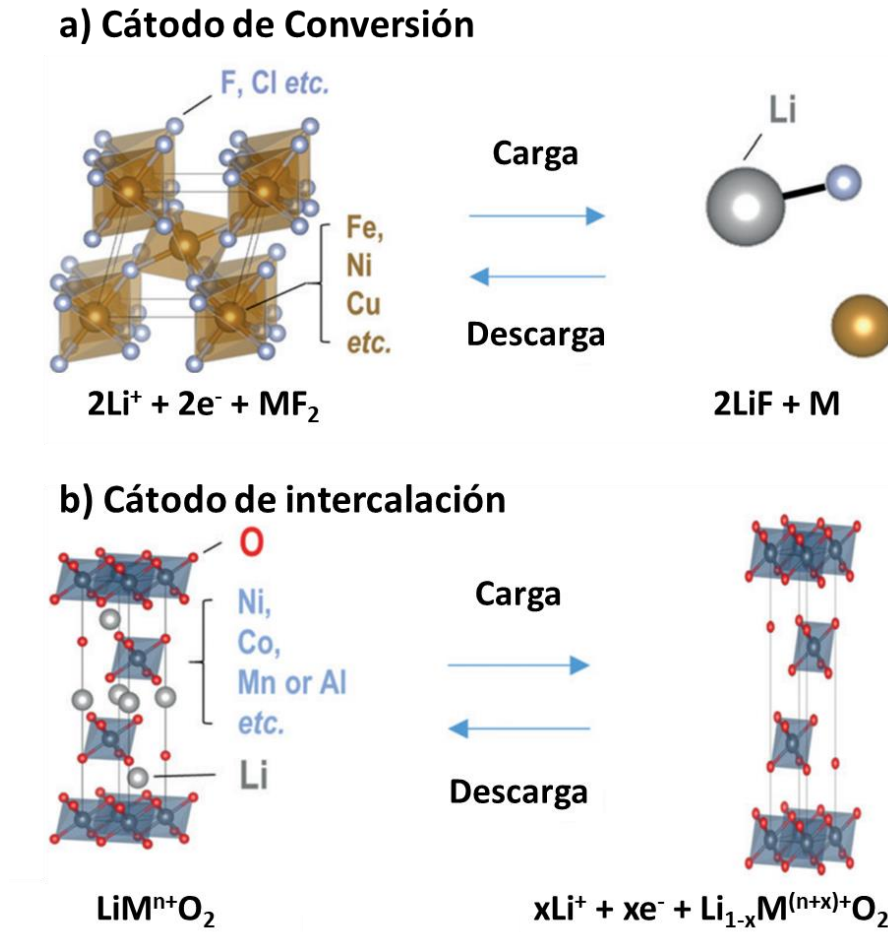


Figura 1.2 Representación gráfica del mecanismo de reacción para cátodos de **a)** conversión y de **b)** intercalación. Modificado de la referencia [11].

1.2.1 Cátodos de intercalación

Los materiales catódicos basados en la intercalación se dividen principalmente en tres categorías: calcogenuros, óxidos de metales de transición y compuestos de polianiones. Los calcogenuros fueron los primeros cátodos de intercalación estudiados, como el TiS_2 que fue comercializado por Exxon [13]. En la década de 1980 y actualmente, la investigación se centra en los últimos dos debido a su alto voltaje de operación y la mayor capacidad de almacenamiento de energía. Estos compuestos de intercalación se dividen en varias estructuras cristalinas, como estructuras laminares LiMO_2 ($M=\text{Ni, Co, Mn}$), espinela LiM_2O_4 ($M=\text{Mn, Co, Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}$), olivina LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Co, Mn}$) y tavorita LiMPO_4F ($M=\text{Fe, V}$) [2,10,11,14], **Figura 1.3**.

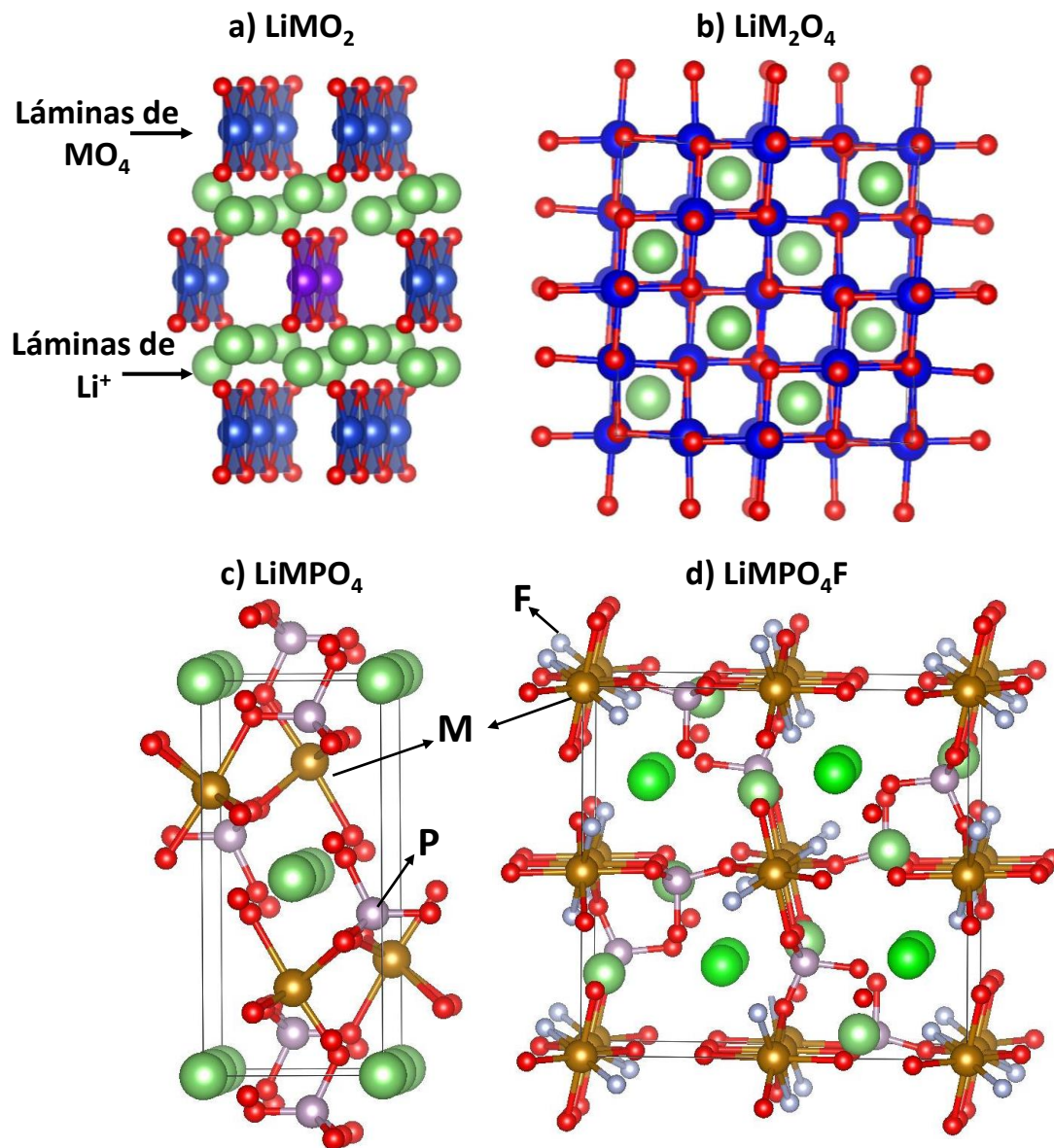


Figura 1.3 Estructuras cristalinas de los compuestos de intercalación: **a)** laminares, **b)** espinela, **c)** olivina y **d)** tavorita.

a) Compuestos laminares LiMO_2

Los materiales laminares tienen una estructura anfitriona bidimensional (2D), que se compone de capas alternas de láminas de MO_6 , entre estas capas se encuentran los iones litio (**Figura 1.3a**). Además, regularmente tienen una celda hexagonal con parámetros a y c ;

durante el proceso de deinserción de los iones de litio, el parámetro c se expande hasta alcanzar un valor máximo, debido a que el efecto de apantallamiento entre los planos de O^{2-} desaparecen y provocan un aumento en la repulsión electrostática entre los iones de oxígeno generadas por las vacancias de litio [11]. El parámetro a , por otro lado, se contrae continuamente debido a la oxidación de los iones M. El compuesto más representativo de los materiales laminares es el $LiCoO_2$ con grupo espacial R-3m, propuesto por Mizushima y Goodenough [15], y comercializado por Sony Corporation en 1990 [16]. La celda unitaria consiste en tres capas de octaedros de CoO_6 unidos en los bordes, separadas por capas intersticiales de litio. Al extraer litio de la estructura cristalina se forman compuestos no estequiométricos de $Li_{1-x}CoO_2$ y la oxidación de Co^{3+} a Co^{4+} para compensar la carga. Los compuestos deficientes en litio adoptan diferentes estructuras cristalinas en función del contenido de Li. Extraer más del 50% de Li induce a cambios estructurales irreversibles, de una estructura hexagonal a monoclinica, y este cambio afecta enormemente el rendimiento electroquímico [17]. Algo similar ocurre con el $LiNiO_2$ (LNO).

Los óxidos laminares $LiMO_2$ pueden proporcionar altas capacidades a altos voltajes, proporcionando densidades de energía prometedoras; sin embargo, sus capacidades irreversibles en la práctica suelen estar limitadas por la inestabilidad estructural intrínseca, a bajas concentraciones de litio (potenciales altos), disminuyendo la eficiencia como material activo.

b) Compuestos de espinela LiM_2O_4

Los cátodos con estructura de tipo espinela cristalizan en una estructura cúbica, **Figura 1.3b**. Durante el proceso de deinserción de iones litio, el tamaño de la celda se contrae en proporción a la concentración de iones litio. El compuesto más estudiado en este grupo es el $LiMn_2O_4$ [18]. La vía de difusión 3D en el material proporciona una excelente capacidad a altas rapideces de carga/descarga, pero sufre cambios drásticos en la capacidad cuando se cicla a temperaturas elevadas. Las causas del desvanecimiento de la capacidad son la disolución de Mn^{2+} en el electrolito generada por la reacción de desproporciónación $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$ [19] y la transformación de fases irreversibles de una estructura espinela a una tetragonal, debido al efecto Jahn-Teller de Mn^{3+} [20]. Para mejorar las propiedades electroquímicas del material se han realizado modificaciones en los sitios de Mn con diferentes iones metálicos de transición, pero el material sustituido por Ni de composición

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ se ha considerado el cátodo más prometedor de los materiales de tipo espinela de alto voltaje [21].

c) Compuestos de olivina LiMPO_4

Los materiales con estructura olivina pertenecen a los compuestos polianiónicos (**Figura 1.3c**), estos materiales son de interés debido a la estabilidad inherente del polianión, que puede retrasar o minimizar la pérdida de oxígeno que ocurre en los óxidos laminares y de tipo espinela [12]. Entre todos los materiales polianiónicos, el LiFePO_4 es el que más interés ha tenido por sus excelentes propiedades electroquímicas, así como el bajo costo, estabilidad térmica y amabilidad con el medio ambiente [22]. A pesar del excelente rendimiento de carga durante el ciclado, las principales desventajas del material radican en su baja densidad de energía limitada por el voltaje y su escasa retención de la capacidad a diferentes velocidades que está limitada por la conductividad iónica 1D y la escasa conductividad electrónica intrínseca [12]. Para obtener un voltaje óptimo sin pérdida de capacidad de retención se han realizado dopajes, sustituyendo el sitio de Fe con iones de Mn, Co, o Ni obteniendo resultados favorables. El recubrimiento con carbono ha mejorado la conductividad electrónica de 10^{-9} Scm^{-1} a 10^{-2} Scm^{-1} , permitiendo que el LiFePO_4 ofrezca una excelente retención de la capacidad a diferentes velocidades a temperatura ambiente [23,24]; sin embargo, la baja conductividad intrínseca de los materiales tipo olivina sigue siendo el principal problema, ya que el recubrimiento con carbono aumenta el costo de síntesis de forma drástica.

d) Compuestos de tavorita LiMPO_4F

La tavorita es derivada de la estructura olivina y comparte muchas de las características con los compuestos del tipo olivina. La estructura cristalina de LiMPO_4F se muestra en la **Figura 1.3d**, donde los iones de litio están rodeados por octaedros de metales de transición y tetraedros de fosfato. Estos compuestos tienen una buena estabilidad térmica debido a la fuerza de los enlaces de fósforo y oxígeno, pero sufren de baja densidad de energía [12]. La incorporación de flúor en la estructura cristalina abre las vías iónicas 1D a vías multidimensionales para la difusión del litio [25]. El LiVPO_4F fue el primer compuesto de tavorita sintetizado, la estructura consiste en tetraedros de fosfato que se unen por los bordes con octaedros de vanadio. Cada átomo de vanadio está enlazado con cuatro átomos de

oxígeno y dos de flúor, y el litio tiene dos sitios diferentes dentro de la estructura. La capacidad experimental del material es de 140 mAhg^{-1} y retiene el 90% después de 400 ciclos [25]. Para disminuir el costo del material, se ha reportado el compuesto LiFePO_4F , el cual retiene una capacidad de 150 mAhg^{-1} después de 40 ciclos [26]. La completa extracción de ion litio en LiFePO_4F es limitada, debido al alto potencial redox de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Las tavoritas han sido una buena alternativa para materiales catódicos debido a su excepcional conductividad iónica, estabilidad térmica y retención de capacidad; sin embargo, su densidad de energía sigue estando limitada por la cantidad de litio disponible para el proceso de carga/descarga y aún no se ha caracterizado completamente los detalles de la transformación de fase.

En la **Tabla 1.1** se muestran las capacidades teóricas y experimentales que alcanzan los compuestos de intercalación, así como el voltaje de operación vs Li^0/Li^+ [10]. Los compuestos laminares tienen una capacidad teórica alta; sin embargo, los valores experimentales son mucho menores por las fases irreversibles que se forman a potenciales altos. Los compuestos de tipo espinela, olivina y tavorita logran obtener capacidades experimentales cercanas a las teóricas, pero tienen otras dificultades como: la disolución del metal de transición en el electrolito, la baja conductividad electrónica y la limitación de extraer un mayor porcentaje de litio, respectivamente. De acuerdo con las limitaciones de cada compuesto ha surgido la necesidad de mejorar sus propiedades electroquímicas realizando dopajes catiónicos, aniónicos y recubrimientos de los materiales, tal es el caso de los materiales comerciales como $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ que fueron diseñados en base a LiCoO_2 y LNO, respectivamente [11, 12].

Tabla 1.1 Capacidad específica teórica/experimental de los diferentes compuestos catódicos [26].

Estructura cristalina	Compuesto	Capacidad específica teórica (mAhg⁻¹)	Capacidad específica experimental (mAhg⁻¹)	Voltaje de operación (V)
Laminares	LiCoO ₂	274	148	3.8
	LiNiO ₂	275	150	3.8
	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	280	160	3.7
	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279	199	3.7
Espinel	LiMnO ₄	148	120	4.1
Olivina	LiFePO ₄	170	165	3.4
Tavorita	LiVPO ₄ F	156	129	4.2

1.2.2 Li₂CuO₂ como cátodo para LIB

Entre esta variedad, los óxidos de metales de transición con estructuras laminares han sido materiales atractivos como cátodos para baterías de ion de litio porque ofrecen altas capacidades específicas, **Tabla 1.1**; sin embargo, sus capacidades reversibles en la práctica suelen estar limitadas por la inestabilidad estructural intrínseca a bajas concentraciones de litio y altos voltajes, lo que provoca baja eficiencia en la utilización del material activo. El diseño de materiales novedosos para las LIB es una carrera contrarreloj impulsada por la necesidad de una economía basada en fuentes de energía renovable [27]. Dado que los nuevos materiales son difíciles de racionalizar, la modificación de los materiales existentes puede conducir a una ruta más directa hacia el descubrimiento de materiales con propiedades mejoradas.

Debido a que los materiales laminares comerciales contienen un gran porcentaje de cobalto, elemento costoso, poco abundante y tóxico, surge la necesidad de trabajar con materiales que sean libres de cobalto o contengan otros iones metálicos de transición que compartan las mismas características. Con este fin, el cuprato de litio (Li₂CuO₂), óxido laminar, ha sido

estudiado como material activo para cátodos de LIB por su alta capacidad teórica, bajo costo y abundancia del cobre y sin consecuencias ambientales. Debido a su composición química, es posible la deinserción de 1 ó 2 iones de litio con capacidades teóricas de 490 y 245 mAhg⁻¹, respectivamente. Se ha demostrado que al extraer un litio en una ventana de potencial de 2.0 a 3.8 V vs Li⁰/Li⁺, la estructura pasa de una estructura ortorrómbica a una monoclinica debido al proceso redox de Cu²⁺/Cu³⁺, esta estructura se vuelve irreversible durante la inserción del ion litio, permitiendo sólo una reincorporación de 0.5 de litio, logrando un producto final con estequiometría Li_{1.5}CuO₂ con una capacidad mucho menor a la inicial [28,29]. Extraer dos iones litio es posible a potenciales superiores de 3.9 V; sin embargo, el segundo proceso redox se asocia a la oxidación de O²⁻ debido a que la densidad de estados es mayor sobre los átomos de oxígeno y que sobre los de cobre, generando productos irreversibles como CuO y oxígeno molecular [30].

(1) Estudios teóricos de Li₂CuO₂

Debido a la problemática de trabajar con óxidos laminares a altos potenciales, diferentes reportes teóricos han confirmado que la sustitución de otros iones metálicos de transición al catión metálico de la estructura disminuye la densidad de estados sobre oxígeno y mejora la estabilidad del material a largo plazo. Recientemente Perea-Ramírez y colaboradores [30] han reportado estudios teóricos de diferentes materiales catódicos, usando la teoría de los funcionales de la densidad mediante el análisis de la blandura local. En la **Figura 1.4** se muestran las blanduras locales en color amarillo para Li₂CuO₂, Li₂Cu_{0.5}Ni_{0.5}O₂ y LiCuO₂. En el caso de Li₂CuO₂, se aprecia que la blandura local sobre los átomos de Cu y O es mayor, siendo los sitios más susceptibles de extraer un electrón, es decir, los átomos que participan en el proceso redox. Al extraer un litio en la estructura de cuprato de litio, se obtiene el compuesto LiCuO₂, **Figura 1.4c**, se observa que la susceptibilidad de los átomos O²⁻ a ser oxidados aumenta, por lo que genera una mayor concentración de O₂, coincidiendo con los productos irreversibles que se forman experimentalmente.

En la **Figura 1.4b** se muestra el efecto de la sustitución de átomos de Ni en los sitios de Cu en la estructura de Li₂CuO₂. Se aprecia que el átomo más susceptible a oxidarse es el Ni y los átomos de O más cercanos; sin embargo, la blandura local sobre el O más cercano a Cu disminuye en comparación con Li₂CuO₂, indicando que la evolución de O₂ es menos

probable. Este resultado podría repercutir positivamente en la reversibilidad durante la carga/descarga de la batería, ya que, evitando la evolución de oxígeno, se mejoraría la retención de la carga con una mayor estabilidad estructural.

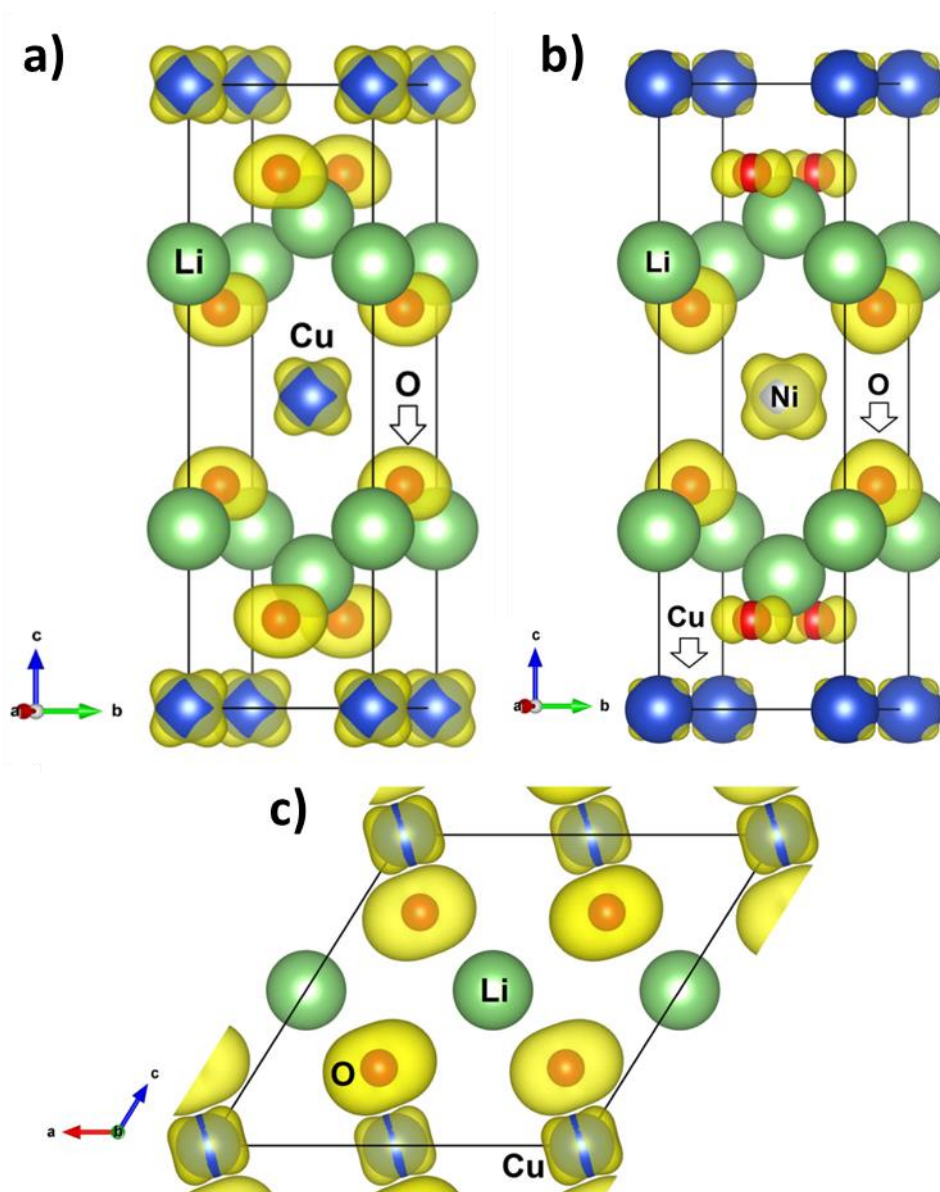


Figura 1.4 Esquema de isosuperficies de la blandura local para **a)** Li_2CuO_2 , **b)** $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ y **c)** LiCuO_2 . Modificado de la referencia [30].

(2) Li_2CuO_2 modificado con Ni

En el caso del Li_2CuO_2 , se ha reportado que la introducción de níquel en su estructura cristalina como dopante tiene un efecto positivo en el comportamiento electroquímico como cátodo de LIB. Debido a los tamaños similares de los iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} se ha propuesto que es posible la formación de una solución sólida $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, en todas las composiciones, $x = 0-1$; sin embargo, hay controversias importantes sobre esto, tanto reportadas previamente como las encontradas en este trabajo. El enfoque de trabajos previos ha sido el incremento de la estabilidad y reversibilidad durante la inserción/deinserción de iones Li, en comparación con el material sin modificaciones, Li_2CuO_2 [31–36]. Las propiedades electroquímicas se ven afectadas por las diferentes relaciones de Cu:Ni en $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$; así como de las ventanas de potenciales de estudio. Reportes previos indican que la capacidad específica, aumenta con el incremento del contenido de Ni, alcanzando una capacidad específica de 250 mAhg^{-1} para $x=0.5$, exhibiendo alta reversibilidad para los ciclos de carga y descarga [31]. En otros trabajos se reporta que sólo es posible la inclusión de $x=0-0.4$ en $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, porque para $x>0.4$ se forman fases secundarias, como el NiO o diferentes compuestos que contienen Li [32]. En el caso particular de $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, se ha reportado que, durante el primer ciclo, en el proceso de carga, el Ni^{2+} se oxida a Ni^{3+} y posteriormente, a potenciales más altos se produce la evolución oxígeno, obteniendo una capacidad aproximada de 400 mAhg^{-1} . Durante la descarga, dependiendo de la ventana de potencial, los procesos que ocurren pueden cambiar drásticamente. En la ventana de potencial 1.5 a 4.3 V, el Ni^{3+} se reduce a Ni^{2+} , posteriormente el Cu^{2+} a Cu^{1+} ; en esta ventana se detecta un decaimiento acelerado de la capacidad específica; mientras que en la ventana es de 2.25 a 4.3 V, evitando la reducción de Cu^{2+} , se mejora la estabilidad y la reversibilidad estructural, promoviendo que se conserve una capacidad de 100 mAhg^{-1} después de 40 ciclos [33,34].

También se ha reportado que en la formación de una solución sólida de $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, se presenta un contenido de $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}^{2+}_{0.054(1)}\text{Cu}^{2+}_{0.054(1)}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0(1)}$ como fase secundaria; indicando que la presencia de esta fase secundaria proporciona una mayor estabilidad y reversibilidad, en comparación con la solución sólida de $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ durante la inserción y deinserción de iones de litio. En el perfil de carga-descarga, se presentan tres mesetas en 3.35, 3.8 y 4.1 V vs Li^0/Li^+ ; en comparación con el Li_2CuO_2 que sólo presenta dos mesetas, la primera y la última. Se ha reportado que la meseta que se presenta en 3.8 V

vs Li^0/Li^+ es la que proporciona la reversibilidad electroquímica del material y, además, que después de 50 ciclos se mantiene una capacidad de 150 mAhg^{-1} [36].

Por otro lado, iones metálicos de transición como el manganeso y hierro que son metales de bajo costo y abundantes, han sido utilizados como dopantes en $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [37,38] y en $\text{LiFe}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ [39], respectivamente. El manganeso en estado de oxidación +4 proporciona una estabilidad estructural al material durante el proceso de inserción/deinserción de los iones de litio. El hierro ofrece un alto grado de ordenamiento del material y una mejora en la retención de la carga. En este trabajo se propone incorporar estos metales de transición en la estructura de Li_2CuO_2 para estudiar el efecto que puedan desempeñar en las propiedades estructurales y electroquímicas del material.

De lo anteriormente mencionado, es evidente que existen controversias sobre el efecto del dopaje de Li_2CuO_2 con Ni. De modo que, para entender el efecto de la incorporación parcial de los iones del metal de transición en Li_2CuO_2 sin la presencia de fases secundarias; y con el fin de analizar los cambios en las propiedades de estos materiales atribuidos al dopaje, en este trabajo se propone como primer etapa, evaluar la solubilidad de los iones metálicos de Mn, Fe y Ni en Li_2CuO_2 ; caracterizar estos materiales minuciosamente mediante técnicas espectroscópicas y cristalográficas y posteriormente, evaluar el efecto sobre las propiedades electroquímicas y la difusión del litio. Así mismo, debido a que aún no se determina el mecanismo por el cual la mezcla de fases mejora la estabilidad; en este trabajo también se propone realizar procesos de síntesis que promuevan la formación de diferentes composiciones de mezcla de fases mediante la presencia de diferentes atmósferas.

Hipótesis y objetivos

1.3 Hipótesis

La modificación de la estructura cristalina de Li_2CuO_2 , mediante estrategias de dopaje y formación de fases intercrecidas permitirá mejorar la reversibilidad estructural durante la inserción y de-inserción de iones Li; evitando las transformaciones irreversibles durante el ciclado asociadas a la participación de los átomos del oxígeno en la red; y de otras reacciones irreversibles.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Determinar los factores como tipo de dopante, concentración de dopante y naturaleza de las fases, que favorecen la reversibilidad estructural de Li_2CuO_2 durante los procesos de carga/descarga en baterías de Ion-Li.

1.4.2 Objetivos específicos

- De acuerdo con las propiedades periódicas, proponer iones metálicos de transición que puedan ser incluidos en la estructura de Li_2CuO_2 durante la síntesis.
- Determinar la solubilidad máxima de un ion en específico para favorecer el aumento del voltaje de operación y la capacidad específica reversible.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante diversas técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X.
- Evaluar el desempeño electroquímico de los materiales sintetizados mediante técnicas electroquímicas.
- Promover la mezcla de fases mediante la síntesis en estado sólido a diferentes atmósferas.
- Proponer una estrategia de síntesis para favorecer la fase $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}^{2+}_{0.054(1)}\text{Cu}^{2+}_{0.054(1)}] (\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2,0(1)}$.
- Proponer el uso de diferentes técnicas electroquímicas para la caracterización de $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}^{2+}_{0.054(1)}\text{Cu}^{2+}_{0.054(1)}] (\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2,0(1)}$, para determinar los procesos limitantes y la cuantificación de parámetros electroquímicos.

- Estudiar los cambios en la estructura cristalina mediante experimentos in-situ durante la carga-descarga de los productos sintetizados para identificar la estabilidad estructural.
- Identificar las especies presentes y su estado de oxidación.

Capítulo 2

Síntesis, caracterización estructural y electroquímica de Li_2CuO_2 modificado con Mn, Fe y Ni

2.1 Resumen

Las síntesis de las soluciones sólidas sustitucionales se realizaron por el método cerámico, incorporando el 5 % en mol de Mn, Fe y Ni en la estructura de Li_2CuO_2 . La caracterización por difracción de rayos-X permitió determinar que las muestras modificadas son isoestructurales al Li_2CuO_2 sin modificar, con pequeños cambios en los parámetros de red, debido a la sustitución de los iones metálicos de transición. Las propiedades magnéticas presentaron modificaciones debido a las variaciones en el ángulo de unión Cu-O-Cu por los cambios en las interacciones intra e inter-cadena asociada a la sustitución de los iones metálicos de transición. El material modificado con Mn mejoró la retención de la carga y la estabilidad estructural debido que inhibe la evolución de oxígeno a altos potenciales, la cual fue confirmado por XRD *ex situ*.

2.2 Introducción

Una estrategia utilizada para mejorar el desempeño electroquímico de los materiales catódicos es la sustitución catiónica de los iones metálicos presentes en la estructura cristalina del compuesto, formando soluciones sólidas sustitucionales, donde los átomos o iones que se incorporan en una estructura cristalina sustituyen los átomos o iones en una posición cristalográfica determinada. La solubilidad en los sólidos significa que cierta concentración de un átomo B (soluto) se incorpora en los sitios de A de una red cristalina (disolvente) conservando la estructura cristalina a una temperatura determinada, para formar una solución sólida. La solubilidad de un ion dentro de una estructura cristalina está dictada por las reglas de Hume-Rothery, entre los factores que lo determinan están: los radios iónicos de los iones metálicos, la electronegatividad, el estado de oxidación y principalmente, que los átomos sustituyentes cristalicen en una estructura cristalina similar a la del compuesto a dopar [40]. La dificultad de formar soluciones sólidas (sin la formación de fases secundarias) ha impedido evaluar de manera clara su efecto en las características electroquímicas como

materiales de baterías. Por consiguiente, en este apartado se evalúa el desempeño electroquímico de soluciones sólidas de Li_2CuO_2 modificado con iones de manganeso, hierro y níquel, en condiciones tales que la formación de fases puras sin la presencia de contaminantes o fases secundarias interfiera en los resultados electroquímicos.

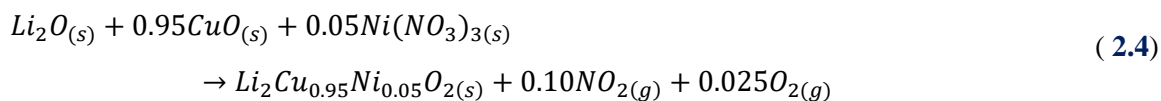
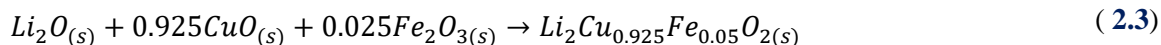
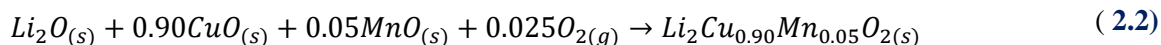
En este capítulo se describe el método de síntesis, las técnicas de caracterización estructural y electroquímica utilizadas para el estudio del efecto de la sustitución de diferentes iones de metales de transición por Cu en la estructura de Li_2CuO_2 . Se propone realizar la síntesis por el método de estado sólido con diferentes concentraciones nominales de los precursores para formar soluciones sólidas sustitucionales y caracterizarlos por difracción de Rayos-X (XRD), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y Resonancia Magnética Nuclear de litio en estado sólido (^7Li -NMR). Posteriormente, se lleva a cabo la evaluación del desempeño electroquímico de los materiales modificados y sin modificar como cátodos para baterías de ion litio. Finalmente se estudian por XRD ex situ las transformaciones de fases que se forman a diferentes ciclos de carga/descarga.

2.3 Metodología Experimental

2.3.1 Síntesis

Las muestras de Li_2CuO_2 modificadas con diferentes iones metálicos de transición (MT) en bajas concentraciones, se obtuvieron por la reacción química de estado sólido por el método cerámico. Para la síntesis de Li_2CuO_2 se utilizaron como precursores óxido de litio (Li_2O 97%, Aldrich) y óxido de cobre (CuO 99%, Meyer) en una estequiometría de 1:1 (**reacción 2.1**). Para las síntesis de las fases modificadas se utilizaron como precursores óxido de manganeso (MnO 97%, Meyer) (**reacción 2.2**), óxido de hierro (Fe_2O_3 97%, Meyer) (**reacción 2.3**) y nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%, Meyer) (**reacción 2.4**), que corresponde el 5% mol en la relación MT : Cu. En todos los casos, los precursores se molieron en un mortero de ágata, utilizando un 20% en peso de exceso de óxido de litio para compensar el efecto de sublimación del litio. Posteriormente las mezclas de polvos se prensaron a 4 Ton durante 30 segundos y se trataron térmicamente a 800 °C durante 6 h en aire. Las muestras modificadas se etiquetan en función del MT utilizado de la siguiente manera: Mn- Li_2CuO_2 , Fe- Li_2CuO_2 y Ni- Li_2CuO_2 , respectivamente. Las reacciones 2.2 y 2.3

presentan una estequiometría de CuO diferente debido al estado de oxidación de +4 y +3 de manganeso y hierro en el producto final, respectivamente.



2.3.2 Caracterización Estructural

Las muestras se caracterizaron minuciosamente a fin de determinar su naturaleza, como fases únicas, mediante técnicas espectroscópicas/estructurales. Se obtuvieron los patrones de difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ Å) en pasos de 0.020415° para 38.4 s por punto, en el intervalo de 15 a $70^\circ 2\theta$ a temperatura ambiente. Los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) de estado sólido 7Li se midieron a temperatura ambiente en condiciones de giro de ángulo mágico (MAS) a 50 y 55 kHz en un espectrómetro Bruker AVANCE-II de 300 NMR. Los espectros de resonancia paramagnética de electrones (EPR) de las muestras se registraron utilizando un espectrómetro Bruker Eleksys E-500-II EPR, que funciona en la frecuencia de la banda X (9,4315 GHz), equipado con modulación de campo de 100 kHz y detección sensible a la fase para obtener la primera señal derivada. Las mediciones del EPR se realizaron a 300 y 77 K. Los espectros de Mössbauer se midieron a temperatura ambiente con espectrómetro de aceleración constante convencional marca Wiss El Elektronik GmbH MRG500, equipado con un detector proporcional de criptón. Los datos de desplazamiento de isómeros químicos se reportan en relación al α -Fe.

2.3.3 Caracterización Electroquímica

El cátodo para batería de ion litio (LIB) se preparó con 75 % de material sintetizado, 15% de carbono Super-P (TIMCAL) y 10% de PVDF (Sigma-Aldrich), la mezcla se colocó en agitación aproximadamente por 12 horas. La mezcla resultante se utilizó para formar electrodos de 25 mg con un diámetro de 1.3 cm en una prensa hidráulica tipo H a 74 MPa durante 5 minutos. Posteriormente, los electrodos preparados se ensamblaron en una celda de tipo combi utilizando una lámina de Li como ánodo y 150 μL de hexafluorofosfato de litio, 1M LiPF_6 , en carbonato de etileno (EC), carbonato dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC) como electrolito, impregnado en un separador de fibra de vidrio (Whatman 0.6 mm thickness). Los procesos de mezcla y ensamblaje se realizaron bajo atmósfera de argón, dentro de una caja de guantes, para evitar reacciones desfavorables. Una vez preparadas las celdas, se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas en un potenciostato multicanal VMP-3 (Biologic).

2.4 Resultados y Discusión

2.4.1 Caracterización estructural

La estructura cristalina de Li_2CuO_2 se describe como cadenas de unidades planares cuadradas de $[\text{CuO}_4]$ situadas en el plano bc y unidas por los bordes a lo largo del eje b . Los iones litio están localizados entre las cadenas apiladas en la dirección del eje a (**Figura 2.1**).

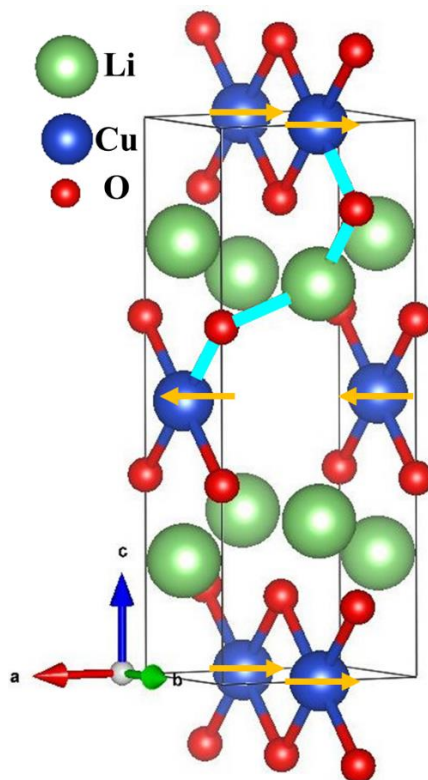


Figura 2.1 Estructura cristalina de Li_2CuO_2 , las flechas amarillas representan el momento magnético del átomo y la línea turquesa representa la ruta probable para la transferencia de la densidad de espín de cobre a litio entre las capas del material.

Basándose en la estructura y la composición del Li_2CuO_2 , los átomos de cobre fueron sustituidos parcialmente por los siguientes (MT): manganeso, hierro y níquel. Para corroborar que las modificaciones en la estructura de Li_2CuO_2 se llevaron a cabo, se realizó una caracterización estructural amplia de los materiales sintetizados, mediante XRD, EPR y NMR.

(1) Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de rayos X de polvos de la muestra de Li_2CuO_2 prístino y las muestras modificadas con metales de transición se muestran en la **Figura 2.2**. Todos los difractogramas se ajustaron a la ficha PDF 00-079-1939 correspondiente a Li_2CuO_2 que representa una estructura ortorrómbica con grupo espacial Immm (71), sin la presencia de otras reflexiones que indique impurezas o fases secundarias en las muestras. La incorporación de los iones metálicos de transición en los sitios de cobre puede generar desplazamientos de

las posiciones de las reflexiones de los planos correspondientes. Se realizó una ampliación de las reflexiones correspondientes a los planos (002) y (112), se observa que las reflexiones de ambos planos se desplazan hacia valores más positivos indicando una contracción o distorsión de la celda unitaria. Por ejemplo, para la muestra Ni-Li₂CuO₂ se observa un desplazamiento de 18.88° a 18.92° y de 44.56° a 44.60° de los planos (002) y (112), respectivamente; en este caso la contracción de la celda está relacionada a la diferencia de los radios iónicos de Cu²⁺ (71 pm) y Ni²⁺ (63 pm) [41]. Debido a que estas muestras se obtuvieron en una atmósfera ligeramente oxidante (aire), el hierro y el manganeso podrían sufrir cambios en sus estados de oxidación dentro de las estructuras. Con el fin de evaluar el estado de oxidación de Fe y Mn en Li₂CuO₂, se llevaron a cabo experimentos de Mössbauer y EPR (**Figura 2.3**), respectivamente. El espectro Mössbauer de ⁵⁷Fe muestra un desplazamiento isomérico (δ) de 0.23 mms⁻¹ atribuido a Fe³⁺, que es menor a un Fe³⁺ en un complejo de coordinación seis [42]. Este resultado sugiere que el hierro se encuentra en un entorno de coordinación cuatro con $S = 3/2$, debido a su mayor carácter covalente. Además, el valor del desdoblamiento cuadrupolar (Δ) es de 0.63 mms⁻¹ indicando un entorno asimétrico del Fe³⁺. A partir de este resultado, es posible establecer que el hierro tiene una coordinación cuadrada plana con un estado de oxidación de +3. El espectro de EPR muestra una señal con dos contribuciones, una asociada a Cu²⁺ y la otra a Mn. El ion Mn sustituye los sitios de Cu²⁺ en la estructura de Li₂CuO₂ y adquiere una coordinación cuadrada plana. El estado de oxidación más probable para esta coordinación es el Mn⁴⁺, ya que el Mn²⁺ tiene valores de $g = 1.99$ y $g > 2$, mientras que el Mn³⁺ no es visible por EPR en esta coordinación [43,44]. Los resultados revelaron que el hierro tiene una coordinación cuadrada plana con estado de oxidación de Fe³⁺, mientras que el espectro de EPR para la muestra modificada con Mn indica la presencia de Mn⁴⁺. En el caso del Fe-Li₂CuO₂, el desplazamiento que se observa en ángulo de 2θ de los planos de la muestra indican que la celda se contrae porque el radio iónico de Fe³⁺ (63 pm) es menor que el de Cu²⁺.

En el caso de la muestra Mn-Li₂CuO₂ los desplazamientos de las reflexiones de los planos (002) y (112) son despreciables, comparados con la muestra sin modificar, a pesar de que el radio iónico de Mn⁴⁺ (53 pm) es menor que el de Cu²⁺. La diferencia de los estados de oxidación de cobre y manganeso, y el Mn⁴⁺ al adquirir una coordinación cuadrada plana,

podría generar una distorsión en la celda que no se refleja en el desplazamiento de las reflexiones.

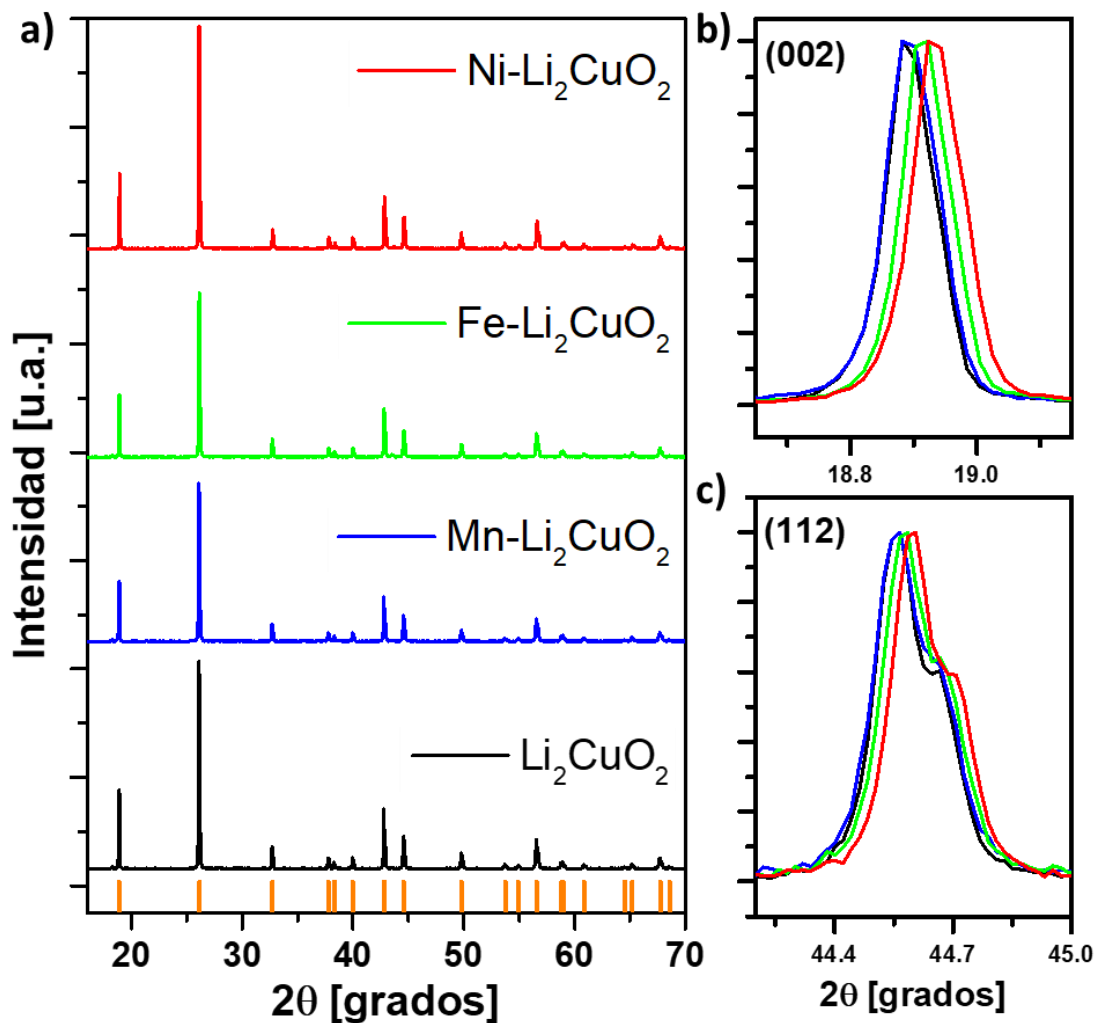


Figura 2.2 a) Difractogramas de cuprato de litio modificados y sin modificar, b) y c) ampliación de las reflexiones de los planos (002) y (112), respectivamente. Las líneas verticales corresponden al patrón de referencia del Li₂CuO₂ identificada mediante la ficha 00-079-1939 ICSD.

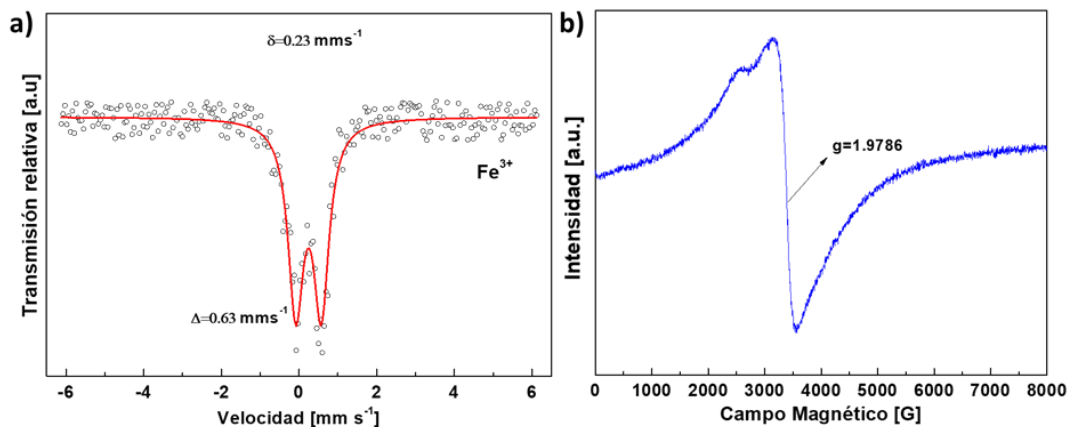


Figura 2.3 a) Espectro de Mössbauer de Fe-Li₂CuO₂ y b) espectro de EPR de Mn-Li₂CuO₂.

Los difractogramas fueron ajustados por el método de Le Bail usando el software FULLPROF, **Figura 2.4**. La celda unitaria se modeló con la simetría ortorrómbica descrita por el grupo espacial *Immm* (71) y con los valores iniciales de los parámetros de celda reportados por Sapiña et al. [45]. El ajuste revela que todos los materiales cristalizan en una estructura ortorrómbica con grupo espacial *Immm*, sin la presencia de alguna fase secundaria. Los difractogramas de las muestras de Ni-Li₂CuO₂, Mn-Li₂CuO₂ y Fe-Li₂CuO₂ indican que todos son isoestructurales al Li₂CuO₂ prístino, y en ninguna de las muestras se formó una nueva fase cristalina. Cabe mencionar que, para el material modificado con Fe, la máxima solubilidad de Fe en Li₂CuO₂ es 5 mol %, muestras con Fe > 5 mol % revelan la presencia de fases como Fe₂O₃ y CuO [46]. En el caso de los materiales modificados con Ni y Mn, la solubilidad de los iones metálicos de transición es mayor al 5% en la estructura de Li₂CuO₂; sin embargo, para hacer una comparación justa de los materiales, las muestras analizadas corresponden a las que contienen un 5 mol% de cada metal de transición. Es importante mencionar que las composiciones de los iones MT son las nominales, es decir, las que se utilizan para síntesis.

Los parámetros de la celda unitaria fueron calculados por el mismo método, revelando ligeras modificaciones en las muestras parcialmente sustituidas, lo que probablemente sugiere la formación de una solución sólida (**Tabla 2.1**). Las muestras Ni-Li₂CuO₂ y Fe-Li₂CuO₂ exhiben alta contracción de la celda, que puede estar asociada con la variación de los radios iónicos, soportado con el desplazamiento de las reflexiones (002) y (112). En la

muestra Mn-Li₂CuO₂ se observa un pequeño cambio en el parámetro c, asociado a la expansión de la celda, comparada con la muestra sin modificar, lo que indica que el Mn⁴⁺ no presenta cambios significativos en los parámetros de celda, a pesar de tener un radio iónico menor que el hierro, cobre y níquel, y una carga mayor que el cobre.

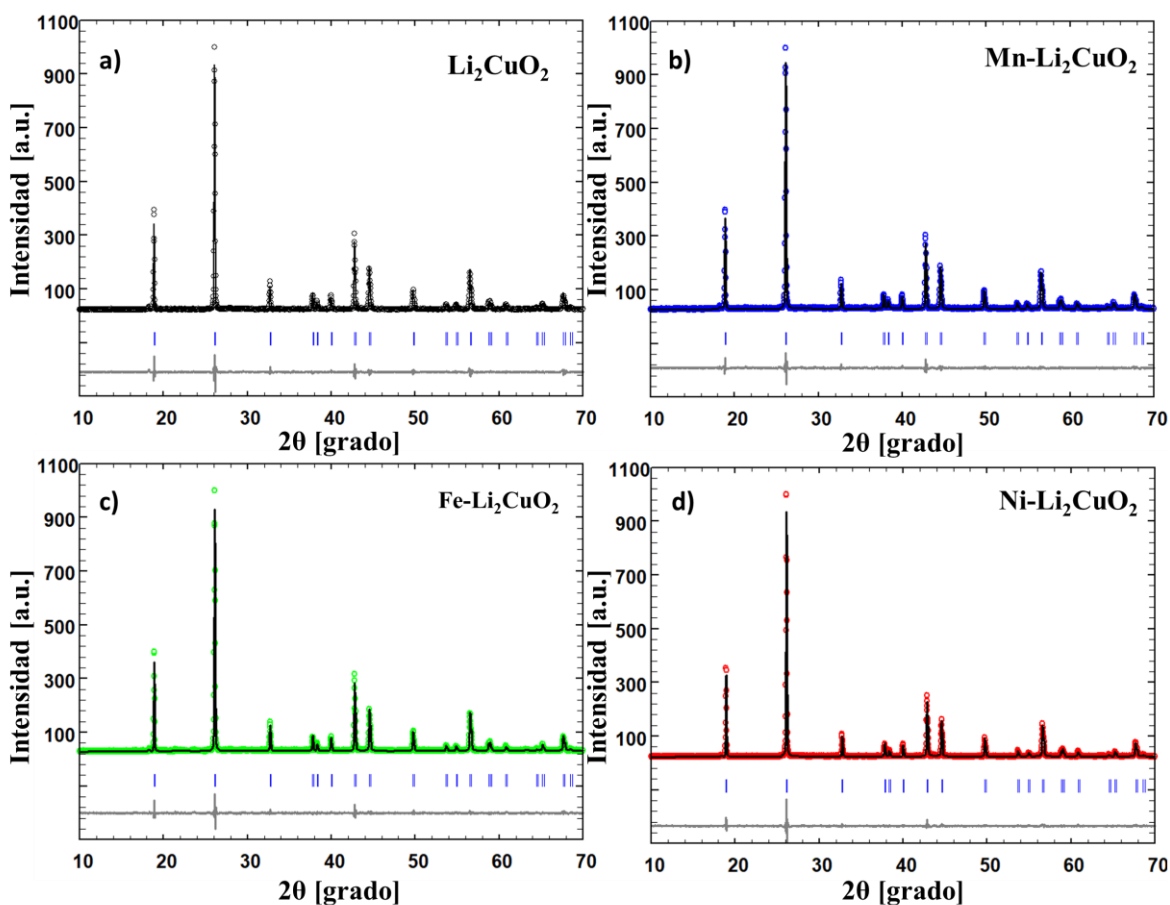


Figura 2.4 Difractogramas de rayos X de **a)** Li₂CuO₂ prístino, **b)** Mn-Li₂CuO₂, **c)** Fe-Li₂CuO₂ y **d)** Ni-Li₂CuO₂. Los círculos abiertos y la línea sólida superior corresponden a los datos experimentales y calculados, respectivamente; la curva inferior es la diferencia entre ellos. Las marcas verticales representan las reflexiones de Bragg asociadas a la fase de Li₂CuO₂.

Tabla 2.1 Resultados experimentales de los parámetros de celda obtenidos mediante el ajuste de los patrones de XRD por el método de Le Bail.

Parámetros	Li ₂ CuO ₂	Mn-Li ₂ CuO ₂	Fe-Li ₂ CuO ₂	Ni-Li ₂ CuO ₂
a (Å)	3.659(2)	3.659(2)	3.657(2)	3.660(2)
b (Å)	2.859(1)	2.859(1)	2.858(1)	2.855(1)
c (Å)	9.386(5)	9.388(5)	9.380(5)	9.369(5)
Vol (Å ³)	98.173(51)	98.194(51)	98.030(51)	97.887(51)
R_{wp} (%)	14.4	12.7	13.0	11.8
χ²	0.913	0.749	0.727	0.572

Aunque los cambios en los parámetros de la celda de Li₂CuO₂ en el análisis de XRD, sugieren la incorporación de todos los MT, se necesitan otras técnicas para confirmar la incorporación de éstos en la estructura cristalina de Li₂CuO₂. En este contexto se realizaron las técnicas de EPR y MAS-NMR de ⁷Li, con el fin de evaluar los cambios locales en Li₂CuO₂ debido a la sustitución parcial del cobre por cada MT utilizado.

(2) Resonancia paramagnética electrónica

El espectro de EPR de la muestra de Li₂CuO₂ presenta una señal singlete amplia con un $g=2.0468$ con un ancho de línea (τ) de 846 G (**Figura 2.5**), atribuido a Cu²⁺ en una coordinación cuadrada plana, CuO₄, con $S=1/2$, como ha sido reportado previamente [43]. La relación de intensidad (RI) entre la señal a 77 y 300 K (I77 K /I300 K), es de 1.9301, este valor es inferior a 3.8, lo que indica que el Li₂CuO₂ tiene un acoplamiento antiferromagnético (AF). Este fenómeno se produce debido a la anisotropía magnética asociada al comportamiento ferromagnético a lo largo de los ejes b y a , mediante las interacciones de espines magnéticos entre los átomos de la misma capa asignada al enlace Cu-O-Cu, con un ángulo de 94° y, el AF ordenado en el eje c , asociado a las interacciones de espines magnéticos de los átomos entre las capas vecinas (indicados por flechas, **Figura 2.1**) [47,48]. La modificación del ángulo de enlace Cu-O-Cu puede promover el cruce ferromagnético-antiferromagnético [49], ya que la incorporación parcial del MT en los sitios de Cu²⁺ puede modificar la hibridación de los orbitales p-d, dando lugar a cambios en el carácter AF y a las variaciones en el valor g asociado al Cu²⁺ [49].

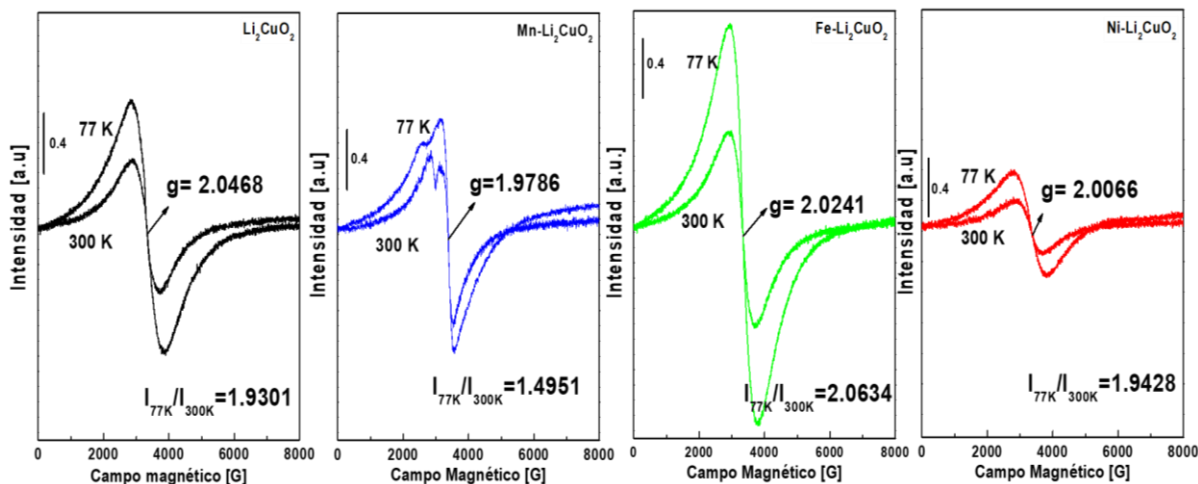


Figura 2.5 Espectro de EPR del Li_2CuO_2 prístino y de Li_2CuO_2 modificado con diferentes MT a 77 y 300 K.

El espectro de EPR de la muestra de $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ exhibe la contribución de dos especies paramagnéticas perfectamente definidas, Cu y Mn. El espectro de 300 K muestra dos valores de g de 2.3020 asociada al Cu^{2+} , que fue previamente reportado para Li_2CuO_2 , [50,51] y 1.9786 para los iones Mn^{4+} . Debido a que el radio iónico del Mn^{4+} (53 pm) es menor que el del Cu^{2+} (73 pm), la sustitución del Cu por el Mn induce una distorsión en la red de Li_2CuO_2 . Esta distorsión podría interrumpir parcial o totalmente, la trayectoria de intercambio de spin entre cadenas y reforzar la trayectoria de intercambio intracadena, en la que se sustituyó el Mn [52]; mientras que la disminución del ancho de línea de la señal EPR, asignada a los iones Mn^{4+} , al bajar la temperatura de 300 K ($\Gamma = 435$) a 77 K ($\Gamma = 326$), indica el incremento de las interacciones de intercambio y superintercambio del Mn.

El espectro de EPR de $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ exhibe un valor g de 2.0241, esta señal está compuesta por las contribuciones de Cu^{2+} ($S = 1/2$) y Fe^{3+} ($S = 3/2$) y también hay una competencia magnética entre el AF proveniente de los iones de Cu^{2+} y el ferromagnetismo (FM) debido a los iones de Fe^{3+} . La contribución del ordenamiento ferromagnético a la señal EPR se refleja en el aumento de la intensidad tanto a 300 como a 77 K, con respecto a la intensidad de Li_2CuO_2 ; mientras que la RI implica que el sistema es antiferromagnético debido a que los iones de Cu son predominantes. Por otro lado, el espectro de EPR de la muestra de $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ muestra un valor g de 2.0066, asignado sólo a Cu^{2+} , ya que el Ni^{2+}

en una coordinación cuadrada plana tiene $S = 0$, por lo que no presenta señal en EPR. Este valor de g se aproxima al valor del electrón libre ($g = 2.0023$) que implica un acoplamiento de espín-orbital débil y, el valor $RI (<3.8)$ indica un comportamiento AF. Ambos parámetros sugieren distorsiones estructurales en los cuadrados de CuO_4 ; este resultado concuerda con los cambios estructurales de Li_2CuO_2 observados por XRD, explicando la mayor contracción de la celda observada para la muestra de $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$.

Por otro lado, el ancho de línea asociada a Cu^{2+} en $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ es menor en comparación con los compuestos Li_2CuO_2 , $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ (**Tabla 2.2**), lo que indica que la interacción dipolo-dipolo de los iones de cobre disminuye. Esto puede atribuirse a que la distancia entre los sitios de cobre aumenta, provocando la expansión del volumen de la celda de la muestra $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$.

Tabla 2.2 Valores de ancho de línea obtenidos a partir de los espectros de EPR de Li_2CuO_2 prístino y de Li_2CuO_2 modificada con diferentes MT

Muestra	Γ (G)
Li_2CuO_2	846
$\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$	695
$\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$	800
$\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$	864

La resonancia paramagnética electrónica ha proporcionado información sobre las variaciones en el orden magnético y en los valores de g , asociados a la modificación de la hibridación de los orbitales p-d en los sitios de cobre, por el efecto de la sustitución de los iones de MTs. Los resultados confirman la incorporación de Mn, Fe y Ni en la estructura de Li_2CuO_2 , para completar de evaluar los cambios locales del material, se propuso realizar NMR con el fin de evaluar el entorno químico de litio.

(3) Resonancia Magnética Nuclear (^7Li)

El espectro de MAS-NMR de ^7Li de la muestra de Li_2CuO_2 exhibe dos señales bien definidas (**Figura 2.6**), una en ~ 0 ppm y otra en campo bajo (340 ppm). La señal a 340 ppm en Li_2CuO_2 , emerge como resultado del contacto de Fermi asociado a la interacción inter-

cadena (IC) por el camino Cu-O-Li-O-Cu [53], donde la transferencia de espín desde el cobre paramagnético hacia el litio a través del oxígeno tiene lugar a lo largo del eje c (ver trayectoria turquesa, **Figura 2.1**). Por otra parte, la señal cercana a 0 ppm se ha observado en los espectros de NMR de otros compuestos de Li-MT y Li que contienen sales iónicas, atribuida a los iones de litio en un entorno químico tetraédrico.

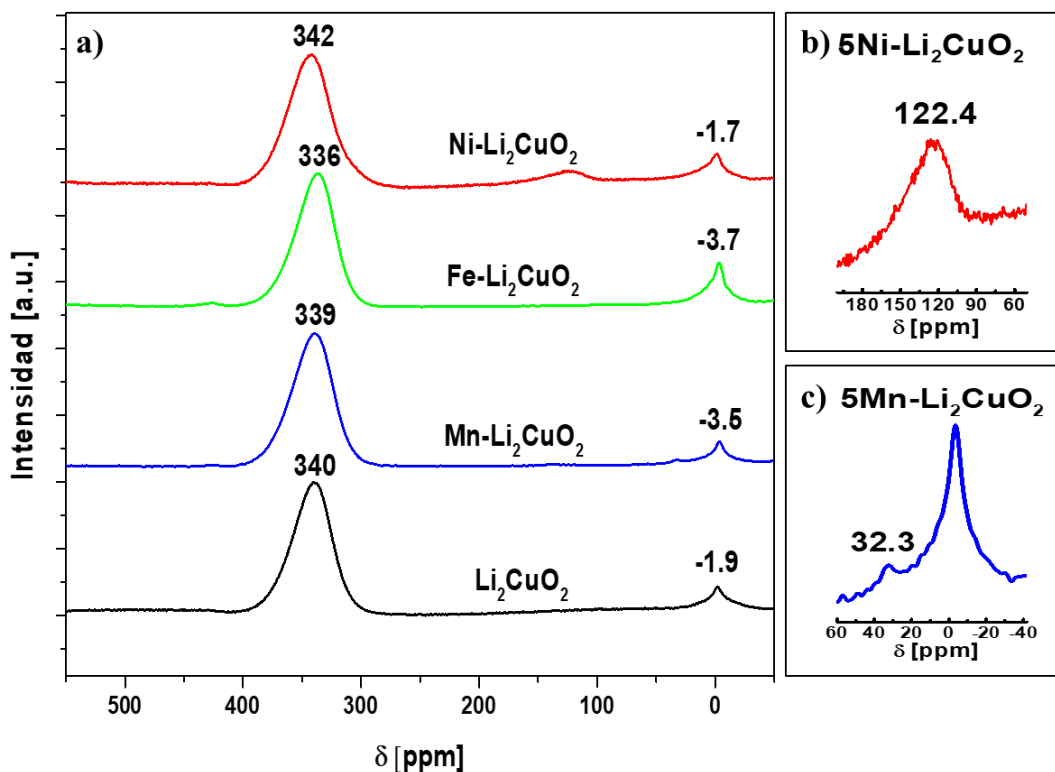


Figura 2.6 a) Espectros de MAS-NMR de ${}^7\text{Li}$ de Li_2CuO_2 prístino y muestras modificadas con MTs. Ampliación del eje X para mostrar otras señales de las muestras **b)** $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ y **c)** $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$.

El hecho de que todas las muestras (puras y dopadas) presenten señales similares en los espectros de MAS-NMR de ${}^7\text{Li}$ indica que los cambios en el entorno químico local del litio, asociados a la diferente hibridación d-p entre el MT y el oxígeno son sutiles pero eficaces, ya que se observan pequeños desplazamientos en todas las muestras. Los espectros de MAS-NMR de ${}^7\text{Li}$ de $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ muestran otras señales pequeñas en 32.3ppm (**Figura 2.6b**) y 122.4 ppm (**Figura 2.6c**), respectivamente. Estas nuevas señales podrían sugerir diferentes procesos de transferencia de espín asociados a la presencia de

cadenas de interacción de espín Cu-O-Li-O-Ni y Cu-O-Li-O-Mn. Así, se demuestra que los metales de transición dopados están efectivamente incluidos dentro de la estructura cristalina del Li_2CuO_2 , dando lugar a cambios en la disposición paramagnética y a diferentes ambientes químicos locales de litio. Cabe mencionar, que estos cambios se atribuyen totalmente a los materiales de una sola fase, por lo tanto, todos los cambios en las propiedades de los materiales determinados en las siguientes secciones están relacionadas con las propiedades intrínsecas de cada solución sólida.

Con la finalidad de comprender la naturaleza de la señal que aparece aproximadamente en 0 ppm, se realizaron experimentos de MAS-NMR de ^7Li para el Li_2CuO_2 tratado a diferentes temperaturas en presencia de CO_2 para promover la carbonatación de la muestra (**Figura 2.7**). Las muestras se etiquetaron como A- Li_2CuO_2 (muestra expuesta al medio ambiente por 4 meses), B- Li_2CuO_2 (muestra carbonatada a 350 °C), C- Li_2CuO_2 (muestra carbonatada a 700 °C) y Li_2CO_3 (precursor). En el espectro de la muestra Li_2CO_3 se aprecia una señal en -0.77 ppm mientras para la muestra A- Li_2CuO_2 se observan dos señales una en 340 ppm y otra en -0.62 ppm. La primera señal se atribuye a la interacción Cu-O-Li-O-Cu en Li_2CuO_2 , como ya se mencionó anteriormente; mientras que la segunda señal puede estar asociada al litio en compuestos iónicos, como Li_2CO_3 , que se forman en la superficie de Li_2CuO_2 por estar expuesto al medio ambiente. La muestra B- Li_2CuO_2 presenta un espectro similar, la señal cercana en 0 ppm aumenta su intensidad, mientras que la señal en 340 ppm disminuye, lo que significa que la cantidad de Li_2CO_3 incrementa debido al proceso de quimisorción. Por otro lado, el espectro de C- Li_2CuO_2 muestra sólo una señal en -0.66 ppm, indicando una carbonatación completa de la muestra, debido a la reacción de CO_2 con el litio volumétrico de la estructura cristalina, es decir, la interacción IC de Li_2CuO_2 ya no existe y la señal en 340 ppm desaparece. Cabe recordar que la señal no asignada en Li_2CuO_2 aparece en 1.9 ppm, la cual no coincide con el desplazamiento químico del Li_2CO_3 , esto confirma que no hay presencia de carbonato de litio en la superficie de Li_2CuO_2 sin modificar y ni en los modificados. La señal en 1.9 ppm se encuentra en entorno donde no se produce la transferencia de espín similar al del litio en forma iónico, pero definitivamente el desplazamiento químico no corresponde a este tipo de compuestos.

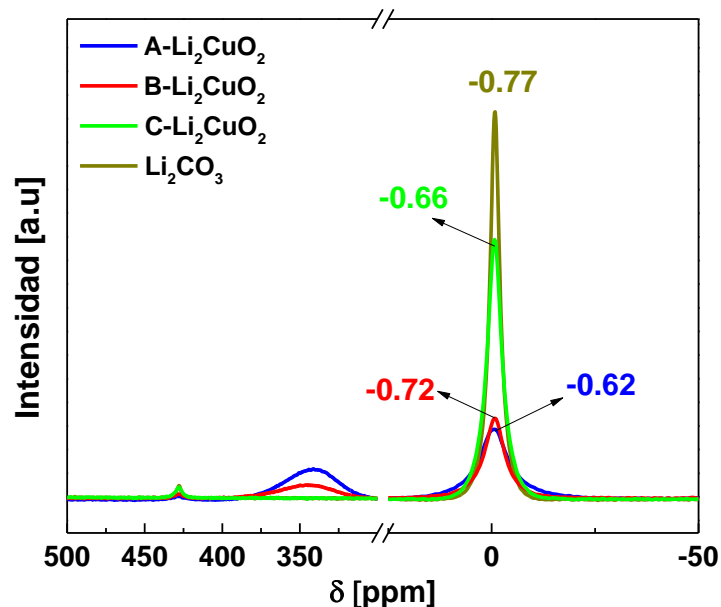


Figura 2.7 Espectros de MAS-NMR de ${}^7\text{Li}$ de Li_2CuO_2 y Li_2CO_3 . A- Li_2CuO_2 (muestra expuesta al medio ambiente por 4 meses), B- Li_2CuO_2 (muestra carbonatada a 350 °C), C- Li_2CuO_2 (muestra carbonatada a 700 °C) y Li_2CO_3 (precursor).

Las técnicas de EPR y NMR permitieron analizar los cambios locales por la presencia de iones paramagnéticos en la estructura de Li_2CuO_2 . El NMR permitió conocer los cambios en el entorno químico de litio, ya a que la naturaleza de los grupos vecinos afecta la densidad electrónica alrededor de su núcleo, repercutiendo en el desplazamiento químico.

La técnica de difracción de rayos X y las técnicas espectroscópicas en conjunto corroboraron la incorporación de los iones metálicos de transición en los sitios de cobre en la estructura de Li_2CuO_2 formando soluciones sólidas sustitucionales. Debido a que no hubo presencia de contaminantes o fases secundarias que interfieran los resultados electroquímicos se procedió a evaluar el desempeño de los compuestos como cátodos para una batería de ion litio.

2.4.2 Caracterización electroquímica

Para analizar y correlacionar los cambios que se producen durante la deinserción del litio, se realizaron previamente experimentos dinámicos, mediante un análisis termogravimétrico utilizando una atmósfera de CO_2 en el intervalo de temperaturas de 30 a 850 °C (**Figura 2.8**). Es bien sabido que los compuestos de litio, entre ellos el Li_2CuO_2 , son capaces de atrapar químicamente el CO_2 a altas temperaturas, donde este proceso depende en gran medida de la movilidad del litio. Así, los resultados muestran las variaciones en la movilidad del Li en función del MT añadido al Li_2CuO_2 . Aunque el proceso de deinserción electroquímica y la captura química de CO_2 son fundamentalmente diferentes, ambas comparten características comunes como una reacción de tipo superficial y la difusión de litio hacia la superficie. En general, durante la captura de CO_2 se producen cuatro procesos diferentes (**Figura 2.8**): (a) la deshidratación de la superficie de las partículas de Li_2CuO_2 , donde las moléculas de agua se evaporan a unos 100 °C; (b) la quimisorción superficial de CO_2 entre 250 y 500 °C; (c) la quimisorción volumétrica de CO_2 entre 650 y 750 °C (estos dos procesos implican la formación de Li_2CO_3) y (d) el proceso de desorción de CO_2 a temperaturas superiores a 750 °C. Comparando las muestras modificadas con MT y el Li_2CuO_2 prístino, el proceso de reacción del CO_2 superficial se produce a temperaturas más bajas en las muestras de Ni- Li_2CuO_2 y Mn- Li_2CuO_2 , mientras que la muestra de Fe- Li_2CuO_2 requiere más energía térmica para empezar a reaccionar (200-350 °C). Se observan cambios drásticos en el proceso de carbonatación volumétrica entre estas muestras, ya que este mecanismo está directamente relacionado con la difusividad volumétrica del ion litio. Así, para las muestras de Li_2CuO_2 dopadas con Ni y Mn, el proceso de carbonatación inicia temperaturas mucho más bajas, indicando que los iones de Li tienen mayor movilidad para alcanzar la superficie en comparación con el Li_2CuO_2 prístino, donde reaccionan con el CO_2 . Además, la captura total de CO_2 en ambas muestras fue la más alta de todas. Por otro lado, la carbonatación volumétrica de la muestra de Li_2CuO_2 modificada con Fe se produce a temperaturas más altas. Así, se corrobora que la capacidad específica de deinserción de Li de la muestra de Fe- Li_2CuO_2 es menor que la de las otras muestras de Li_2CuO_2 que contienen Ni y Mn, ya que los procesos de carbonatación superficial y volumétrica requieren más energía térmica para reaccionar. En el caso de la muestra de Mn- Li_2CuO_2 , sólo se observa

una ligera mejora de la capacidad específica, por lo que otros mecanismos deben desempeñar un papel fundamental, aunque la difusividad del litio es definitivamente mayor.

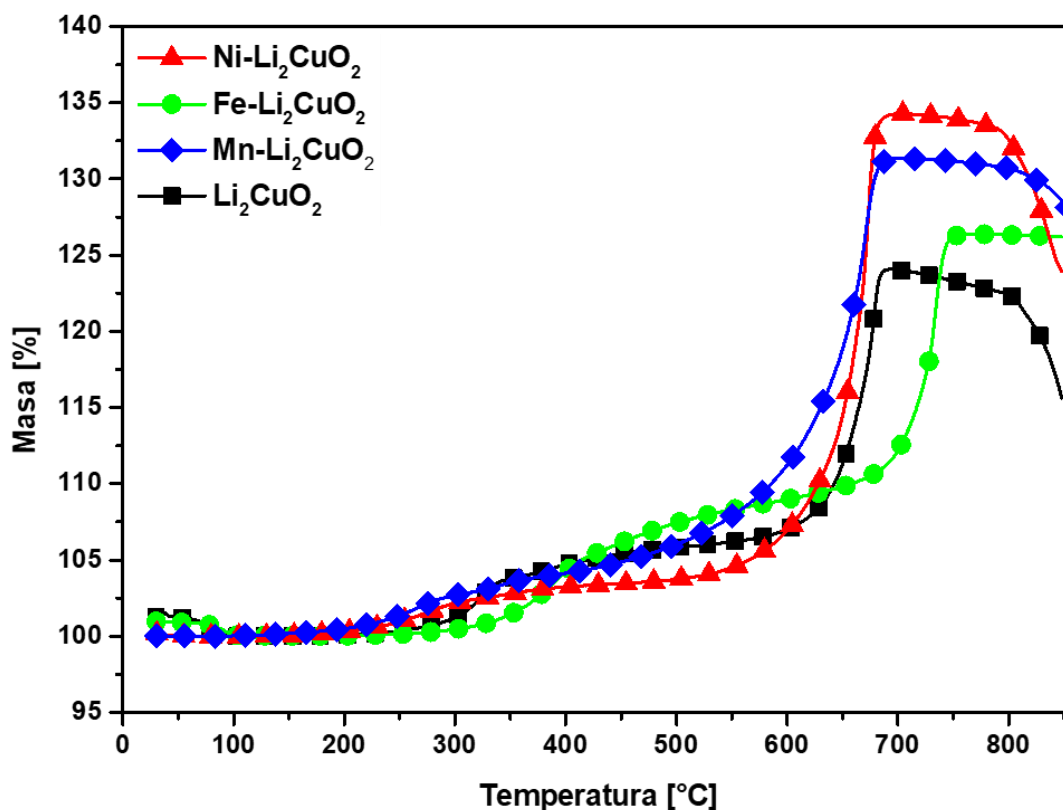


Figura 2.8 Termogramas dinámicos de Li_2CuO_2 prístino y de las muestras modificadas con TMs en una atmósfera saturada de CO_2 .

El comportamiento electroquímico de todos los materiales modificados de Li_2CuO_2 fue estudiado por medio de experimentos de carga/descarga, utilizando como electrodo de trabajo una mezcla de estos materiales con carbón super-P y PVDF. Los perfiles de carga/descarga en función de la capacidad específica de todos estos materiales se evaluaron en una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ (**Figura 2.9a**). Es importante mencionar que el proceso se realizó a una velocidad muy baja ($C/15$). Por tal motivo, se espera que el voltaje represente el voltaje de equilibrio para los procesos de inserción y deinserción. En el proceso de carga electroquímica, cada muestra presenta dos procesos principales; uno alrededor de 3.25 V y el otro cerca 4.15 V, que son más evidentes utilizando los perfiles de dQ/dV (**Figura 2.9b**). El primer proceso redox se asocia a la oxidación de Cu^{2+} a Cu^{3+} (**reacción 2.5**), ligado con la transformación de fase ortorrómbica/monoclínica [29–31,54].

Como el voltaje del primer proceso es muy similar para la muestra prístina de Li_2CuO_2 y las muestras modificadas con Mn y Ni, estos procesos de dopaje no tienen ningún efecto sobre la energía de interacción del Li. Por otra parte, para la sustitución del Fe el voltaje es alrededor de 5 mV más alto que los mencionados anteriormente, lo que refleja un ligero aumento en la energía de interacción de los iones de Li con la estructura. La segunda meseta, para todos estos materiales, se produce cerca de 4.15 V y no se observan diferencias drásticas entre las muestras (la similitud se aprecia mejor en las curvas dQ/dV). Este proceso suele asociarse con la evolución del oxígeno (**reacción 2.6**) y, por lo tanto, todas las muestras tienen una alta probabilidad de permitir la evolución del oxígeno a altos voltajes durante el primer ciclo [29,55,56]. Por lo tanto, la mayoría de los cambios observados en las muestras modificadas de Li_2CuO_2 se presentan en términos de la capacidad específica durante la primera meseta. Este resultado refleja los cambios en el metal de transición específico de cada muestra, con una mayor capacidad específica observada en la muestra de Li_2CuO_2 modificada con Ni, similar a la del caso que contiene Mn, y una menor capacidad específica observada en la muestra modificada con Fe, todas ellas en comparación con la prístina muestra de Li_2CuO_2 .

Estos resultados electroquímicos en el primer ciclo durante la carga concuerdan con los obtenidos por los experimentos dinámicos de captura de CO_2 , aunque los procesos de reacción son diferentes, ambos muestran una mejora en la capacidad específica de los materiales de Li_2CuO_2 modificado con Ni y Mn, además una mayor movilidad de los iones de litio comparado con el cuprato prístino y modificado con Fe.

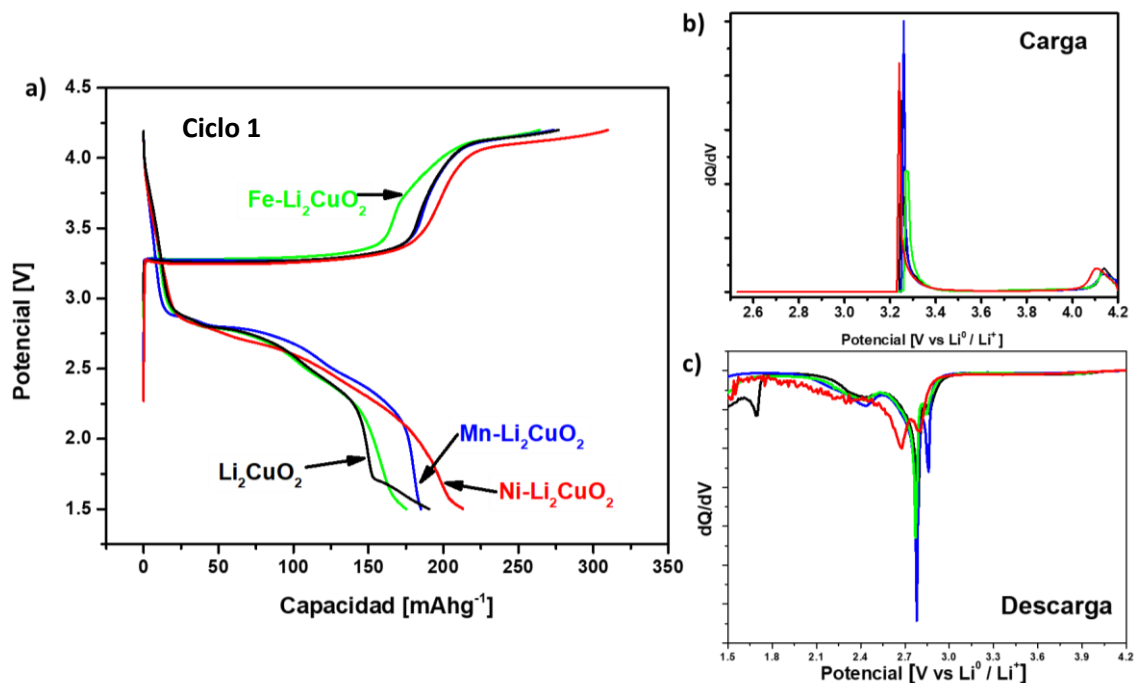
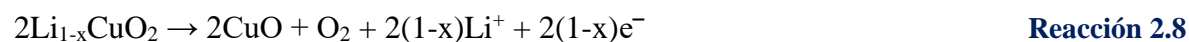
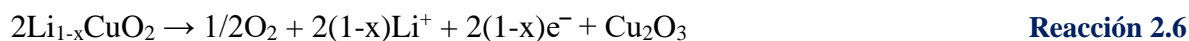
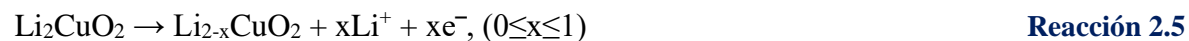


Figura 2.9 a) Perfiles de carga/descarga para la celda $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/$ (material activo-CSP-PVDF: 75-15-10 % en peso) ciclado a C/15 a temperatura ambiente. Curvas de dQ/dV calculadas a partir de las curvas de potencial en función de la capacidad durante la **b)** carga y **c)** la descarga.

Durante la descarga electroquímica todas estas muestras presentaron más cambios (**Figura 2.9a**). La capacidad específica es mayor para las muestras de Li_2CuO_2 que contienen Ni y Mn, mientras que la capacidad específica para la muestra modificada con Fe es muy similar a la de la muestra sin modificar de Li_2CuO_2 . Los perfiles dQ/dV muestran un proceso redox hasta 3.0 V (**Figura 2.9c**), atribuido a la inserción de Li y la transformación de diferentes fases. El proceso redox cerca de 1.8 V puede asociarse con la reducción de CuO a Cu_2O [57]. Así, el CuO puede formarse durante el proceso de carga debido a evolución del oxígeno (**reacción 2.7**). Esto sólo se observa en la muestra de Li_2CuO_2 sin modificar. Por lo tanto, el proceso de dopaje afecta efectivamente las propiedades del material durante el ciclado, específicamente durante el primer ciclo donde la difusividad del Li y la conductividad intrínseca juegan papeles fundamentales.



En la **Figura 2.10a** se muestran los perfiles de dQ/dV para el segundo y el quinto ciclo de cada material. La muestra de Li_2CuO_2 sin modificar muestra tres picos de oxidación entre 2.8-3.3 V y tres picos de reducción entre 3.0-2.4 V en el segundo ciclo. Estas señales pueden asociarse con diferentes estados inserción/deinserción de Li, como ha sido reportado por Masquelier et al. en una ventana de potencial de 2.0 a 3.7 V [28]. En este trabajo la ventana de potencial es mayor, por lo que se observa otro pico a potenciales superiores a 3.9 V. Este nuevo proceso se asigna a la producción de oxígeno molecular en la red cristalina, promoviendo la irreversibilidad estructural. Mientras que el pico de oxidación en 4.2 V, no fue muy diferente para las muestras en el primer ciclo; en el segundo ciclo es evidente que para las muestras modificadas con Ni y Mn, este proceso disminuye, mientras que en las muestras de Li_2CuO_2 y $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ sigue apareciendo, promoviendo la formación de CuO, que se reduce a Cu_2O en potenciales inferiores a 1.8 V.

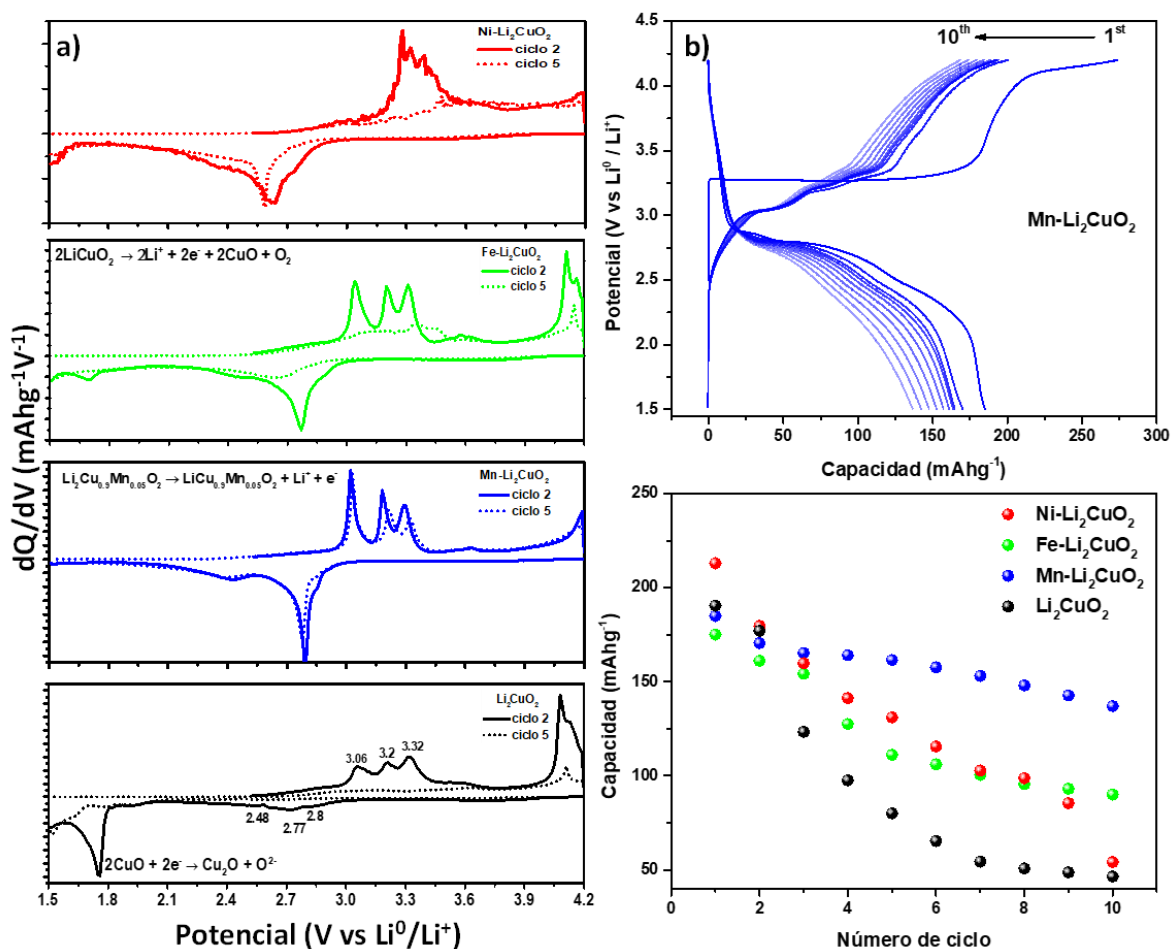


Figura 2.10 a) Perfiles dQ/dV en función del potencial para el segundo y quinto ciclo de las diferentes cupratos modificados, **b)** perfiles de carga/descarga en los primeros 10 ciclos usando como cátodo la muestra de $Mn-Li_2CuO_2$ y **c)** Variación de la capacidad con el número de ciclos para $Li^0/1M LiPF_6 EC:DMC:EMC 1:1:1/$ (material activo -CSP-PVDF: 75-15-10 % en peso) ciclado a $C/15$ a temperatura ambiente.

En el segundo ciclo de $Ni-Li_2CuO_2$, los procesos faradaicos ocurren en potenciales diferentes a los de las otras muestras (**Figura 2.10a**). Esto puede estar asociado con la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} durante el primer ciclo de carga, cambiando la estructura ortorrómbica inicial a la fase monoclinica, como la de $LiCuO_2$ y a una estructura en capas, como la de $LiNiO_2$ [58]. Para la muestra de $Mn-Li_2CuO_2$ el perfil del quinto ciclo es muy similar al del segundo, lo que indica reversibilidad del proceso redox y tal vez, la estabilidad estructural del Li_2CuO_2 se mejorada por la adicción de manganeso. Esta afirmación se ve confirmada por las curvas galvanostáticas (**Figura 2.10b**), en las que el decaimiento de la

capacidad es mínimo con una buena reversibilidad electroquímica. Los cambios en la capacidad específica fueron analizados durante diez ciclos para todas las muestras, durante los tres primeros ciclos todas las muestras presentan el proceso de decaimiento de la capacidad (**Figura 2.10c**). Después del tercer ciclo, la muestra de Li_2CuO_2 sin modificar sufre cambios drásticos en la capacidad, esto concuerda con reportes previos [29,55,56]. La muestra de $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ conserva una capacidad constante durante más ciclos y superior a la de las otras muestras, con una retención en la capacidad de 87 %, comparada con el Li_2CuO_2 de 42 %. La mejora en la estabilidad podría estar relacionada con una menor propensión a que ocurra la evolución de oxígeno, mejorando la estabilidad estructural. Para confirmar los cambios, se realizó XRD *ex situ* en muestras de $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ y Li_2CuO_2 sin modificar.

2.4.3 Difracción de Rayos-X *ex situ*

Como la mayoría de los cambios se producen durante los cinco ciclos iniciales, los experimentos de XRD se realizaron después del primer ciclo de descarga, el segundo ciclo en la carga y en el quinto ciclo en la descarga (**Figura 2.11**). Después del primer ciclo de descarga, existen diferencias apreciables entre la Li_2CuO_2 prístina y la muestra modificada con Mn, ya que se espera que se forme la fase de Li_2CuO_2 en este punto para una completa reversibilidad. Sin embargo, para la muestra no modificada sólo es posible lograr una inserción parcial de Li, lo que da como resultado la fase $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$ (01-079-1509 archivo PDF) con la presencia de Cu_2O (03-065-3288 archivo PDF), lo que confirma el proceso redox cerca de 1.7 V como se observa en los perfiles dQ/dV . Por otro lado, el material modificado con Mn sólo presenta la fase de Li_2CuO_2 , evidenciando una importante reversibilidad estructural. Para el segundo ciclo de carga, en ambas muestras, la presencia de la fase monoclinica de LiCuO_2 es clara. Sin embargo, en la muestra de Li_2CuO_2 no modificada se obtienen otras reflexiones que indican la formación de fases secundarias. Este efecto no se produce en el caso del $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$. Finalmente, para el quinto ciclo de descarga el material no modificado presenta en su mayoría reflexiones relacionadas con el CuO (00-001-1117 archivo PDF), lo que indica que la mayor parte de la estructura de Li_2CuO_2 ya se ha colapsado después de cinco ciclos, aunque $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$ permanece y no es la fase principal. En el caso del

Mn-Li₂CuO₂, la presencia de CuO es mínima mientras que las otras reflexiones correspondientes a Li₂CuO₂ siguen presentes, confirmando su superior estabilidad estructural.

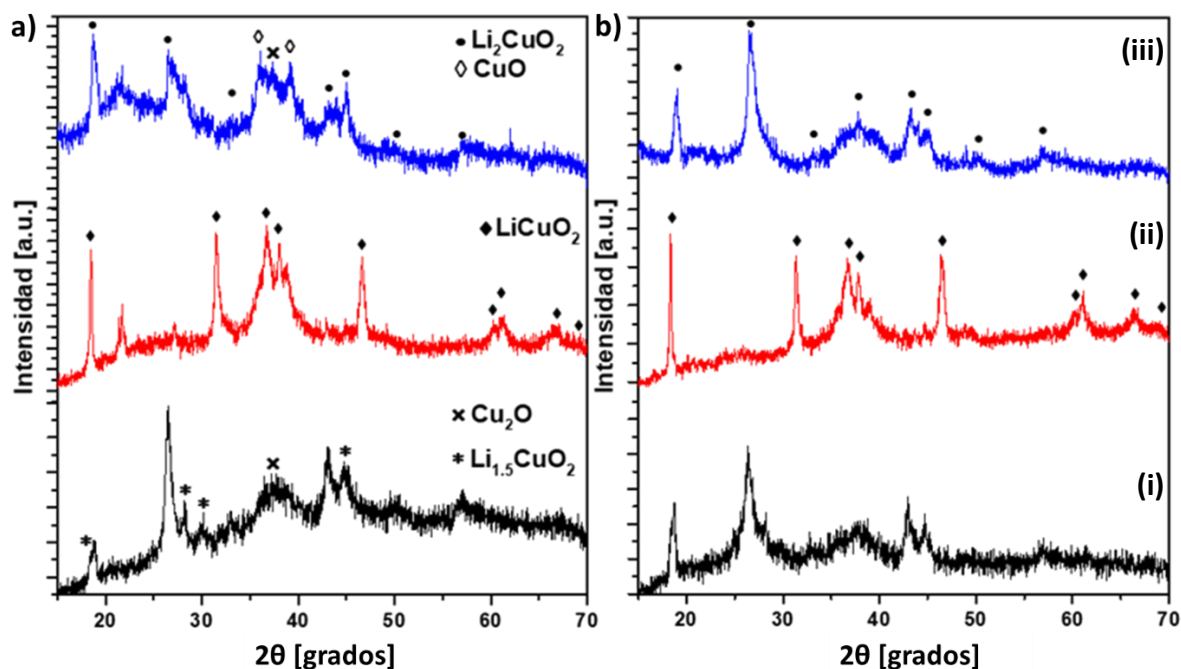


Figura 2.11 Patrones de XRD ex situ de **a)** Li₂CuO₂ prístino y **b)** Mn-Li₂CuO₂. Los patrones de difracción de rayos X de ambas muestras corresponden a: (i) descarga del primer ciclo (línea negra), (ii) carga del segundo ciclo (línea roja) y (iii) descarga del quinto ciclo (línea azul).

La mejora en la estabilidad estructural y en la retención de la capacidad durante el ciclado se atribuye totalmente a la formación de la solución sólida y a los cambios en los entornos locales, principalmente relacionados con la mayor movilidad de ion litio promovida por las interacciones de superintercambio. Aunque la evolución de oxígeno en el primer ciclo siga ocurriendo en todas las muestras, el proceso redox asociado O²⁻ está restringido para la muestra Mn-Li₂CuO₂, en los ciclos posteriores. Este efecto podría atribuirse a que enlaces Mn-O están fuertemente ligados que impiden la recombinación de O₂ⁿ⁻ para formar O₂, tal y como se ha sugerido con otros materiales [59].

2.5 Conclusiones

Las técnicas de caracterización estructural revelaron que se forman soluciones sólidas sustitucionales al incorporar los iones Mn^{4+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} en la estructura cristalina de Li_2CuO_2 , en ausencias de otras fases o impurezas. La presencia de los iones metálicos de transición en los sitios de cobre ocasiona pequeños cambios en los parámetros de cada celda y en las interacciones de superintercambio entre los sitios metálicos. Se determinó que el compuesto modificado con Mn ofrece una mejor retención en la carga después de 10 ciclos, debido a su mayor interacción de superintercambio que permite el transporte rápido de los iones de litio y los electrones, evitando la aparición de reacciones secundarias como la reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} y/o la evolución de oxígeno.

Capítulo 3

Síntesis, caracterización estructural y electroquímica de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con $x \leq 0.10$

3.1 Resumen

En este apartado se determinó que la solubilidad máxima de manganeso en la estructura cristalina de Li_2CuO_2 es $\leq 10\%$. Por medio de difracción de rayos-X se evaluaron los cambios ocasionados por la incorporación de manganeso en Li_2CuO_2 . Los resultados mostraron que los parámetros de celda disminuyen y las vacancias del ion litio incrementan al aumentar la concentración de manganeso, debido a los diferentes tamaños de los radios iónicos y al estado de oxidación de Cu^{2+} y Mn^{4+} . Entre todas las muestras, la sustitución del 3.5%, 5% y 7.5% en mol de Mn revelaron una mejora en la retención de la carga, 66.1%, 72.5% y 66,4%, y mayores capacidades, 117, 95 y 113 mAhg^{-1} , después de 30 ciclos, respectivamente. La mejora en estas propiedades electroquímicas se le atribuye a la estabilidad estructural que ofrece el manganeso al ser sustituido en las posiciones de Cu.

3.2 Introducción

En el capítulo anterior se demostró que el dopaje de Li_2CuO_2 con Mn mejora el desempeño electroquímico debido a la estabilidad estructural que proporciona el Mn en la estructura cristalina del cuprato de litio. La concentración nominal de Mn fue de 5% en mol debido a la máxima solubilidad de Fe en Li_2CuO_2 ; sin embargo, se desconoce la máxima solubilidad de Mn en la estructura de Li_2CuO_2 , en este sentido, se propuso incorporar diferentes concentraciones de manganeso formando soluciones sólidas sustitucionales, y evaluar su efecto como dopante en la estructura de Li_2CuO_2 , en la búsqueda de una relación de Mn mejorada que permita una mayor estabilidad estructural sin afectar la capacidad específica.

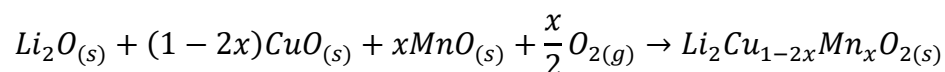
En este capítulo se describe el método de síntesis, las técnicas de caracterización estructural y electroquímicas utilizadas para el estudio del efecto de la sustitución de diferentes concentraciones de manganeso por Cu en la estructura de Li_2CuO_2 . Se propuso sintetizar los materiales por el método de cerámico con diferentes concentraciones nominales

de los precursores para formar soluciones sólidas sustitucionales. Por medio de XRD se plantea identificar las fases cristalinas presentes en las muestras después de la síntesis y compararlos con la muestra de referencia. Finalmente, evaluar el desempeño electroquímico de los compuestos como cátodos para LIB.

3.3 Metodología Experimental

3.3.1 Síntesis

Las muestras de Li_2CuO_2 modificadas con diferentes concentraciones nominales de manganeso, se obtuvieron por el método cerámico. Para la síntesis de Li_2CuO_2 se utilizaron como precursores óxido de litio (Li_2O 97%, Aldrich) y óxido de cobre (CuO 99%, Meyer) con una estequiometría de 1.2:1. Para las síntesis de las fases modificadas se utilizó como precursor óxido de manganeso (MnO 97%, Meyer). En todos los casos, los precursores se molieron en un mortero de ágata, utilizando un 20% en peso de exceso de óxido de litio para compensar el efecto de sublimación del litio. Posteriormente las mezclas de polvos se prensaron a 4 Ton durante 30 segundos y se trataron térmicamente a 800 °C durante 6 h en aire. La reacción general se describe a continuación con una estequiometría de CuO diferente debido al número de oxidación de manganeso en el producto final que es +4:



3.3.2 Caracterización Estructural

Se obtuvieron los difractogramas de rayos-X (XRD) en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en aire a temperatura ambiente. La intensidad de difracción en función del ángulo 2θ se midió entre 15° y 70°, con un paso de 2θ de 0.020415°, por 38.4 s. Los patrones de XRD fueron refinados por el método de Rietveld tal como se implementa en el Código Académico TOPAS (versión 6), utilizando el enfoque de parámetros fundamentales [60]. SRM-NIST 660b (LaB_6) fue utilizado para determinar la contribución instrumental a los patrones de difracción de Rayos-X [61].

3.3.3 Caracterización Electroquímica

El cátodo para batería de ion litio (LIB) se preparó con 75 % de material sintetizado, 15% de carbono Super-P (TIMCAL) y 10% de PVDF (Sigma-Aldrich), la mezcla se colocó en agitación aproximadamente durante 12 horas. Una vez mezclado, se utilizó para formar electrodos de 25 mg con un diámetro de 1.3 cm en una prensa hidráulica tipo H a 74 MPa durante 5 minutos. Posteriormente, los electrodos preparados se ensamblaron en una celda de tipo combi usando una lámina de Li como ánodo y 150 μL de hexafluorofosfato de litio, 1M LiPF_6 , en carbonato de etileno (EC), carbonato dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC) como electrolito, impregnado en un separador de fibra de vidrio (Whatman 0.6 mm thickness). Los procesos de mezcla y ensamblaje se realizaron bajo atmósfera de argón, dentro de una caja de guantes, para evitar reacciones desfavorables. Una vez preparadas las celdas, se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas en un potenciostato multicanal VMP-3 (Biologic).

3.4 Resultados y Discusión

3.4.1 Caracterización estructural

Las muestras obtenidas por la síntesis en estado sólido se analizaron por difracción de rayos-X, esto permitirá confirmar la formación de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ donde $0 \leq x \leq 0.1$. La muestra con $x=0$ se utilizó como referencia para determinar los posibles cambios estructurales y propiedades por la sustitución de manganeso por cobre. Por XRD se confirmó la fase de Li_2CuO_2 , todos los picos de difracción coinciden con los correspondientes a la fase cristalina ortorrómbica con grupo espacial *Immm* (00-079-1939), **Figura 3.1**. Los difractogramas de las muestras modificadas con diferentes concentraciones nominales de Mn indican que todos son isoestructurales al Li_2CuO_2 sin modificar, además de que no se formó una nueva fase cristalina.

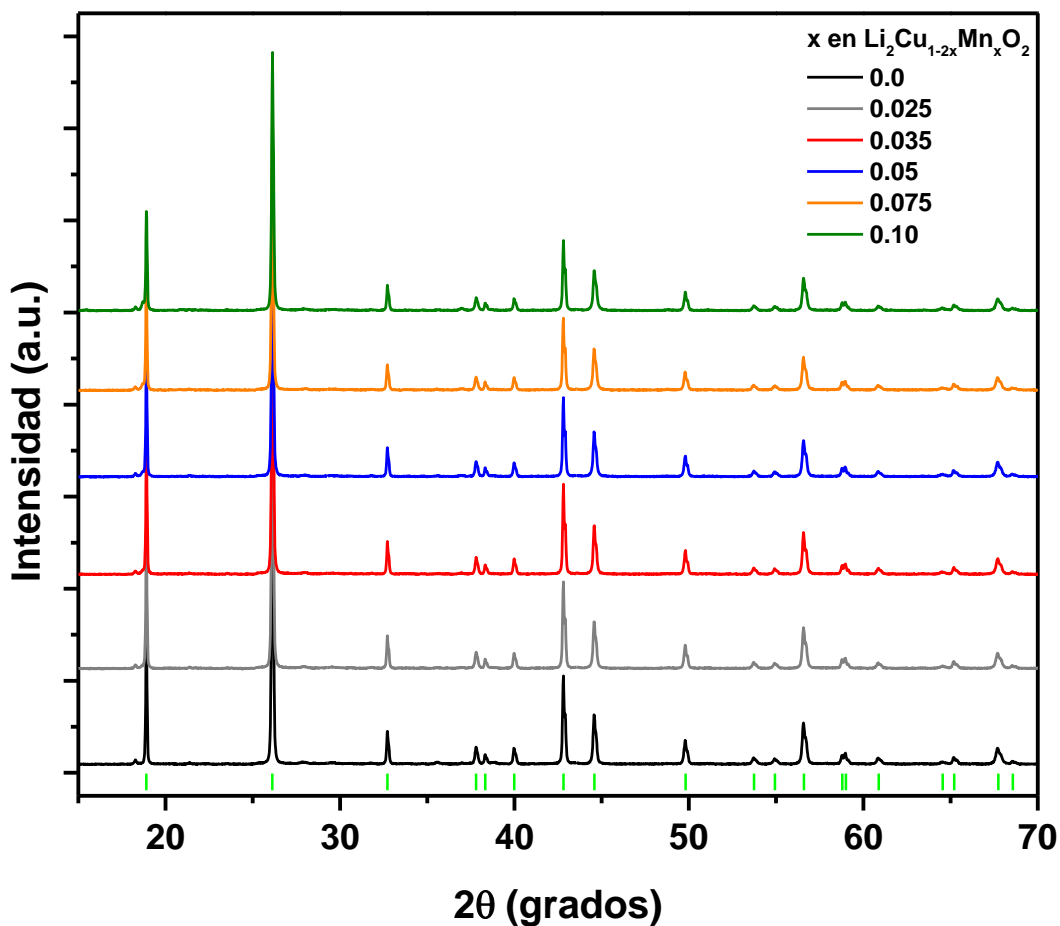


Figura 3.1 Difractogramas (λ_{Cu}) de la muestra de Li_2CuO_2 y de las diferentes composiciones de manganeso (indicadas en la figura). Las líneas verticales corresponden al patrón de referencia identificada mediante la ficha 00-079-1939 ICSD.

Para composiciones de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con $x > 0.10$, se observa la fase sólida de cuprato de litio y la presencia de otra fase sólida, **Figura 3.2**. La nueva fase sólida coincide con las reflexiones de Li_2MnO_3 (01-084-8629) con estructura cristalina monoclinica y grupo espacial $C2/m$, indicando que para $x > 0.10$ el Mn^{4+} ya no es soluble en la estructura de Li_2CuO_2 por el método cerámico. En el inserto de la **Figura 3.2** se muestra la ampliación de los planos (001) y (002) de Li_2MnO_3 y Li_2CuO_2 , respectivamente. La reflexión del plano (001) se incrementa conforme la concentración de manganeso aumenta indicando una mayor cantidad de la fase Li_2MnO_3 .

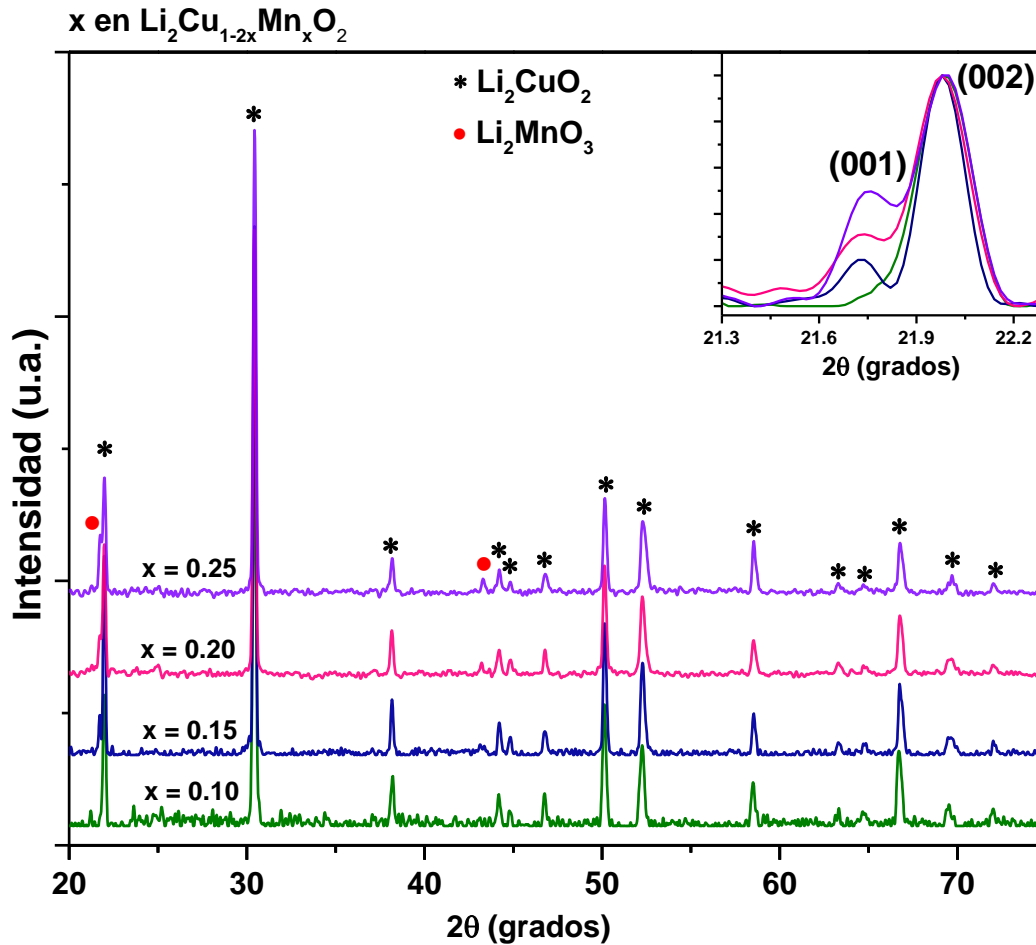


Figura 3.2 Difractogramas de rayos X (λ_{Co}) de las muestras de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con $x \geq 0.10$.

El análisis más detallado sólo se realizó para las muestras en las que no se formó otra solución sólida. Para establecer, de forma cuantitativa, el efecto estructural de la incorporación de Mn en Li_2CuO_2 , los patrones de XRD se analizaron mediante el método de refinamiento Rietveld. La celda unitaria de la estructura de cuprato de litio, se modeló con la simetría ortorrómbica descrita por el grupo espacial *Immm* (71), y una base que contiene un Li^+ , un Cu^{2+} y un O^{2-} en las coordenadas relativas $(\frac{1}{2}, 0, z)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(0, 0, z)$, respectivamente. Para el ajuste, se tomaron los valores de z y de los parámetros de la celda ortorrómbica reportados por Sapiña et al. [45]. En la **Figura 3.3** se muestran los ajustes del refinamiento Rietveld de las muestras Li_2CuO_2 y $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ para comparar los datos experimentales de rayos X con los calculados.

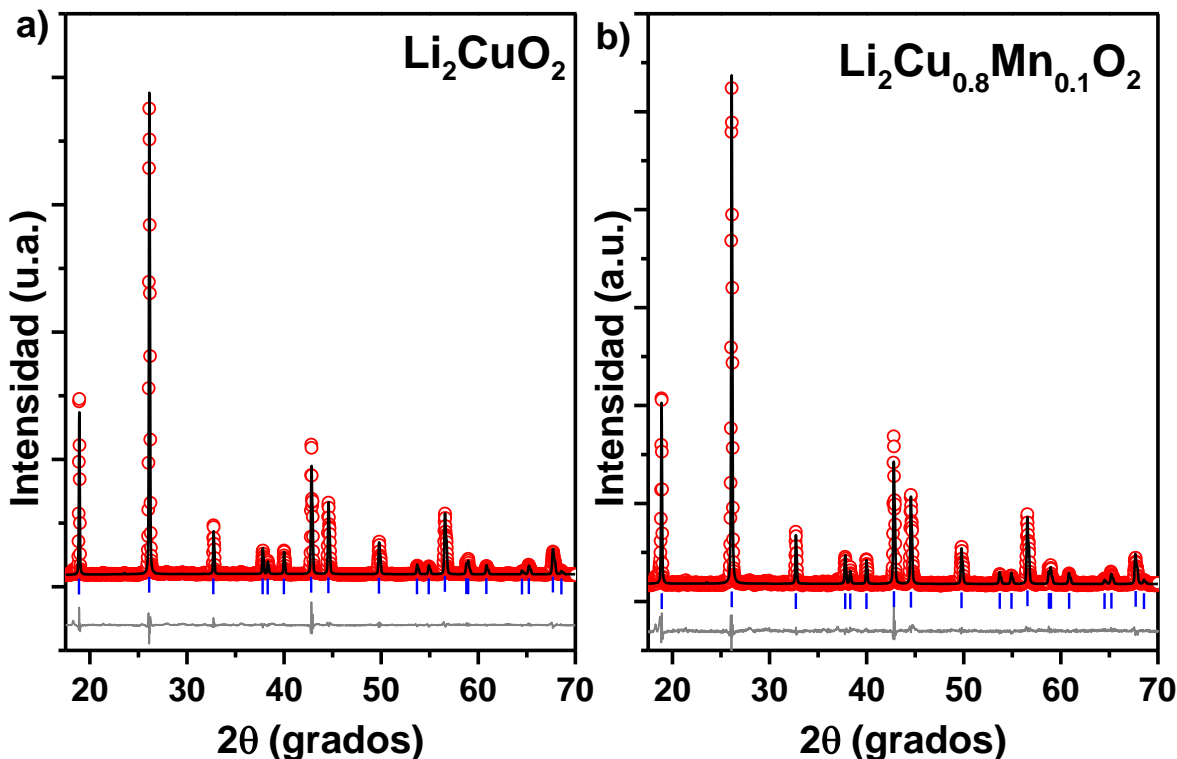


Figura 3.3 Refinamiento Rietveld de las muestras **a)** Li_2CuO_2 y **b)** $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. Los círculos y la línea sólida superior corresponden a los datos experimentales y calculados, respectivamente. La curva inferior es la diferencia entre los patrones de difracción calculados y medidos. Las marcas de la parte inferior representan las reflexiones de Bragg asociadas a la fase cristalina ortorrómbica.

Los parámetros obtenidos mediante el método de Rietveld permiten analizar los cambios en los parámetros de la celda ortorrómbica por la presencia de diferentes concentraciones de manganeso. Tomando de referencia los parámetros de celda la muestra Li_2CuO_2 , se observa una disminución en los parámetros de celda cuando se aumenta la concentración de Mn (**Figura 3.4a**), sólo se presenta una discrepancia en $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.93}\text{Mn}_{0.035}\text{O}_2$, con un aumento en los parámetros a y b que tiene efecto en el volumen de la celda unitaria. Asumiendo que Cu^{2+} forma una coordinación cuadrada plana con los O^{2-} situadas en el plano bc , la disminución de los parámetros de celda está relacionada con una contracción de la celda al aumentar la concentración de Mn, debido a la diferencia de los radios iónicos de Shannon de Cu^{2+} y Mn^{4+} , 0.71\AA y 0.53\AA , respectivamente [41]. Además, Mn^{4+} no ha sido reportado con simetría de cuadrada plana, por lo que muy probablemente genere una distorsión en la celda unitaria.

Se sabe que la incorporación de Mn^{4+} en los sitios de Cu^{2+} puede generar vacancias porque por cada sustitución de manganeso, en teoría, se debería producir una vacancia de cobre. Este mecanismo se supuso para el análisis de Rietveld, pero las ocupaciones de cobre siempre daban la unidad, lo que implica que no hay vacancias de Cu^{2+} ; de igual manera se corroboró que no hay vacancias de O^{2-} . Posteriormente, se refinaron las ocupaciones de Li^+ , revelando la existencia de vacancias de Li^+ , para las composiciones $x \geq 0.05$ (**Figura 3.4b**). Las vacancias de litio se generan para mantener la electroneutralidad del sistema, algo semejante ocurre en el proceso de extraer los iones de litio en los materiales catódicos como el LiCoO_2 , en el que se puede considerar que como resultado de la sustitución de un catión con mayor número de oxidación (Co^{4+}) a uno de menor número de oxidación (Co^{3+}) se generan vacancias de Li^+ para mantener el equilibrio de las cargas.

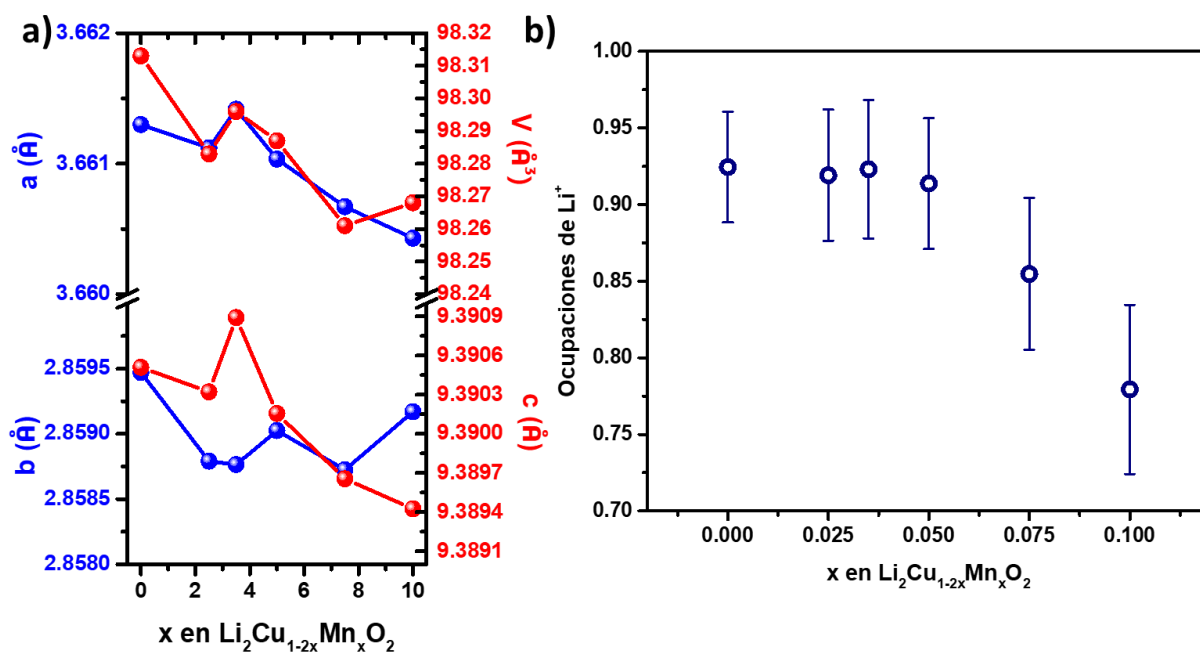


Figura 3.4 a) Variación de los parámetros de celda y **b)** de las ocupaciones de litio en función de la cantidad de Mn (x) en la red de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$.

Los cambios en los parámetros de celdas y el aumento de las vacancias por la presencia de Mn revelan una sustitución favorable de manganeso en las posiciones de cobre. En el capítulo anterior se demostró que la incorporación del 5% en mol de manganeso en Li_2CuO_2

mejora la retención de la capacidad debido a la estabilidad estructural. Por ende, es preciso evaluar el desempeño electroquímico de los compuestos sintetizados.

3.4.2 Caracterización electroquímica

El desempeño electroquímico de los materiales se analizó mediante el ciclado galvanostático a corriente constante. Los experimentos se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ a C/10, considerando la capacidad teórica al extraer un ion de litio, 245 mAhg^{-1} . Los cambios más significativos se observan en las mesetas y las capacidades; en Li_2CuO_2 son más prolongadas y van disminuyendo al aumentar la concentración de Mn^{4+} , lo mismo ocurre con las capacidades de cada composición, excepto para $x = 0.05$ (**Figura 3.5a**). En el primer ciclo durante la carga, para todas las composiciones se observan dos mesetas bien definidas aproximadamente en 3.3 y 4.1 V vs Li^0/Li^+ (**Figura 3.5a**), como ya se mencionó en el capítulo anterior, el primer proceso faradaico se asocia a la oxidación de Cu^{2+} a Cu^{3+} (**reacción 2.5**) y el segundo proceso a la oxidación de O^{2-} de la red (**reacción 2.8**). Las capacidades de carga iniciales son mayores a la capacidad teórica de extraer un litio en la estructura de Li_2CuO_2 debido a la oxidación de O^{2-} a altos potenciales como sucede con compuestos ricos en litio [62] (**Tabla 3.1**). Los diferentes procesos involucrados en esos procesos se distinguen mejor en los perfiles de dQ/dV (**Figura 3.5b**), en donde se determina el potencial de oxidación que se asocia a la energía de interacción (**Tabla 3.1**). Prácticamente para $x \leq 0.035$ el proceso de dopaje no altera la energía de interacción de Li; sin embargo, para composiciones mayores a 0.05, se observa un aumento en la energía de interacción de Li. Por otro lado, durante la descarga en el primer ciclo, los perfiles de las diferentes composiciones siguen una tendencia similar a la del cuprato de litio. Las etapas de inserción de los iones de litio ocurren en el mismo potencial (**Figura 3.5b**, inserto) indicando que, para la descarga, no hay modificaciones en la energía de interacción de Li por la presencia de Mn, en el primer ciclo.

El cambio más notable ocurre en la capacidad de descarga (**Tabla 3.1**), siendo ligeramente mayor para la composición para $x = 0.025$ con respecto al Li_2CuO_2 , para las otras composiciones la capacidad de carga tiende a disminuir con el aumento de la concentración de Mn; la disminución en las capacidades es congruente porque la incorporación de Mn en

la estructura de cuprato de litio disminuye las cantidades de cobre que son activos al proceso redox.

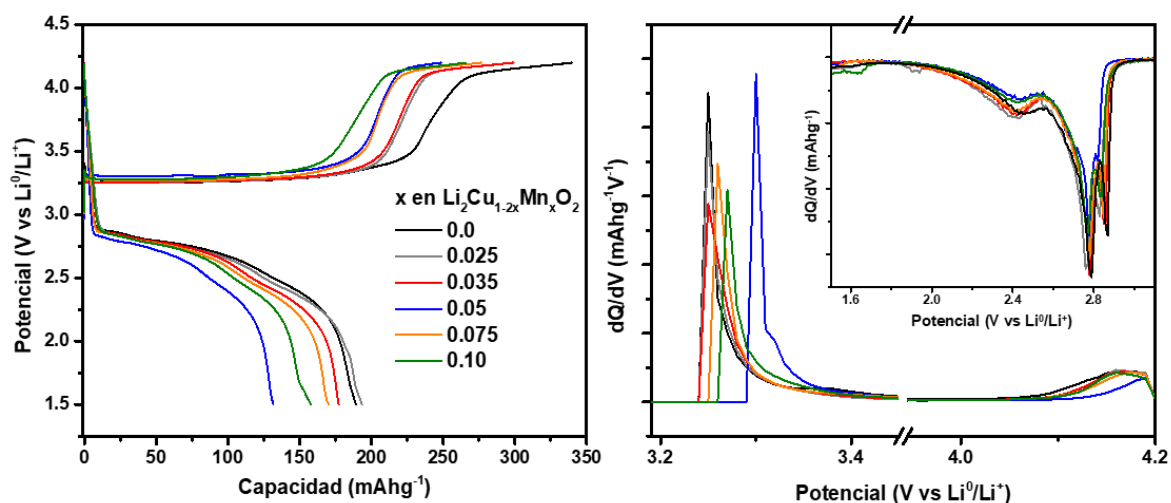


Figura 3.5 a) Perfiles de carga/descarga y b) curvas de dQ/dV de las diferentes composiciones del material activo $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ en el sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC})|(\text{material activo-CSP-PVDF}:75:15:10 \text{ wt}\%)$ a C/10 a 25°C .

Tabla 3.1 Capacidades iniciales (primer ciclo) de la carga, descarga y el potencial de interacción de litio de las diferentes composiciones de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$.

x en $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	Capacidad de carga (mAhg^{-1})	Capacidad de descarga (mAhg^{-1})	Potencial de interacción de Li (V)
0.0	340	189	3.25
0.025	299	193	3.25
0.035	298	177	3.25
0.05	248	131	3.30
0.075	276	170	3.26
0.10	265	158	3.27

El primer ciclo proporciona un panorama general de los procesos redox y la máxima capacidad que puede suministrar un compuesto; sin embargo, es necesario ciclar los materiales para conocer la retención de la carga de cada material. Todos los compuestos se ciclaron por 30 ciclos (**Figura 3.6a**). Los materiales modificados tienen una capacidad mayor

comparada con la del material de referencia, a excepción de la composición $x = 0.025$ que es mucho menor a $C/10$. Después de treinta ciclos, los compuestos que tienen una mayor capacidad son de las composiciones $x = 0.035$ y 0.075 , 117 y 113 mAhg^{-1} , respectivamente; mientras que los de composición de $x = 0.05$, 0.10 , 0.0 , 0.025 , tienen capacidades de 95 , 71 , 67 , 38 mAhg^{-1} , respectivamente. Los porcentajes de retención de capacidad de cada compuesto fueron calculados y se presentan en función del número de ciclos (**Figura 3.6b**). La **Tabla 3.2** muestra el porcentaje de retención de la carga después de treinta ciclos, a $C/10$. El compuesto $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, es el que presenta la mayor retención de carga, en este caso no existe una relación simple entre la composición de Mn y la retención de carga. En los perfiles de dQ/dV (**Figura 3.6c**) se presentan los ciclos 2 y 30 de cada material, se aprecian los tres picos de oxidación debido a los diferentes sitios activos de cobre y otro muy cercano a 4.2 V , atribuido a la oxidación del O^{2-} . Cabe resaltar que esta señal es menos pronunciada comparada con las señales asociadas a la oxidación de Cu^{2+} a Cu^{3+} en todas las muestras, contrariamente a lo que se sucede con el cuprato puro (**Figura 2.10a**). Para el proceso de reducción aparecen tres picos entre 3.0 - 2.4 V , que se asocian en diferentes estados de inserción de Li^+ , además no se aprecia el pico de reducción en 1.8 V , asociado a la reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} , indicando que los materiales sintetizados en este apartado son menos propensos a la evolución de oxígeno. Para las composiciones 0.035 , 0.05 y 0.075 , la variación de la intensidad de los picos de oxidación es pequeña entre los ciclos 2 y 30, indicando que los procesos redox se conservan, debido a la estabilidad estructural de los compuestos. Mientras que, para las otras composiciones, las intensidades de los picos disminuyen drásticamente, a pesar de que no hay evolución de oxígeno por ende no retienen la carga.

Tabla 3.2 Porcentaje de la retención de la carga después de 30 ciclos de las diferentes composiciones de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$.

x en $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	Porcentaje de retención de la carga (%)
0.0	35.6
0.025	19.6
0.035	66.1
0.05	72.5
0.075	66.4
0.10	45.3

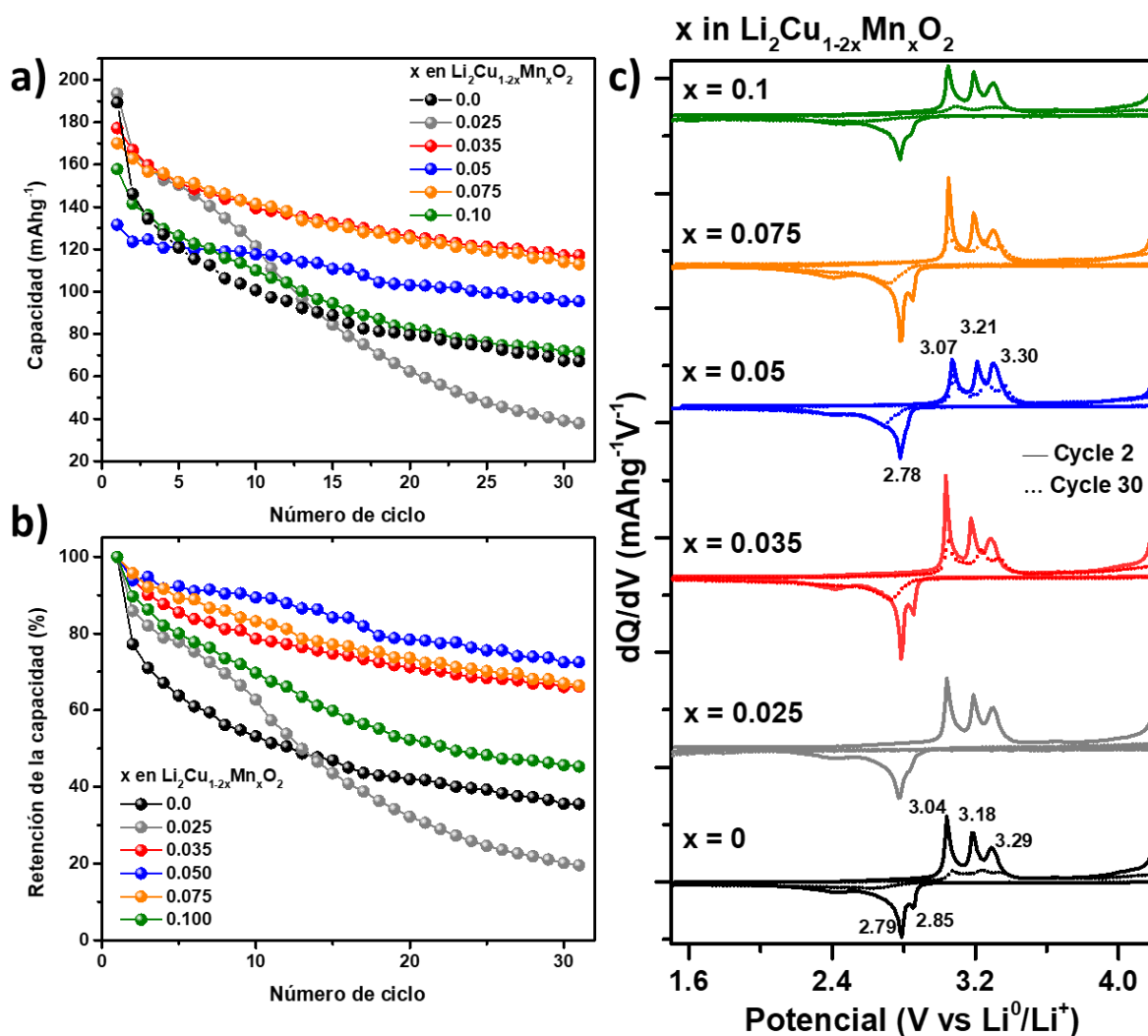


Figura 3.6 a) Variación de la capacidad de descarga, b) porcentaje de retención de la capacidad en función de número de ciclos y c) curvas de dQ/dV del ciclo 2 y 30 de las diferentes composiciones del material activo, $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ del sistema $\text{Li}^0\text{IM LiPF}_6$ (EC:DMC:EMC)|(material activo-CSP-PVDF:75:15:10 wt%) a C/10 a 25°C.

La evaluación del desempeño de los materiales a velocidades bajas permite obtener capacidades cercanas a la teórica y, además, voltajes de equilibrio de los procesos de inserción/deinserción. Es importante estudiar el desempeño del material a diferentes velocidades de carga/descarga, estrategia que se aproxima a las condiciones generales de operación y que permite conocer la estabilidad de las estructuras al modificar la velocidad de ciclado. Se realizó el análisis de la retención de la capacidad a diferentes velocidades (**Figura**

3.7). Para todos los materiales, a velocidades lentas, la capacidad de carga disminuye con el número de ciclos, mientras que a velocidades altas (1C) ésta se conserva; una vez realizado este estudio, la capacidad se recupera a 0.1 C (a excepción de los compuestos con $x=0$ y 0.05), mostrando una disminución similar con el número de ciclos. Esto podría indicar que a velocidades bajas la estructura cristalina alcanza a reacomodarse y no permite la reincorporación completa de los iones de litio; mientras que, a velocidades altas, la estructura no alcanza la relajación entonces sólo se tiene acceso a los sitios más disponibles, disminuyendo la cantidad de carga, pero incrementando la retención de ésta. Particularmente, los compuestos con x igual a 0.035, 0.075 y 0.1, las capacidades son notablemente mayores a las de cuprato prístino, y la recuperación de carga con la modificación de la velocidad también es notable; por ejemplo, la muestra con x de 0.025 de Mn pasa de presentar una capacidad de 39 mAhg^{-1} a 1C a una capacidad de 130 mAhg^{-1} a 0.1C, y la variación de la capacidad con el número de ciclos es menor que al inicio del protocolo; indicado que en la presencia de manganeso en los cupratos podría mejorar la flexibilidad de las estructuras. Es necesario llevar a cabo más experimentos para corroborar esta propuesta.

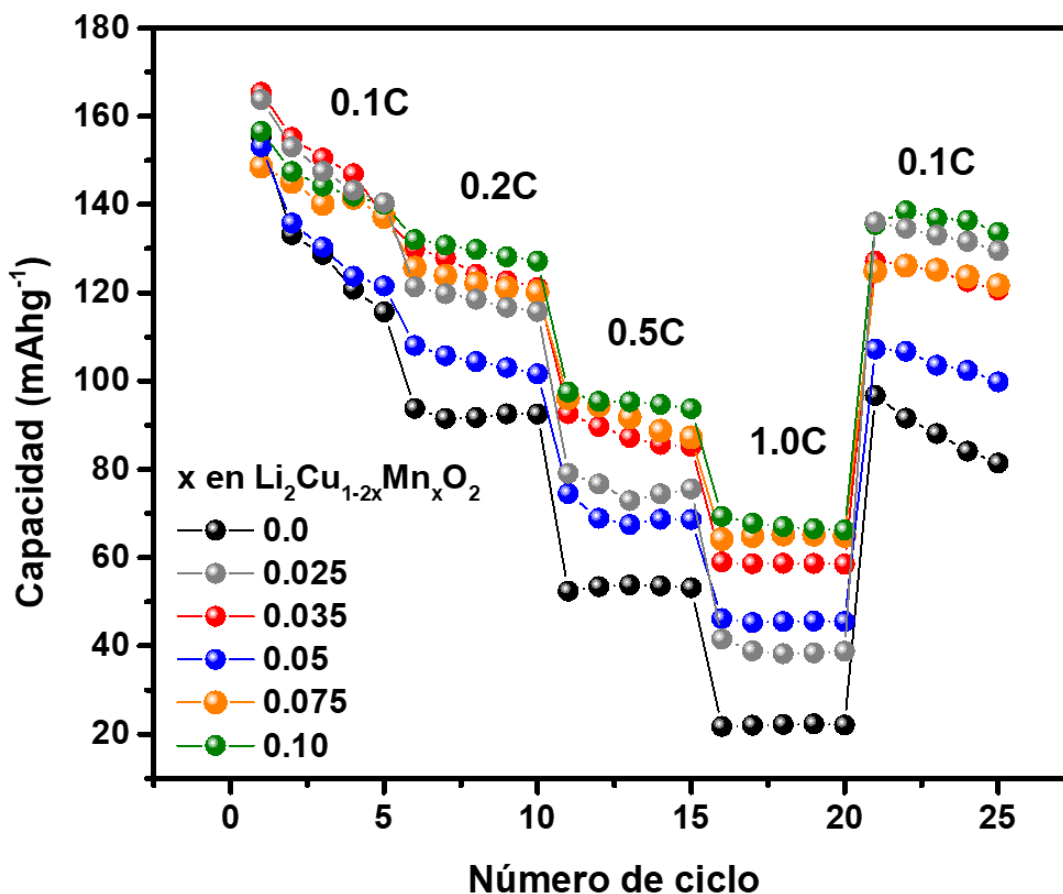


Figura 3.7 Variación de la capacidad de descarga, a diferentes velocidades (indicadas en la figura) con el número de ciclos del Li_2CuO_2 no dopado y dopado del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6$ (EC:DMC:EMC)|(material activo-CSP-PVDF:75:15:10 wt%) a 25°C en una ventana de potencial de 1.5 – 4.2 V vs Li^0/Li^+ .

3.5 Conclusiones

En este trabajo se determinó que la máxima solubilidad de Mn^{4+} en Li_2CuO_2 es el 10% en mol formando soluciones sólidas sin la presencia de fases secundarias. La presencia de Mn en los sitios de Cu modificó los parámetros de red de la estructura cristalina. Se demostró que los materiales con el 3.5%, 5% y 7.5% de Mn^{4+} ofrecen capacidades mucho mayores que las demás composiciones y una mejora en la retención de la carga debido que el Mn mejora la estabilidad estructural del material. Además, las muestras modificadas con Mn retienen mayores capacidades a velocidades altas comparadas con el material sin modificar. La mejora en las propiedades electroquímicas de los materiales los hace muy prometedores como cátodos para LIB aunado que el Mn es de bajo costo y amigable con el medio ambiente.

Capítulo 4

Síntesis y caracterización electroquímica de $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{LiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$

4.1 Resumen

Las síntesis de las mezclas de fase se realizaron por el método cerámico en atmósfera de aire, oxígeno o nitrógeno. Por difracción de rayos-X se corrobora la presencia de las fases ortorrómbica y romboédrica para las muestras sintetizadas en aire y oxígeno. La muestra sintetizada en nitrógeno presenta una variedad de fases, que contienen iones con números de oxidación diferentes a la de los precursores, confirmando que la influencia de la composición de la atmósfera en los procesos de óxido reducción durante la síntesis. La muestra sintetizada en oxígeno contiene un aumento de la fase romboédrica (Cu-LNO) en comparación con la sintetizada en aire. Por XRD in situ se mostró que la fase Cu-LNO tiene una estructura reversible durante la inserción/deinserción de los iones de Li, asimismo reveló una retención del 94 % de la capacidad de descarga después de 36 ciclos, en una ventana de potencial de 3.0 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ . Para comprender el efecto de Cu en LNO se sintetizó LiNiO_2 . La incorporación de Cu en LNO forma una estructura cristalina ordenada, con un mayor grado de ordenamiento catiónico comparada con LNO sin modificar. Por XPS se corroboró la presencia de Cu^{3+} en Cu-LNO. La caracterización electroquímica mostró que la presencia de Cu mejora la reversibilidad de las transiciones de fase H2 a H3 en una ventana de potencial de 3.0 a 4.3 V vs Li^0/Li^+ logrando una retención de la capacidad específica del 95 %, un valor elevado comparado con el 45 % observado en LiNiO_2 tras 10 ciclos. Además, por difracción de rayos-X in situ se demostró que la pérdida de la capacidad que se produce es debido a las modificaciones intralaminas.

4.2 Introducción

Como se mencionó en los capítulos anteriores la formación de soluciones sólidas es una estrategia para mejorar el desempeño electroquímico de los materiales catódicos para baterías de ion-Li; sin embargo, al aumentar la concentración de un metal de transición en una estructura cristalina más allá del límite de solubilidad se promueve la formación de otra solución sólida o compuesto con una composición completamente diferente. Los sistemas de

dos o más fases se denominan mezclas o sistemas heterogéneos. Las fases interactúan de tal modo que la combinación de propiedades de un sistema multifase es diferente de las propiedades de cualquiera de las fases individuales y su respuesta puede ser mejor que la de las fases individuales. El contacto entre las fases vía mecánica o a nivel de partícula puede generar cambios en el nivel de Fermi de cada fase [63]. Suponiendo que cada fase tiene diferentes niveles de Fermi, al poner en contacto ambas fases habrá transferencia de electrones de una fase a otra hasta que los niveles de Fermi sean iguales en ambas fases. Por lo tanto, esta combinación de propiedades puede repercutir en el desempeño electroquímico del material como cátodo para baterías de ion-Li.

Recientemente, se ha reportado que en la mezcla de fases que contiene $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (66.7 wt.%) - $[\text{Li}_{0.784}\text{Ni}^{2+}_{0.054}\text{Cu}^{2+}_{0.054}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0}$ (33.3 wt.%), la presencia de la fase de menor porcentaje en peso mejoró significativamente la retención de la capacidad específica durante el ciclado galvanostático [36]. Así, el aumento de la cantidad de $[\text{Li}_{0.784}\text{Ni}^{2+}_{0.054}\text{Cu}^{2+}_{0.054}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0}$ mejoraría el desempeño electroquímico del composite. Con base en esto, se propuso realizar la síntesis variando la atmósfera, manteniendo invariables las demás condiciones de síntesis. Los materiales sintetizados se caracterizan por XRD y XPS, con el fin de identificar las fases y los estados de oxidación de las especies presentes en los compuestos. Posteriormente, se evalúa el desempeño electroquímico de los materiales para corroborar que la retención de carga mejora al modificar la relación de fases en el composite. Finalmente, se sintetizó y caracterizó el LiNiO_2 para comparar las propiedades estructurales y electroquímicas con la fase de interés. Además, se estudiaron las transiciones de fases por XRD in situ y ex situ que ocurren durante la carga y descarga de la celda, y se cuantificó la fracción de cada fase para diferentes estados de carga.

4.3 Metodología Experimental

4.3.1 Síntesis

Las muestras se obtuvieron mediante reacciones en estado sólido. En la síntesis se utilizaron como precursores óxido de litio (Li_2O , 97%, Aldrich), óxido de cobre (CuO , 99%, Meyer) y óxido de níquel (NiO , 99%, Aldrich) en una proporción molar de 1.1:0.5:0.5. Los precursores se molieron en un mortero de ágata, y posteriormente las mezclas de polvo se

trataron térmicamente a 800 °C durante 6 h en atmósferas de oxígeno, aire o nitrógeno. Las muestras se etiquetaron en función de la atmósfera de síntesis, por ejemplo, LiNiCu-O₂, para la muestra que contenía precursores de Cu y Ni tratados térmicamente en oxígeno. El LNO se sintetizó mediante una reacción en estado sólido a partir de hidróxido de litio (LiOH·H₂O 98%, Caledon) y nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O 98%, Meyer). Los precursores se disolvieron en agua en una proporción molar de 1,1:1, la solución se agitó y se calentó a 80 °C hasta su completa evaporación. Los polvos obtenidos se calcinaron a 700 °C durante 5 h en oxígeno. Se utilizó un 10% de exceso de precursor de litio para compensar los efectos de la sublimación del litio con el fin de conseguir un LiNiO₂ cercano a la concentración estequiométrica [64,65]. Aunque los precursores y la temperatura son diferentes en la síntesis, la estructura cristalina formada después de la síntesis es la misma, como corrobora el análisis de Rietveld.

4.3.2 Caracterización Estructural

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando dos difractómetros. El primero es un difractómetro D5000 Siemens con una fuente de radiación Co-K α ($\lambda = 1,78897$ Å) y el otro un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación Cu-K α ($\lambda = 1,5460$ Å). Los datos se midieron en el intervalo de 15 a 105° en 2θ , con un tamaño de paso de 0,010208°, durante 38.4 s por punto. Los patrones de polvo fueron refinados por el método de Rietveld tal como se implementa en el Código Académico TOPAS (versión 6), utilizando el enfoque de parámetros fundamentales [60]. Se utilizó el SRM-NIST 660b (LaB₆) para determinar la contribución instrumental a los patrones de XRD [61]. Los parámetros utilizados en los refinamientos incluyeron: términos polinómicos para el modelado del fondo, los parámetros de la red, términos que indican la posición e intensidad de las "colas de tubo", el desplazamiento vertical del espécimen, los parámetros estructurales y la anchura de un perfil lorentziano para modelar el tamaño medio de los cristalitos. Esta última característica se modeló en el espacio recíproco con una expansión de armónicos simetrizados [66]. Los estudios XPS se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific KAlpha con una fuente de rayos X Al K α monocromática (1.487 keV).

4.3.3 Caracterización Electroquímica

El cátodo para batería de ion litio (LIB) se preparó con 75 % de material sintetizado, 15% de carbono Super-P (TIMCAL) y 10% de PVDF (Sigma-Aldrich), la mezcla se colocó en agitación aproximadamente durante 12 horas. Una vez mezclado, se utilizó para formar electrodos de 25 mg con un diámetro de 1.3 cm en una prensa hidráulica tipo H a 74 MPa durante 5 minutos. Posteriormente, los electrodos preparados se ensamblaron en una celda de tipo combi usando una lámina de Li como ánodo y 150 μL de hexafluorofosfato de litio, 1M LiPF_6 , en carbonato de etileno (EC), carbonato dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC) como electrolito, impregnado en un separador de fibra de vidrio (Whatman 0.6 mm thickness). Los procesos de mezcla y ensamblaje se realizaron bajo atmósfera de argón, dentro de una caja de guantes, para evitar reacciones desfavorables. Una vez preparadas las celdas, se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas en un potenciostato multicanal VMP-3 (Biologic).

4.4 Resultados y discusión

Esta sección está dividida en dos partes, en la primera parte se presentan los resultados de la síntesis de la mezcla de fases en diferentes atmósferas, la caracterización estructural y electroquímica para verificar la hipótesis que al aumentar la cantidad de la fase $[\text{Li}_{0.784}\text{Ni}^{2+}_{0.054}\text{Cu}^{2+}_{0.054}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0}$ mejorará el desempeño electroquímico; mientras que en la segunda parte se mostrarán los resultados de la comparación de la fase pura de LNO y LNO modificado con Cu, para elucidar el efecto de Cu en LNO.

Parte I: Determinar cuál es la fase que mejora el desempeño electroquímico por difracción de rayos-X in situ.

4.4.1 Síntesis, caracterización estructural y electroquímica

En la síntesis se utilizaron como precursores CuO y NiO, los cationes inicialmente poseen un número oxidación +2, por lo que realizar el tratamiento térmico en presencia de diferentes atmósferas se promoverá el cambio en el estado de oxidación de los iones y favoreciendo algunas de las fases. Las síntesis en atmósferas de oxígeno y aire promoverán estados de oxidación más altos, mientras que en nitrógeno se promoverá la formación de fases con estados de oxidación más bajos. Los compuestos fueron sintetizados por el método cerámico en atmósferas de aire, oxígeno o nitrógeno y se analizaron mediante difracción de

Rayos X (**Figura 4.1**). Los difractogramas de las muestras sintetizadas en aire y oxígeno coincidieron con el patrón de XRD reportado por Aguilar y col. [36], formando dos fases, la fase principal cristalizó en una estructura ortorrómbica (similar al Li_2NiO_2 con Ni en estado de oxidación +2) y la fase secundaria en una estructura romboédrica (similar al LiNiO_2 con Ni en estado de oxidación +3, etiquetado como Cu-LNO). En la muestra sintetizada en oxígeno se observa otra fase adicional, que coincide con las reflexiones de Li_2O . Estas mezclas de fases se etiquetarán LiNiCu-O_2 (muestra sintetizada en oxígeno) y LiNiCu-air (muestra sintetizada en aire). Por otro lado, la síntesis realizada en nitrógeno dió lugar a una variedad de compuestos; $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}\text{O}_2$ (01-084-7937), LiCuO (00-033-0795) y Li_2O (00-012-0254). Aunque los productos obtenidos en atmósfera de N_2 no son de interés para este trabajo, su estado de oxidación confirma la importancia de la atmósfera de la síntesis para proporcionar cambios en el estado de oxidación de los iones.

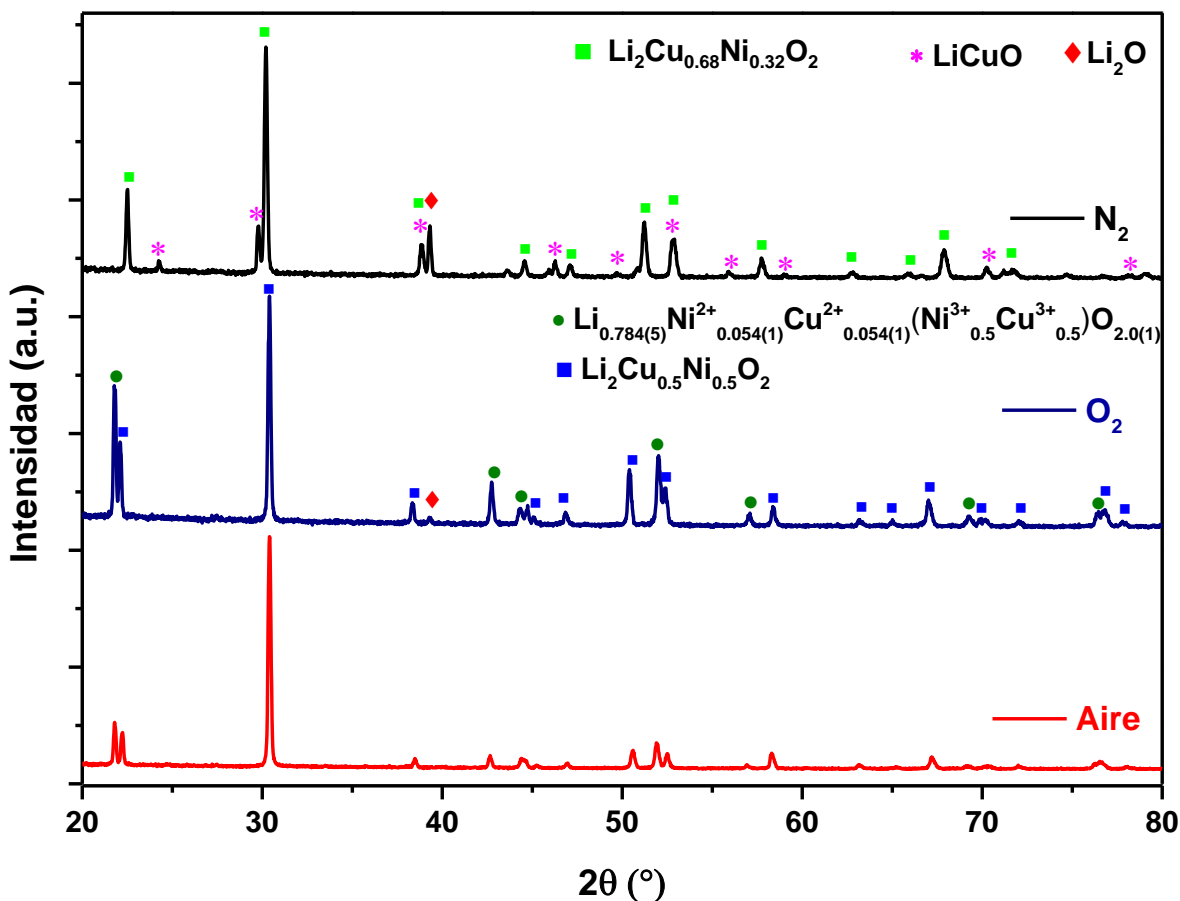


Figura 4.1 Difractogramas (λ_{Co}) de las muestras de LiNiCu sintetizadas en diferentes atmósferas, indicadas en la figura: aire (rojo), O_2 (azul) y N_2 (negro).

Los patrones de difracción de las muestras LiNiCu-aire y LiNiCu- O_2 fueron refinados por el método de Rietveld, usando el software TOPAS (**Figura 4.2**), para corroborar la formación de las estructuras ortorrómbica y romboédrica y cuantificar el porcentaje en masa de cada una de ellas. Para la fase ortorrómbica, la celda unitaria se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial Immm (71), y para la fase romboédrica, la celda unitaria se modeló utilizando la configuración hexagonal con la simetría descrita por el grupo espacial R-3m (166). El ajuste confirmó la presencia de ambas fases. Se cuantificó el porcentaje en masa de cada fase (**Tabla 4.1**). La presencia del agente oxidante favoreció la fase secundaria con 5 % en peso, respecto a la muestra sintetizada en aire. Además, las condiciones más oxidantes conducen a la formación de Li_2O residual, lo que confirma la preferencia por desplazar la

selectividad de la reacción hacia la muestra con estados de oxidación más altos (con menos Li).

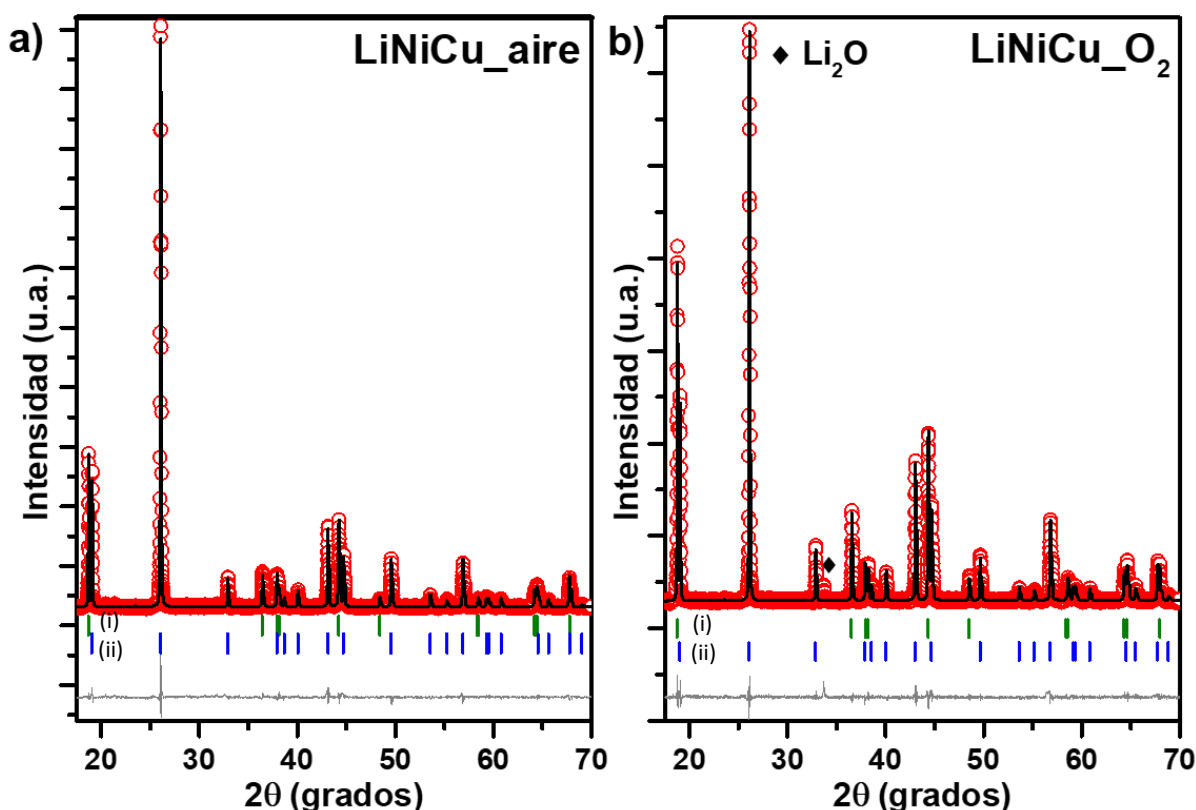


Figura 4.2 Refinamiento Rietveld de las muestras (λ_{Cu}) **a)** LiNiCu-aire y **b)** LiNiCu-O₂. Los círculos y la línea sólida superior corresponden a los datos experimentales y calculados, respectivamente. La curva inferior es la diferencia entre los patrones de difracción calculados y medidos. Las marcas de la parte inferior representan las reflexiones de Bragg asociadas a las fases ortorrómbica (ii, azul) y romboédrica (i, verde).

Tabla 4.1 Relación porcentual (obtenida del análisis del XRD) en masa de cada fase de LiNiCu sintetizados en presencia de aire y oxígeno.

Fases	% en masa (aire)	% en masa (O ₂)
$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	66.4 ± 0.3	61.2 ± 0.3
$[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}^{2+}_{0.054(1)}\text{Cu}^{2+}_{0.054(1)}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0(1)}$	33.6 ± 0.3	38.8 ± 0.3

La presencia de Cu^{3+} en la fase romboédrica puede generar controversia debido a la inestabilidad del catión; sin embargo, trabajos previos han reportado compuestos con Cu^{3+} . Para comprobar la presencia de Cu^{3+} en Cu-LNO de la muestra LiNiCu-O₂, se llevó a cabo

el experimento de XPS. Se obtuvieron los espectros de XPS de Li_2CuO_2 , NaCuO_2 y LiNiCuO_2 (**Figura 4.3**), los primeros dos compuestos se usaron como referencia de la presencia de Cu^{2+} y Cu^{3+} , respectivamente. El espectro de Li_2CuO_2 muestra una señal en 932.8 eV que corresponde a Cu^{2+} , mientras que el espectro de NaCuO_2 muestra una señal más amplia que sugiere la presencia de dos especies químicas diferentes, que fueron identificadas a través de la deconvolución del espectro, mostrando dos señales una en 932.67 eV asignada a Cu^{2+} y otra en 934.40 eV atribuida a Cu^{3+} como ha sido reportado [67]. El espectro de LiNiCuO_2 exhibe también dos señales, confirmando la presencia de Cu^{2+} en 932.3 eV y de Cu^{3+} en 934.08 eV. La presencia de dos señales es debido al Cu^{2+} en la fase ortorrómbica y el Cu^{3+} en la posición de ion Ni^{3+} , en la estructura de Cu-LNO. Los desplazamientos en las energías de enlace con respecto a las muestras de referencia se asocian a las interacciones químicas entre los cationes de níquel y cobre en la estructura cristalina, atribuidas a cualquier modificación en la densidad de electrones en un átomo dado, que induce un cambio en la energía de enlace para sus electrones de nivel de núcleo interno y es detectado por los espectros de XPS [68–70].

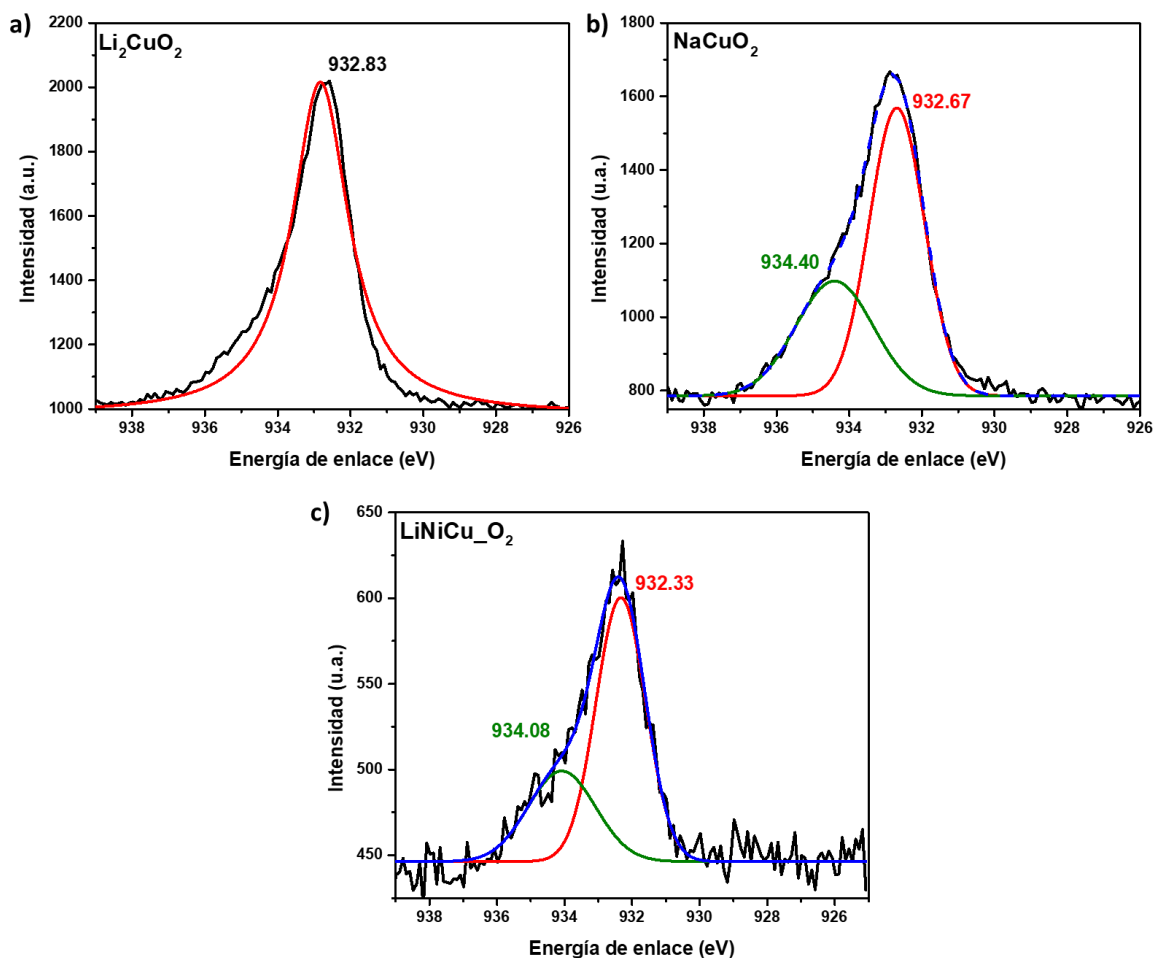


Figura 4.3 Señales de cobre y líneas de la deconvolución de los espectros de XPS de **a)** Li_2CuO_2 , **b)** NaCuO_2 y **c)** $\text{LiNiCu}_2\text{O}_7$.

Corroborando el aumento y la presencia de Cu^{3+} de la fase romboédrica (Cu-LNO) se procedió a justificar la hipótesis de que al aumentar la cantidad de Cu-LNO se mejoraría el desempeño electroquímico del $\text{LiNiCu}_2\text{O}_7$. Por CV se estudió la reversibilidad de los procesos redox presentes en las muestras sintetizadas en aire y oxígeno. La CV se inició desde el potencial de circuito abierto hacia dirección anódica con una velocidad de barrido de 0.1 mVs^{-1} en una ventana de potencial de 1.7 a 4.2 V vs Li^0/Li^+ para LiNiCu -aire (**Figura 4.4a**) y $\text{LiNiCu}_2\text{O}_7$ (**Figura 4.4b**) por varios ciclos. En ambas muestras se observan tres picos de oxidación alrededor de 3.69, 3.85 y 4.19 V vs Li^0/Li^+ durante el primer ciclo, al invertir el barrido de potencial, se observan tres picos de reducción en 3.94, 3.64 y 2.78 V vs Li^0/Li^+ . Los picos de reducción son más visibles en $\text{LiNiCu}_2\text{O}_7$, indicando una mayor concentración

de las especies reductoras. La separación de los potenciales de pico anódico y pico catódico para el primer proceso redox (I y I') es aproximadamente 905 mV en ambas muestras; además al aumentar el número de ciclos, la intensidad de los picos va disminuyendo significativamente, proceso similar a los que sucede con el Li_2CuO_2 [29]; indicando un proceso lento e irreversible, atribuido especialmente a la degradación de la fase ortorrómbica ($\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$). La intensidad de corriente del proceso redox II en LiNiCu-aire, va disminuyendo al incrementar el número de ciclos, indicando la inestabilidad del material en estas condiciones. Además, el tercer pico de oxidación disminuyó drásticamente después del primer ciclo y desaparece en el ciclo doce indicando una transformación de fase irreversible.

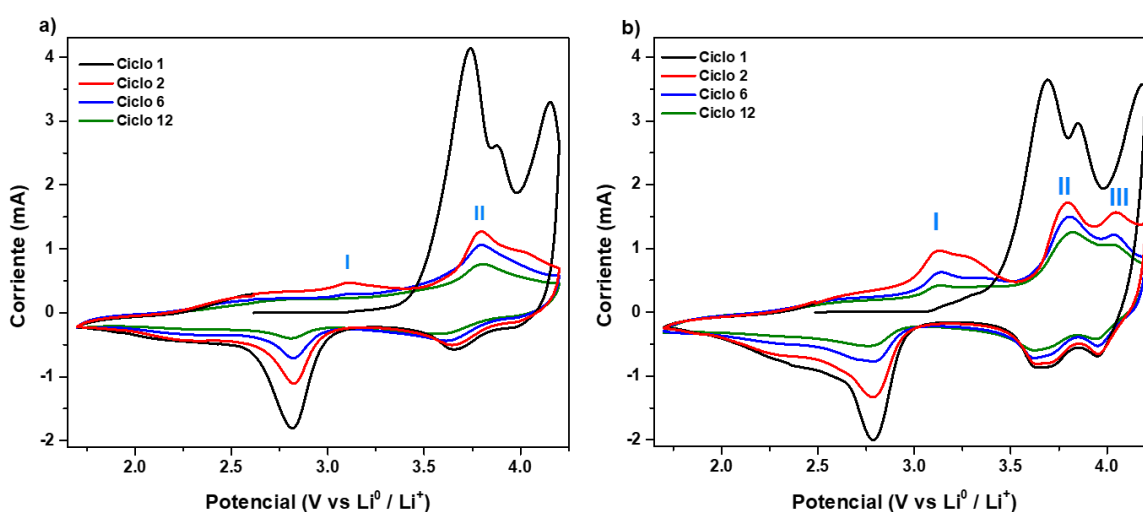


Figura 4.4 Voltamperometrías cíclicas (0.1 mVs^{-1}) para el sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1|$ (material activo-CSP-PVDF: 75-15-10 wt%) a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) para diferentes materiales activos: **a)** LiNiCu-aire y **b)** LiNiCu- O_2 .

Para el LiNiCu- O_2 , los otros picos de oxidación II y III parecen ser reversibles, a medida que el proceso de oxidación-reducción continúa, hasta el ciclo doce. Estos dos picos están probablemente asociados a la oxidación de Ni^{3+} a Ni^{4+} de la fase romboédrica ya que el proceso redox de Cu^{3+} a Cu^{4+} no existe. Las voltamperometrías cíclicas en una ventana de potencial $3.45 \text{ V} - 3.95 \text{ V}$ y $3.8 \text{ V} - 4.2 \text{ V}$ demuestran la reversibilidad y la estabilidad de los procesos redox II y III (**Figura 4.5 a)** y **b)**); después de 27 ciclos en los dos procesos no hay cambios significativos en la intensidad de corriente. El análisis de los picos (II y III) a un mayor número de ciclos indica una alta reversibilidad que no es común tanto para un material como el LiNiO_2 puro (LNO), como para materiales modificados con otros iones metálicos

de transición [71,72], por lo que los cambios que se producen al sustituir el níquel por el cobre podrían estar asociados a la reversibilidad estructural del material sintetizado.

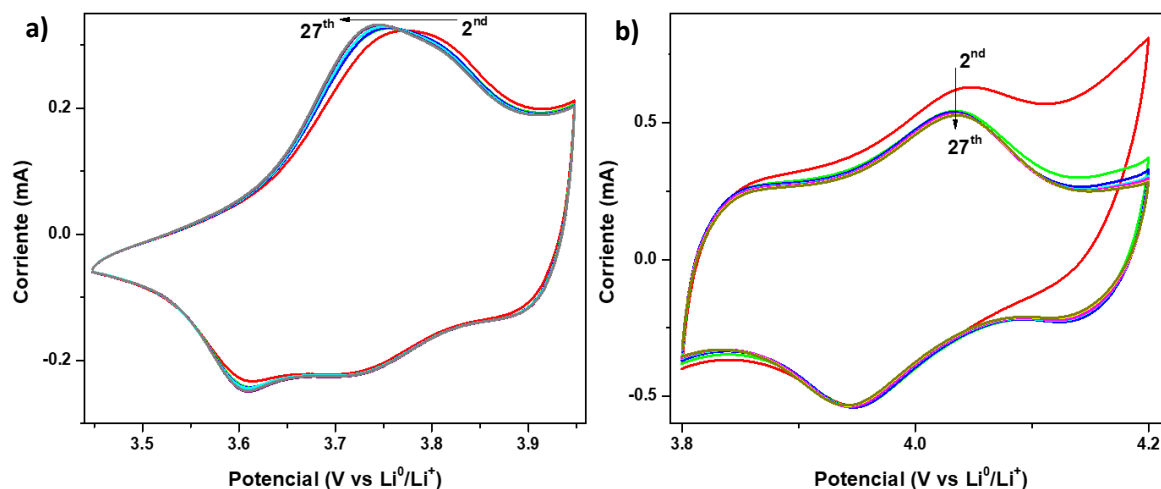


Figura 4.5 Voltamperometrías cíclicas (0.1 mVs^{-1}) para el sistema $\text{Li}^0 | 1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1 | (\text{LiNiCu-O}_2\text{-CSP-PVDF: } 75\text{-}15\text{-}10 \text{ wt}\%)$ a temperatura ambiente para diferentes ventanas de potencial: **a)** $3.45 \text{ V} - 3.95 \text{ V}$ y **b)** $3.8 \text{ V} - 4.2 \text{ V}$.

Confirmando la hipótesis que al aumentar la presencia de la fase romboédrica se mejora el desempeño electroquímico de LiNiCu-O_2 , se decidió ya no estudiar el compuesto sintetizado en aire y de aquí en adelante se realizará caracterizaciones electroquímicas y estructurales del compuesto sintetizado en oxígeno.

Acorde a lo anterior, se llevó a cabo el estudio de los perfiles de carga/descarga de LiNiCu-O_2 a dos ventanas de potencial, $1.5 \text{ V} - 4.2 \text{ V}$ y $3.0 \text{ V} - 4.2 \text{ V}$ (**Figura 4.6 a y c**). En la primera ventana de potencial, se obtuvo una capacidad de descarga inicial de 214 mAhg^{-1} ; sin embargo, después de 50 ciclos, la capacidad de descarga fue de 59 mAhg^{-1} , indicando que en esta ventana de potencial no hay una retención de la capacidad del material (**Figura 4.6b**). En la segunda ventana de potencial, la capacidad de descarga inicial fue de 54 mAhg^{-1} y después 36 ciclos mantuvo esta misma capacidad, mostrando una retención de 94 % de la capacidad inicial, sugiriendo un papel positivo al trabajar en la ventana de potencial seleccionada, debido a la reversibilidad estructural del material responsable en la inserción/deinserción de los iones de Li a altos potenciales (**Figura 4.6d**). Cabe resaltar que se está considerando la masa total del material activo para la capacidad específica del material

y no el porcentaje de cada fase. La estabilidad estructural del material en ventanas de potencial limitada concuerda con los resultados obtenidos por CV.

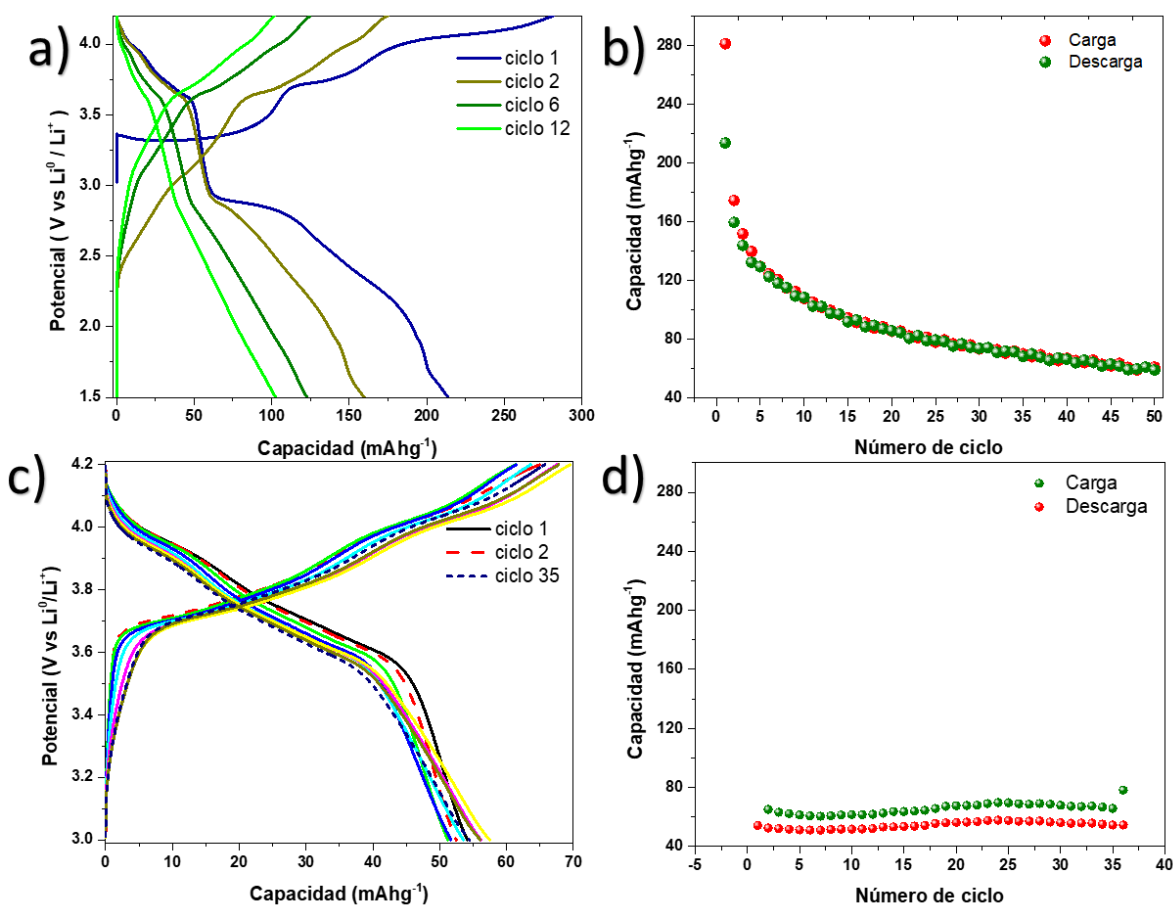


Figura 4.6 Perfiles de carga descarga del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC})|(\text{LiCuNi-O}_2\text{-CSP-PVDF}:75:15:10 \text{ wt}\%)$ a C/15 a dos ventanas de potencial: **a)** 1.5 V – 4.2 V y **c)** 3.0 V – 4.2 V y la variación de la capacidad específica en función de número de ciclo **b)** y **d)**, respectivamente.

Las mejoras en el comportamiento electroquímico, atribuidas a los procesos redox II y III, podrían ser asociadas a la inhibición de transiciones de fases irreversibles, que son características del cuprato de litio y el niquelato de litio. La técnica que permite saber qué fase de LiNiCu-O_2 está relacionada con el proceso redox y la evolución estructural que se produce durante la carga/descarga de la batería es la difracción de rayos X in situ.

4.4.2 Difracción de Rayos X *in situ*

El mecanismo de inserción/deinserción de iones litio que se produce en LiNiCu-O_2 fue examinado por XRD *in situ* (**Figura 4.7**), para ello, se seleccionaron diferentes intervalos de 2θ , correspondientes a las reflexiones representativas para cada fase, lo que permitió seguir los cambios en los parámetros a y c de forma directa y rápida. El LiNiCu-O_2 prístino presenta las señales de ambas fases, romboédrica (líneas punteadas rojas) y ortorrómbica (líneas punteadas verdes). Durante la carga, en la meseta de 3.4 V, la intensidad de las reflexiones de la fase ortorrómbica disminuye; mientras que las de la fase romboédrica no presentan ningún cambio, es decir no participan en el proceso electroquímico. En la segunda meseta, a 3.7 V, las reflexiones de la fase romboédrica se desplazan en diferentes direcciones: el plano (003) se desplaza hacia ángulos más pequeños, mientras que los planos (101) y (104) hacia ángulos más grandes, debido a los cambios que se producen en la estructura cristalina durante la deinserción de iones litio. En estos potenciales, las reflexiones de la fase ortorrómbica no presentan desplazamientos, pero la pérdida de intensidad es drástica, indicando una pérdida de cristalinidad. Al promover una mayor oxidación de LiNiCu-O_2 (4.2 V), las señales de la fase romboédrica siguen desplazándose en las mismas direcciones, como en la meseta de potencial anterior. Durante la descarga, las reflexiones de la fase romboédrica regresan a sus valores originales; sin embargo, las de la fase ortorrómbica no recuperan la intensidad y prácticamente desaparecen, puesto que la red cristalina colapsó y perdió cristalinidad muy similar a lo que sucede con el Li_2CuO_2 . Los cambios que ocurren durante la carga, de las reflexiones de la fase romboédrica indican que el parámetro a decrece, en tanto que el parámetro c crece, efecto que concuerda con lo reportado [72,73]; posteriormente en la descarga, nuevamente el parámetro a crece y el parámetro c decrece, mostrando una reversibilidad estructural, muy probablemente debido a Cu^{3+} presente en la estructura de LiNiO_2 .

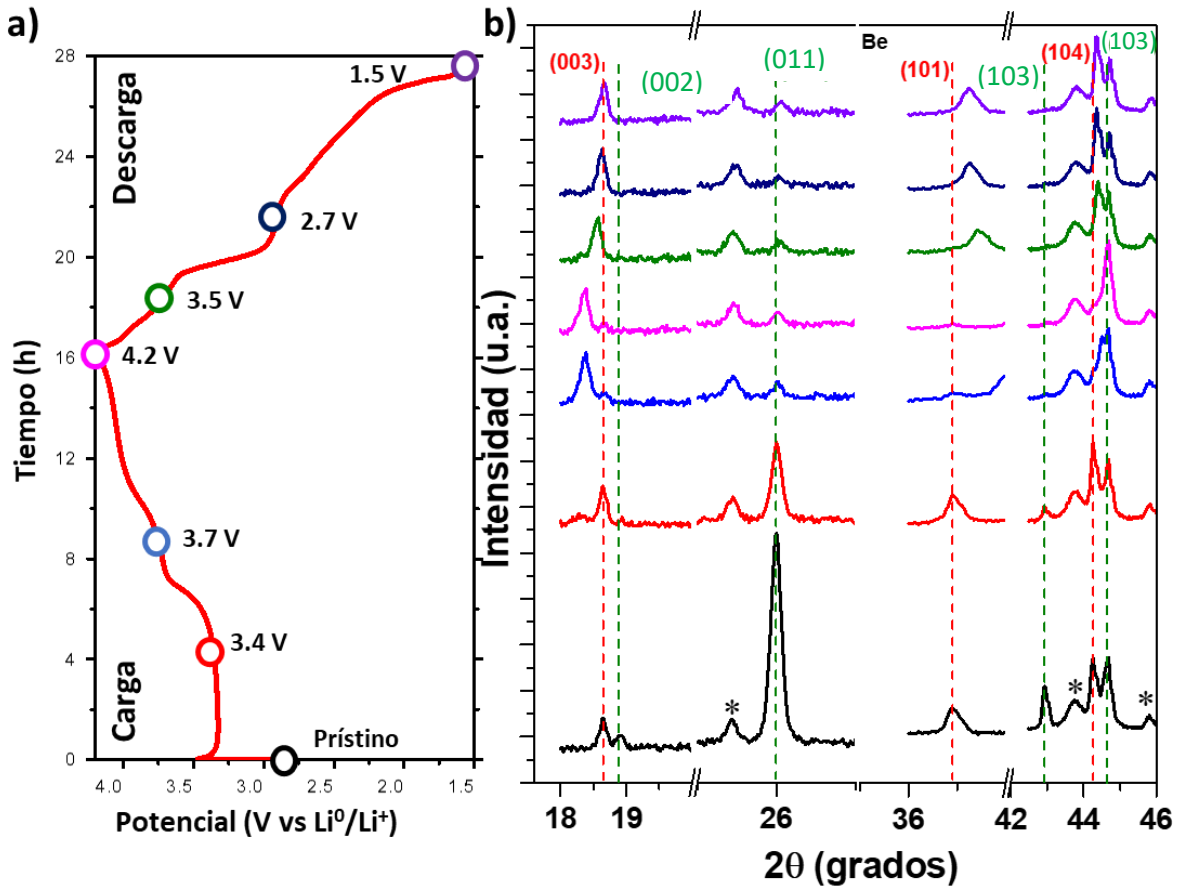


Figura 4.7 a) Carga/descarga del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC})|(\text{LiCuNi-O}_2\text{-CSP-PVDF}:75:15:10 \text{ wt}\%)$ a una velocidad de $\text{C}/15$ **b)** patrones de XRD colectados a diferentes potenciales. Las líneas verticales discontinuas verdes y rojas en los difractogramas indican las reflexiones relacionadas con la fase ortorrómbica y romboédrica, respectivamente.

Para corroborar la pérdida de cristalinidad de la fase ortorrómbica y descartar una transformación de fase, durante el ciclado del LiNiCu-O_2 , se realizó XRD *ex situ* en un intervalo de 2θ de 17° a 70° (**Figura 4.8**). El patrón de XRD sólo muestra reflexiones asociadas a la fase romboédrica y no hay reflexiones asociadas a una transformación de la fase ortorrómbica. Por otro lado, la muestra C-D, de igual manera, sólo muestra reflexiones de la fase romboédrica, con una señal muy amplia donde se presenta la reflexión (011) representativa de la fase ortorrómbica, indicando la pérdida de cristalinidad. Por lo tanto, se confirma, que la fase romboédrica es la que participa en la retención de la carga y todos los cambios posteriores están asociados a ella.

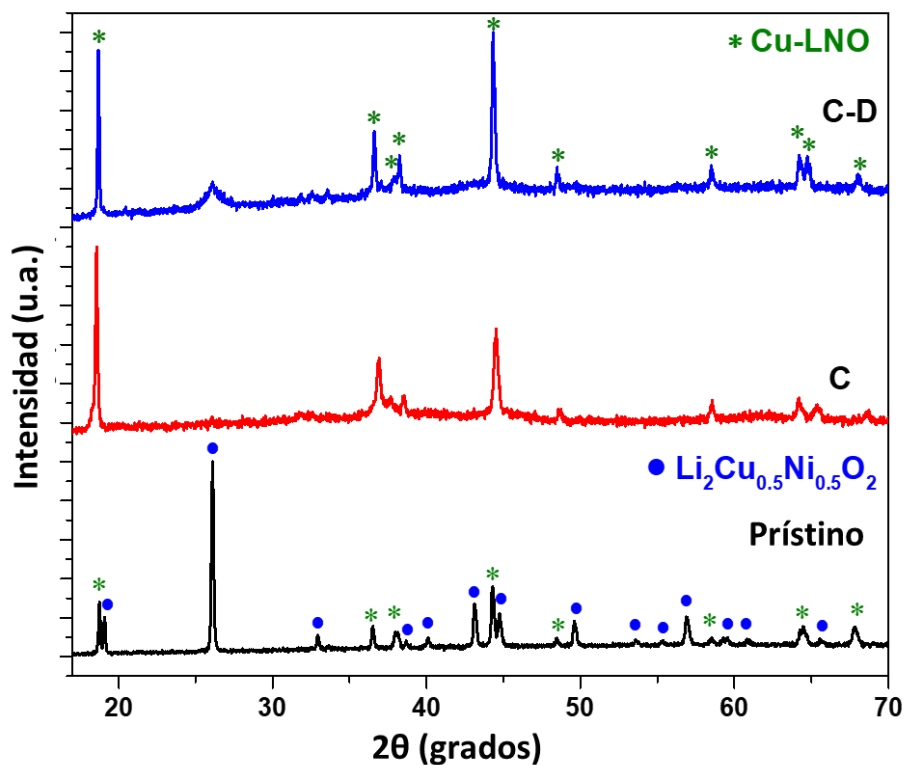


Figura 4.8 Modificación del XRD ex situ del LiNiCu-O_2 con el ciclado a C/15: prístino (negro), después de la primera carga (C, rojo) y después del primer ciclo de carga/descarga (C-D, azul).

La capacidad de una batería depende de varios factores, uno de estos factores es la cantidad del material activo que se utiliza para preparar el cátodo. Como se mencionó anteriormente, la capacidad específica que se muestra en la **Figura 4.6**, se calculó utilizando la masa total del material activo y no el porcentaje de cada fase. Así mismo, se demostró por difracción de rayos X *in situ* que la fase romboédrica es la fase activa que participa durante el proceso de carga/descarga. Considerando que la muestra LiNiCu-O_2 contiene 38.8 % en peso de la fase romboédrica se realizó el ajuste en la capacidad del material activo (**Figura 4.9**). La fase mantiene una capacidad de 151 mAhg^{-1} después de 36 ciclos, lo que hace que este material sea atractivo como cátodo para baterías de ion litio. A partir de esto se demuestra una vez más, el interés de trabajar con materiales a base de níquel modificados con Cu.

Por otro lado, el potencial de circuito abierto de Li_2CuO_2 y LiNiCu-O_2 es aproximadamente de 3.0 V, indicando que la presencia de la fase Cu-LNO no afecta las propiedades de la fase mayoritaria (ortorrómbica), como se mencionó anteriormente la fase

ortorrómbica sufre los mismos problemas de reversibilidad que el cuprato de litio sin modificar. Por lo tanto, la fase Cu-LNO ofrece mejoras en la retención de la carga de manera independiente.

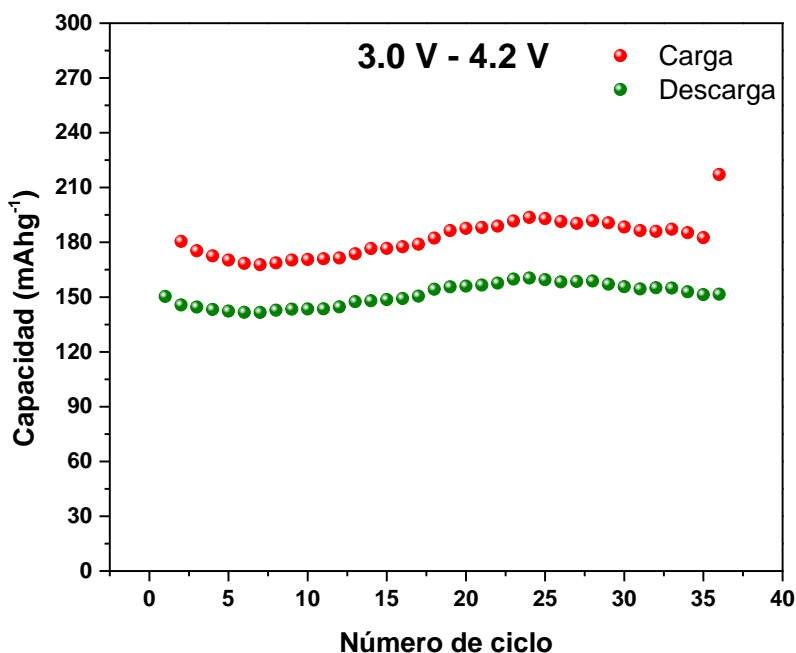


Figura 4.9 Variación de la capacidad específica de carga/descarga (C/15) en función de número de ciclo del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC})|\text{LiNiCu-O}_2:\text{CSP}:\text{PVDF}$ en una ventana de potencial 3.0 V – 4.2 V, considerando la masa de a fase romboédrica.

De acuerdo con lo anterior, se confirmó que la fase romboédrica proporciona una mejora en el rendimiento electroquímico de la batería, debido a la reversibilidad de las estructuras formadas durante la inserción/deinserción de iones litio. La mejora en las propiedades estructurales y electroquímicas precisa sintetizar el LNO puro para realizar una comparación de los materiales y determinar el efecto de cobre en LNO.

Parte II: Caracterización estructural y electroquímica de LNO y Cu-LNO en una ventana de potencial de 3.0 a 4.3 V.

4.4.3 Síntesis, caracterización estructural y electroquímica

El LNO es uno de los materiales más estudiados porque tiene: una estructura similar a la del LiCoO_2 , con la posibilidad de alcanzar altos voltajes de operación y por el bajo costo del Ni en comparación con el Co [71,72]. Desafortunadamente, el desempeño durante el ciclado de LNO es pobre, lo que se atribuye a cambios estructurales que ocurren durante la descarga. Además, se sabe que los materiales LNO tienen defectos *anti-sitio* llamados desorden catiónico, en los que algunos átomos de Ni de la capa metal de transición migran a la capa de Li, debido al tamaño similar de iones Li^+ y Ni^{2+} . La presencia de Ni en la capa de Li afecta negativamente la difusión de Li [74].

Una de las estrategias para disminuir el desorden catiónico es realizar la síntesis en atmósfera de O_2 debido a que el precursor de Ni, inicialmente es una especie de Ni^{2+} por lo que la atmósfera oxidante promueve la especie Ni^{3+} . La síntesis de LNO se llevó a cabo en atmósfera de O_2 , el compuesto obtenido se utilizó para hacer la caracterización estructural y electroquímica. En el difractograma de este compuesto, **Figura 4.10a**, aparecen únicamente las reflexiones de la fase de LiNiO_2 , de estructura romboédrica con grupo espacial R-3m (166), identificadas mediante la ficha 00-082-2042. Con el fin de obtener datos cuantitativos de los difractogramas, se realizó el ajuste del patrón de difracción. Como resultado del ajuste se corroboró la presencia de una fase romboédrica con una composición química, $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$, la fase será etiquetada como LNO. A pesar de realizar la síntesis en atmósfera de O_2 no se formó una estequiometría completa de LNO, el ajuste revela 3% de Ni^{2+} en las posiciones de Li^+ ; sin embargo, es una fase con composición química adecuada para realizar una comparación con Cu-LNO.

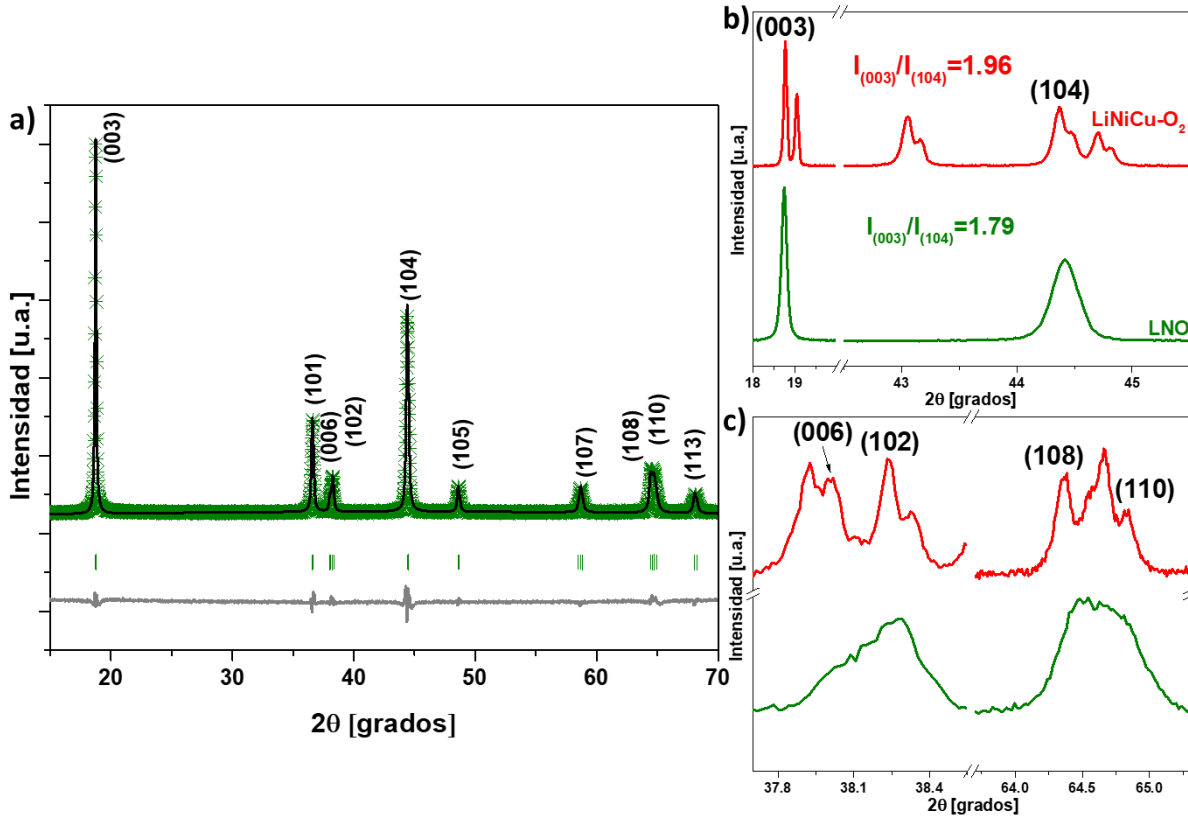


Figura 4.10 Patrones de difracción de rayos-X de **a)** LNO y de las ampliaciones del eje x de diferentes reflexiones de LiNiCu-O₂ y LNO (**b** y **c**).

Los parámetros obtenidos mediante el método de Rietveld permiten analizar los cambios en los parámetros de la celda unitaria de las muestras (**Tabla 4.2**). Los parámetros de red del LNO puro concuerdan con los parámetros reportados previamente [75]. Además, los parámetros de red del Cu-LNO indican que la fase es isoestructural con el LNO; sin embargo, las modificaciones de los parámetros de red indican una expansión en las direcciones *a* y *c* (**Tabla 4.2**), la modificación podría estar asociada con la incorporación de iones de cobre en las posiciones de iones de Ni³⁺ en la fase cristalina de LNO. La expansión de la celda unitaria genera controversia asociada a los radios iónicos de cobre, si es Cu²⁺ (73 pm) o Cu³⁺ (54 pm) el que está sustituyendo al Ni³⁺ (56 pm) [41]; el análisis por el refinamiento Rietveld sugiere que el Cu²⁺ y el Ni²⁺ están presentes en las posiciones de Li⁺ generando vacancias de Li; mientras que los cationes Cu³⁺ se incorporan en las posiciones de Ni³⁺ generando un mejor ordenamiento estructural. La posibilidad de que Ni o Cu ocupen las posiciones de Li también se analiza a partir de los patrones de difracción. La relación de

las intensidades de las reflexiones de los planos (003) y (104) ($I_{(003)}/I_{(104)}$), para LNO y Cu-LNO son 1.79 y 1.96, respectivamente (**Figura 4.10 b**). El incremento en la relación de las intensidades se atribuye a que la incorporación de Cu en LNO, disminuye el desorden catiónico [71,76–78]. Además, el desdoblamiento de las reflexiones de los planos (108)&(110) y (006)&(102) se utilizan como indicador del ordenamiento en la muestra, ya que el aumento en la separación indica un mejor ordenamiento (**Figura 4.10 c**). Por lo tanto, el mayor grado de separación de las reflexiones en la muestra de Cu-LNO, indica una estructura de capas altamente ordenada en comparación con el LNO y disminuye la posibilidad del desorden catiónico [79,80].

Tabla 4.2 Resultados experimentales de los parámetros de celda obtenidos mediante el ajuste de los patrones de XRD por el método de Rietveld.

	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	X ² (CHI ²)	Ref.
LiNiO₂	2.87549	14.18056	101.542	-	-	[75]
LiNiO₂	2.8777(1)	14.1904(6)	101.772(7)	5.73	5.21	Este trabajo
Cu-LNO	2.8817(3)	14.2093(3)	102.188(5)	3.42	2.04	Este trabajo

El desempeño electroquímico del LNO prístino y del Cu-LNO se estudió en una media celda a través del ciclado galvanostático. Las curvas de carga/descarga obtenidas en una ventana de potencial de 3.0 V a 4.3 V vs Li⁰/Li⁺ a C/15, considerando sólo la cantidad de la fase estable, se muestran en la **Figura 4.11a**. Las capacidades iniciales de descarga de LNO y Cu-LNO fueron de 182 mAhg⁻¹ y 150 mAhg⁻¹, respectivamente; sin embargo, después del décimo ciclo, la retención de la capacidad en Cu-LNO fue del 95% comparado con el 45% en LNO (**Figura 4.11b**).

Es bien sabido que el LiNiO₂ presenta diferentes transformaciones de fases durante la inserción/deinserción de iones de litio, que consisten en cambios de la fase hexagonal original (H1) a monoclinica (M), a la segunda fase hexagonal (H2) y a la tercera hexagonal (H3) [81,82]. Estas transiciones de fases están asociadas a los diferentes picos de oxidación-reducción en las curvas de capacidad diferencial (**Figura 4.11c**). Estos picos aparecen también para el Cu-LNO, sólo que las transiciones de fase H1 a M y H2 a H3 en la dirección anódica aparecen, en el primer ciclo, a potenciales más altos en comparación con las de LNO;

mientras que, en el décimo ciclo, la diferencia de potencial disminuye, pero sigue apareciendo a potenciales más bajos en el LNO. Por otro lado, los picos redox (H1-M y M-H2) en ambas muestras son reversibles y no hay cambios significativos en el potencial después de 10 ciclos, aunque la intensidad de los picos es mayor con respecto al ciclo para Cu-LNO. Para LNO, la transición de fase H2 a H3 ha sido ampliamente reportada como el principal mecanismo causante de una pobre estabilidad estructural [83,84]. La separación del pico anódico y el pico catódico entre el primer y el décimo ciclo, en la transición de fase (H2-H3) es mayor en LNO que en Cu-LNO, indicando que la modificación del Cu mejora la reversibilidad de la transición de fase durante la inserción/deinserción de los iones de litio, modificando la retención de la capacidad.

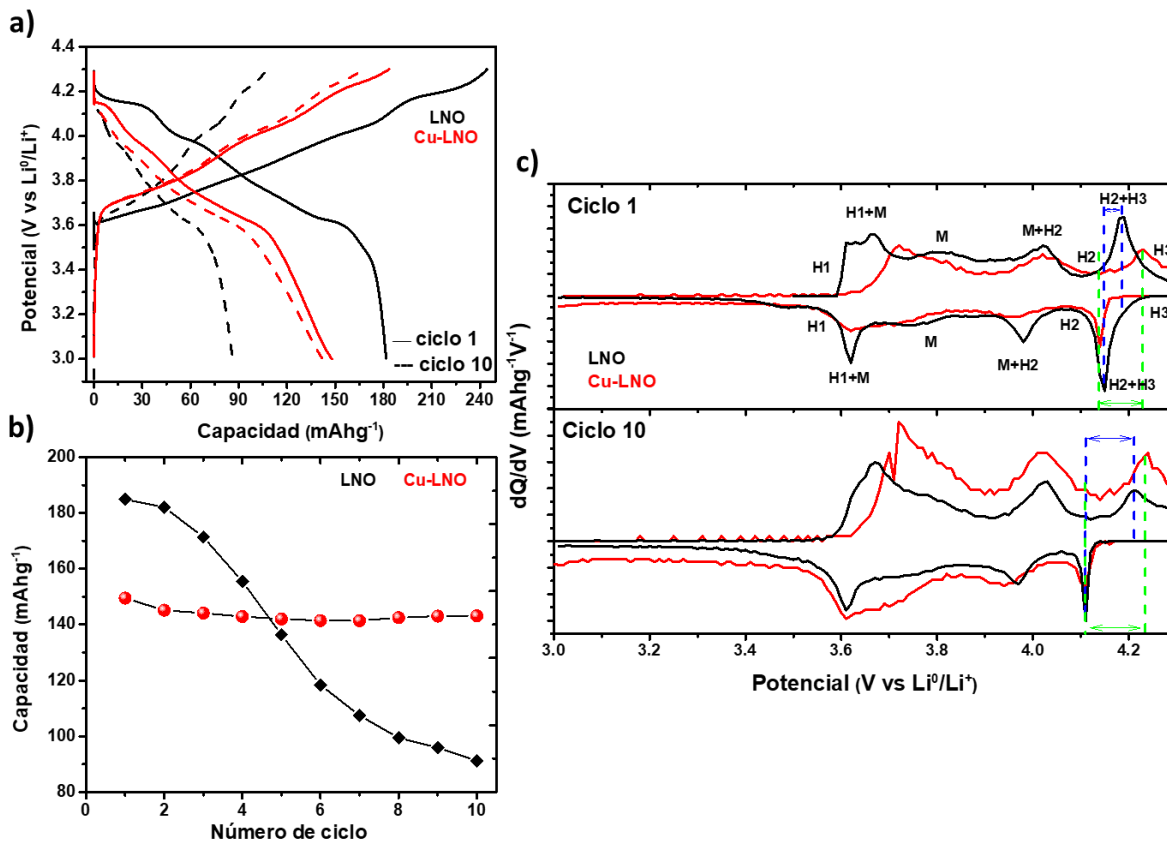


Figura 4.11 Comparación del desempeño de las fases LNO y Cu-LNO (indicado en la figura) en el sistema $\text{Li}^0|\text{1M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC 1:1:1}|(\text{material activo-CSP-PVDF: 75:15:10 wt\%})$ a $C/15$ **a)** perfil de carga y descarga, **b)** variación de la capacidad en función de número ciclo y **c)** perfiles de dQ/dV , obtenidos en los ciclos 1 y 10 de LNO y Cu-LNO entre 3.0-4.3 V, las la transiciones de fases se indican en la figura.

4.4.4 Difracción de Rayos X in situ

El análisis mediante XRD in situ de los cambios que se producen a potenciales más altos (transición de fase H2 a H3) en las muestras de LNO y Cu-LNO permite relacionar la retención de la capacidad con la estabilidad estructural. Desafortunadamente, no ha sido posible obtener el difractograma completo para cada estado de carga. De manera aproximada, sólo se analiza el comportamiento en las zonas 2θ de 18° a 20° y 36° a 38° , en donde aparecen las reflexiones del plano (003) y (101), respectivamente (**Figuras 4.12a y 4.13a**). Es importante hacer notar, que los picos de reflexión de ambos planos no se desplazan al aumentar el potencial carga, pero su intensidad disminuye; de esta manera, se descarta la modificación estructural y se propone la desaparición de esta fase, a expensas de otra, asociada al pico de reflexión que va apareciendo conforme el potencial se incrementa. Este nuevo pico no es posible asociarlo a una estructura determinada, en este caso, sólo será asociado a la fase formada durante el proceso de carga. Para encontrar la fracción de cada fase, los picos de reflexión de los planos (003) y (101) fueron deconvolucionados; y con el área bajo la curva, se evalúa la fracción de cada fase, las fracciones se reportan en relación con el potencial de carga correspondiente (**Figura 4.12b y 4.13b**). La relación de cada fase indica características interesantes; en ambos compuestos la fracción de la nueva fase en los planos (003) y (101) incrementa con el aumento del potencial.

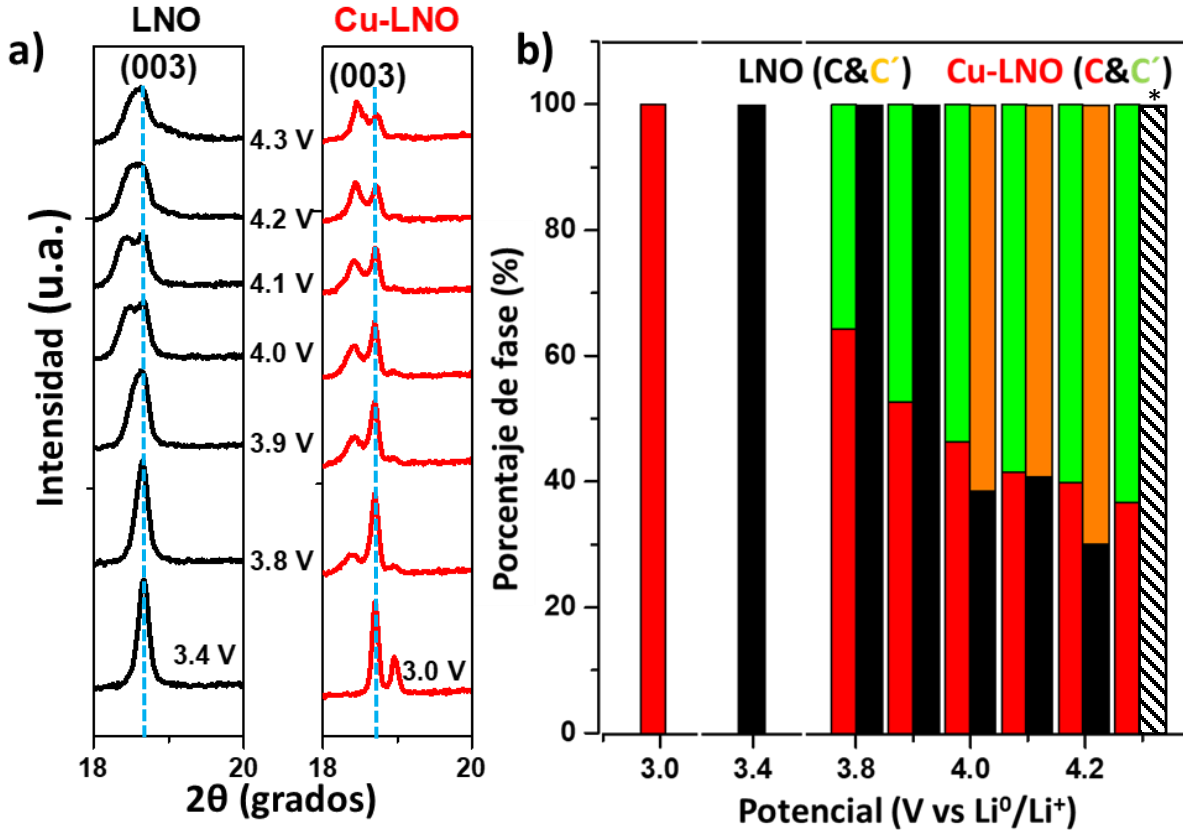


Figura 4.12 a) Difractogramas recolectados de LNO y Cu-LNO a diferentes estados de carga del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1|(\text{material activo-CSP-PVDF: } 75:15:10 \text{ wt\%})$ a una velocidad de C/15. **b)** Fracción relativa de las fases obtenidas mediante la deconvolución de la reflexión del plano (003) del patrón de XRD de los cátodos durante la carga. Las barras roja y negra corresponden a las fracciones de las fases iniciales, y las verde y naranja corresponden a las fases formadas en la carga. * No hay certeza en la evaluación de las fracciones.

Las fracciones de la fase nueva y la fase original en el plano (101) siguen un comportamiento similar, en ambos compuestos la nueva fase empieza aparecer en un potencial 3.9 V. El LNO alcanza valores de hasta el 70%, mientras que los del Cu-LNO apenas llegan el 60% al máximo potencial; por lo tanto, es evidente que el Cu-LNO limita el crecimiento de las fases cristalinas secundarias (**Figura 4.13b**).

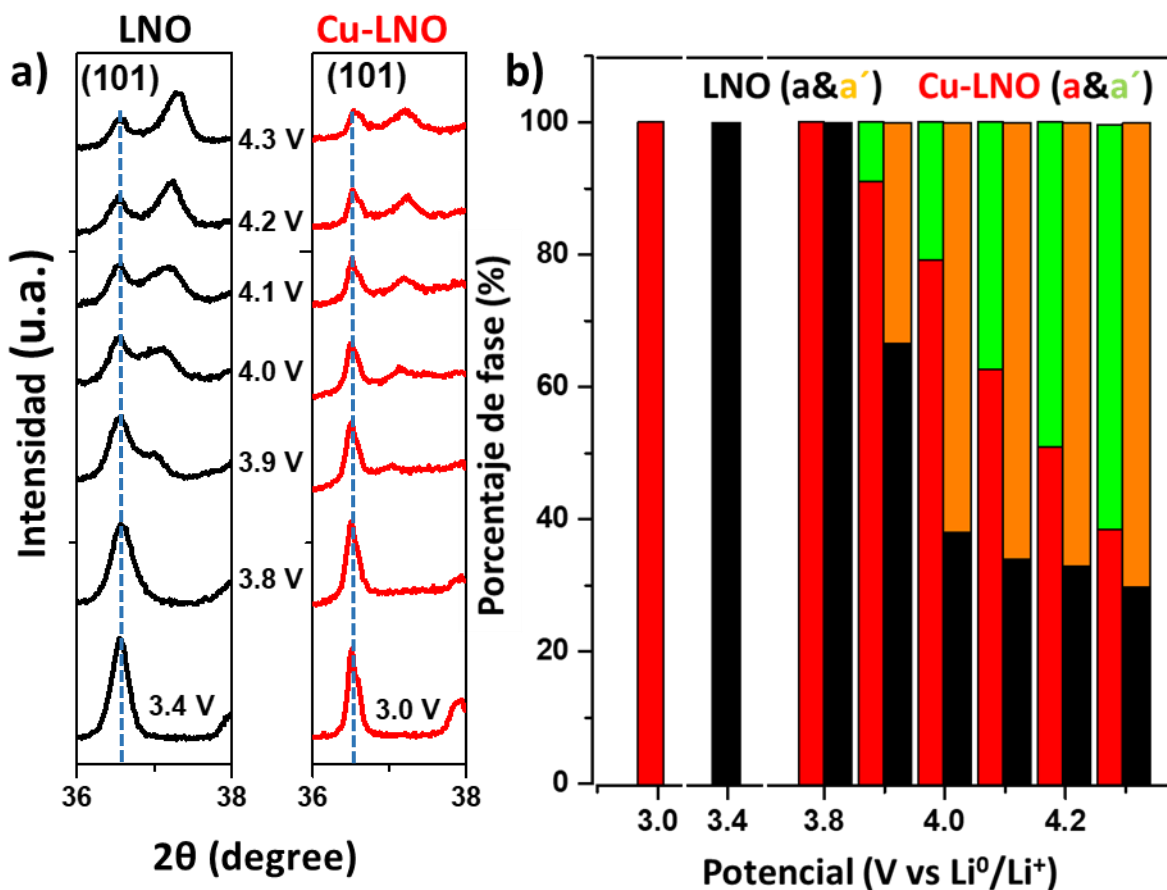


Figura 4.13 a) Difractogramas recolectados de LNO y Cu-LNO a diferentes estados de carga del sistema $\text{Li}^0|1\text{M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1|(\text{material activo-CSP-PVDF: } 75:15:10 \text{ wt\%})$ a una velocidad de $\text{C}/15$. **b)** Fracción relativa de las transiciones de fases obtenidas mediante la deconvolución de la reflexión del plano (101) del patrón de XRD de los cátodos durante la carga. Las barras roja y negra corresponden a las fracciones de las fases iniciales, y las verde y naranja corresponden a las fases formadas en la carga.

A partir de la deconvolución de las reflexiones de los planos (003) y (101), se identificaron los ángulos de 2θ donde se presentan las reflexiones de las nuevas fases. Los parámetros a y c de la fase original y de la formada durante la carga, se calcularon utilizando los valores de 2θ , combinados con la ley de Bragg y la ecuación de los planos para un sistema cristalino hexagonal. La **Figura 4.14a** muestra la variación de estos parámetros con el potencial de carga. Las letras a , c y a' , c' pertenecen a los parámetros de la fase original y de la fase formada, respectivamente. Los parámetros correspondientes a la fase original permanecen inalterados a diferentes estados de carga; mientras en la fase formada, los valores de a' decrecen y los de c' crecen. Los cambios en los parámetros indican que la fase formada

que indican que la mezcla de Ni-Cu en el LNO da lugar a una mejora de la estabilidad estructural.

Los resultados obtenidos coinciden con las otras modificaciones que se han realizado con el LiNiO_2 , en las que la sustitución de otros iones metálicos de transición en las posiciones de Ni mejora la reversibilidad de las fases H2 a H3 a altos potenciales, dando una mayor estabilidad estructural que se refleja en la retención de la capacidad [76,77,79,85]. Modificaciones realizadas con W o Y han proporcionado una retención de capacidad del 95.5 y 63% después de 100 ciclos, respectivamente [76,77], el LiNiO_2 modificado con Nb mejora la retención de capacidad en un 85.7% después de 200 ciclos [79], comparado con el 95% después de 10 ciclos en este trabajo. Sin embargo, se debe de considerar que existe una mezcla de fases, donde la fase Cu-LNO es la que mejora el rendimiento electroquímico. Además, se busca materiales de bajo costo y que sea abundante como el Cu. Por lo tanto, la fase Cu-LNO resulta atractivo como material catódico para LIB, aunque todavía es un reto obtener la fase pura.

4.5 Conclusiones

La presencia de diferentes atmósferas durante la síntesis de la mezcla de fases promovió el cambio de número de oxidación de las especies presente y la cantidad de cada fase. El compuesto sintetizado en atmósfera de O_2 formó un 5% en peso de la fase romboédrica (Cu-LNO) comparado con el compuesto sintetizado en aire. Por XRD in situ se identificó que la fase Cu-LNO es reversible durante el ciclado, logrando una retención del 94 % de la capacidad de descarga, después de 36 ciclos en una ventana de potencial de 3.0 V – 4.2 V vs Li^0/Li^+ . Se estudió el efecto de Cu en LNO comparando con LNO puro. La presencia de Cu en LNO mostró reversibilidad de las transiciones de fase H2 a H3, evitando la pérdida de la capacidad en una ventana de potencial de 3.0 V – 4.3 V vs Li^+/Li . Además, por XRD in situ se mostró que el Cu en LNO evita una mayor fracción de la fase formada y la transformación de fases a potenciales altos.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones generales

El principal problema del cuprato de litio es que, a altos potenciales de carga, la oxidación de O^{2-} provoca una disminución de la capacidad debido a la pérdida de cristalinidad del material. Para evitar o desplazar el potencial donde ocurre la oxidación de O^{2-} , en este trabajo se propuso incorporar iones metálicos, Mn, Fe y Ni en Li_2CuO_2 . Se formaron soluciones sólidas sustitucionales con el 5% en mol de los iones metálicos en Li_2CuO_2 . La formación de soluciones sólidas afectó las características estructurales y espectroscópicas del cuprato de litio; se descubrió que los parámetros de red y las interacciones de superintercambio entre los sitios metálicos, son los mayormente afectados. Se demostró que estas dos modificaciones tienen un efecto importante en la movilidad de los iones de Li dentro de la estructura del Li_2CuO_2 .

Debido a las ventajas de trabajar con el manganeso se determinó que la máxima solubilidad de Mn en Li_2CuO_2 es del 10% en mol. Se reveló que las modificaciones con diferentes concentraciones nominales de Mn contraen la celda unitaria debido a la diferencia de los radios iónicos de los iones metálicos de Cu y Mn. La presencia de manganeso en Li_2CuO_2 mejora el desempeño electroquímico de los compuestos, mostrando una mayor capacidad y retención en la carga en comparación con el material sin modificar. Además, las muestras con diferentes composiciones de Mn ofrecen una ruta más económica para la modificación de Li_2CuO_2 , en comparación con el Ni, que es la modificación más estudiada.

Por otro lado, la modificación del cuprato de litio modificado con Ni ha sido una alternativa para incrementar la capacidad del material activo; sin embargo, al aumentar la concentración de Ni en Li_2CuO_2 se forman mezclas de fases, una que corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica y otra romboédrica (Cu-LNO), donde esta última ofrece una mejora en la retención de la carga. Para promover la fase romboédrica, la síntesis de estos materiales se llevaron a cabo en presencia de diferentes atmósferas; la síntesis en atmósfera en O_2 promovió la formación de la fase Cu-LNO un 5% en peso mayor comparado con la síntesis realizada en aire. Por difracción de rayos X in situ se demostró que esta fase es la

única que participa durante la inserción/deinserción de Li. Debido a que la fase Cu-LNO tiene una estructura similar al LiNiO_2 , este compuesto fue sintetizado, y los compuestos se utilizaron como material activo para estudiar el efecto de Cu en LNO. La presencia de Cu en LNO mejoró el comportamiento electroquímico y la estabilidad estructural, logrando una retención de la capacidad del 95% después de 10 ciclos y la reversibilidad de las transiciones de fase de H2 a H3, mientras que el LNO sólo retiene el 45 %. Los experimentos de XRD in situ, confirmaron que los cambios más drásticos que conducen al desvanecimiento de la capacidad están relacionados con la mayor fracción de la fase formada y la transición de esta fase a altos potenciales, produciendo cambios en las distancias interlaminares. Estos resultados permitirán tener la certeza de que trabajar con materiales de base níquel modificados, es una alternativa atractiva como cátodos para la LIB, mientras que el principal reto es encontrar métodos para incorporar el Cu sin que se formen fases secundarias.

5.2 Perspectivas

El cuprato de litio modificado con manganeso es un material novedoso debido a la mejora en sus propiedades estructurales y electroquímicas. Sabiendo las ventajas que ofrece el manganeso en Li_2CuO_2 , permitirá diseñar materiales a base de cobre y manganeso que ofrezcan mayores capacidades a altos potenciales sin preocuparse de la estabilidad estructural, como $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x-y}\text{MT}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ variando x y manteniendo constante y. Por otro lado, se demostró que la presencia de Cu^{3+} en la estructura de LiNiO_2 mejora la reversibilidad de la fase H2 a H3 a altos potenciales, por lo que sintetizar una solución sólida de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ sin la presencia de otra solución sólida es de gran interés debido que es un material libre de cobalto. Además, en el presente trabajo se implementó la técnica de difracción de Rayos-X in situ que permitirá estudiar otros sistemas de interés durante la inserción/deinserción de un ion alcalino (Li, K, Na).

Bibliografía

- [1] X. Yin, W. Chen, J. Eom, L.E. Clarke, S.H. Kim, P.L. Patel, S. Yu, G.P. Kyle, China's transportation energy consumption and CO₂ emissions from a global perspective, *Energy Policy*. 82 (2015) 233–248.
- [2] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Mater. Today*. 19 (2016) 109–123.
- [3] J. O'Heir, Building better batteries, *Mech. Eng.* 139 (2017) 10–11.
- [4] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Electrochemical energy storage for green grid, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3577–3613.
- [5] P. Ruetschi, Review on the lead-acid battery science and technology, *J. Power Sources*. 2 (1977) 3–120.
- [6] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-ion rechargeable battery: A perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176.
- [7] H.D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Aurbach, On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion, *Mater. Today*. 17 (2014) 110–121.
- [8] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in electrical energy storage system: A critical review, *Prog. Nat. Sci.* 19 (2009) 291–312.
- [9] S.G. Booth, et al, Perspectives for next generation lithium-ion battery cathode materials, *APL Mater.* 9 (2021) 109201.
- [10] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264.
- [11] W. Lee, S. Muhammad, C. Sergey, H. Lee, J. Yoon, Y.M. Kang, W.S. Yoon, Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 2578–2605.
- [12] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y.S. Meng, Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 73 (2012) 51–65.
- [13] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301.
- [14] P. Guan, L. Zhou, Z. Yu, Y. Sun, Y. Liu, F. Wu, Y. Jiang, D. Chu, Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 43 (2020) 220–235.
- [15] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ (0 < x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin* 15 (1980) 783-789.
- [16] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; Past 10 years and the future, *J. Power Sources*. 100 (2001) 101–106.
- [17] C. Daniel, D. Mohanty, J. Li, D.L. Wood, Cathode materials review, *AIP Conf. Proc.* 1597 (2014) 26–43.
- [18] M.J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, High performance LiMn₂O₄ cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-Ion batteries, *Nano Lett.* 14 (2014) 993–999.
- [19] D. Aurbach, M.D. Levi, K. Gamulski, B. Markovsky, G. Salitra, E. Levi, U. Heider, L. Heider, R. Oesten, Capacity fading of Li_xMn₂O₄ spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques, *J. Power Sources*. 81–82 (1999) 472–479.

- [20] Y. Shin, A. Manthiram, Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A204.
- [21] R. Santhanam, B. Rambabu, Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material, *J. Power Sources*. 195 (2010) 5442–5451.
- [22] A.K. Paphi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188.
- [23] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) 170–173.
- [24] Y. Ge, X. Yan, J. Liu, X. Zhang, J. Wang, X. He, R. Wang, H. Xie, An optimized Ni doped LiFePO_4/C nanocomposite with excellent rate performance, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 5886–5890.
- [25] R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, J. Barker, LiVPO_4F : A new active material for safe lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 2635–2638.
- [26] T.N. Ramesh, K.T. Lee, B.L. Ellis, L.F. Nazar, Favorite lithium iron fluorophosphate cathode materials: Phase transition and electrochemistry of $\text{LiFePO}_4\text{F}-\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010).
- [27] D. Di Lecce, R. Verrelli, D. Di Lecce, Lithium-ion batteries for sustainable energy storage : recent advances towards new cell configurations, (2017) 3442–3467.
- [28] A.S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M.S. Hegde, J. Leriche, Synthesis , Phase Stability , and Electrochemically Driven Transformations in the $\text{LiCuO}_2\text{-Li}_2\text{CuO}_2$ System, 74 (2005) 4406–4415.
- [29] G. Ramos-Sanchez, I.C. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, C. Tapia, N. Aguilar-Eseiza, I. Gonzalez, Controlling Li_2CuO_2 single phase transition to preserve cathode capacity and cyclability in Li-ion batteries, *Solid State Ionics*. 303 (2017) 89–96.
- [30] L.I. Perea-Ramírez, A. Guevara-García, M. Galván, Using local softness to reveal oxygen participation in redox processes in cathode materials, *J. Mol. Model.* 24 (2018).
- [31] N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, Preparation and electrochemical properties of a $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-Li}_2\text{NiO}_2$ solid solution as a lithium-intercalation electrode, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1341–1346.
- [32] Y. Arachi, T. Ide, T. Nakagawa, Y. Nakata, Crystal structures and electrochemical properties of Ni-substituted Li_2CuO_2 as a cathode material, *ECS Trans.* 50 (2012) 143–151.
- [33] R.E. Ruther, H. Zhou, C. Dhital, K. Saravanan, A.K. Kercher, G. Chen, A. Huq, F.M. Delnick, J. Nanda, Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance of High Capacity $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Cathodes, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6746–6754.
- [34] R.E. Ruther, A. Samuthira Pandian, P. Yan, J. Nelson Weker, C. Wang, J. Nanda, Structural transformations in high-capacity $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathodes, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 2997–3005.
- [35] J. Xu, S. Renfrew, M.A. Marcus, M. Sun, B.D. McCloskey, W. Tong, Investigating $\text{Li}_2\text{NiO}_2\text{-Li}_2\text{CuO}_2$ Solid Solutions as High-Capacity Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 11100–11107.
- [36] N. Aguilar-Eseiza, G. Ramos-Sánchez, F. González, I. González, High voltage – Improved reversible capacity in $\text{Ni}^{+2/+3}$ modified copper-based cathodes for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 96 (2018) 32–36.

- [37] J. Reed, G. Ceder, Charge, potential, and phase stability of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002).
- [38] A. V. Ivanishchev, I.A. Bobrikov, I.A. Ivanishcheva, O.Y. Ivanshina, Study of structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ electrode at lithium content variation, *J. Electroanal. Chem.* 821 (2018) 140–151.
- [39] P. Mohan, G.P. Kalaignan, Structure and electrochemical performance of $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Electroceramics.* 31 (2013) 210–217.
- [40] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, 2014.
- [41] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 768–771.
- [42] M.C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, A.C. González-Baró, E.J. Baran, R.C. Mercader, Spectroscopic investigations of iron(II) and iron(III) oxalates, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 445–450.
- [43] H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata, K. Okuda, EPR and AFMR of Li_2CuO_2 in Submillimeter Wave Region, *J. Phys. Soc. Japan.* 62 (1993) 785–792.
- [44] R. Stoyanova, A.L. Barra, M. Yoncheva, E. Zhecheva, E. Shinova, P. Tzvetkova, S. Simova, High-frequency electron paramagnetic resonance analysis of the oxidation state and local structure of Ni and Mn Ions in Ni, Mn-Codoped LiCoO_2 , *Inorg. Chem.* 49 (2010) 1932–1941.
- [45] F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M.J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán, D. Beltrán, Crystal and magnetic structure of Li_2CuO_2 , *Solid State Commun.* 74 (1990) 779–784.
- [46] A. Yañez-Aulestia, O. Ovalle-Encinia, H. Pfeiffer, Evaluation of Fe-containing Li_2CuO_2 on CO_2 capture performed at different physicochemical conditions, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018) 1–12.
- [47] R. Weht, W.E. Pickett, Extended moment formation and second neighbor coupling in Li_2CuO_2 , *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2502–2505.
- [48] M. Boehm, S. Coad, B. Roessli, A. Zheludev, M. Zolliker, P. Boni, D.M. Paul, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, Competing exchange interactions in Li_2CuO_2 , *Europhys. Lett.* 43 (1998) 77–82.
- [49] H. Van Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, Relation Between the Singlet-Triplet Splitting and the Cu-O-Cu Bridge Angle in Hydroxo-Bridged Copper Dimers, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2107–2110.
- [50] R.A. Eichel, Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides - Analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 368–384.
- [51] S.I. Andronenko, R.R. Andronenko, O.A. Zagrebel'nyi, N. V. Chezina, EPR study of compounds in the $\text{LaAlO}_3\text{-La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ system, *Glas. Phys. Chem.* 35 (2009) 652–659.
- [52] W.E.A. Lorenz, R.O. Kuzian, S.L. Drechsler, W.D. Stein, N. Wizen, G. Behr, J. Mlek, U. Nitzsche, H. Rosner, A. Hiess, W. Schmidt, R. Klingeler, M. Loewenhaupt, B. Büchner, Highly dispersive spin excitations in the chain cuprate Li_2CuO_2 , *Epl.* 88 (2009).
- [53] D. Guyomard, R. Kanno, N. Dupre, Detection of surface layers using ^7Li MAS NMR, (2008) 4266–4273.

- [54] M.D. Johannes, K. Swider-Lyons, C.T. Love, Oxygen character in the density of states as an indicator of the stability of Li-ion battery cathode materials, *Solid State Ionics*. 286 (2016) 83–89.
- [55] Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita, T. Setsu, Changes in electronic structure of $\text{Li}_{2-x}\text{CuO}_2$, *J. Power Sources*. 196 (2011) 6939–6942.
- [56] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J.I. Yamaki, Electrochemical and structural study of Li_2CuO_2 , LiCuO_2 and NaCuO_2 , *Solid State Ionics*. 106 (1998) 45–53.
- [57] Y.J. Mai, X.L. Wang, J.Y. Xiang, Y.Q. Qiao, D. Zhang, C.D. Gu, J.P. Tu, $\text{CuO}/\text{graphene}$ composite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 2306–2311.
- [58] R.E. Ruther, A. Samuthira Pandian, P. Yan, J.N. Weker, C. Wang, J. Nanda, Structural Transformations in High-Capacity $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Cathodes, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2997–3005.
- [59] M. Tang, A. Dalzini, X. Li, X. Feng, P.H. Chien, L. Song, Y.Y. Hu, Operando EPR for Simultaneous Monitoring of Anionic and Cationic Redox Processes in Li-Rich Metal Oxide Cathodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 4009–4016.
- [60] R.W. Cheary, A. Coelho, Fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 109–121.
- [61] D.R. Black, D. Windover, A. Henins, J. Filliben, J.P. Cline, Certification of Standard Reference Material 660B, *Powder Diffr.* 26 (2011) 155–158.
- [62] K. Luo, M.R. Roberts, R. Hao, N. Guerrini, D.M. Pickup, Y.S. Liu, K. Edström, J. Guo, A. V. Chadwick, L.C. Duda, P.G. Bruce, Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen, *Nat. Chem.* 8 (2016) 684–691.
- [63] Y.P. Deng, Z.G. Wu, R. Liang, Y. Jiang, D. Luo, A. Yu, Z. Chen, Layer-Based Heterostructured Cathodes for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1–24.
- [64] J. Xu, F. Lin, D. Nordlund, E.J. Crumlin, F. Wang, J. Bai, M.M. Doeff, W. Tong, Elucidation of the surface characteristics and electrochemistry of high-performance LiNiO_2 , *Chem. Commun.* 52 (2016) 4239–4242.
- [65] J. Xu, E. Hu, D. Nordlund, A. Mehta, S.N. Ehrlich, X.Q. Yang, W. Tong, Understanding the degradation mechanism of lithium nickel oxide cathodes for Li-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 31677–31683.
- [66] M. Jarvinen, Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 525–531.
- [67] J.A. Leiro, M.H. Heinonen, F. Werfelf, E.G. Nordstrom, K.H. Karlsson, X-ray photoemission study of NaNuO_2 , *Philos. Mag. Lett.* 68 (1993) 153–157.
- [68] A. Cano, L. Reguera, M. Avila, D. Velasco-Arias, E. Reguera, Charge Redistribution Effects in Hexacyanometallates Evaluated from XPS Data, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020 (2020) 137–145.
- [69] M. Kunh, T. Sham, Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys, *Physical Review B*, 49 (1994) 1647.
- [70] S. Kasatkov, A. Fantin, A.M. Manzoni, S. Sakhonenkov, A. Makarova, D. Smirnov, E.O. Filatova, G. Schumacher, Chemical interaction and electronic structure in a compositionally complex alloy: A case study by means of X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 857 (2021) 157597.
- [71] J. Xu, F. Lin, M.M. Doeff, W. Tong, A review of Ni-based layered oxides for

- rechargeable Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 874–901.
- [72] M. Bianchini, M. Roca-Ayats, P. Hartmann, T. Brezesinski, J. Janek, There and Back Again—The Journey of LiNiO₂ as a Cathode Active Material, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 10434–10458.
- [73] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, Relationship between non-stoichiometry and physical properties in LiNiO₂, *Solid State Ionics*. 78 (1995) 123–131.
- [74] A. Chakraborty, S. Kunnikuruvan, S. Kumar, B. Markovsky, D. Aurbach, M. Dixit, D.T. Major, Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ and LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂, *Chem. Mater.* 32 (2020) 915–952.
- [75] R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcántara, J.L. Tirado, G. Bromiley, F. Bromiley, T. Boffa Ballaran, Lithium/nickel mixing in the transition metal layers of lithium nickelate: High-pressure synthesis of layered Li[Li_xNi_{1-x}]O₂ oxides as cathode materials for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*. 161 (2003) 197–204.
- [76] Y. Zhang, H. Li, J. Liu, J. Liu, H. Ma, F. Cheng, Enhancing LiNiO₂ cathode materials by concentration-gradient yttrium modification for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 2 (2021).
- [77] H.H. Ryu, G.T. Park, C.S. Yoon, Y.K. Sun, Suppressing detrimental phase transitions via tungsten doping of LiNiO₂ cathode for next-generation lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 18580–18588.
- [78] W.M. Seong, A. Manthiram, Complementary Effects of Mg and Cu Incorporation in Stabilizing the Cobalt-Free LiNiO₂ Cathode for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 43653–43664.
- [79] Q. Hao, F. Du, T. Xu, Q. Zhou, H. Cao, Z. Fan, C. Mei, J. Zheng, Evaluation of Nb-Doping on performance of LiNiO₂ in wide temperature range, *J. Electroanal. Chem.* 907 (2022) 116034.
- [80] G.-X. Huang, R.-H. Wang, X.-Y. Lv, J. Su, Y.-F. Long, Z.-Z. Qin, Y.-X. Wen, Effect of Niobium Doping on Structural Stability and Electrochemical Properties of LiNiO₂ Cathode for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 040533.
- [81] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1862–1870.
- [82] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J.P. Pérès, C. Poullierie, G. Prado, L. Fournès, F. Weill, Lithium batteries: A new tool in solid state chemistry, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 11–19.
- [83] C.S. Yoon, D.W. Jun, S.T. Myung, Y.K. Sun, Structural Stability of LiNiO₂ Cycled above 4.2 v, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1150–1155.
- [84] H. Li, N. Zhang, J. Li, J.R. Dahn, Updating the Structure and Electrochemistry of Li_xNiO₂ for 0 ≤ x ≤ 1, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2985–A2993.
- [85] D. Goonetilleke, A. Mazilkin, D. Weber, Y. Ma, F. Fauth, J. Janek, T. Brezesinski, M. Bianchini, Single step synthesis of W-modified LiNiO₂ using an ammonium tungstate flux, *J. Mater. Chem. A*. 10 (2022) 7841–7855.

Apéndice

A1. Síntesis de LiNiO_2 en atmósfera de aire y O_2 .

La síntesis de LiNiO_2 prístino y modificado con 10% en mol de cobre, se llevó a cabo en dos atmósferas en aire u oxígeno. Las muestras están etiquetadas de acuerdo, si se utilizó otro ion metálico diferente a Ni y a la atmósfera durante la síntesis (LNCuO-O_2 , LNO modificado con Cu y la síntesis en atmósfera de oxígeno). Para todos los compuestos, las reflexiones de los difractogramas coinciden con las reflexiones de la fase de LiNiO_2 (**Figura A1.1 a**), de estructura romboédrica con grupo espacial R-3m (166), identificadas mediante la ficha 00-082-2042; sin embargo, la muestra etiqueta LNCuO-O_2 presenta otra fase que corresponde a Li_2CuO_2 , indicando que Cu no se incorporó en la estructura de LNO. La relación de las intensidades de las reflexiones de los planos (003) y (104) ($I_{(003)}/I_{(104)}$), para los compuestos sintetizados en atmósfera oxígeno es mayor que los compuestos sintetizados en aire, indicando que el desorden catiónico disminuye.

Para corroborar que se obtuvo la fase correcta de LiNiO_2 se realizó NMR de Li para LNO-O_2 (**Figura A1.1 b**). El LNO cristaliza en una estructura romboédrica con grupo espacial R-3m, donde el Ni^{3+} y Li^+ tienen una geometría octaédrica unido a los oxígenos. El desplazamiento en 735 ppm es el resultado de contacto de Fermi asociado a la interacción inter-cadena por el camino Ni-O-Li-O-Ni, donde se lleva a cabo la transferencia de espín desde el Ni^{3+} paramagnético hacia el litio a través del oxígeno. La señal cercana a 0 ppm, se le asocia a Li_2CO_3 o LiOH que se forma en la superficie del material.

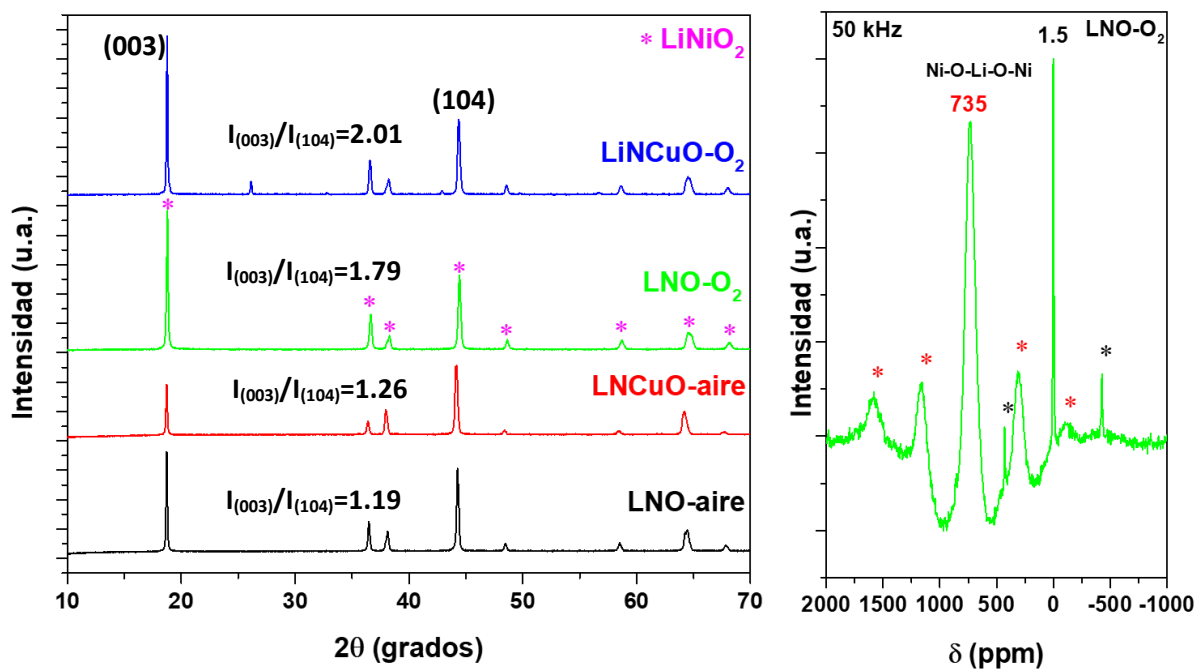


Figura A1.1 a) Difractogramas de los compuestos sintetizados de LNO puro y modificado con Cu, en diferentes atmósferas (indicado en la figura) y **b)** MAS-NMR de ^7Li de LNO-O_2 .

A2. Detalles de la celda in situ de XRD

Para identificar la transformación de fases a diferentes estados de carga del material activo durante la carga y descarga de la celda, se llevó a cabo un estudio de XRD in situ, utilizando una celda comercial (EL-CELL), **figura A2.1b**. Para montar la celda comercial en el equipo de XRD se diseñó una base de acero inoxidable que permite adaptarla (**figura A2.1c**). El proceso de operación se lleva cabo por diferentes pasos: (i) se ensambla la celda en una caja de guantes en atmósfera de argón, (ii) en un potenciostato V-mp3 se mide el potencial de circuito abierto para asegurar que se realizó bien el ensamble, (iii) se lleva la celda a medir al equipo de XRD para obtener el difractograma (**figura A2.1e**), (iv) posteriormente se vuelve a conectar la celda en un potenciostato y se programa para cargar la batería hasta un potencial de interés; después se desconecta para medir el patrón de XRD, y así sucesivamente para obtener difractogramas a diferentes estados de carga.

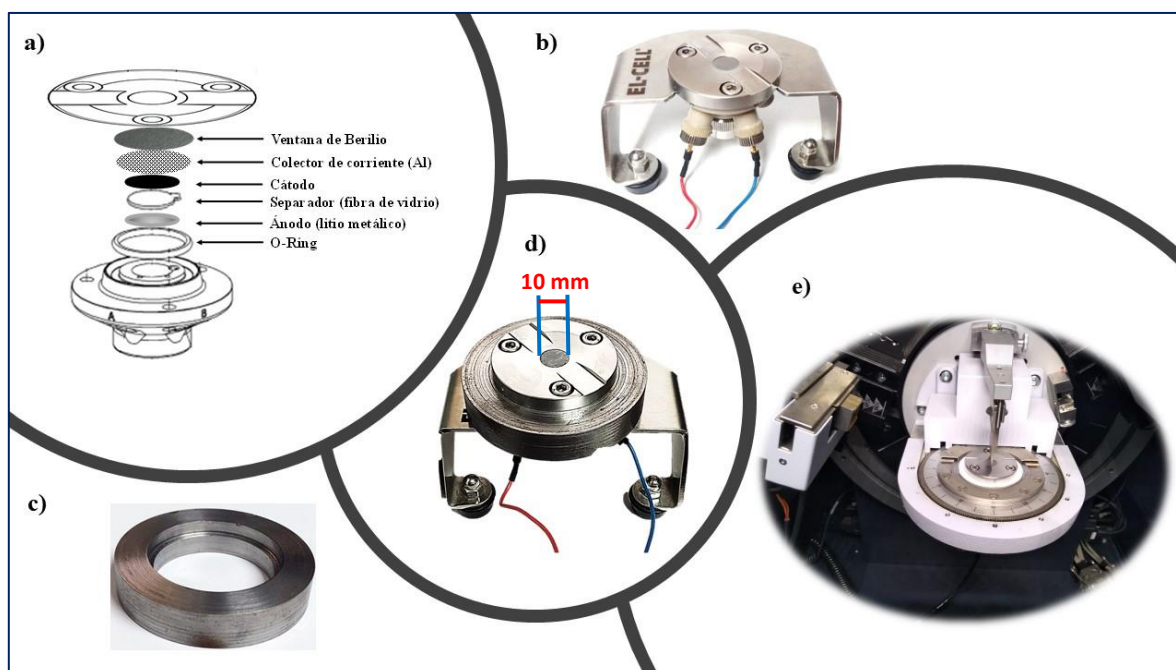


Figura A2.1 Detalles de la celda in situ de XRD: **a)** componentes de celda, **b)** celda comercial (EL-CELL), **c)** base diseñada de acero inoxidable, **d)** celda adaptada en la base y **e)** montaje de la celda en el equipo de XRD.

A3. Detalle de la deconvolución de las reflexiones para calcular las fracciones de las fases en diferentes estados de carga.

Las reflexiones (003) y (101) en diferentes estados de carga fueron deconvolucionados para determinar las fracciones de fases de original y la fase formada de LNO y Cu-LNO. La deconvolución se muestra en la **figura A3.1** (como ejemplo). Brevemente, para cada par de picos, se propuso una función gaussiana para ajustar la altura y la amplitud de estos picos, el área bajo cada sección de pico se asignó a la proporción de la cantidad de fase.

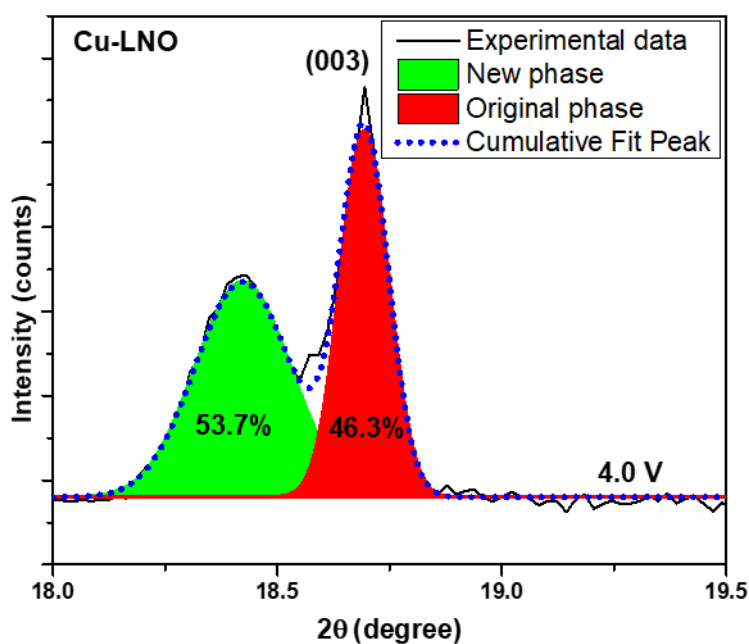


Figura A3.1 Patrón de DRX deconvolucionado de la muestra de Cu-LNO sometida a 4.0 V vs Li^0/Li^+ . El área bajo la curva de color rojo corresponde a la cantidad de la fase original, mientras que la zona verde corresponde a la fase formada.

PAPER



Cite this: *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4549

Unraveling the effects on lithium-ion cathode performance by cation doping $M\text{-Li}_2\text{CuO}_2$ solid solution samples ($M = \text{Mn, Fe and Ni}$)[†]

M. A. Martínez-Cruz,^a A. Yañez-Aulestia,^b G. Ramos-Sánchez,^{*c}
M. Oliver-Tolentino,^{id} ^{*c} M. Vera,^{id} ^a H. Pfeiffer,^{*b} D. Ramírez-Rosales^d and
I. González^a

Cation doping is one of the most dynamic strategies to enhance the electrochemical properties of cathode materials for lithium-ion batteries. Nevertheless, the maximum partial substitution capacity depends on the solubility of each metal ion, and so the formation of impurities is a very common consequence. Thus, the correlation between electrochemical performance and the doping effect is frequently unknown. In this study, the effect of the partial substitution of copper by manganese, iron or nickel in Li_2CuO_2 is evaluated, as well as the effect on the electrochemical performance of the modified Li_2CuO_2 samples as lithium ion battery cathode materials. XRD characterization confirmed single phase formation for all samples, and the incorporation of the transition metal in the Li_2CuO_2 structure was evaluated by XRD profile fitting, EPR and ^7Li -NMR. The results showed modifications in intra- and inter-chain interactions, associated with the variations in the Cu–O–Cu bond angle and changes in magnetic order, due to the presence of the doping transition metal. Among all samples, only manganese partial substitution reveals a drastic improvement in the electrochemical stability during the charge/discharge processes even at potentials higher than 3.9 V. It was corroborated that the higher stability is attributed to (i) the increase in the superexchange interactions between the copper sites and manganese, directly modifying lithium diffusivity and electronic conductivity, both inferred from dynamic thermogravimetric analysis for CO_2 sorption and conductivity tests, respectively and (ii) the lower propensity to enable O_2 evolution during several charge cycles. These results are totally attributed to manganese cation partial substitution, which has a huge impact on the utilization of copper-based materials in real applications.

Received 24th January 2020,
Accepted 27th February 2020

DOI: 10.1039/d0dt00273a

rsc.li/dalton

Introduction

Finding novel materials for lithium ion batteries (LIB) is a counter-clock race fueled by the necessity of achieving an

economy based on renewable energy sources.¹ Since new solid-state compounds are difficult to rationalize, the modification of existing materials can lead to a more direct route to the discovery of materials with enhanced properties.^{2,3} Among the many modification routes, cation doping, *i.e.*, metal ion exchange, or inclusion of one ion within the crystal lattice, is an efficient way to improve the properties of several materials.^{1,4–6} Cation doping has resulted in the improvement of the specific characteristics of several materials. For instance, the electronic conductivity of LiFePO_4 is increased by Zn doping resulting in increased lithium ion diffusion.⁷ For other materials such as LiMn_2O_4 , which undergoes significant changes during charging, doping has improved the structural stability. When it is doped with several metal ions (Al ,⁸ Ni ,⁹ and Co^{10}), the structural/cycling stability and operating voltage are drastically improved.

For lithium ion batteries, the attainment of stable cycling operation is one of the fundamental properties of all active materials. In this regard, Li_2CuO_2 has been studied as an

^aUniversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, 09340 Ciudad de México, Mexico

^bLaboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito exterior s/n, 04510 Del. Coyoacán Ciudad de México, Mexico. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx

^cCONACYT – Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, 09340 Ciudad de México, Mexico. E-mail: gramossa@conacyt.mx, miguel.oliver@conacyt.mx

^dInstituto Politécnico Nacional-ESFM, Av. IPN S/N, Edif. 9 U.P. Zacatenco, Col. San Pedro Zacatenco, México City 07738, Mexico

[†]Electronic supplementary information (ESI) available: Fe⁵⁷-Mössbauer spectra of Fe– Li_2CuO_2 , EPR spectrum of Mn– Li_2CuO_2 at 77 K, SEM micrographs of samples, ^7Li MAS NMR spectra of Li_2CuO_2 at 55 kHz, charge–discharge profiles in the first cycle for the $\text{Li}^0/1$ M LiPF_6 EC : DMC : EMC 1 : 1 : 1/(active material–CSP–PVDF: 75–15–10 wt%) cell cycled at C/15 at room temperature and dQ/dV curves calculated from discharge curves. See DOI: 10.1039/D0DT00273A

active material for an LIB cathode, due to its (i) high theoretical capacity (490 mA h g^{-1}), associated with the presence of two lithium ions within the structure and (ii) the low cost of copper. Unfortunately, lithium cuprate does not perform well, mainly due to irreversible phase transitions from orthorhombic to monoclinic crystal phases during cycling. Moreover, Li_2CuO_2 has a high probability to enable oxygen evolution at high potentials, due to oxygen density of states, which are higher than those of copper, particularly, when Cu^{3+} is formed during lithium ion deinsertion to afford LiCuO_2 .^{11–13} In this sense, different theoretical reports have confirmed that cation doping is a good strategy to avoid oxygen evolution, decreasing the density of states over oxygen and thus improving the stability of the cathode material, over long term.^{14,15}

Although the doping process is an excellent strategy for the modification of the properties of materials, one of its main drawbacks is that real doping is not always achieved. Although in several occasions the doping effect is reported, secondary phase formation is also possible, which can also lead to interesting changes in the properties of materials. For the specific case of Li_2CuO_2 , the inclusion of nickel into the crystal lattice has been reported. In fact, it is believed that the similar Cu^{2+} and Ni^{2+} ion sizes allow the formation of an $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ solid solution at all compositions, $x = 0–1$. However, there are some important controversies about that, which are discussed here. Previous reports have indicated that the specific capacity for lithium intercalation increases with the increase of Ni content up to a maximum specific capacity of 250 mA h g^{-1} for $x = 0.5$, also exhibiting a good reversibility for charge and discharge cycles.¹⁶ Further works have reported that it is only possible to achieve $x = 0–0.4$ in $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, because for $x > 0.4$ compositions, secondary phases are formed, such as NiO or different Li containing compounds. For $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ samples with $x = 0.1$ and 0.2 the addition of Ni improves their specific capacities suitable for their use as LIB materials.¹⁷ Other reports have concluded that doping Li_2CuO_2 at higher concentration is not always possible. For example, the inclusion of Fe in Li_2CuO_2 forms a $\text{Li}_2(\text{Cu}_{1-3x/2}\text{Fe}_x)\text{O}_2$ solid solution with $x = 0.05$, and this value indicates the maximum solubility of Fe in Li_2CuO_2 , since higher Fe concentrations ($x > 0.05$) produce secondary phases (CuO and Fe_2O_3).¹⁸

Therefore, it is a fundamental matter in materials science to determine the limit of solubility of the dopant and analyze the effect of the dopant on the properties of the materials. In this regard, there are controversies on the effect of doping Li_2CuO_2 with Ni. On the one hand, $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ formation (supposedly pure) demonstrates that the electrochemical reversibility of Li_2CuO_2 can be improved by partial copper substitution with 50% Ni^{2+} . It was also demonstrated that both nickel and oxygen are redox active during the delithiation of $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ and a reversible $\text{Ni}^{2+/3+}$ couple contributes to approximately 125 mA h g^{-1} of the total capacity.¹⁹ In this context, a previous work has explored different strategies to improve the electrochemical properties of Li_2CuO_2 , such as the formation of a solid solution ($\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$). However, the

results revealed the presence of $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}^{2+}_{0.054(1)}\text{Cu}^{2+}_{0.054(1)}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0(1)}$ as a secondary phase and it was shown that the presence of this phase has a positive effect on the LIB system, providing greater stability and reversibility.²⁰ Aguilar-Eseiza *et al.* demonstrated by *ex situ* X-ray diffraction that this secondary phase is the one that maintains its crystalline structure after one full charge/discharge cycle. Furthermore, by electrochemical characterization it was revealed that the discharge profile shows redox processes associated with the secondary phase $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}^{2+}_{0.054(1)}\text{Cu}^{2+}_{0.054(1)}](\text{Ni}^{3+}_{0.5}\text{Cu}^{3+}_{0.5})\text{O}_{2.0(1)}$ which help to maintain after 50 charge/discharge cycles a capacity close to 150 mA h g^{-1} .²⁰ Another strategy, recently reported, was the replacement of oxygen by fluorine ions to improve the electrochemical properties of Li_2CuO_2 . This was demonstrated by differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), where the evolution of oxygen is inhibited during the charging process, even at potentials higher than 3.9 V . This behavior was attributed to changes in the density of states close to the Fermi level, brought about by doping with fluorine, decreasing the contribution of oxygen.²¹

Thus, in order to understand the effect of the partial replacement of the transition metal ions in Li_2CuO_2 without the presence of secondary phases and to analyze the changes in the properties of these materials attributed to doping, the solubility of Ni, Fe and Mn transition metals in Li_2CuO_2 is first evaluated. Then, all these materials were thoroughly characterized by spectroscopic and crystallographic techniques. Finally, the effect on the electrochemical properties and lithium diffusion is evaluated, showing that the cation-doping of Li_2CuO_2 with different transition metals (TMs), specifically manganese, improved the electrochemical and structural stability at different charge and discharge cycles.

Experimental section

Li_2CuO_2 samples, modified with different transition metals (TMs) at low concentrations, were obtained by solid-state reaction. For the pristine Li_2CuO_2 synthesis process, lithium oxide (Li_2O 97%, Aldrich) and copper oxide (CuO 99%, Meyer) were used as precursors in a 1:1 molar ratio. For the modified phase syntheses, manganese oxide (MnO 97%, Meyer), iron oxide (Fe_2O_3 97%, Meyer) and nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%, Meyer) were used as doping metal precursors, comprising 5%mol in the TM:Cu ratio. For all cases, the precursors were ground in an agate mortar, using a 20 wt% excess of lithium oxide to compensate for the lithium sublimation effect,¹⁸ and the powder mixtures were heat treated at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h in air. Modified samples are labeled as a function of the TM used as follows: Mn- Li_2CuO_2 , Fe- Li_2CuO_2 and Ni- Li_2CuO_2 , respectively.

The samples were thoroughly characterized in order to determine their real nature, as single phases or mixed phases, by spectroscopic/structural techniques. X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a Bruker D8 Advanced diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in steps of

0.020415° for 38.4 s per point, in the 15 to 70° 2θ range at room temperature. Solid-state ^7Li nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were acquired at room temperature under magic angle spinning (MAS) conditions at 50 and 55 kHz on a Bruker AVANCE-II 300 NMR spectrometer. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectra were recorded using a Bruker Elexsys E-500-II EPR spectrometer operating at X-band frequency (9.4315 GHz), with 100 kHz field modulation and phase sensitive detection to obtain the first derivative signal. EPR measurements were carried out at 300 and 77 K. As for determination of signal intensity, we employed the peak-to-peak intensities. However, for calibration we always checked them by the double integration method. Cryogenic temperatures were achieved and controlled using a Cryo-Instruments ER 4141VT temperature and gas flow controller. All CW EPR data were acquired under non-saturated, slow-passage conditions. Mössbauer spectra were recorded at room temperature with a Wiss El Elektronik GmbH MRG500 conventional constant acceleration spectrometer, equipped with a krypton proportional detector. Chemical isomer shift (IS) data are given relative to $\alpha\text{-Fe}$. Absorption spectra were fitted by using the NORMOS program. CO_2 capture experiments were performed using a thermobalance (TA Instruments, model Q500HR), under dynamic conditions. Thermograms were obtained from 30 to 850 °C, using a saturated CO_2 atmosphere (60 mL min^{-1} , Praxair, grade 2.8). For the microstructural characterization of all these samples, the morphology and surface features were observed by scanning electron microscopy (SEM), using a JEOL JMS-7600F microscope.

For electrochemical measurements, LIB cathodes were constructed with 75% of the as-synthesized sample, 15% of carbon Super-P (TIMCAL) and 10% of polyvinylidene fluoride (Sigma-Aldrich), which were used to form 1.3 cm-diameter 0.5 mm-thick electrodes (28 mg). The cathodes were tested in ECC-Combi cells, using Li foil as the anode and 150 μL of 1 M LiPF_6 (ethylene carbonate, EC:dimethyl carbonate, DMC:diethyl carbonate, DEC 1:1:1 v/v) as the electrolyte, impregnated on a glass fiber separator (Whatman 0.6 mm thickness). Electrochemical cells were assembled in an argon-filled glove box. Then, the cells were charged and discharged at Constant Current (CC) at C/15 using the theoretical capacity of Li_2CuO_2 in a Biologic VMP-3 multichannel potentiostat.

The electronic conductivities of pristine Li_2CuO_2 and Mn- Li_2CuO_2 samples were determined by the 2 contact *in situ* press method as reported by Lei Sun *et al.*²² For this process, a determined amount of powder was placed in a circular sample holder with a diameter of 1.3 cm and pressed at 3 metric tons for 2 min. After that, the sample holder was connected to a high precision multimeter Keithley 2450 and the electrical resistance measured. All measurements were carried out under room conditions at a temperature of around 20 °C and a relative humidity of around 20–30%. The thickness of the sample was measured with a precision micrometer (Mitutoyo) with a resolution of 1 μm .

The electrical conductivity was calculated according to the following eqn (1):

$$\sigma = \frac{t}{RS} \quad (1)$$

where t , R , and S correspond to the sample thickness, measured resistance, and the surface area of the sample.

Results and discussion

Structural and spectroscopic characterization

The Li_2CuO_2 structure can be described as consisting of edge-sharing $[\text{CuO}_4]$ nearly square planar units lying on the bc plane which are linked together along the b axis. The resulting $[\text{CuO}_2]$ chains are stacked in the a axis direction and joined by $[\text{LiO}]$ layers (Fig. 1).

Based on the Li_2CuO_2 structural and compositional features, the copper atoms were partially substituted by the following transition metals (TM): iron, nickel and manganese. These TM were selected based on the solid solution approach for the rational design of advanced lithium-containing solid-solutions, which makes use of thermodynamic considerations and conductivity measurements. This proposition was initially presented by Thangadurai and Weppner, using lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) as a ceramic base,²³ establishing that a ceramic solid solution may be produced by the addition of different metal oxides having more negative Gibbs free energy of formation (ΔG_f) than the oxide base, CuO in this case ($-128.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ref. 24)). Thus, in the present solid-solution cases, the ΔG_f values of the corresponding TM oxides included are more negative than that of CuO; Fe (Fe_2O_3 , $-744.8 \text{ kJ mol}^{-1}$), Ni (NiO , $-211.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) and Mn (MnO_2 , $-464.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).²⁴ It must be pointed out that Fe and Mn oxidation states were elucidated and confirmed by different spectroscopic techniques, as described below.

The X-ray diffraction patterns of synthesized pristine and TM-containing Li_2CuO_2 samples were fitted by the Le Bail

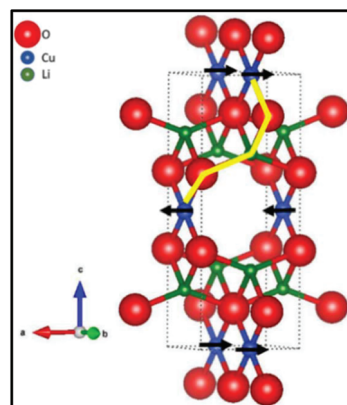


Fig. 1 Schematic representation of the crystal structure of Li_2CuO_2 ; the black arrows depict the atomic magnetic moment and the yellow line represents the interchain (IC) interaction.

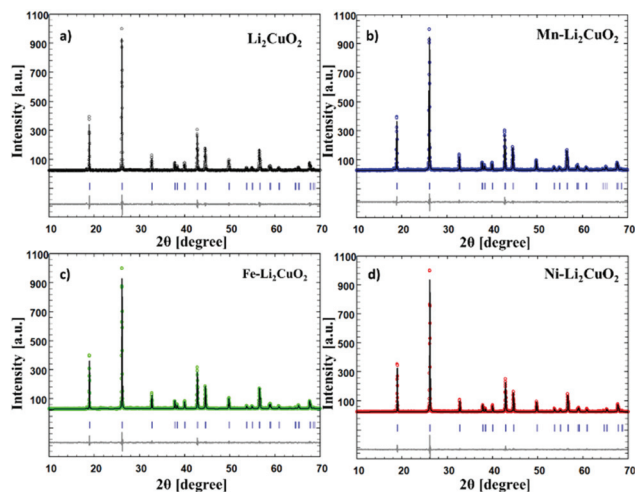


Fig. 2 XRD patterns of pristine Li_2CuO_2 (a), $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ (b), $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ (c) and $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ (d) modified samples with the TM indicated in the figure. The open circles and upper solid line correspond to the experimental and calculated data, respectively; the lower curve is the difference between them. Vertical marks represent the Bragg reflections associated with the Li_2CuO_2 phase.

method, using FULLPROF software (Fig. 2). The adjustments revealed that all these materials crystallized in orthorhombic structure with the space group $Immm$, without the presence of any secondary phase. The XRD patterns of the $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ and $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ samples indicate that all these materials are isostructural to the pristine Li_2CuO_2 and none of them produced new crystalline phases. Further experimental results using 10% of TMs during synthesis reveal the presence of diffraction peaks related to Fe_2O_3 and LiFeO_2 for the Fe-containing Li_2CuO_2 sample, indicating that the dopant concentration limit is surpassed.¹⁸

Conversely, for Mn- and Ni-containing Li_2CuO_2 samples there is no secondary formation, *i.e.* the TM solubility of these metals is higher (data not shown). However, in order to make a fair comparison between all these samples, hereafter the analyzed samples correspond to those containing 5 mol% of each transition metal.

The calculated unit cell parameters from the Le Bail fitting method (Table 1) reveal slight modifications for partially substituted samples, suggesting the likely formation of a solid solution. The $\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$ sample exhibited the highest cell contraction, which can be associated with Cu^{2+} and Ni^{2+} ionic

Table 1 Experimental cell parameters obtained through pattern modeling processes

Parameter	Li_2CuO_2	$\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$	$\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$	$\text{Ni-Li}_2\text{CuO}_2$
a (Å)	3.659	3.659	3.657	3.660
b (Å)	2.859	2.859	2.858	2.855
c (Å)	9.386	9.387	9.380	9.369
Vol (Å ³)	98.173	98.194	98.030	97.887
R_{wp}	14.4	12.7	13.0	11.8
χ^2	0.913	0.749	0.727	0.572

ratio variations, from 71 to 63 pm,²⁵ respectively. Due to the fact that these samples are obtained in a slightly oxidizing atmosphere (air), iron and manganese might suffer changes in their oxidation states within the structures. So, with the aim of evaluating the oxidation state of Fe in $\text{Fe-Li}_2\text{CuO}_2$ and Mn in $\text{Mn-Li}_2\text{CuO}_2$ samples, Mössbauer and EPR experiments were carried out, respectively. The ⁵⁷Mössbauer spectra (Fig. S1†) exhibited an isomer shift (δ) at 0.23 mm s^{-1} attributed to Fe^{3+} , which is lower than that reported for Fe^{3+} , in a six coordinated complex.²⁶ This result suggests that iron is in a four-coordinate environment with $S = 3/2$, due to its greater covalent character. Furthermore, the large quadrupole splitting (Δ) is 0.63 mm s^{-1} , indicating the asymmetric iron environment. From this result, it is possible to establish that iron has a square planar coordination with an oxidation state of Fe^{3+} , whereas the EPR spectrum (Fig. S2†) shows a signal with two contributions (will be fully discussed below). The Mn ion enters the Li_2CuO_2 lattice by replacing the Cu ions and acquires a planar square coordination. The most likely oxidation state for this coordination is Mn^{4+} ; since Mn^{2+} has values of $g = 1.99$ and $g > 2$, while Mn^{3+} is not EPR visible in this coordination.^{27,28} Fig. S3† shows the secondary electron images of the pristine and metallic ion modified Li_2CuO_2 samples. All samples show highly agglomerated polyhedral particles, whose average particle size is around 10–20 μm . Metal-containing Li_2CuO_2 samples seem to show a slightly higher surface corrugation. In fact, these poor microstructural properties are in good agreement with the synthesis method, solid-state reaction.

Although the XRD analysis suggests the incorporation of all doping metals, the marginal changes in the Li_2CuO_2 cell parameters may not be considered as irrefutable. So, other techniques are necessary to confirm the incorporation of TM in the Li_2CuO_2 crystalline cell. In this context, EPR and ⁷Li NMR-MAS were carried out, with the aim of evaluating the changes in the local phenomena in Li_2CuO_2 due to the partial substitution of copper by each TM used.

The EPR spectrum of the Li_2CuO_2 sample presents a broad singlet signal with $g = 2.0468$ with a line width (I) of 846 G (Fig. 3), attributed to Cu^{2+} in square planar coordination, CuO_4 , with $S = 1/2$, as reported in ref. 27. The EPR intensity ratio (RI), between the signal at 77 and 300 K ($I_{77 \text{ K}}/I_{300 \text{ K}}$), is 1.9301. This value is lower than 3.8, indicating that Li_2CuO_2 has mainly an antiferromagnetic (AFM) arrangement. This

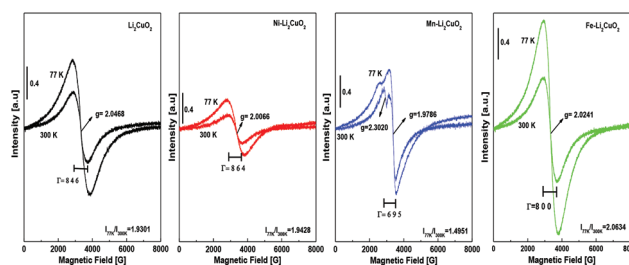


Fig. 3 EPR spectra of pristine Li_2CuO_2 and modified Li_2CuO_2 samples with different TMs at 77 and 300 K.

phenomenon is produced due to the magnetic anisotropy associated with the ferromagnetic behavior along the *b* and *a* axes, mediated by intra-chain interactions assigned to the Cu–O–Cu bond with an angle of 94° and AFM ordering in the *c* axis by inter-chain interactions (see Fig. 1).^{29,30} The modification in the Cu–O–Cu bond angle can promote the ferromagnetic–antiferromagnetic crossover,³¹ as the partial incorporation of the TM on the Cu²⁺ sites can modify p–d hybridization, leading to changes in the AFM character and variations in the *g* value associated with Cu²⁺.³¹

The Fe–Li₂CuO₂ EPR spectrum exhibits a *g* value of 2.0241, and this signal is composed of the contributions of Cu²⁺ (*S* = 1/2) and Fe³⁺ (*S* = 3/2) and there is a magnetic competition between the AFM coming from the Cu²⁺ ions and the ferromagnetism (FM) due to the Fe³⁺ ions. The contribution of the ferromagnetic ordering to the EPR signal is reflected in the intensity increase at both 300 and 77 K, with respect to the Li₂CuO₂ intensity. However, the RI implies that the antiferromagnetic system due to the Cu ions is predominant. Nevertheless, the EPR spectrum of the Ni–Li₂CuO₂ sample shows a *g* value of 2.0066, assigned only to Cu²⁺, since Ni²⁺ in a square planar coordination has *S* = 0, and so there is no EPR signal. This *g* value is close to the free electron value (*g* = 2.0023) involving a weak spin–orbital couple and the RI value (<3.8) indicates the AFM behavior. Both parameters suggest structural distortions in the CuO₄ squares; this result is in good agreement with the Li₂CuO₂ structural changes observed by XRD, explaining the highest cell contraction observed for the Ni–Li₂CuO₂ sample.

The EPR spectrum of the Mn–Li₂CuO₂ sample exhibits the contribution of two perfectly defined paramagnetic species, Cu and Mn. The 300 K spectrum shows two features with *g* values of 2.0345 for Cu²⁺, which was previously reported for Li₂CuO₂,^{32,33} and 1.9786 for Mn⁴⁺ ions. The feature with *g* = 2.3020 is part of the singlet of the Li₂CuO₂ spectrum and emphasis is placed on it to rule out the possibility that this signal comes from Li⁺ O[−] defects which appear at *g* = 2.1440.³⁴ Due to the smaller Mn⁴⁺ ionic radius (53 pm) than Cu²⁺ (73 pm), the substitution of Cu by Mn induces distortion in the Li₂CuO₂ lattice. Such distortion could break, partially or totally, the inter-chain exchange path and reinforce the intra-chain exchange path where Mn was replaced,³⁵ whereas the increase in the exchange and superexchange interactions of Mn is inferred from the decreased line width of the EPR signal, assigned to the Mn⁴⁺ ions, upon lowering the temperature from 300 K (*Γ* = 435) to 77 K (*Γ* = 326). On the other hand, the line width associated with Cu²⁺ in Mn–Li₂CuO₂ is the smallest in comparison with those in Li₂CuO₂, Ni–Li₂CuO₂ and Fe–Li₂CuO₂, which indicates that the dipole–dipole interaction of the copper ions decreases. This can be attributed to the fact that the distance between the copper sites increases, which can be correlated with the cell volume expansion shown by the Mn–Li₂CuO₂ sample (Table 1).

The combination of both effects could imply that the Mn⁴⁺ ions (*S* = 3/2) when incorporated in the orthorhombic cell replacing some Cu²⁺ sites would act as donor-like centers.

This, coupled with the fact that EPR spectra show no defect features, such as Li⁺ or O^{2−} defects, would lead to the increase of available electrons for reasons of charge compensation.³⁴

The ⁷Li NMR spectra of the pristine Li₂CuO₂ samples depict two well-defined signals (Fig. 4), at up-field (~0 ppm) and down-field (340 ppm), and the specific spinning frequencies are observed at 800 and −150 ppm (Fig. S4†). The signal at 340 ppm in Li₂CuO₂, emerges as the result of the Fermi contact associated with the inter-chain (IC) interaction by the Cu–O–Li–O–Cu path,³⁶ where the spin transfer from the paramagnetic copper towards lithium through oxygen takes place along the *c*-axis (see Fig. 1). On the other hand, the signal near 0 ppm has been observed for other Li–TM compounds and Li-containing ionic salts, attributed to the lithium ions in a tetrahedral chemical environment.³⁷

The fact that all samples (pure and doped) present similar signals in the ⁷Li NMR spectra indicates that the changes in the lithium local chemical environment associated with different d–p hybridization between TM and oxygen are subtle but effective, since small shifts are observed for all samples. The ⁷Li NMR spectra of Mn–Li₂CuO₂ and Ni–Li₂CuO₂ show other small signals at 32.3 (Fig. 4b) and 122.4 ppm (Fig. 4c), respectively. These new signals suggest different spin transfer processes associated with the presence of spin interaction chains Cu–O–Li–O–Ni and Cu–O–Li–O–Mn. Thus, it is demonstrated that the doped transition metals are indeed included within the crystal structure of Li₂CuO₂, leading to changes in the paramagnetic arrangement and different local chemical environments of lithium. It is important to note that these changes are totally attributed to single phase materials, and thus all changes in the materials' properties determined in the following sections are related to the intrinsic properties of each solid solution.

Nevertheless, with the aim of further understanding the signal near 0 ppm, ⁷Li NMR experiments were carried out for Li₂CuO₂ treated at three different temperatures under CO₂ rich

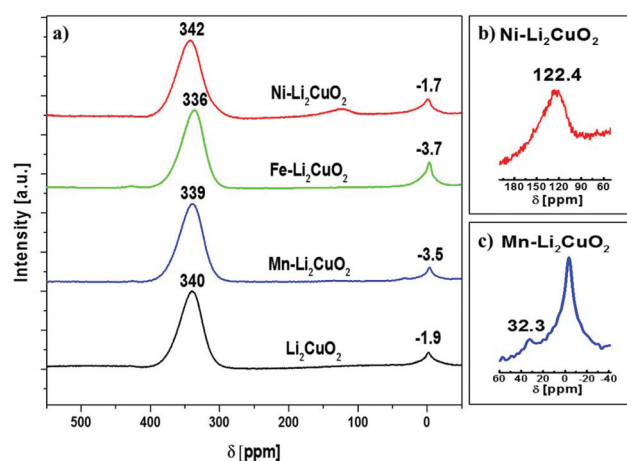


Fig. 4 ⁷Li MAS NMR spectra of pristine Li₂CuO₂ and samples modified with TMs (a); the x-axis expanded to show other signals for Mn–Li₂CuO₂ (b) and Ni–Li₂CuO₂ (c).

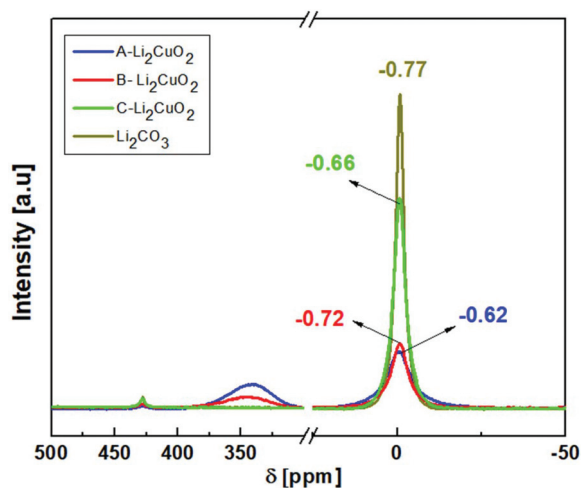


Fig. 5 ${}^7\text{Li}$ MAS NMR spectra of pristine Li_2CO_3 and A- Li_2CuO_2 samples, exposed to the atmosphere at room temperature for four months, the B- Li_2CuO_2 sample, exposed to CO_2 flux at 350 °C for 180 minutes and the C- Li_2CuO_2 sample, exposed to CO_2 flux at 700 °C for 180 minutes.

conditions to promote sample carbonation (Fig. 5). The samples are labeled A- Li_2CuO_2 (aged sample), B- Li_2CuO_2 (sample carbonated at 350 K) and C- Li_2CuO_2 (sample carbonated at 700 K), in addition to Li_2CO_3 included for comparison purposes. The ${}^7\text{Li}$ signal for Li_2CO_3 appears at -0.77 ppm, whereas for sample A- Li_2CuO_2 two signals at 340 and -0.62 ppm are observed. The first signal is attributed to the Li_2CuO_2 IC interaction by the Cu-O-Li-O-Cu path, as described above,³⁶ while the second signal can be associated with lithium in ionic compounds, such as Li_2CO_3 , which can be formed on the Li_2CuO_2 particle surface after the aging process. A similar spectrum is exhibited by the sample B- Li_2CuO_2 , where the signal close to zero ppm increases its intensity while the one at 340 ppm decreases. Thus, the presence of superficial Li_2CO_3 was increased due to the chemisorption process.^{18,38} On the other hand, the sample C- Li_2CuO_2 (treated at temperatures at which full carbonation should occur) shows only one signal at -0.66 ppm, indicating complete sample carbonation due to the CO_2 bulk reaction with lithium.^{18,38} In other words, as Li_2CuO_2 reacted, the IC was not present anymore and the signal at 340 ppm disappeared. Thus, the signal for pristine Li_2CuO_2 at -1.9 ppm (Fig. 4) indicates that the lithium nucleus is shielded, and lithium is located in environments where the spin transfer does not occur. However, the different chemical shift than in Li_2CO_3 and the absence of signals in ${}^{13}\text{C}$ -NMR spectra (figure not show) confirm that Li does not form surface carbonates. The lithium chemical environment is very similar to lithium in ionic form but definitively the chemical shift does not correspond to this kind of compound.

Electrochemical properties

The electrochemical behavior of all modified Li_2CuO_2 materials was studied by means of charge/discharge experi-

ments, using the synthesized material as the working electrode. The potential vs. capacity profiles of all these materials were evaluated in a potential window of 1.5 to 4.2 V (Fig. 6). It is important to note that the charge/discharge process was performed at very low C-rates (C/15). Thus, the voltage is expected to represent the equilibrium voltage for the deintercalation process. Each sample shows two main processes; one around 3.25 V and the other close to 4.2 V, which are more evident using the dQ/dV profiles (see the square inset of Fig. 6). The first redox process is associated with the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ redox couple, along with orthorhombic/monoclinic transformation.^{13,16} As the voltage for the first process is very similar for the pristine Li_2CuO_2 sample, as well as for the Mn- and Ni-containing samples, these doping processes have no effect on the Li-host interaction energy. On the other hand, for Fe substitution the voltage is around 5 mV higher than those previously mentioned, reflecting a slight increase in the Li-host interaction energy. The second plateau, for all these materials, occurs close to 4.2 V and no drastic differences are observed among the samples (the similarity is highlighted on the dQ/dV curves). This process is usually associated with oxygen evolution and thus, all samples have a high probability to enable oxygen evolution at high voltages during the first cycle.^{11–13} Therefore, most of the changes observed in the modified Li_2CuO_2 samples are presented in terms of the specific capacity during the first plateau. This result reflects the changes in the specific transition metal for each sample, with a higher specific capacity observed for the Ni-modified Li_2CuO_2 sample, similar to the Mn-containing case, and a lower specific capacity observed for the Fe-modified sample, all of them in comparison to the pristine Li_2CuO_2 sample.

To analyze and correlate the changes occurring during lithium deintercalation, these samples were investigated by

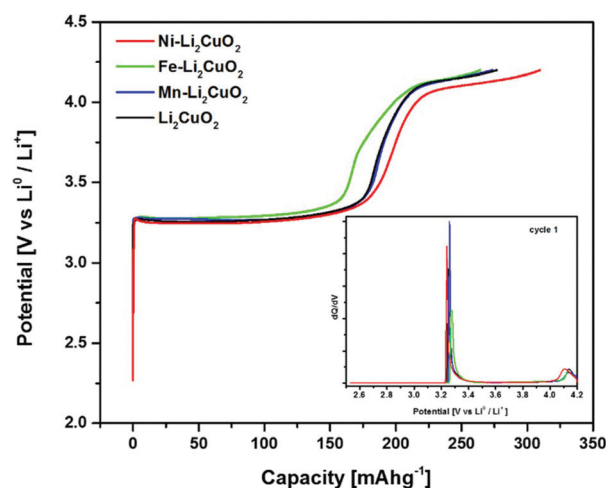


Fig. 6 Charge profiles for the $\text{Li}^0/1$ M LiPF_6 EC : DMC : EMC 1 : 1 : 1/ (active material-CSP-PVDF: 75–15–10 wt%) cell cycled at C/15 at room temperature. The inset shows dQ/dV curves calculated from the potential versus capacity curves.

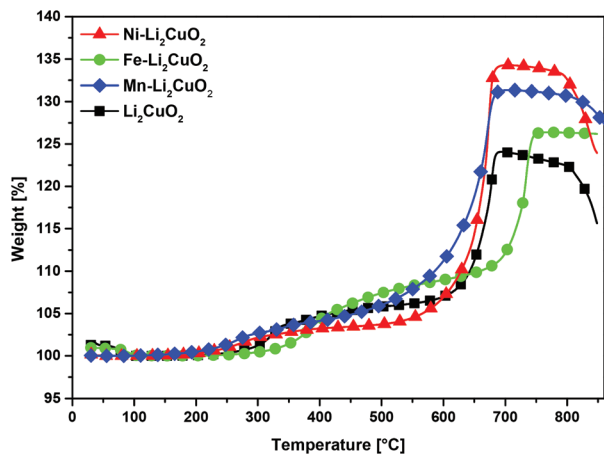


Fig. 7 Dynamic thermogravimetric analysis of pristine Li_2CuO_2 and samples modified with TMs in a saturated CO_2 atmosphere.

dynamic thermogravimetric analysis, using a CO_2 atmosphere in the temperature range of 30 to 850 °C (Fig. 7). It is well known that lithium ceramics, Li_2CuO_2 among them, are able to chemically trap CO_2 at high temperatures, where this process highly depends on lithium mobility. Thus, the present results show the variations in Li mobility as a function of the TM added to Li_2CuO_2 . Although electrochemical delithiation and CO_2 chemical capture by lithium reaction are fundamentally different, both share common characteristics such as a surface-type reaction and lithium diffusion towards the surface. In general, four different processes occur during CO_2 capture (Fig. 7): (a) the dehydration of the Li_2CuO_2 particle surface, where water molecules are evaporated at around 100 °C; (b) surface CO_2 chemisorption from 250 to 500 °C; (c) bulk CO_2 chemisorption between 650 to 750 °C (these two processes imply Li_2CO_3 formation) and (d) the CO_2 desorption process at temperatures higher than 750 °C. In comparison to pristine Li_2CuO_2 , the superficial CO_2 reaction process occurs at lower temperatures in the Ni- Li_2CuO_2 and Mn- Li_2CuO_2 samples, while the Fe- Li_2CuO_2 sample requires a higher temperature to start reacting (200–350 °C). Drastic changes are observed in the bulk carbonation process among these samples, as this mechanism is directly related to the lithium ion bulk diffusivity. So, for the Ni- and Mn-containing Li_2CuO_2 samples the carbonation process starts at much lower temperatures, indicating that the Li ions have higher mobility to reach the surface in comparison to the pristine Li_2CuO_2 , where they react with gaseous CO_2 . Moreover, the total CO_2 capture on these two samples was the highest among all of them. On the other hand, the bulk carbonation of the Fe-modified Li_2CuO_2 sample occurs at higher temperatures. Thus, it is corroborated that the specific capacity for Li deintercalation of the Fe- Li_2CuO_2 sample is lower than that for the other TM-containing Li_2CuO_2 samples (Ni and Mn), since surface and bulk carbonation processes require more energy to proceed (higher temperatures). For the Mn- Li_2CuO_2 sample, just a slight improvement in specific capacity is observed, and thus other mecha-

nisms should play a fundamental role, although the lithium diffusivity is definitively higher.

Coming back to the electrochemical performance, all these samples presented further changes during the electrochemical discharge (Fig. S5a†). The specific capacity is higher for the Ni- and Mn-containing Li_2CuO_2 samples, while the specific capacity for the Fe-modified sample is very similar to that of the unmodified Li_2CuO_2 sample. The dQ/dV profiles show a redox process down to 3.0 V (Fig. S5b†), attributed to the lithiation/transformation of different phases. The redox process near 1.8 V can be associated with reduction of CuO to Cu_2O .³⁹ So, CuO can be formed during the charge process due to oxygen evolution. This is observed only for the unmodified Li_2CuO_2 sample. Thus, the doping process effectively affects the cycling properties, specifically during the first cycle where the Li diffusivity and intrinsic conductivity play fundamental roles.

Fig. 8a shows the dQ/dV profiles for the second and fifth cycles for each material. The unmodified Li_2CuO_2 sample shows three oxidation peaks between 2.8–3.3 V and three reduction peaks between 3.0–2.4 V in the second cycle. These signals can be associated with different lithiation states, as has been reported by Masquelier *et al.* in a potential window of 2.0 to 3.7 V.⁴⁰ However, here, the potential window is higher, thus a peak at potentials greater than 3.9 V is observed. This new process is assigned to molecular oxygen production from the crystalline network, which promotes structural irreversibility. While the extent of the peak at 4.2 V was not very different for the samples during the first cycle, it is clear that for the Ni and Mn modified Li_2CuO_2 samples these processes were severely restricted. It can be established that in the second cycle the associated charge is lower in comparison to Li_2CuO_2 and Fe- Li_2CuO_2 , in which the oxygen evolution process might still

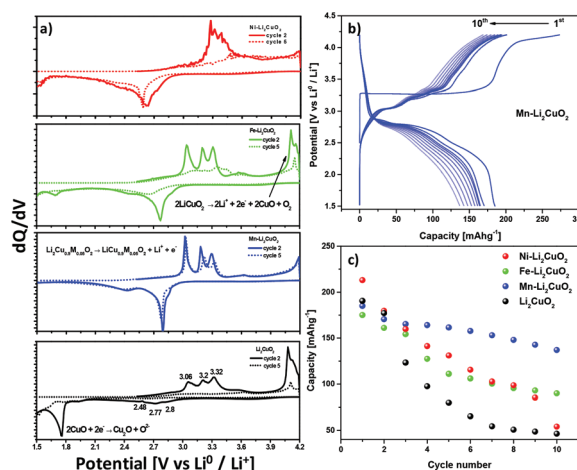


Fig. 8 (a) Second and fifth cycle dQ/dV plots, (b) charge–discharge profiles of the first 10 cycles with the Mn- Li_2CuO_2 cathode and (c) stability test for charge–discharge capacity with the cycle number for the $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1$ (active material–CSP–PVDF: 75–15–10 wt%) cell cycled at C/15 at room temperature.

occur, promoting the formation of CuO, which is reduced to Cu₂O at potentials lower than 1.8 V³⁹ (Fig. 8a).

The faradaic processes, in the second cycle of Ni–Li₂CuO₂, occur at different potentials than the other samples (Fig. 8a). This may be associated with Ni²⁺ oxidation to Ni³⁺ during the first charge cycle, changing the initial orthorhombic structure into the monoclinic like LiCuO₂ phase and a close-packed layered structure like LiNiO₂,¹⁹ as has been observed by *ex situ* XRD (Fig. S6†). This can be confirmed after the first discharge cycle, where the *ex situ* XRD reveals the formation of a monoclinic phase and a trigonal phase like Li₂NiO₂ (Fig. S6†), whereas the profile in the fifth cycle for the Mn–Li₂CuO₂ sample is very similar to the second cycle, indicating that the electrochemical stability and maybe the structural stability of Li₂CuO₂ are improved by manganese addition. This statement is confirmed by the galvanostatic curves (Fig. 8b), where the capacity fade is minimal with good electrochemical reversibility. The changes in the specific capacity were analyzed for ten cycles. During the first three cycles all samples present the capacity fade process (Fig. 8c). After that, the unmodified Li₂CuO₂ sample suffers the most drastic changes in capacity, in agreement with previous reports.^{11–13} Conversely, all modified samples retained similar capacities during more cycles. Among them, the Mn–Li₂CuO₂ sample stands above, as its capacity is higher than the other samples, reaching values as high as 150 mA h g^{−1} during the first cycles. The reasons behind this behavior are related, obviously, to the improved lithium diffusivity due to an increment in electron conduction as proposed from the EPR spectra. This statement was verified by the two contact *in situ* press method, where the electrical conductivities were obtained for the pristine and Mn–Li₂CuO₂ samples. The calculated values for the Mn–Li₂CuO₂ and unmodified samples are $\sigma = 1.88 \times 10^{-5}$ and 1.35×10^{-7} s m^{−1}, respectively, from which it is more than evident that Mn–Li₂CuO₂ possesses an intrinsic higher conductivity, two orders of magnitude, than pristine Li₂CuO₂. Other reasons behind the improved stability could be related to a lower propensity to enable O₂ evolution, which can improve structural stability. To confirm the changes, *ex situ* XRD was performed on Mn–Li₂CuO₂ and pristine Li₂CuO₂ samples.

As most of the changes occur during the initial five cycles, the XRD experiments were performed after the first discharge cycle, the second cycle at the charging state and again after the fifth discharge cycle (Fig. 9). Even after the first discharge cycle, there are appreciable differences between the pristine Li₂CuO₂ and the Mn-modified sample, as it is expected to form the Li₂CuO₂ phase at this point for a full reversibility. However, for the unmodified sample it is only possible to achieve partial lithiation, resulting in the Li_{1.5}CuO₂ phase (01-079-1509 PDF file) with the presence of Cu₂O (03-065-3288 PDF file), which confirms the redox process near 1.7 V as observed in the dQ/dV profiles (see Fig. S5b† and 8a). Other regions in this diffractogram present wide peaks difficult to index but definitively attributed to amorphous regions formed during cycling. On the other hand, the material modified with Mn only presents the Li₂CuO₂ phase, evidencing superior

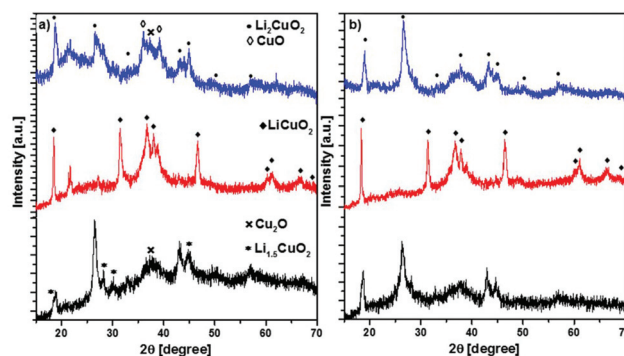


Fig. 9 *Ex situ* XRD patterns of pristine Li₂CuO₂ (a) and Mn–Li₂CuO₂ (b). The X-ray diffraction patterns of both samples are interpreted as follows: discharge of the first cycle (black), charge of the second cycle (red) and discharge of the fifth cycle (blue).

structural reversibility and the capacity to return to fully lithiated states. For the second charge cycle, in both samples, the presence of the monoclinic LiCuO₂ phase is clear. Nevertheless, in the unmodified Li₂CuO₂ sample other reflections are obtained, indicating the formation of secondary phases. This effect is not produced in the Mn–Li₂CuO₂ case. Finally, for the fifth discharge cycle the unmodified material mostly presents reflections related to CuO (00-001-1117 PDF file), indicating that most of the Li₂CuO₂ structure has already collapsed after five cycles, although Li_{1.5}CuO₂ remains and it is not the main phase. For the Mn–Li₂CuO₂ case, the presence of CuO is minimal while the other reflections corresponding to Li₂CuO₂ are still present, confirming its superior structural stability.

The superior structural stability and improved cycling performance are totally attributed to the formation of the solid solution and the changes in the local environments, mostly related to the higher lithium mobility promoted by superexchange interactions. Although oxygen evolution in the first cycle probably still occurs in all samples, definitively the redox process associated with oxygen is restricted for Mn–Li₂CuO₂ in the following cycles. This effect might be attributed to the stabilized Mn–O bonds impeding O₂^{n−} recombination to form O₂, as suggested for other materials.⁴¹ Although in this work, superior stability has been achieved and the effect of the dopants is also clarified, from the application point of view, the first cycle efficiency needs to be further improved.

Conclusions

The effect of Li₂CuO₂ cation doping, usually elusive, has been resolved in this work due to the formation of pure phases with Mn, Fe and Ni within a homogeneous solubility limit (5%, where no secondary phase was formed). The formation of solid solutions affected the structural and spectroscopic characteristics, and it was found that the lattice parameters and the superexchange interactions between the metallic sites are mostly affected. It was demonstrated that these two modifi-

cations have a profound effect on the mobility of the Li ions within the structure and the electronic conductivity of Li_2CuO_2 . In particular, the Mn– Li_2CuO_2 sample stands above all the other samples, due to its higher superexchange interaction leading to faster species transport. Thus, the specific electronic structure of Mn– Li_2CuO_2 allowing the rapid transport of the Li ions and electrons avoids the occurrence of side reactions such as Cu^{2+} to Cu^{1+} reduction and/or oxygen evolution. Therefore, the Mn– Li_2CuO_2 sample not only offers a more economical route to Li_2CuO_2 modification, in comparison to Ni (the most studied modification), but also shows superior electrochemical and structural stability, making it a very promising material for LIB applications and suggesting the use of a combination of copper and manganese instead of the cobalt/nickel and manganese combinations in NMC and LMNO materials.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

M. A. Martínez-Cruz and A. Yañez-Aulestia are grateful for the scholarship granted to them by CONACYT to pursue their graduate studies. The authors would like to thank Federico Gonzalez and Jarib Alcaraz-Espinoza for XRD and electrical conductivity measurements, respectively. The authors thank the project INFR-2011-1-163234, for the realization of the NMR spectra. D. R. R. is grateful to CONACYT (Project 225115) for EPR spectrometer acquisition. This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) through Ciencia Básica 2017-2018 A1-S-15770, PN2016/2551, INFR-2011-1-163234, project 300311.

References

- 1 D. Di Lecce, R. Verrelli and J. Hassoun, *Green Chem.*, 2017, **19**, 3442–3467.
- 2 S. Ma, X. Hou, Y. Huang, C. Li, S. Hu and K. Lam, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 4899–4910.
- 3 Z. Y. Gu, J. Z. Guo, Z. H. Sun, X. X. Zhao, W. H. Li, X. Yang, H. J. Liang, C. D. Zhao and X. L. Wu, *Sci. Bull.*, 2020, DOI: 10.1016/j.scib.2020.01.018.
- 4 H. Zhang, H. Zhao, M. A. Khan, W. Zou, J. Xu, L. Zhang and J. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 20564–20620.
- 5 W. L. Pang, X. H. Zhang, J. Z. Guo, J. Y. Li, X. Yan, B. H. Hou, H. Y. Guan and X. L. Wu, *J. Power Sources*, 2017, **356**, 80–88.
- 6 P. F. Wang, H. R. Yao, X. Y. Liu, J. N. Zhang, L. Gu, X. Q. Yu, Y. X. Yin and Y. G. Guo, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700210.
- 7 H. Liu, Q. Cao, L. J. Fu, C. Li, Y. P. Wu and H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 1553–1557.
- 8 T. Kakuda, K. Uematsu, K. Toda and M. Sato, *J. Power Sources*, 2007, **167**, 499–503.
- 9 H. M. Wu, J. P. Tu, X. T. Chen, Y. Li, X. B. Zhao and G. S. Cao, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, **11**, 173–176.
- 10 C. H. Zheng, Z. F. Wu, J. C. Li, X. Liu and D. L. Fang, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 8455–8463.
- 11 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. I. Yamaki, *Solid State Ionics*, 1998, **106**, 45–53.
- 12 Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita and T. Setsu, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 6939–6942.
- 13 G. Ramos-Sanchez, I. C. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, C. Tapia, N. Aguilar-Eseiza and I. Gonzalez, *Solid State Ionics*, 2017, **303**, 89–96.
- 14 M. D. Johannes, K. Swider-Lyons and C. T. Love, *Solid State Ionics*, 2016, **286**, 83–89.
- 15 L. I. Perea-Ramírez, A. Guevara-García and M. Galván, *J. Mol. Model.*, 2018, **24**, 227.
- 16 N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano and Y. Takeda, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 1341–1346.
- 17 Y. Arachi, T. Ide, T. Nakagawa and Y. Nakata, *ECS Trans.*, 2012, **50**, 143–151.
- 18 A. Yañez-Aulestia, O. Ovalle-Encinia and H. Pfeiffer, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, 1–12.
- 19 R. E. Ruther, A. S. Pandian, P. Yan, J. N. Weker, C. Wang and J. Nanda, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2997–3005.
- 20 N. Aguilar-Eseiza, G. Ramos-Sánchez, F. González and I. González, *Electrochem. Commun.*, 2018, **96**, 32–36.
- 21 C. Juarez-Yescas, M. Oliver-Tolentino, G. Ramos-Sánchez, M. A. Vera-Ramírez, J. Olmedo-González, A. Ochoa-Calle, A. Manzo-Robledo, F. González and I. González, *ACS Appl. Energy Mater.*, DOI: 10.1021/acsaem.9b02429.
- 22 L. Sun, S. S. Park, D. Sheberla and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 14772–14782.
- 23 V. Thangadurai and W. Weppner, *Ionics*, 2002, **8**, 281–292.
- 24 R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of chemistry and physics*, CRC, Boca Raton, FL, 63rd edn, 1982.
- 25 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 768–771.
- 26 M. C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiola, A. C. González-Baró, E. J. Baran and R. C. Mercader, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, **20**, 445–450.
- 27 H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata and K. Okuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1993, **62**, 785–792.
- 28 R. Stoyanova, A. L. Barra, M. Yoncheva, E. Zhecheva, E. Shinova, P. Tzvetkova and S. Simova, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1932–1941.
- 29 R. Weht and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 2502–2505.
- 30 M. Boehm, S. Coad, B. Roessli, A. Zheludev, M. Zolliker, P. Boni, D. M. Paul, H. Eisaki, N. Motoyama and S. Uchida, *Europhys. Lett.*, 1998, **43**, 77–82.
- 31 H. Van Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2107–2110.

- 32 S. I. Andronenko, R. R. Andronenko, O. A. Zagrebel'nyi and N. V. Chezhina, *Glass Phys. Chem.*, 2009, **35**, 652–659.
- 33 R. A. Eichel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 368–384.
- 34 P. Jakes, L. Kröll, A. Ozarowski, J. Van Tol, D. Mikhailova, H. Ehrenberg and R. A. Eichel, *Z. Phys. Chem.*, 2017, **231**, 905–922.
- 35 W. E. A. Lorenz, R. O. Kuzian, S. L. Drechsler, W. D. Stein, N. Wizen, G. Behr, J. Mlek, U. Nitzsche, H. Rosner, A. Hiess, W. Schmidt, R. Klingeler, M. Loewenhaupt and B. Büchner, *EPL*, 2009, **88**, 37002.
- 36 Y. Mizuno, T. Tohyama and S. Maekawa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **60**, 6230–6233.
- 37 N. Dupre, J. F. Martin, D. Guyomard, A. Yamada and R. Kanno, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4266–4273.
- 38 L. M. Palacios-Romero and H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 862–863.
- 39 Y. J. Mai, X. L. Wang, J. Y. Xiang, Y. Q. Qiao, D. Zhang, C. D. Gu and J. P. Tu, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 2306–2311.
- 40 A. S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M. S. Hegde, J. Leriche and C. Masquelier, *Chem. Mater.*, 2005, **74**, 4406–4415.
- 41 M. Tang, A. Dalzini, X. Li, X. Feng, P. H. Chien, L. Song and Y. Y. Hu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 4009–4016.



Improving the structural reversibility of LiNiO₂ by incorporation of Cu, an electrochemical and in-situ XRD study



Miguel A. Martínez-Cruz^a, Guadalupe Ramos-Sánchez^{a,b,*}, Miguel Oliver-Tolentino^{a,b}, Heriberto Pfeiffer^c, Ignacio González^a

^a Universidad Autónoma Metropolitana– Iztapalapa, Departamento de Química, 09340 Ciudad de México, Mexico

^b CONACYT (Investigador por México) - Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, 09340 Ciudad de México, Mexico

^c Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán C.P., 04510 Ciudad de México, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2022

Received in revised form 28 June 2022

Accepted 14 July 2022

Available online 16 July 2022

Keywords:

In situ XRD
Copper doping
Li-ion battery
LiNiO₂

ABSTRACT

LiNiO₂ is one of the most appealing cathode materials for lithium-ion batteries. However, during electrochemical cycling, irreversible phase transitions occur at high potentials leading to rapid capacity decay. Stopping irreversible structural changes has been achieved by several strategies such as cation doping, solid solution formation, protective coatings, and hybrid strategies. However, no definitive strategy has been envisaged to achieve 100% reversibility. In this work, the effect of incorporating Cu into LNO on the electrochemical performance and structural stability was evaluated by electrochemical and in situ XRD experiments. The structural properties indicate that this material has an ordered crystalline structure with a high degree of cationic ordering, where the presence of Cu³⁺ was confirmed by XPS. By in situ XRD, it was shown that the Cu-containing LiNiO₂ phase is responsible of the charge retention, due to its structural stability during the insertion/deinsertion of Li ions. Furthermore, the presence of Cu, within the LiNiO₂ crystalline structure, demonstrated a specific capacity retention of 95%, a high value compared to 45% observed in LiNiO₂ after 10 cycles in a potential window of 3.0–4.3 V.

© 2022 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Worldwide the race to find new cathode materials for lithium-ion batteries is accelerating due to the many environmental benefits of electric cars. Among the many possibilities for cathode materials, LiNiO₂ (LNO) stands out due to the low cost of Ni compared to Co, the main component of nowadays secondary batteries. The importance of LNO relies on its intrinsic characteristics such as similar structure than LiCoO₂ and the possibility to reach high operation voltages. However, LNO has several disadvantages: (1) the synthesis of stoichiometric (or near-stoichiometric) materials is problematic, (2) huge irreversible phase transformations during intercalation/deintercalation, and (3) structural degradation upon interaction with air/moisture and during storage under uncontrolled conditions [1,2]. One of the strategies widely used to stabilize Ni rich phases is the formation of bi and tri metallic compounds, either as dopants or

solid solutions. The optimization of structure, dopant nature and concentration have been developed over the years reaching a maturity level at the commercial scale [3–6]. Cobalt containing materials with high amounts of Nickel such as LiNiCoAlO₂ (NCA) and LiNiCoMnO₂ (NCM) have been widely studied in which the stabilizing effect of Cobalt is well known; however, the high amount of cobalt is still prohibitive. Therefore, developing new strategies with alternative stabilizing agents is mandatory.

Among other modifications, LNO doped with Fe delivers a high capacity (191 mAhg⁻¹) with a retention capacity of 94% after 60 cycles, although Fe³⁺ also occupies the Li positions [7,8]. The substitution of Ni by Mn at higher Mn content, lowers the discharge capacity, but the presence of Mn improves capacity retention and thermal stability [9]. Titanium modifications results on the formation of LiNi_{0.975}Ti_{0.025}O₂, which shows a good electrochemical performance with an initial capacity of 235 mAhg⁻¹ losing specific capacity at later cycles, however, as the Ti⁴⁺ content increases the specific capacity decreases, while the retention and thermal stability improves [10]. The incorporation of Al in LNO, increases the voltage due to the increase of the covalence of the M–O bond [11]. The high stability of Al minimizes the collapse of the layered structure [12].

* Corresponding author at: Universidad Autónoma Metropolitana– Iztapalapa, Departamento de Química, 09340 Ciudad de México, Mexico.

E-mail addresses: gramossa@conacyt.mx, gramos@xanum.uam.mx (G. Ramos-Sánchez), igm@xanum.uam.mx (I. González).

More recently a bifunctional effect by internal Mg doping and surface protection by Li_2CuO_2 has been reported [13], which probably indicates that mixed modifications are needed.

The incorporation of copper into LNO compounds as stabilizing agent has been previously proposed, larger size and +2 charge doping copper ions at even very small amounts of Cu^{2+} (lower 2.5%) entails serious structural problems on $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ during the charge-discharge, due to the presence of nickel and copper ions in lithium sites that hinders lithium insertion/extraction; thus, the capacity retention with continuous cycling is very poor [1,14]. In order to improve the performance, several Li_2CuO_2 - Li_2NiO_2 solid solutions have been proposed as materials for Li-ion batteries cathodes [15–19]; unfortunately, most of the time, no single phases are formed, and the effect of secondary phases or interactions can lead to very dissimilar results. Recently, it was demonstrated that $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}_{0.054(1)}\text{Cu}_{0.054(1)}](\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{3+})\text{O}_{2.0(1)}$, as secondary phase, provides greater stability and reversibility compared to the $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ solid solution [20] leading to better capacity and capacity retention. The possibility of stabilizing Ni phases with copper ions is very appealing, since the usual stabilization of Ni phases with Co leads to very expensive compounds (such as NMC); thus, Cu as stabilizing agent, could lead to a new family of compounds with improved properties and economic benefits. However, the real nature behind the structural changes and the effect of Cu remains elusive. In this work we explore the nature of Ni/Cu phases and the oxidation state of copper by carrying out the synthesis processes in different oxidizing and reducing conditions. After obtaining the products a complete structural characterization is proposed. To further analyze the structural changes during delithiation, the samples were analyzed by in situ XRD analysis. For comparison and evaluation of Li^{1+} sites occupation by Ni^{3+} and/or $\text{Cu}^{2+/3+}$, the simultaneous synthesis and characterization of LNO was performed.

2. Experimental section

The samples were obtained via solid-state reactions. Briefly, lithium oxide (Li_2O , 97%, Aldrich), copper oxide (CuO , 99%, Meyer) and nickel oxide (NiO , 99%, Aldrich) were used as precursors in a 1.1:0.5:0.5 molar ratio. The precursors were ground in an agate mortar, subsequently the powder mixtures were heat treated at 800 °C for 6 h in oxygen, air or nitrogen atmospheres. Samples were labeled as a function of the synthesis atmosphere, for example: LiNiCu-O_2 , for the sample containing Cu and Ni precursors heat treated in oxygen. LNO was synthesized by a solid-state reaction from lithium hydroxide ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 98%, Caledon) and nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 98%, Meyer). The precursors were dissolved in water in a 1.1:1 molar ratio, the solution was stirred and heated at 80 °C until complete evaporation. The obtained powders were calcined at 700 °C for 5 h in oxygen. 10 wt% excess lithium precursor was used to compensate lithium sublimation effects in order to achieve close to stoichiometric LiNiO_2 [21,22]. Although the precursors and temperature are different in the synthesis, the crystal structure formed after synthesis are the same as corroborates by Rietveld analysis. X-ray diffraction (XRD) patterns were collected using two diffractometers. The first one is a D5000 Siemens diffractometer with a Co-K_α radiation source ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) and the other one a Bruker D8 Advanced diffractometer with Cu-K_α radiation ($\lambda = 1.5460 \text{ \AA}$). The data were measured in the range from 15° to 105° in 2θ , with a step size of 0.010208°, for 38.4 s per point. The powder patterns were refined by the Rietveld method as implemented in TOPAS Academic code (version 6), using the fundamental parameter approach [23]. SRM-NIST 660b (LaB_6) was used to determine the instrumental contribution to XRD patterns [24]. The parameters used in refinements included polynomial terms for modeling of the background, the lattice parameters, terms indicating the position and intensity of the “tube tails”, specimen displacement, structural

parameters, and width of a Lorentzian profile for modeling the average crystallite size. This last feature was modeled in reciprocal space with a symmetrized harmonics expansion [25]. XPS studies were performed on a Thermo Scientific KAlpha X-ray photoelectron spectrometer with a monochromatized Al $\text{K}\alpha$ X-ray source (1487 eV). Narrow scans were collected at 60 eV analyzer pass energy and 400 μm size.

For electrochemical measurements, LIB cathodes were constructed with 75% of the as-synthesized sample, 15% carbon Super-P (TIMCAL) and 10% polyvinilidene fluoride (Sigma-Aldrich), which were used to form 1.3 cm-diameter 0.5 mm-thick electrodes (28 mg). The cathodes were tested in ECC-Combi cells, using Li foil as anode and 150 μL 1 M LiPF_6 (ethylene carbonate, EC: dimethyl carbonate, DMC: Ethyl methyl carbonate, EMC 1:1:1 v/v) as electrolyte, impregnated on a glass fiber separator (Whatman 0.6 mm thickness). Electrochemical cells were assembled in argon-filled glove box (O_2 and H_2O contents lower than <0.5 ppm). The cells were charged and discharged at Constant Current (CC) at C/15 using the theoretical capacity in a VMP-3 multichannel Potentiostat. For in situ studies, a stainless-steel ECC-Opto cell with an X-ray-transparent Be window was employed. An aluminum mesh was used as current collector, it was placed between the cathode material and the Be window, to prevent Be oxidation at high operating voltages.

3. Results and discussion

Regardless of the synthesis method, LNO tends to be under-stoichiometric in lithium and contains excess Ni^{2+} located in the lithium layers (“off stoichiometric” LNO), which strongly affects its physicochemical properties [1]. The first step to understand the effect of copper ions within LiNiO_2 , or any other phase, is to provide changes in the oxidation states of the ions. Recently, it was reported a Li-Cu-Ni-containing composite having $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (66.7 wt%) - $[\text{Li}_{0.784}\text{Ni}_{0.054}\text{Cu}_{0.054}](\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{3+})\text{O}_{2.0}$ (33.3 wt%), where the presence of the last phase (Higher oxidation states) clearly improved the capacity retention during galvanostatic cycling [20]. Thus, promoting the formation of phases with higher oxidation states of the transition metals, would enhance the electrochemical behavior of the whole composite. Based on that, the synthesis was performed under different physicochemical conditions, such as varying the atmosphere maintaining other synthesis conditions invariant. Both Ni and Cu precursors initially contain ions in a +2-oxidation state, thus the oxygen or air atmospheres might be promoting higher oxidation states, while nitrogen would promote the formation of phases with lower oxidation states. After synthesis, the formation of the phases was confirmed by XRD (Fig. 1, LiNiCu-O_2 as example). The crystalline structure of the samples was refined by the Rietveld method, using the TOPAS software. The adjustment confirmed the presence of two phases, the main phase crystallized in orthorhombic structure with space group *Immm* (similar to Li_2NiO_2 with Ni in oxidation state Ni^{2+}) and the secondary phase in rhombohedral structure (similar to LiNiO_2 with Ni in a +3 oxidation state, labeled as Cu-LNO) with space group *R-3m*, both of them coinciding with previous reports [20]. The Rietveld adjustments also provided a quantitative analysis of the relative amount of the phases. The more oxidizing conditions (O_2) leads to the formation of larger amounts of Cu-LNO (5 wt%) in comparison to the synthesis carried out with air, the refinement factors are summarized in Table 1. According to the Rietveld analysis, the presence of two phases was evidenced, the first one being a orthorhombic phase with a chemical composition $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ with a $61.2 \pm 0.3 \text{ wt\%}$ and the rhombohedral phase $[\text{Li}_{0.784(5)}\text{Ni}_{0.054(1)}\text{Cu}_{0.054(1)}](\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{3+})\text{O}_{2.0(1)}$ with a $38.8 \pm 0.3 \text{ wt\%}$, with densities of $3.6921(2) \text{ gcm}^{-3}$ and $5.2253(6) \text{ gcm}^{-3}$, respectively. Moreover, the more oxidizing conditions also leads to a higher amount of residual Li_2O , confirming the preference to shift the reaction selectivity towards the sample with higher oxidation states.

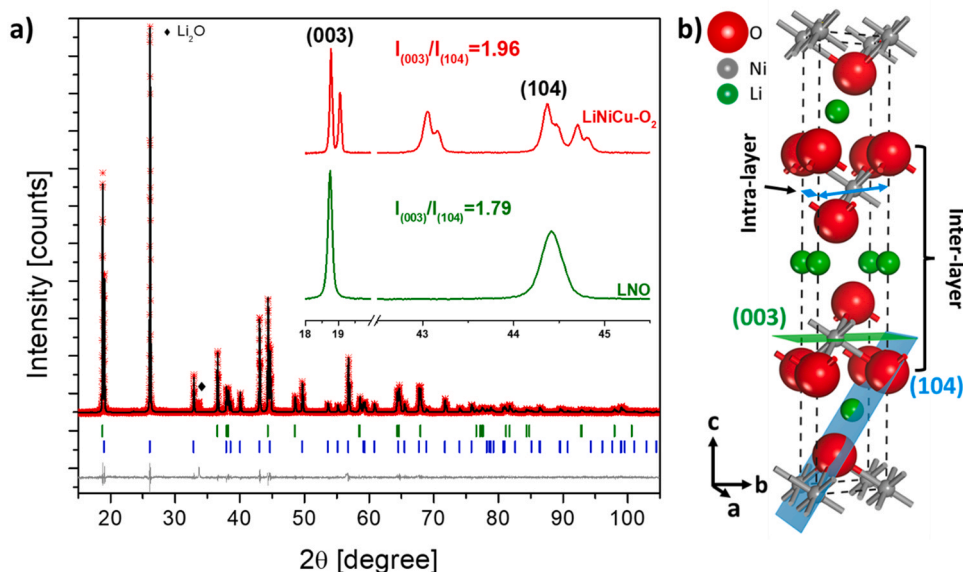


Fig. 1. a) XRD pattern (λ_{Cu}) of LiCuNi-O₂. The asterisk and upper solid line correspond to the experimental and calculated data, respectively; the lower curve is the difference between them. Vertical marks represent the Bragg reflections associated with the Li₂Cu_{0.5}Ni_{0.5}O₂ (blue marks) and [Li_{0.784}Ni_{0.054}Cu_{0.054}](Ni_{0.5}Cu_{0.5})O_{2.0} (green marks) phases. Enlargement of the selected range, clearly revealing the intensity ratio between the (003) and (104) reflections. b) Schematic representation of the LiNiO₂ unit cell.

Table 1

Lattice parameters of LiNiO₂ and LiNiO₂ modified with Cu, the data was obtained after Rietveld Refinement analyses.

	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	wt%	R _{wp} (%)	X ² (CHI ²)	Ref
LiNiO ₂	2.87549	14.18056	101.542	–	–	–	[26]
LNO	2.8777(1)	14.1904(6)	101.772(7)	100(2)	5.73	5.21	This work
Cu-LNO	2.8817(3)	14.2093(3)	102.188(5)	38.8(3)	3.42	2.04	This work

On the other hand, the synthesis carried out in nitrogen lead to a variety of compounds specially in the reduced form, including Ni⁺¹ and Cu⁺² (Supplementary Fig. S1). Although the obtained products at reducing conditions are of no interest for this work, their oxidation state confirms the importance of the synthesis atmosphere to provide changes in the oxidation state of ions. A synthesis and characterization of LNO was included to better identification of the effects of copper ions related to the material performance.

The parameters obtained from the Rietveld method (Table 1) allow analyzing the changes in unit cell parameters and composition of each phase. As synthesized (pure) LNO lattice parameters agree very well with previously reported parameters [26], the composition also agrees to a high amount of Nickel in Lithium positions, Li_{0.97}Ni_{1.03}O₂. However, Cu-LNO lattice parameters indicate that the phase is isostructural with LNO, with modifications in the lattice parameters indicate the presence of species altering the interatomic distances. The lattice parameters modifications (Table 1) indicate an expansion in the *a* and *c* directions, it must be assumed that the source of this modification was produced by the incorporation of copper ions into the LNO crystal phase by substituting Ni ions. The cell expansion may generate controversy, as to whether it is Cu²⁺ (0.73 Å) or Cu³⁺ (0.54 Å) which is replacing Ni³⁺ (0.56 Å) [27], although the chemical composition defined by Rietveld refinement indicates that Cu²⁺ and Ni²⁺ are present in the Li¹⁺ positions generating Li vacancies, while Cu³⁺ cations are incorporated in the Ni³⁺ positions producing better crystal ordering. The possibility of Cu or Ni occupying Li positions is also analyzed from the diffraction patterns. The calculated intensity ratio of peaks (003) and (104) ($I_{(003)}/I_{(104)}$), for LNO and Cu-LNO is 1.79 and 1.96 respectively (Fig. 1 inset). This variation can be attributed to the fact that copper incorporation decreases cation mixing [2,13,28,29]. The degree of splitting observed between peaks (006) & (102) and (108) & (110) can also be

used as indicative of the ordering in the sample, the larger splitting indicating better ordering (see supplementary Fig. S2 inset). Therefore, the higher splitting degree in Cu-LNO samples indicates highly ordered layered structure compared to LNO and rules out the possibility of cation mixing [30,31].

The possibility to form Li₂Ni_{1-x}Cu_xO₂(Ni²⁺ & Cu²⁺) solid solutions at all compositions has been demonstrated [16,17]; however, evidencing the introduction of Cu⁺³ in LiNiO₂ (Ni³⁺ & Cu³⁺ without oxygen vacancies formation) is more difficult. With the aim to verify the present of Cu³⁺ in the structure, XPS experiments were carried out (Supplementary Fig. S3). For this purpose, Li₂CuO₂ was used as reference sample for Cu²⁺, where the signal appears at 932.8 eV, whereas NaCuO₂ was synthesized for determining Cu³⁺ and its spectrum exhibited a wide signal suggesting the presences of two contributions, which were evidenced through spectra deconvolution showing two signals the first at 932.67 eV assigned to Cu²⁺ and the other with a higher binding energy at 934.40 eV attributed to Cu³⁺ as has been reported in the literature [32], also is in good agreement with self-consistent local-density functional calculations [33]. Li-NiCu-O₂ spectrum also exhibited the presence of two signals, confirming the existence of Cu³⁺ replacing Ni³⁺ cations in the Cu-LNO structure. However, the binding energy shift to lower values, 0.5 and 0.32 eV for Cu²⁺ and Cu³⁺, respectively, in comparison to the lithium and sodium cuprate data. These variations can be associated to chemical interactions between nickel and copper cations into the crystal structure, attributed to any modification in the electron density on a given atom, which induces a shift in the binding energy for its inner core-level electrons and is readily sensed by the XPS spectra [34–36]. The modification on copper electron density can be associated to Ni²⁺ ($z/r^2 = 4.2$), exhibiting a higher polarizing power than Cu²⁺ ($z/r^2 = 3.8$), inducing charge subtraction around copper through the *p* orbitals in the Cu-O-Ni chain. Although XPS radiation

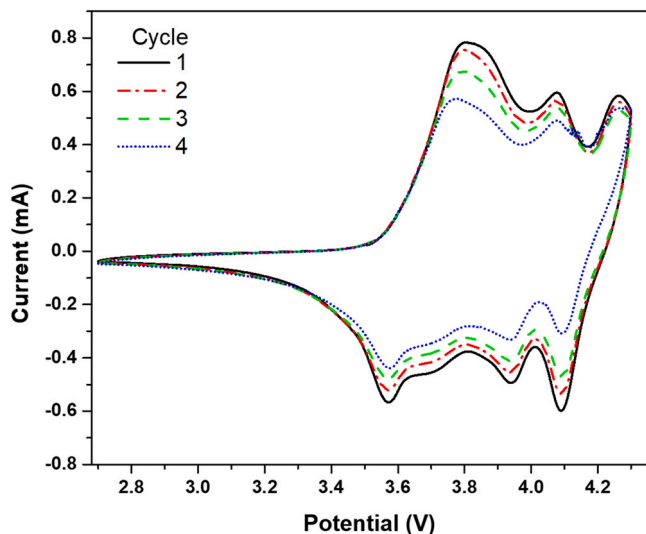


Fig. 2. CV profiles for the $\text{Li}^0/1\text{ M LiPF}_6$ EC:DMC:EMC 1:1:1/(LNO-CSP-PVDF: 75:15:10 wt%) cell cycled at 0.1 mVs^{-1} . The cycle number is indicated in the figure.

penetration into the sample is low, the mere existence of Cu^{3+} (a much less stable copper specie) is a good indicative of the incorporation of copper into the sample.

3.1. Electrochemical properties

Electrochemical characterization of LNO was performed by cyclic voltammetry (CV). Three oxidation peaks at 3.8, 4.0 and 4.2 V and three reduction peaks at 4.0, 3.9 and 3.57 V are observed in the CV of LNO (Fig. 2). Three oxidation peaks are present due to the phase transformations that occur during the oxidation of Ni^{3+} to Ni^{4+} , the

same occurs during the reduction of Ni^{4+} to Ni^{3+} . As the number of cycles increases, the intensity of the peaks decreases significantly, confirming the poor stability during the redox processes [1,2].

On the other hand, CV for LiNiCu-O_2 was initiated from the open circuit potential towards the anodic direction with a sweep rate of 0.1 mVs^{-1} in a potential window of 1.5–4.2 V vs Li^0/Li^+ (Fig. 3) at several cycles. Three oxidation peaks are observed around 3.69, 3.85 and 4.19 V during the first cycle, when reversing the scan potential, three reduction peaks at 3.94, 3.64 and 2.78 V are observed. The separation of the anodic peak and cathodic peak potentials for the first redox process (I and I') is 905 mV; furthermore, as the number of cycles increases, the intensity of the peaks decreases significantly. This process is very similar to that occurring for Li_2CuO_2 [37,38]; indicating an irreversible process especially attributed to the degradation of $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, the orthorhombic phase. Fig. 3b and c show the cyclic voltammograms in a potential window of 3.45–3.95 V and 3.8–4.2 V. The oxidation-reduction process continues, until cycle twelve. These two peaks are probably associated to the oxidation of Ni^{3+} to Ni^{4+} of the rhombohedral phase during the Li-ion insertion/deinsertion; for these the peak positions and intensities remain unchanged, demonstrating the reversibility and stability of redox processes II and III where no significant change in current intensity is observed. The analysis of peaks (II and III) at a higher number of cycles indicates high reversibility which is not common for pure rhombohedral LNO, thus the changes occurring upon copper introduction might have advantages on the structural reversibility.

Charge/Discharge experiments cycled between 1.5 and 4.2 V vs Li^0/Li^+ at very low C-rates (C/15) indicated three equilibrium voltage plateaus in the cathodic direction and another three in the anodic direction, which are more evident using the dQ/dV (Supplementary Fig. S4), similar to that observed on the CV experiments. After the first cycle, two equilibrium voltage plateaus are reversible whilst the first process disappears as the number cycle increases. Although a

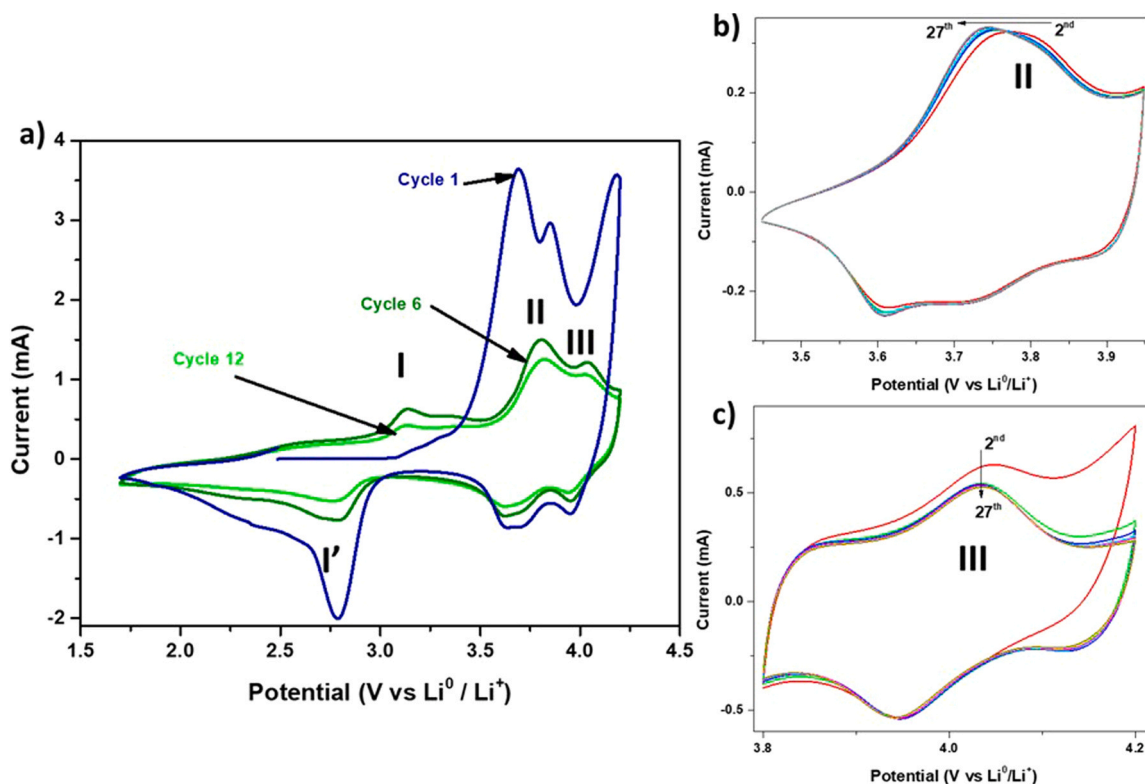


Fig. 3. CV profiles for the $\text{Li}^0/1\text{ M LiPF}_6$ EC:DMC:EMC 1:1:1/(LiNiCu- O_2 -CSP-PVDF: 75:15:10 wt%) cell cycled at 0.1 mVs^{-1} at three windows potential: a) 1.7 – 4.2, b) 3.45 – 3.95 V and c) 3.8 – 4.2 V. The cycle number is indicated in the figure.

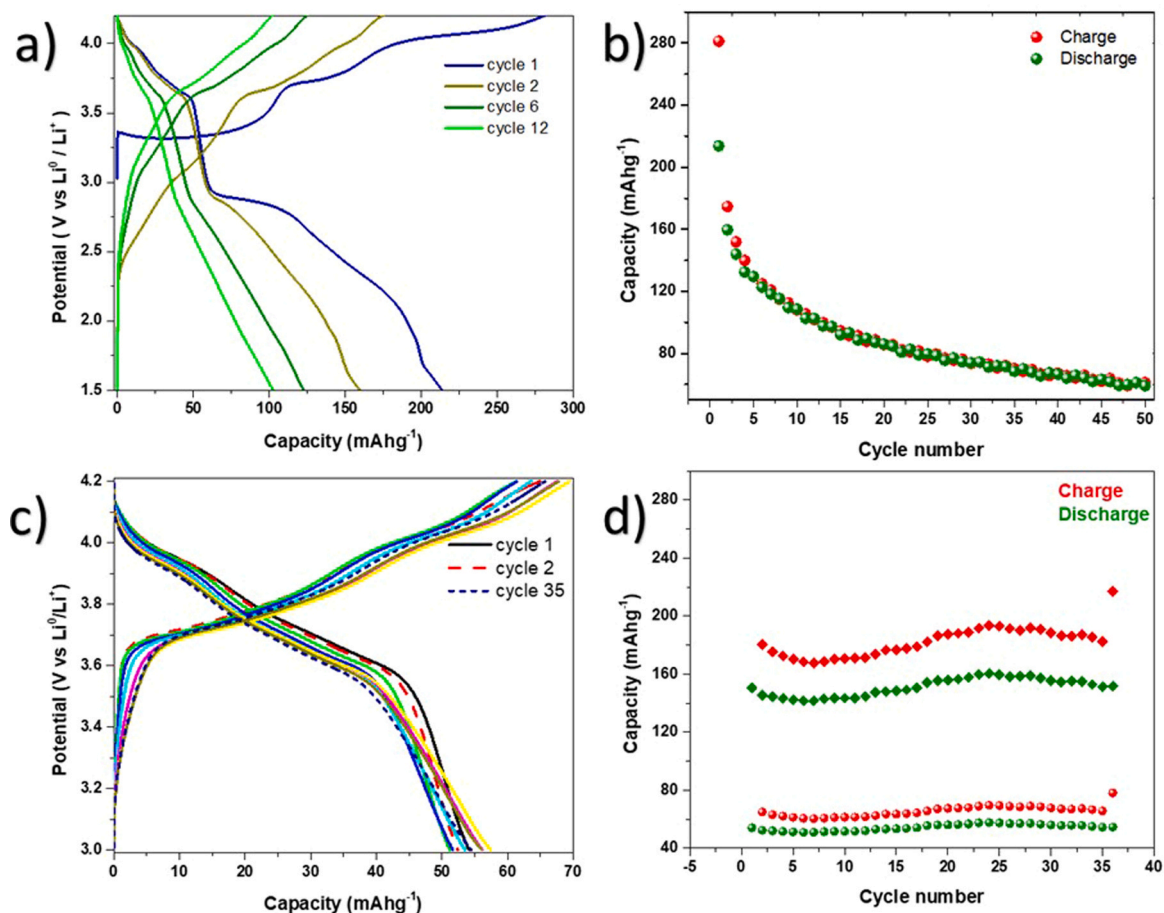


Fig. 4. Charge/discharge profiles for the $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/(\text{LiNiCu-O}_2\text{-CSP-PVDF: } 75:15:10 \text{ wt\%})$ cell cycled at C/15 at two window potential: a) 1.5 – 4.2, c) 3.0 – 4.2 V and cycling performance b) and d), respectively. In d), the circles and diamonds correspond to the capacity considering the total mass of LiNiCu-O_2 and the mass of only the Cu-LNO phase, respectively.

clear capacity diminishment is observed, these irreversible changes are mainly attributed to the orthorhombic phase transformation into a monoclinic. However, the permanence of the redox processes at high voltages is evident and although the orthorhombic transformation can lead to a poor contact resistance the final capacity at higher potentials is probably totally related to the redox processes occurring on the Cu modified LNO phase.

To corroborate this statement, the electrodes were cycled at two different potential windows, 1.5–4.2 V and 3.0–4.2 V (Figs. 4a and 4c). In the first potential window, an initial discharge capacity of 214 mAhg^{-1} was obtained; however, after 50 cycles, the discharge capacity was 59 mAhg^{-1} , indicating that in this potential window, no electrochemical stability can be attained (Fig. 4b). In the second potential window, the initial discharge capacity was 54 mAhg^{-1} and after 36 cycles it maintained this same capacity, showing sustained capacity retention with 94% of the initial capacity, suggesting a positive role when working in the indicated potential window due to the electrochemical stability of the material responsible for intercalation at higher potentials (Fig. 4d). It should be noted that the total mass of the active material is considered for the specific capacity of the material and not the percentage of each phase. The electrochemical stability of the material at limited potential windows corroborates the results obtained by CV; thus, the processes at higher potentials, generally associated to LNO phases, seems more stable, in contradiction with the “normal” electrochemical behavior of LNO. This implies that further analysis is needed to corroborate the reversibility of the processes at higher potentials and the role of copper ions within the LNO structure. It should be noted that the

secondary phase, might be the source of the increased stability, working in a similar fashion to a protective coating; however, this statement still needs to be corroborated. Although long term stability due to agglomeration, cracking or irreversible changes in materials/additives are determined with more than 100 charge/discharge cycles; in order to determine the effect of changes in crystallinity, less than 50 cycles are needed as the changes are observed during the first few cycles [39–43].

3.2. In situ XRD

The lithiation/delithiation mechanism occurring in LiNiCu-O_2 was examined by in situ XRD (Fig. 5), for these, different ranges of 2θ corresponding to the most representative reflections of each phase were selected, allowing to follow the changes in the a and c parameters in a direct and expedite manner [44].

Pristine LiNiCu-O_2 presents the signals of both phases, rhombohedral (red dotted line in Fig. 5) and orthorhombic (green dotted lines in Fig. 5). During charging on the 3.4 V plateau, the orthorhombic phase decreases its diffraction peak intensity, while the rhombohedral phase does not present any change. Thus, it seems that the rhombohedral phase is not participating in the electrochemical process while the orthorhombic phase is suffering loss of crystallinity. On the second plateau, at 3.7 V, the reflections of the rhombohedral phase shifts to different 2θ values. The (003) plane shifts towards smaller angles, while the (101) and (104) planes move to higher angles due to changes occurring in the crystal structure during delithiation. In this potential range the orthorhombic crystal

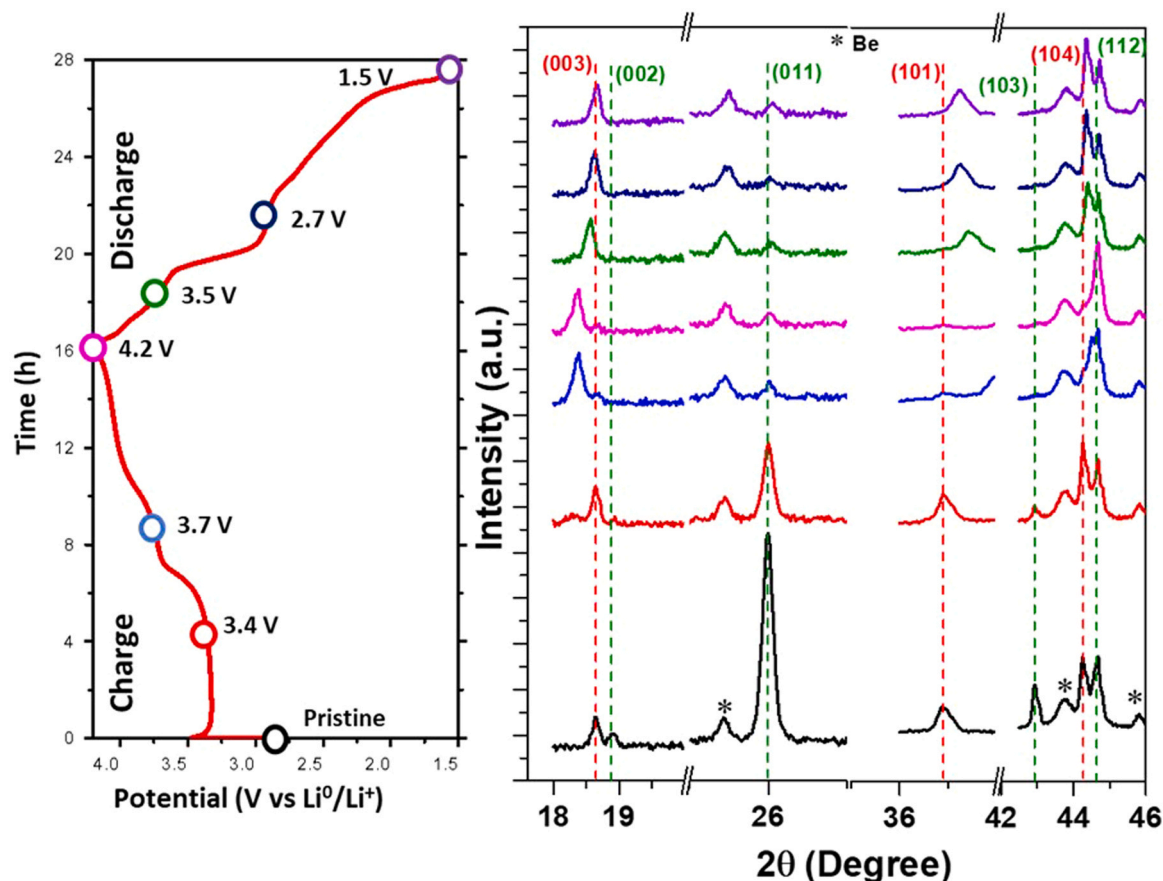


Fig. 5. The $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DMC:EMC } 1:1:1/(\text{LiNiCu-O}_2\text{-CSP-PVDF: } 75:15:10 \text{ wt\%})$ cell is charged and discharged at a rate of $C/15$ (a) while the collected XRD patterns (λ_{Cu}) (b). The green and red vertical dashed lines in the diffraction patterns indicate peaks related to the orthorhombic and rhombohedral phases, respectively.

phase is not displaced from the peaks and the loss of intensity is drastic, indicating that this phase is disappearing due to irreversible loss of crystallinity. This can be corroborated by data obtained by ex-situ XRD (Supplementary Fig. S5), where the only phase that appears after charging and the first charge/discharge cycle is the rhombohedral phase. Further oxidation of LiNiCu-O_2 (4.2 V) conduces to the rhombohedral phase diffraction signals to be further displacing, indicating a continuous change in the corresponding lattice parameters, as delithiation occurs.

During discharge, the lattice parameters of the rhombohedral phase shift back continuously to their original values. However, the orthorhombic phase did not recover as the peaks have practically disappeared, indicating that this crystal phase collapsed, as it normally occurs in other materials, such as pristine Li_2CuO_2 [20,38,45].

According to the above, it is corroborated that the Cu-LNO rhombohedral crystal phase provides an improvement in the electrochemical performance of the Li-ion battery due to the reversibility of the structures formed during the lithium-ion insertion. The inclusion of copper into LNO might be responsible, although after going into further implications, a direct comparison of Cu-LNO versus pure LiNiO_2 is necessary.

3.3. Electrochemical characterization of LNO and Cu-LNO in 3.0–4.3 V potential window

Electrochemical behavior of pure LNO and Cu-LNO were investigated in half-cells using galvanostatic cycling measurements. The charge-discharge curves obtained via cycling at $C/15$ between 3.0 and 4.3 V are shown in Fig. 6a, in these, only the amount of the stable phase is considered. The initial discharge capacities of the LNO

and Cu-LNO were 182 mAhg^{-1} and 150 mAhg^{-1} , respectively; however, the Coulombic efficiency of Cu-LNO is higher (95% capacity retention) than LNO (45% capacity retention, Fig. 6b).

It is well known that LiNiO_2 has different phase transformations during the deintercalation of lithium ions, consisting of changes from the original hexagonal phase (H1) to monoclinic (M) and to second hexagonal (H2) and third hexagonal (H3) phases [46,47]. These phase transitions can be directly observed by several oxidation-reduction peaks on the differential capacity curves (Fig. 6c). The first phase transition in LNO (H1 to M) in the anodic direction occurs at lower potential in comparison to Cu-LNO. Another interesting feature is related to H2 to H3 transition, which occurs at lower potentials in LNO (Blue lines in Fig. 6c) in comparison to Cu-LNO in the first cycle (Green lines in Fig. 6c), while at the tenth cycle the potential difference is decreased but still occurring at lower potentials in LNO. On the other hand, the redox peaks (H1-M and M-H2) in both samples are reversible and there are no significant changes in the potential after 10 cycles, but the intensity of the peaks decreases drastically in LNO due to structural instability during cycling. The redox peaks in Cu-LNO are wide and without drastic changes in peaks intensity indicating high structural stability. The separation of the anodic peak and cathodic peak potentials between the first and tenth cycle in the phase transition (H2-H3) is larger in LNO than in Cu-LNO indicating that Cu-modification enhances the reversibility of the phase transition during the insertion/deinsertion of Li ions modifying capacity retention.

The fact that such improved capacity retention might be related to structural stability is analyzed by means of in situ XRD of the changes occurring at higher potentials in pristine LNO and Cu-LNO samples (Fig. 7). For LNO during charging, a continuous shift of the

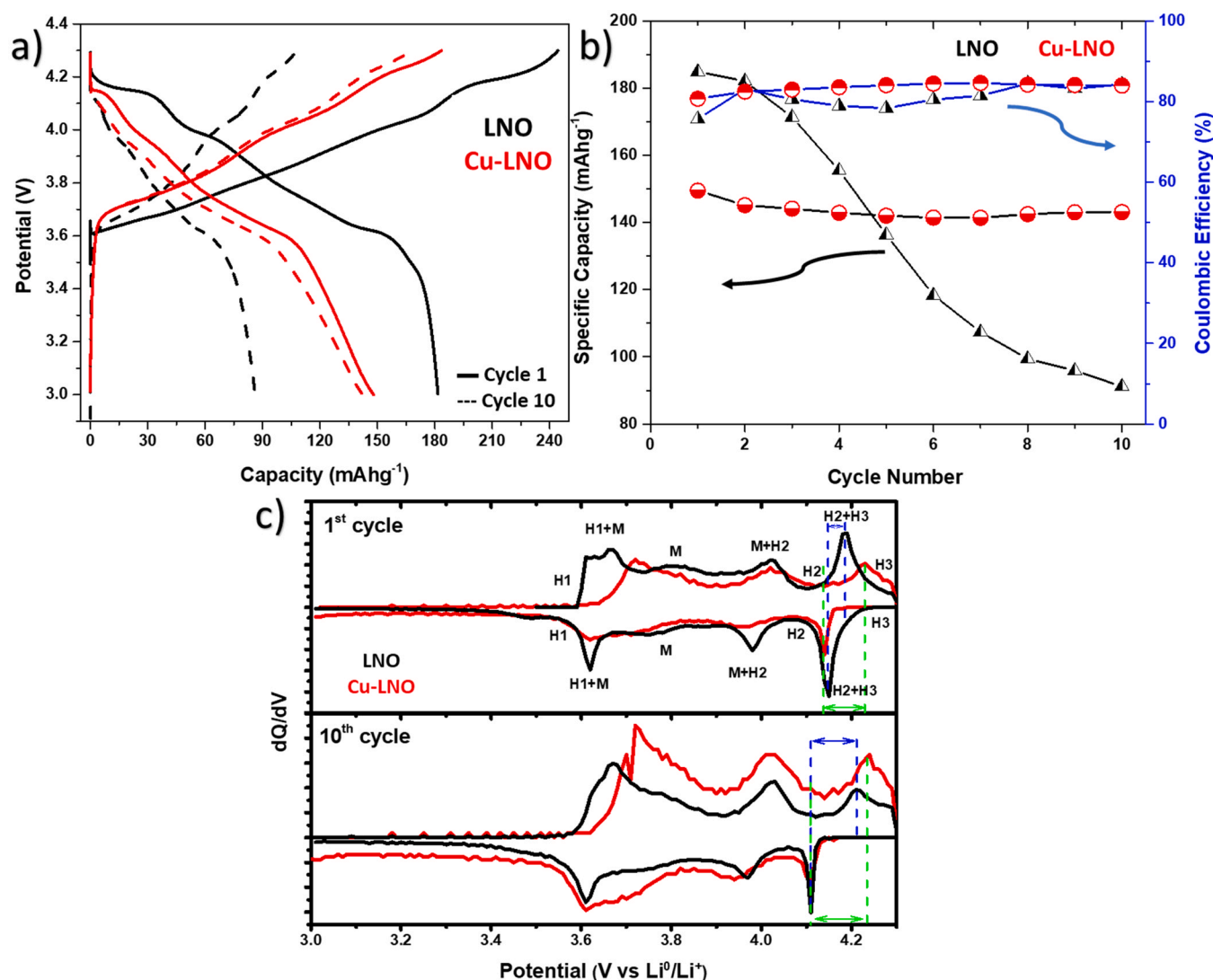


Fig. 6. a) Charge profiles for the Li⁰/1 M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1/(active material-CSP-PVDF: 75:15:10 wt%) cell cycled at C/15, b) cycling performance and c) differential capacity-voltage (dQ/dV) profiles, where the phase transition from H2 to H3 occurs at the 1st and 10th cycles for LNO and Cu-LNO between 3.0–4.3 V.

diffraction peak variation with potential was observed. For example, the (003) plane shifted to lower 2θ angles; moreover, a small diffraction peak split occurs between 4.0 and 4.2 V, associated to a crystal phase transition. For the stable phase (Rhombohedral), phase transition H2 to H3 has been widely reported as the main mechanism causing poor structural stability [48,49], to follow these transitions XRD signals related to (003) and (101) reflections were deconvoluted at different potentials to find the fraction of each phase in each charge state. Figs. 7c and 7d depicts the changes in the c lattice parameter indicating interesting features; firstly, the relative amount (70%) of the formed phase during phase transition (4–4.2 V) is high; secondly, at the end of the charge all components (at the detection level of XRD) share higher interlamellar distances than pristine ones. On the other hand, Cu-LNO behavior is totally different; firstly, right after reaching 3.8 V peak splitting occurs, i.e., two phases are formed, these remaining separated even at the higher potential. The continuous growth of new crystal phase reaches up to 63.4% at the upper potential. The fact that the Cu-LNO diffraction peak splitting is more drastic than that of LNO could appear at a first sight detrimental to structural stability. However, this behavior indicates that the interlamellar distance the original

phase remains unaltered (as the original diffraction peak does not change its position) while the interlayer distances in the formed crystal phase increase.

For the diffraction peak located at $\sim 36.5^\circ$, associated to plane (101), during the deintercalation process the peak intensity decreases, while a new diffraction peak at $\sim 37^\circ$ appears. Again, this process is associated to the formation of the monoclinic crystal phase and to distortions within the hexagonal crystal phases. For this diffraction peak, although lattice parameters are slightly different, the main difference between LNO and Cu-LNO is the relative amount of each phase. LNO reached values as high as 70%, while those for Cu-LNO barely reach 60% at the maximum potential; thus, it is evident that Cu-LNO limits the growth of the secondary crystal phases. In summary, two contradictory processes are occurring; on the one hand, intra-lamellar phase splitting (a parameter) is greatly diminished by the presence of copper within the M-O layers. On the other hand, interlamellar distance (c parameter) at all potentials leads to growing of a new crystal phase with increased interlamellar distances while the original phase remains unchanged. As the electrochemical tests indicate Cu-LNO sample is by far more stable than pristine LNO. The in situ XRD experiments indicate that the main

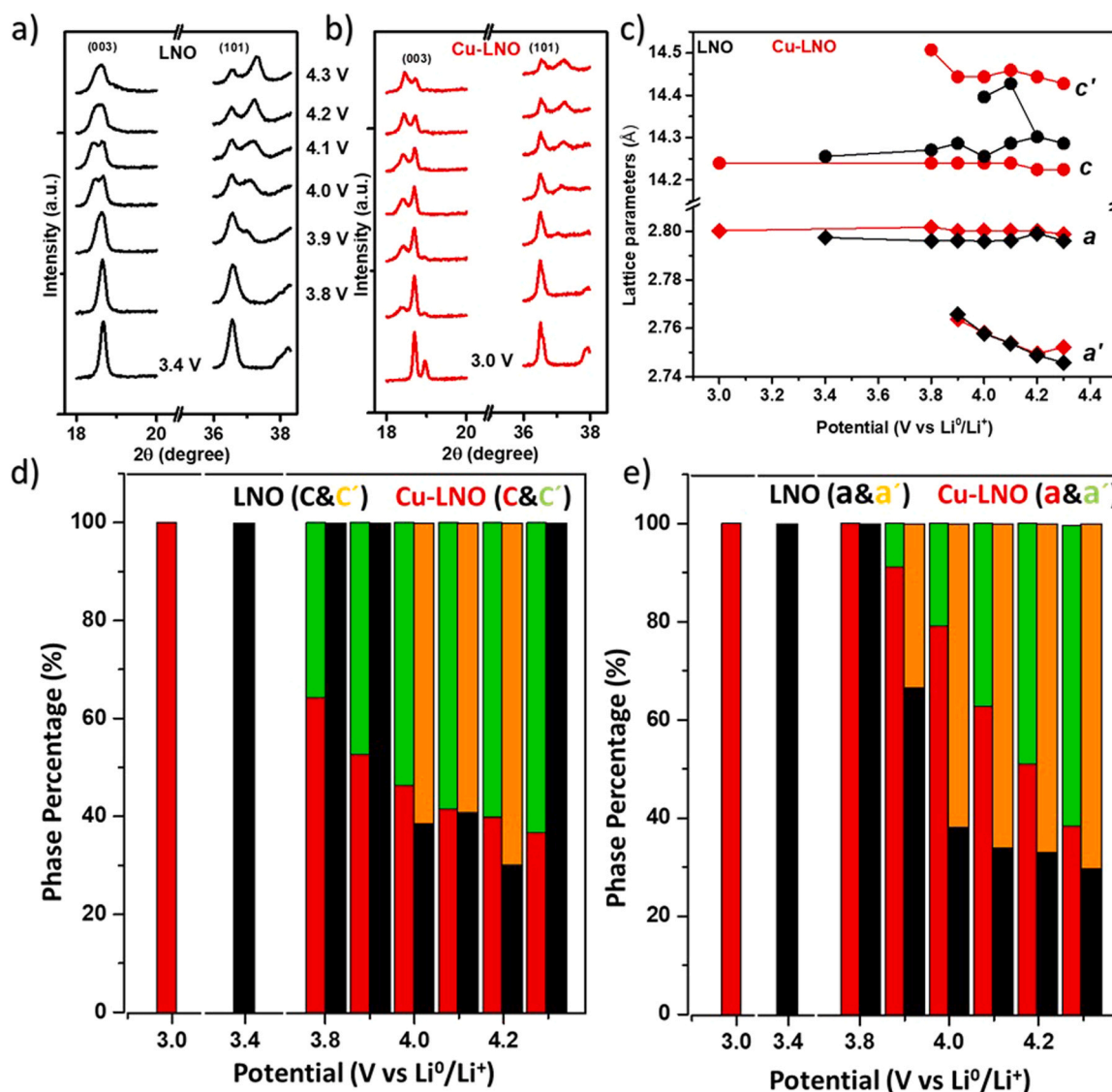


Fig. 7. The $\text{Li}^{0}/1\text{M LiPF}_6$ EC:DMC:EMC 1:1/(active material-CSP-PVDF: 75:15:10 wt%) cell is charged at a rate of C/15 while the collected XRD patterns of a) LNO and b) Cu-LNO. c) The lattice parameters obtained from in situ XRD, d) and e) the relative fraction of the transition phases was obtained by deconvoluted (003) and (101) reflections patterns for the two cathodes during charging, respectively. For the bar figures, the color of the legend in the upper part, indicates the lattice for which we are referring to, black and red are for original LNO and Cu-LNO, as soon phase transition occurs, the bar is splitting in two, showing the respective amount of the new phases, orange LNO phase transition and green Cu-LNO phase transition.

degradation mechanism should be related to changes in the M-O distances within the layers instead of the changes occurring in the interlamellar distances.

These characteristics in an ideal scenario confirm a positive effect of Cu inclusion, we still do not know the optimal characteristics such as dopant amount and the possible effect of the secondary phases. However, we have gathered convincing evidence indicating that Ni-Cu mixing in LNO results in improved stability, this strategy can be further exploited to find a complete set of new phases of copper modified LNO with improved stability.

This result agrees with other LiNiO_2 modifications, where the addition of other transition metals improve the H2 to H3 phases reversibility at high potentials, giving a higher structural stability being reflected in the capacity retention [28–30,50]. Modifications such as LiNiO_2 with W or Y have delivered a capacity retention of 95.5% and 63%, respectively, after 100 cycles [28,29], as well as Nb-containing LiNiO_2 improves its capacity retention in 85.7% after 200 cycles [30], compared to 95% after 10 cycles in this work. However, it should be noticed that in the present case there is a phase mixture,

where the Cu-LNO phase is the one improving the electrochemical performance. In addition, we are looking for inexpensive and abundant materials as dopants such as Cu. Therefore, the Cu-LNO phase becomes an attractive cathode material for LIB, although it is still a challenge obtaining it as pure phases.

4. Conclusions

The structural and electrochemical properties of Cu-modified LNO were evaluated by in situ XRD and galvanostatic curves. The effect of Cu on LNO showed improved electrochemical behavior and structural stability, achieving 95% capacity retention after 10 cycles and reversibility of phase transitions from H2 to H3. In situ XRD experiments, confirmed that the most drastic changes leading to capacity fade are not related to interlamellar distances but to the changes occurring within the ions in the layered structure. These results will allow to be certain that working with Cu-modified nickel-based materials is an attractive alternative as cathodes for LIB

while the main challenge is to find methods to introduce Cu without secondary phase formation.

CRedit authorship Contribution statement

Miguel A. Martínez-Cruz: Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Writing – original draft. **Guadalupe Ramos-Sánchez:** Visualization, Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Writing – review & editing, Resources, Supervision, Funding acquisition. **Miguel A. Oliver-Tolentino:** Methodology. **Heriberto Pfeiffer:** Writing – review & editing. **Ignacio González:** Supervision, Writing – review & editing, Funding acquisition.

Data availability

Data will be made available on request.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: G. Ramos-Sánchez reports financial support was provided by Consejo nacional de ciencia y tecnología (México). G. Ramos-Sánchez reports a relationship with National Council on Science and Technology that includes: funding grants.

Acknowledgements

M. A. Martínez-Cruz is grateful for the scholarship granted to him by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México) to pursue his graduate studies. Authors would like to thank Federico Gonzalez for technical assistance in XRD data acquisition and Rietveld Refinement and Luis Lartundo for the XPS data acquisition. This work was supported by CONACYT through Projects Ciencia Básica A1-S-15770. & Fordecyt-Pronaces 1717328.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jallcom.2022.166328](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166328).

References

- M. Bianchini, M. Roca-Ayats, P. Hartmann, T. Brezesinski, J. Janek, There and back again—the journey of LiNiO₂ as a cathode active material, *Angew. Chem. - Int. Ed.* 58 (2019) 10434–10458, <https://doi.org/10.1002/anie.201812472>
- J. Xu, F. Lin, M.M. Doeff, W. Tong, A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 874–901, <https://doi.org/10.1039/C6TA07991A>
- E. Zhecheva, R. Stoyanova, Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO₂ by Co-substitution, *Solid State Ion.* 66 (1993) 143–149, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90037-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90037-4)
- B. Banov, J. Bourilkov, M. Mladenov, Cobalt stabilized layered lithium-nickel oxides, cathodes in lithium rechargeable cells, *J. Power Sources* 54 (1995) 268–270, [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02082-E](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02082-E)
- C. Delmas, L. Croguennec, Layered Li(Ni, M)O Systems as the cathode Material in lithium-ion batteries, *MRS Bull.* 27 (2002) 608–612, <https://doi.org/10.1557/mrs2002.196>
- J.M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, G. Amatucci, In situ structural and electrochemical study of Ni_{1-x}Co_xO₂ metastable oxides prepared by soft chemistry, *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 410–420, <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8465>
- J.N. Reimers, E. Rossen, C.D. Jones, J.R. Dahn, Structure and electrochemistry of Li_xFe_yNi_{1-y}O₂, *Solid State Ion.* 61 (1993) 335–344, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90401-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90401-N)
- P. Mohan, G.P. Kalaignan, Structure and electrochemical performance of LiFe_xNi_{1-x}O₂ (0.00 ≤ x ≤ 0.20) cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Electroceram.* 31 (2013) 210–217, <https://doi.org/10.1007/s10832-013-9815-y>
- Y.K. Sun, D.J. Lee, Y.J. Lee, Z. Chen, S.T. Myung, Cobalt-free nickel rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11434–11440, <https://doi.org/10.1021/am403684z>
- J. Kim, K. Amine, The effect of tetravalent titanium substitution in LiNi_{1-x}Ti_xO₂ (0.025 ≤ x ≤ 0.20) system, *Electrochem. Comm.* 3 (2001) 52–55, [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00151-X)
- G. Ceder, Y.M. Chiang, D.R. Sadoway, M.K. Aydinol, Y.I. Jang, B. Huang, Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, *Nat.* 392 (1998) 694–696, <https://doi.org/10.1038/33647>
- M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, Thermal stability of lithium nickel oxide derivatives. Part I: Li_xNi_{1.02}O₂ and Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O₂ (x = 0.50 and 0.30), *Chem. Mater.* 15 (2003) 4476–4483, <https://doi.org/10.1021/cm030059f>
- W.M. Seong, A. Manthiram, Complementary effects of Mg and Cu incorporation in stabilizing the cobalt-free LiNiO₂ cathode for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 43653–43664, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11413>
- J. Kim, K. Amine, A comparative study on the substitution of divalent, trivalent and tetra-valent metal ions in LiNi_{1-x}M_xO₂ (M = Cu²⁺, Al³⁺ and Ti⁴⁺), *J. Power Sources* 104 (2002) 33–39, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00900-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00900-4)
- Y. Arachi, T. Ide, T. Nakagawa, Y. Nakata, Crystal structures and electrochemical properties of Ni-substituted Li₂CuO₂ as a cathode material, *ECS Trans.* 50 (2012) 143–151, <https://doi.org/10.1149/05024.0143ecst>
- N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, Preparation and electrochemical properties of a Li₂CuO₂-Li₂NiO₂ solid solution as a lithium-intercalation electrode, *Solid State Ion.* 177 (2006) 1341–1346, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.058>
- J. Xu, S. Renfrew, M.A. Marcus, M. Sun, B.D. McCloskey, W. Tong, Investigating Li₂NiO₂-Li₂CuO₂ solid solutions as high-capacity cathode materials for Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 11100–11107, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01799>
- R.E. Ruther, H. Zhou, C. Dhital, K. Saravanan, A.K. Kercher, G. Chen, A. Huq, F.M. Delnick, J. Nanda, Synthesis, structure, and electrochemical performance of high capacity Li₂Cu_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathodes, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6746–6754, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02843>
- R.E. Ruther, A. Samuthira Pandian, P. Yan, J.N. Weker, C. Wang, J. Nanda, Structural transformations in high-capacity Li₂Cu_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathodes, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2997–3005, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05442>
- N. Aguilar-Eseiza, G. Ramos-Sánchez, F. González, I. González, High voltage – Improved reversible capacity in Ni^{2+/3+} modified copper-based cathodes for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 96 (2018) 32–36, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.002>
- J. Xu, F. Lin, D. Nordlund, E.J. Crumlin, F. Wang, J. Bai, M.M. Doeff, W. Tong, Elucidation of the surface characteristics and electrochemistry of high-performance LiNiO₂, *Chem. Commun.* 52 (2016) 4239–4242, <https://doi.org/10.1039/c5cc09434h>
- J. Xu, E. Hu, D. Nordlund, A. Mehta, S.N. Ehrlich, X.Q. Yang, W. Tong, Understanding the degradation mechanism of lithium nickel oxide cathodes for Li-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 31677–31683, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11111>
- R.W. Cheary, A. Coelho, Fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 109–121, <https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>
- D.R. Black, D. Windover, A. Henins, J. Filliben, J.P. Cline, Certification of standard reference material 660B, *Powder Diff.* 26 (2011) 155–158, <https://doi.org/10.1154/1.3591064>
- M. Jarvinen, Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 525–531, <https://doi.org/10.1107/S0021889893001219>
- R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcántara, J.L. Tirado, G. Bromiley, F. Bromiley, T. Boffa Ballaran, Lithium/nickel mixing in the transition metal layers of lithium nickelate: High-pressure synthesis of layered Li[L_xNi_{1-x}]O₂ oxides as cathode materials for lithium-ion batteries, *Solid State Ion.* 161 (2003) 197–204, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00280-7)
- R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 768–771, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001563>
- H.H. Ryu, G.T. Park, C.S. Yoon, Y.K. Sun, Suppressing detrimental phase transitions via tungsten doping of LiNiO₂ cathode for next-generation lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 18580–18588, <https://doi.org/10.1039/c9ta06402h>
- Y. Zhang, H. Li, J. Liu, J. Liu, H. Ma, F. Cheng, Enhancing LiNiO₂ cathode materials by concentration-gradient yttrium modification for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 63 (2021) 312–319, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.07.029>
- Q. Hao, F. Du, T. Xu, Q. Zhou, H. Cao, Z. Fan, C. Mei, J. Zheng, Evaluation of Nb-doping on performance of LiNiO₂ in wide temperature range, *J. Electroanal. Chem.* 907 (2022) 116034, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116034>
- G. Huang, R. Wang, X. Lv, J. Su, Y. Long, Z. Qin, Y. Wen, Effect of niobium doping on structural stability and electrochemical properties of LiNiO₂ cathode for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 040533, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac653e>
- J.A. Leiro, M.H. Heinonen, F. Werfelf, E.G. Nordstrom, K.H. Karlsson, X-ray photoemission study of NaCuO₂, *Philos. Mag. Lett.* 68 (1993) 153–157, <https://doi.org/10.1080/09500839308240957>

- [33] K. Karissov, O. Gunnarsson, O. Jepsen, Cu 2p chemical shifts for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$: valence of the Cu atoms, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 7559, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.7559>
- [34] A. Cano, L. Reguera, M. Avila, D. Velasco-Arias, E. Reguera, Charge redistribution effects in hexacyanometallates evaluated from XPS data, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020 (2020) 137–145, <https://doi.org/10.1002/ejic.201900907>
- [35] M. Kuhn, T.K. Sham, Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 1647, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.1647>
- [36] S. Kasatikov, A. Fantin, A.M. Manzoni, S. Sakhonenkov, A. Makarova, D. Smirnov, E.O. Filatova, G. Schumacher, Chemical interaction and electronic structure in a compositionally complex alloy: A case study by means of X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Alloy. Comp.* 857 (2021) 157597, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157597>
- [37] G. Ramos-Sánchez, I.C. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, C. Tapia, N. Aguilar-Eseiza, I. Gonzalez, Controlling Li_2CuO_2 single phase transition to preserve cathode capacity and cyclability in Li-ion batteries, *Solid State Ion.* 303 (2017) 89–96, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.018>
- [38] M.A. Martínez-Cruz, A. Yañez-Aulestia, G. Ramos-Sánchez, M. Oliver-Tolentino, M. Vera, H. Pfeiffer, D. Ramírez-Rosales, I. González, Unraveling the effects on lithium-ion cathode performance by cation doping M- Li_2CuO_2 solid solution samples (M = Mn, Fe and Ni), *Dalton Trans.* 49 (2020) 4549–4558, <https://doi.org/10.1039/d0dt00273a>
- [39] S.N. Kwon, M.Y. Song, H.R. Park, Electrochemical properties of LiNiO_2 substituted by Al or Ti for Ni via the combustion method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14141–14147, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.149>
- [40] L. Mu, R. Zhang, W.H. Kan, Y. Zhang, L. Li, C. Kuai, B. Zydlewski, M.M. Rahman, C.J. Sun, S. Sainio, M. Avdeev, D. Nordlund, H.L. Xin, F. Lin, Dopant distribution in Co-free high-energy layered cathode materials, *Chem. Mater.* 31 (2019) 9769–9776, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03603>
- [41] J. Huang, Z. Yu, J. Yang, H. Liu, LaNiO_3 surface modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as cathode materials for Li-ion batteries, *Chem. Lett.* 49 (2020) 114–117, <https://doi.org/10.1246/cl.190760>
- [42] K.Y. Park, Y. Zhu, C.G. Torres-Castanedo, H.J. Jung, N.S. Luu, O. Kahvecioglu, Y. Yoo, J.W.T. Seo, J.R. Downing, H.D. Lim, M.J. Bedzyk, C. Wolverton, M.C. Hersam, Elucidating and mitigating high-voltage degradation cascades in cobalt-free LiNiO_2 lithium-ion battery cathodes, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2106402, <https://doi.org/10.1002/adma.202106402>
- [43] T. Thi Bich Tran, E.J. Park, H.I. Kim, S.H. Lee, H.J. Jang, J.T. Son, High rate performance of lithium-ion batteries with Co-free LiNiO_2 cathode, *Mater. Lett.* 316 (2022) 131810, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131810>
- [44] G.W. Nam, N.Y. Park, K.J. Park, J. Yang, J. Liu, C.S. Yoon, Y.K. Sun, Capacity fading of Ni-Rich NCA cathodes: Effect of microcracking extent, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 2995–3001, <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02302>
- [45] C. Juárez-Yescas, M. Oliver-Tolentino, G. Ramos-Sánchez, M.A. Vera-Ramirez, J. Olmedo-González, A. Ochoa-Calle, A. Manzo-Robledo, F. González, I. González, The intriguing nature of fluorine doping on Li_2CuO_2 and the reasons behind the inhibition of oxygen evolution, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 2771–2780, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02429>
- [46] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4 volt secondary lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1862–1870, <https://doi.org/10.1149/1.2220730>
- [47] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J.P. Pérès, C. Poullier, G. Prado, L. Fournès, F. Weill, Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 11–19, [https://doi.org/10.1016/S1463-0176\(99\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S1463-0176(99)00003-4)
- [48] C.S. Yoon, D.W. Jun, S.T. Myung, Y.K. Sun, Structural stability of LiNiO_2 cycled above 4.2 V, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1150–1155, <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00304>
- [49] H. Li, N. Zhang, J. Li, J.R. Dahn, Updating the structure and electrochemistry of Li_xNiO_2 for $0 \leq x \leq 1$, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2985–A2993, <https://doi.org/10.1149/2.0381813jes>
- [50] D. Goonetilleke, A. Mazilkin, D. Weber, Y. Ma, F. Fauth, J. Janek, T. Brezesinski, M. Bianchini, Single step synthesis of W-modified LiNiO_2 using an ammonium tungstate flux, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 7841–7855, <https://doi.org/10.1039/d1ta10568j>



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00182

Matrícula: 2163804897

Desarrollo de estrategias para mejorar la reversibilidad estructural de materiales base cobre y níquel como cátodos de baterías de ion-Li

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 9 del mes de noviembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. EDILSO FRANCISCO REGUERA RUIZ
- DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ
- DRA. MONTSERRAT CASA CABANAS
- DR. CARLOS EDUARDO FRONTANA VAZQUEZ
- DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA



MIQUEL ANGEL MARTINEZ CRUZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MIGUEL ANGEL MARTINEZ CRUZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV 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.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. EDILSO FRANCISCO REGUERA RUIZ

VOCAL

Ignacio Gonzalez Martinez
DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL

DRA. MONTSERRAT CASA CABANAS

VOCAL

DR. CARLOS EDUARDO FRONTANA VAZQUEZ

SECRETARIO

Federico Gonzalez Garcia
DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA