



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“El dopaje aniónico del cuprato de litio y su efecto en el desempeño como material catódico de intercalación en baterías de ion de litio.”

Tesis que presenta

Carlos Juárez Yescas

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Química)

Asesores:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Jurado:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Próspero Acevedo Peña

Dr. Braulio Rodríguez Molina

Dr. Federico González García

Iztapalapa, Ciudad de México, junio 2020

"If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants."

- *Isaac Newton, 1675*

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana por brindar sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo, a sus profesores por formarme académica y profesionalmente.

También al Dr. Federico Gonzáles y el Dr. Álvaro Ochoa Calle por su contribución invaluable a este trabajo. Este trabajo fue posible gracias al apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología México (CONACyT) mediante PN2016 proyecto 2551 y CONACyT Ciencia Básica 2017–2018 A1-S-15770. Agradezco a CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Índice

Resumen.....	1	4.2.2 Voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y ciclado galvanostático.....	32
Summary	2	4.2.3 Espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS)	33
Capítulo 1: Introducción: aspectos generales	3	4.3 Resultados y Discusión.....	34
Capítulo 2: Antecedentes	7	4.3.1 Voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático	34
2.1 El estado del arte en baterías de ion litio.	7	4.3.2 Ciclado galvanostático con Difracción de Rayos-X <i>in-situ</i>	40
2.2 Hipótesis.....	10	4.3.3 Espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS)	43
2.3 Objetivo General	10	4.4 Simulaciones atomísticas.....	47
2.3.1 Objetivos Particulares	10	4.5 Resumen de resultados.....	50
Capítulo 3: Síntesis y Caracterización de Cuprato de Litio Dopado con Flúor.	11	Capítulo 5: Conclusiones.....	51
3.1 Introducción	11	5.1 Conclusiones Generales.....	51
3.2 Parte Experimental	12	5.2 Perspectivas	51
3.2.1 Síntesis	12	Apéndice.....	52
3.2.2 Difracción de Rayos-X.....	13	A1. Detalles del experimento de DEMS.	52
3.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (⁷ Li & ¹⁹ F)	13	A2. Estimación de cantidad de oxígeno producido	52
3.2.4 Raman	14	A2. Terminología.....	53
3.3 Resultados y Discusión	14	Gradiente de concentración química... 53	
3.3.1 Difracción de Rayos-X.....	14	Estructuras <i>core shell</i>	54
3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (⁷ Li & ¹⁹ F)	20	Tiempo de Relajación	55
3.3.3 Raman	28	Químicas de BIL.....	55
3.3.4 Resumen de Resultados.....	30	Capacidad y tasas de carga/descarga (C – Rates)	55
Capítulo 4: Caracterización electroquímica	31	Capacidad específica.....	56
4.1 Introducción	31	Eficiencia Coulómbica.....	56
4.2 Parte Experimental	31	Bibliografía.....	57
4.2.1 Ensamble de celdas electroquímicas.....	31		

Resumen

La evolución del oxígeno es uno de los principales factores que contribuyen a la degradación de los materiales catódicos de baterías de ion litio a altos voltajes, lo que da lugar a baja eficiencia coulombica y problemas de seguridad de la batería. La introducción de diferentes iones, en la estructura de estos materiales, para modificar su comportamiento electroquímico y combatir la evolución de O₂ ha sido propuesto e implementado previamente; aunque los beneficios de estas modificaciones son evidentes, no se comprende del todo, la naturaleza de estas modificaciones. En este trabajo se utiliza un enfoque multidisciplinario para estudiar los efectos del dopaje con flúor en la evolución del oxígeno en el Li₂CuO₂. Para dopar el cuprato de litio y determinar los efectos sobre el comportamiento electroquímico, se estableció una estrategia de síntesis para incorporar flúor en la estructura del material, idealmente en sitios de oxígeno. A través del análisis de ajuste del patrón de difracción, se confirma la presencia de flúor en las muestras sintetizadas, detectando una contracción en la celda unidad de Li₂CuO₂ en las direcciones *a* y *c*, verificando los resultados a través de NMR de estado sólido de ¹⁹F. Como resultado del dopaje F, los resultados electroquímicos sugieren una modificación de las propiedades electroquímicas, mostrando una mayor capacidad reversible. El Li₂CuO₂ sólo descarga 83 mAh g⁻¹ en el décimo ciclo, mientras que el cuprato dopado con 5.0 mol % de flúor alcanza una capacidad de descarga de 133 mAh g⁻¹. Aunque las mejoras electroquímicas se atribuyen a la presencia de F en la estructura del Li₂CuO₂, estudios de difracción de Rayos-X *in situ* durante el ciclado galvanostático descartan una mejora en la estabilidad estructural. No obstante, DEMS *in operando* determinó que la evolución de oxígeno en el cuprato de litio dopado con F- es efectivamente inhibida.

El trabajo desarrollado en esta tesis fue publicado en:

ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 3, 2771-2780

DOI: 10.1021/acsaem.9b02429

Summary

The formation of oxygen is one of the main factors contributing to the degradation of lithium-ion battery cathode materials at high voltages, resulting in low coulombic efficiency and battery safety issues. Introducing different ions in the structure of these materials, to modify their electrochemical behavior and to combat the evolution of O₂ has been previously proposed and implemented; although the benefits of these modifications are evident, the nature of these modifications is not fully understood. In this work, a multidisciplinary approach is used to study the effects of fluorine doping on the evolution of oxygen in Li₂CuO₂ cathodes. To dope lithium cuprate and determine the effects on the electrochemical behavior of the material, a synthesis strategy was established to incorporate fluorine into the structure of the material, ideally in oxygen sites. Through the fitting of the diffraction patterns, the presence of fluorine in the synthesized samples was confirmed, detecting a contraction in the unit cell of Li₂CuO₂, in the *a* and *c* directions, verifying the results through ¹⁹F solid state NMR. As a result of F-doping, the electrochemical results suggest a modification of the electrochemical properties, showing a higher reversible capacity. Unmodified Li₂CuO₂ only discharges 83 mAh g⁻¹ on the tenth cycle, while lithium cuprate doped with 5.0 mol % of fluorine reaches a discharge capacity of 133 mAh g⁻¹ on the tenth cycle. Although the electrochemical improvements are attributed to the presence of F in the structure of Li₂CuO₂, *in situ* X-ray diffraction studies during the galvanostatic cycling rule out an improvement in structural stability. However, DEMS *in operando* determined that the evolution of oxygen in F-doped lithium cuprate is effectively inhibited.

The work developed in this thesis was published in:

ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 3, 2771-2780

DOI: 10.1021/acsaem.9b02429

Capítulo 1: Introducción: aspectos generales

En los últimos años, la concientización del uso indiscriminado de combustibles fósiles y sus efectos en el medio ambiente, al igual que los riesgos económicos de una dependencia total en éstos, han impulsado el rápido y continuo desarrollo de tecnologías de generación de energía renovables cada vez más eficientes. Empero, incluso las fuentes de energía renovables más eficientes y prometedoras (i.e. solar y eólica) tienen una limitación clave: la intermitencia de la generación de energía [1–3]. Esta limitación impide el suministro de energía continua, por lo que es de vital importancia resolver esta limitación para una transición completa a energías renovables. Dada la naturaleza dinámica de las fuentes de energía renovables como las eólicas y solares, en condiciones óptimas de operación, pueden generar un exceso de energía con respecto a la demanda de la red eléctrica. Estos excesos pueden ser almacenados y utilizados para compensar la demanda energética, durante producción de energía deficiente, en *redes eléctricas inteligentes* [4,5]. Una de las formas más prometedoras para complementar estas redes, en términos de confiabilidad, tamaño y eficiencia, son las baterías de ion litio (LIB).

El almacenamiento a gran escala es una aplicación estática; por lo tanto, el peso del sistema no necesariamente es una limitante como en aplicaciones móviles. Las LIB prometen alta densidad energética, seguridad y larga vida de operación, características por las cuales han dominado el sector móvil en décadas recientes. En la actualidad hay una amplia gama de materiales catódicos para baterías de ion litio, con distintas características, como voltaje, capacidad y vida útil. De los más exitosos, desde un punto de vista comercial, por su seguridad y larga vida útil, son LiFePO_4 , LiCoO_2 y LiMn_2O_4 [6]. Cada uno con capacidades específicas teóricas y estructuras cristalinas diferentes, Tabla 1.1. Estos materiales ya han alcanzado su capacidad experimental máxima [7], mientras que las demandas energéticas para diversas aplicaciones incrementan. Por ejemplo, el cobaltato de litio (LiCoO_2) tiene una capacidad específica teórica relativamente alta, pero sólo se logra alcanzar una capacidad específica de 140 mAh g^{-1} , que se atribuye a la intercalación/desintercalación de 0.5 mol de litio por mol de LiCoO_2 ; extrayendo más litio (a potenciales superiores a 4.2 V) resulta en la

degradación del material [8]. Cabe mencionar que la degradación del material activo no es exclusiva al cobaltato de litio, la estabilidad estructural durante el ciclado es sólo uno de los diversos problemas que enfrentan las tecnologías actuales.

Tabla 1. 1 Características de materiales de intercalación comerciales; estructura cristalina, capacidad específica teórica/experimental y voltaje promedio de operación.

Material	Estructura Cristalina	Capacidad Específica Teórica (mAh g ⁻¹)	Capacidad Específica Experimental (mAh g ⁻¹)	Voltaje de Operación (V)	Referencia
LiFePO ₄	Olivina	170	165	3.4	[9]
LiCoO ₂	Laminar	274	148	3.8	[10]
LiMn ₂ O ₄	Espinela	148	120	4.1	[11]

Aunque el cátodo es una parte determinante de capacidad y voltaje en una batería de ion litio, es importante resaltar que las baterías de ion litio son compuestas por más que un material catódico. Una celda galvánica es un sistema electroquímico que convierte energía química a energía eléctrica mientras una celda electrolítica convierte energía eléctrica a energía química. Las baterías de ion litio son baterías secundarias que permiten operar como celdas electrolíticas y galvánicas durante la carga y descarga, respectivamente. Esta naturaleza de las baterías se lleva a cabo con una alta eficiencia (eficiencia coulombica, Apéndice A3). Aunque una batería, por definición, es la agrupación de varias celdas electroquímicas, en este trabajo se usarán ambos términos indistintamente. Una batería, es compuesta por seis componentes: un ánodo, cátodo, separador, electrolito y dos colectores de corriente (de cobre y aluminio para el ánodo y cátodo, respectivamente). El ánodo y cátodo están divididos por un separador impregnado con una solución electrolítica, generalmente LiPF₆ en una mezcla de solventes orgánicos [12]. El cátodo de una batería de ion litio (LIB) comercial generalmente consiste en tres componentes, el material activo (MA, generalmente un óxido de metal de transición de litio como LiCoO₂ o LiFePO₄), un aglomerante (Polifluoruro de vinilideno, PVDF) y un aditivo conductor (Carbon Black). Mientras que el ánodo generalmente es de grafito.

El funcionamiento de LIBs es dictado por reacciones redox que ocurren en el ánodo y cátodo, que provocan la intercalación y desintercalación de iones litios en los electrodos mediante el electrolito [13]. En electroquímica, por convención se le llama a un electrodo ánodo o cátodo, según la reacción que se esté llevando a cabo (ánodo – oxidación, cátodo – reducción). Pero,

dentro del ámbito de las baterías, el cátodo es el composite que contiene el material activo (el óxido de metal de transición de litio), y se le llama “cátodo” independiente del proceso electroquímico que se esté llevando a cabo. Durante el proceso de carga se realiza la oxidación del material activo, provocando que los iones de litio se desintercalan del cátodo e intercalan en el ánodo (donde ocurre la reducción simultanea del ánodo); a la vez, los electrones migran del cátodo al ánodo por un circuito externo, Figura 1.1. Mientras que en la descarga (reducción de componentes del cátodo) los mismos procesos ocurren en sentido contrario. Haciendo hincapié, que los iones de Li se intercalan o desintercalan en los materiales catódicos y anódicos para compensar las cargas generadas por las reacciones redox; mientras que viajan a través del electrolito debido al gradiente de potencial de la celda (migración).

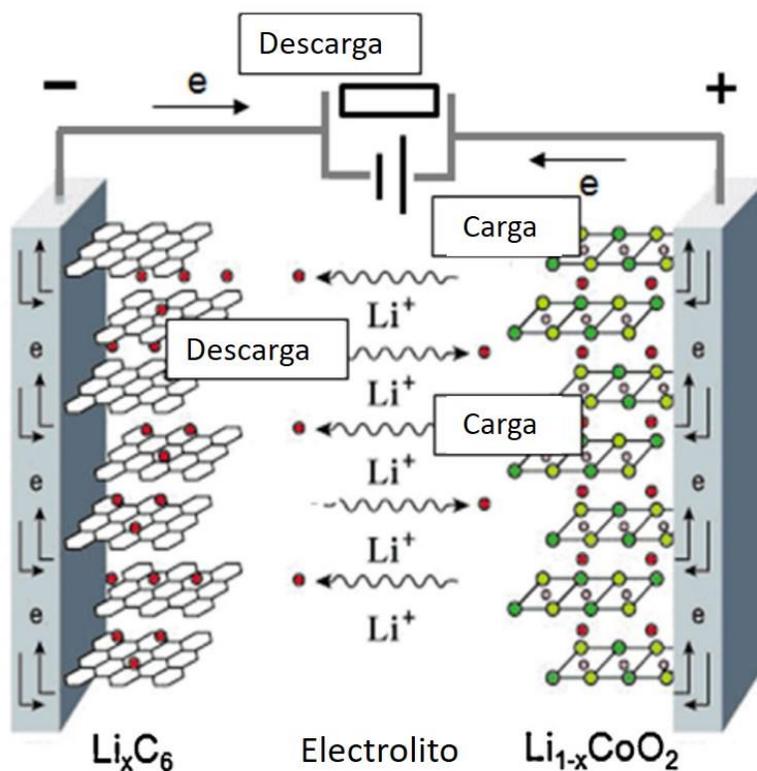
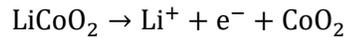
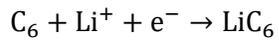


Figura 1. 1 Representación esquemática de la batería de ion-Li más comúnmente utilizada, basada en ánodo de grafito y cátodo de LiCoO_2 [14].

Por ejemplo, considerando una batería de Grafito – LiCoO_2 (Figura 1.1), las reacciones que se llevan a cabo durante la carga son (considerando una deslitiación completa):



ecuación 1.1 (a)



ecuación 1.1 (b)

La oxidación y desintercalación en el LiCoO_2 , se lleva a cabo en paralelo con la reducción e intercalación en el grafito en el ánodo; formando LiC_6 en el ánodo y CoO_2 en el cátodo. La desintercalación del material activo en el cátodo se lleva a cabo gradualmente, al igual que la intercalación de Li en el grafito, formando LiC_{24} , LiC_{27} y LiC_{12} , mediante reacciones de transición de fase de primer orden, en diversas etapas [15].

Este trabajo está enfocado en modificaciones sobre el cátodo, por lo tanto, todas las pruebas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones, variando únicamente el material activo. También, se utilizará litio metálico como ánodo, para eliminar pérdidas de capacidad iniciales debido a la intercalación de iones de litio irreversibles en el grafito. De esta manera, el funcionamiento de la batería será limitado por el material activo utilizado.

Capítulo 2: Antecedentes

2.1 El estado del arte en baterías de ion litio.

La demanda de mejores materiales ha impulsado una búsqueda de materiales con mejores características, como LiMO_2 ($M=\text{Ni, Co o Mn}$) y sus derivados ricos en Li y Mn del tipo $x\text{Li}_2\text{MnO}_2 - (1 - x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni, Co o Mn}$) [16]. También una familia de materiales ricos en Ni ha surgido, del tipo $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M= \text{Co, Mn y Al}$), entre ellos NCM811 y NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ respectivamente), prometiendo capacidades específicas mayores a otros materiales de intercalación [7,17]. De estos, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, ha demostrado ser prometedor, incorporándose a productos comerciales [18]. Recientemente, otros materiales con químicas distintas han sido propuestos como: Li_2RuO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($x\sim 0$) por nombrar algunos, con altas capacidades iniciales pero con defectos inherentes como pérdida de capacidad o voltajes de operación bajos [19–21]. Si bien, los avances en nuevas químicas (Apéndice A3) para baterías de ion litio han sido grandes, actualmente estos materiales del estado del arte dependen de metales costosos, poco abundantes y tóxicos (i.e. Ni, Co y V).

Para cumplir con las necesidades de almacenamiento de energía a gran escala y móviles, es prioritaria la búsqueda de materiales a base de componentes abundantes, de bajo costo, estables y amigables con el medio ambiente. En este sentido, los materiales basados en cobre han atraído atención por su costo bajo, altas capacidades y amabilidad con el medio ambiente. La mayoría de los materiales catódicos para baterías de ion litio a base de cobre estudiados son de conversión (no de intercalación), como CuF_2 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, CuS y CuS_2 [22–24]. Aunque estos materiales tienen capacidades altas, tienen baja reversibilidad y pérdidas de capacidad iniciales importantes. En un esfuerzo para utilizar materiales catódicos a base de cobre, el cuprato de litio (Li_2CuO_2) ha atraído interés por su alta capacidad y estructura de intercalación [25]. Este material tiene una estructura ortorrómbica del grupo espacial *Immm*, este tipo de estructura ha sido explorada previamente y demostrado ser capaz de intercalar iones de litio [25–28].

Contemplando las necesidades de capacidad y de materiales económicos, se explora al compuesto laminar Li_2CuO_2 como material catódico por su alta capacidad específica teórica

y composición química [29–32]. La capacidad específica teórica del cuprato de litio es de 490 mAh g⁻¹, para 2 iones de Li intercalados por fórmula química o 245 mAh g⁻¹ para 1 ion de Li intercalado. A pesar de su alta capacidad teórica y de sus componentes relativamente económicos y abundantes, Li₂CuO₂ presenta varias deficiencias, relacionadas principalmente con su baja estabilidad a largo plazo debido la degradación del material durante operación (carga – descarga) [32]. Los principales mecanismos de degradación, como es común en varios materiales de intercalación, generalmente ocurren en el/los primer(os) ciclo(s) [28,33–36]. En el caso del Li₂CuO₂, durante el primer proceso de carga, a potenciales superiores a 4.0 V, el material se transforma irreversiblemente, perdiendo su estructura ortorrómbica, formando CuO y oxígeno molecular [25,30–32]. Estudios de teoría del funcional de la densidad (DFT) han revelado que la participación del oxígeno es altamente favorecida durante la oxidación del material activo a potenciales mayores de 4.0 V, ya que la densidad electrónica se desplaza hacia los iones O²⁻ de la red [32,37].

La formación de O₂ (evolución de oxígeno), no es un problema inherente al cuprato de litio; generalmente, óxidos de metal de transición utilizados como materiales activos, fácilmente pueden llevar a cabo esta reacción [38]. Este proceso resulta en problemas de practicidad al igual que de seguridad. El mecanismo por el cual se lleva a cabo la evolución de oxígeno es complejo y depende de muchas variables como estado carga, morfología y tamaño de partícula, composición química y estructura de cada material activo [39]. Por lo cual se requiere de un conocimiento completo del material para diseñar una estrategia para inhibir este proceso. Por ejemplo, en materiales laminares (LiMO₂, M = Co & Ni) la capacidad específica experimental es restringida por la evolución de oxígeno, limitando el potencial de carga hasta ~4.6 V [39]. Dado que extrayendo más iones de litio (llevando la carga a potenciales superiores) se promueve la formación del ion peroxilo (O₂²⁻) y posteriormente a la evolución de O₂, y hasta la inserción irreversible de otras especies en la estructura del material [40]. Investigaciones apoyadas en cálculos teóricos (teoría de los funcionales de la densidad, DFT), enfocadas en inhibir los procesos de degradación en varios materiales catódicos, han encontrado que la estrategia más prometedora es la modificación de la composición química del material de intercalación. Estos esfuerzos pueden ser resumidos en tres categorías: 1) dopaje, 2) gradiente de concentración química y 3) estructuras *core shell* [39]. Ver Apéndice A3 para las definiciones de los puntos 2) y 3). El dopaje y sustitución

catiónico con metales de transición es una de las técnicas más exploradas para mejorar la estabilidad estructural de materiales catódicos.

Particularmente, esfuerzos recientes por inhibir la intervención del oxígeno en los procesos electroquímicos en Li_2CuO_2 , han dado resultados interesantes. Por ejemplo, el dopaje con metales de transición (Mn, Fe y Ni) ha dado lugar a un aumento en la retención de capacidad a tasas de carga/descarga (C-rates, ver Apéndice A3) hasta 1C e indicios de la inhibición de la evolución de oxígeno [31,41–43]. Incluso estrategias menos invasivas han sido probadas para evitar la degradación del material; por ejemplo, limitando el voltaje superior durante la carga a 3.8 V, también ha dado lugar a una mejora de ciclabilidad; sin embargo, la estabilidad del material no mejora y las capacidades, aunque reversibles, son muy pequeñas con respecto a la capacidad teórica [32]. Por lo cual es indispensable modificar las características electroquímicas del material para poder evitar la participación del oxígeno en los procesos redox.

Con este enfoque, se ha reportado de que el dopaje aniónico es una estrategia prometedora para modificar la estructura electrónica de varios materiales para diferentes aplicaciones, como la catálisis, celdas de combustible y materiales para baterías [36,44,45]. El dopaje aniónico consiste en el intercambio de átomos de oxígeno dentro de la estructura cristalina por cualquier otro anión como el azufre, el flúor o el selenio. La naturaleza exacta del mecanismo de dopaje aniónico y su efecto en las propiedades químicas y electroquímicas es todavía un tema debatible. Los diferentes e incluso contradictorios informes podrían atribuirse a la naturaleza específica de la estructura del dopante y matriz dopada, métodos de síntesis y a los tratamientos específicos; sin embargo, en la aplicación específica para baterías de ion litio, hay efectos positivos y negativos en el rendimiento de los cátodos. Por ejemplo, el dopaje con azufre en el niquelato de litio ha dado lugar a la alteración de la estructura cristalina y a la inhibición de la reducción de Ni a estados de oxidación más bajos [46]; el dopaje con flúor de los cátodos de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ha dado lugar a dos efectos: la modificación de la porosidad y la morfología las partículas, así como la disminución de la capacidad reversible debido a los enlaces Li-F más fuertes [47]. El dopaje de los cátodos de níquel-manganeso-cobalto (NMC) con flúor da lugar a la formación de una capa de flúor en la superficie [48]. Por otra parte, el dopaje de Li_2O con flúor también ha dado lugar a una

mejora de la ciclabilidad y la estabilidad, otros estudios han reportado que dopaje con flúor resulta en la prevención de la solvatación de Li superficial o de los iones metálicos de transición en el electrolito, así como de la inhibición de la pérdida de Li y de los sitios activos redox [42,44]. Aunque todavía se desconoce el mecanismo específico por el cual el dopaje con flúor mejora el comportamiento electroquímico en varios materiales catódicos, su presencia generalmente tiene un efecto deseable, sobre todo en la estabilización del material dopado.

2.2 Hipótesis

Dado que el principal mecanismo de degradación del compuesto laminar Li_2CuO_2 ocurre cuando se lleva a cabo la primera carga (oxidación), desplazando la densidad electrónica hacia oxígeno, provocando la evolución de oxígeno y cambios de fase irreversibles; en este trabajo, se propone que al dopar el Li_2CuO_2 con aniones de flúor, en sitios de oxígeno, se podrá modificar la estructura electrónica, inhibiendo la evolución de oxígeno. Este dopaje podría resultar en una mejora importante en la estabilidad estructural y la reversibilidad electroquímica del material durante la intercalación de los iones de litio, en general, resultando en un mejor desempeño electroquímico.

2.3 Objetivo General

Estudiar los efectos del dopaje aniónico de flúor sobre las propiedades estructurales y electroquímicas del Li_2CuO_2 . Específicamente, evaluar si el dopaje inhibe la evolución de oxígeno a potenciales superiores a 4.1 V.

2.3.1 Objetivos Particulares

- Incorporar flúor durante la síntesis en estado sólido del Li_2CuO_2 .
- Dopar a distintas concentraciones nominales de flúor.
- Determinar la efectividad del proceso de incorporación de flúor a la estructura, mediante diversas técnicas espectroscópicas.
- Mediante técnicas electroquímicas, evaluar las propiedades electroquímicas para la intercalación/deintercalación de litio y correlacionar los cambios a la presencia del flúor.

Capítulo 3: Síntesis y Caracterización de Cuprato de Litio Dopado con Flúor.

3.1 Introducción

En este capítulo se detalla el método de síntesis utilizado para dopar el cuprato de litio y las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar la estructura de los materiales sintetizados. Como se ha mencionado previamente ([capítulo 2](#)), el dopaje (catiónico o aniónico) es la estrategia más utilizada para modificar las características de un material. En la literatura, el dopaje de los materiales catódicos se lleva a cabo durante la síntesis del material, sustituyendo un porcentaje de un precursor de síntesis por una fuente del agente dopante [49–51]. En esencia, la dificultad del dopaje está en función de la complejidad del método de síntesis del material a modificar. Por lo cual, en este trabajo se exploró el dopaje incorporando durante la síntesis, el CuF_2 , como fuente del dopante flúor. Li_2CuO_2 es obtenido mediante una reacción en estado sólido entre Li_2O y CuO , como se ha reportado previamente por H. Arai y col. y G. Ramos y col. [25,32].

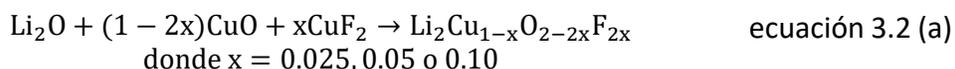
Las cantidades nominales de CuF_2 agregadas durante la síntesis no aseguran el dopaje del material, mucho menos que se lleve a cabo en posiciones como en los sitios de oxígeno. Por esta razón, se llevó a cabo una caracterización amplia para elucidar la naturaleza del dopaje con flúor o, en su defecto, si no ocurrió en absoluto. En este trabajo, se estudiaron los materiales mediante Difracción de Rayos – X, Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido (^7Li y ^{19}F) y espectroscopía Raman. Difracción de rayos – X (XRD) se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes, después de la síntesis, y comparar con el material sin modificar; dando seguimiento a cambios en la estructura tras al dopaje o, bien a la aparición de fases adicionales. Adicionalmente, se realizó un ajuste de los difractogramas obtenidos para adquirir información más detallada de los parámetros de celda de los materiales dopados y el material sin modificar. La resonancia magnética nuclear (NMR) permitió estudiar los ambientes químicos de flúor y litio para confirmar la presencia de flúor en los materiales y dar indicios de los entornos químicos de estos iones en la estructura del cuprato. Cabe mencionar que la información más convincente de la presencia de flúor en el cuprato fue mediante los experimentos de resonancia magnética nuclear con polarización

cruzada; a nuestro entender, la primera implementación exitosa de esta técnica en México. Finalmente, la espectroscopía Raman permitió obtener otra perspectiva sobre la incorporación de flúor a la estructura, siguiendo cambios en los modos vibracionales.

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Síntesis

La síntesis de Li_2CuO_2 se llevó a cabo utilizando un método en estado sólido previamente reportado [31,32]. Mientras que el dopaje se llevó a cabo modificando la síntesis de Li_2CuO_2 utilizando CuF_2 como la fuente de flúor en una síntesis “*one-pot*”; ésta es favorable por su facilidad de síntesis, dado que otras técnicas de dopaje requieren de un postratamiento o síntesis multietapas. Por ejemplo, el métodos más común de dopaje es por coprecipitación en solución, en ciertos casos también requiriendo varias etapas de síntesis como tratamientos térmicos a diferentes temperaturas [52–56]. En este trabajo, el precursor del óxido de cobre es reemplazado por el precursor del fluoruro de cobre en diferentes proporciones, siguiendo el esquema de reacción propuesto en la ecuación 3.2 (a), donde $x = 0.025, 0.05$ o 0.10 . Idealmente, estos valores de x representan el 2.5, 5.0 y 10% de oxígeno sustituidos por flúor, respectivamente. Dado que la estequiometría de cobre-flúor en CuF_2 no es 1:1 como es el caso en el óxido de cobre, la sustitución de cualquier cantidad de oxígeno por fluoruro es a expensas de algo de cobre dentro de la estructura. Esto probablemente resulta en cambios de estado de oxidación de cobre para compensar la diferente carga del flúor con respecto al oxígeno.



Las cantidades molares de los precursores (según ecuación 3.2 (a)) son previamente mezcladas en acetona, en un mortero durante 20 minutos, hasta homogenizar totalmente, sin

rastros de acetona. La mezcla se lleva a reacción en una mufla, en atmósfera de aire a 800 °C durante 6 horas, con una rampa de calentamiento de 5° C min⁻¹.

3.2.2 Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de las muestras se midieron en aire a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Bruker D-8 Advance con la geometría Bragg-Brentano θ - θ , radiación Cu K α , un filtro Ni 0.5% Cu-K β en el haz secundario y un detector unidimensional de tira de silicio sensible a la posición unidimensional (Bruker, Lynxeye). La intensidad de difracción en función del ángulo 2θ se midió entre 10° y 70°, con un paso en 2θ de 0.020415°, por 192 s. Las estructuras cristalinas fueron refinadas a través de un método de ajuste de patrones completos, utilizando el enfoque de parámetros fundamentales durante los refinamientos, tal como se implementa en el Código Académico TOPAS, versión 6[57]. Los parámetros utilizados en los refinamientos incluyen: términos polinómicos para modelar el fondo (*background*), parámetros de la red; términos que indican la posición e intensidad de las "colas de tubo", el desplazamiento de la muestra, los parámetros estructurales y; el ancho de un perfil Lorentziano, para modelar el tamaño medio del cristalito. Esta última característica fue modelada en espacio recíproco con una expansión armónica simétrica [58]. SRM-NIST 660b (LaB6) fue utilizado para determinar la contribución instrumental a los patrones de difracción de Rayos-X [59]. Las desviaciones estándar, entre paréntesis en el texto, muestran la variación en el último dígito; cuando corresponden a parámetros refinados resultantes del ajuste de todo el patrón.

Las mediciones *in situ* de XRD también se realizaron utilizando el mismo difractómetro, detalles del ensamble de la celda están en la sección [4.2.1](#).

3.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (⁷Li & ¹⁹F)

Las mediciones de resonancia magnética nuclear (NMR) se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker Avance II 300 y una sonda CPMAS de banda ancha para un rotor de

1.3 mm. Las frecuencias de resonancia para ${}^7\text{Li}$ y ${}^{19}\text{F}$ fueron 116.642 y 282.404 MHz respectivamente. Los espectros de NMR de estado sólido ${}^7\text{Li}$ y ${}^{19}\text{F}$ se obtuvieron mediante el uso de Very Fast Magic Angle Spinning (VFMAS) a temperatura ambiente, sin desacoplamiento hetero y homo nuclear por irradiación de radiofrecuencia (rf). La frecuencia del VFMAS fue de 50 kHz en ambos casos. Los desplazamientos químicos de ${}^{19}\text{F}$ se calibraron en ppm con respecto a CCl_3F , utilizando LiF puro como referencia externa para el desplazamiento químico de ${}^{19}\text{F}$ (-211 ppm); los desplazamientos químicos de ${}^7\text{Li}$ se calibraron en ppm con una solución acuosa de 1 M LiCl (0 ppm).

También se obtuvieron espectros utilizando un método de polarización cruzada (cross-polarization, CP). El experimento de CP entre giros de ${}^7\text{Li}$ y ${}^{19}\text{F}$ fue llevado a cabo por la secuencia de pulso de amplitud variable de CP utilizando una forma de onda tanCH en un canal de ${}^{19}\text{F}$. La amplitud de rf fue de 125 kHz tanto para ${}^7\text{Li}$ como para ${}^{19}\text{F}$ y se utilizaron diferentes tiempos de contacto: 500 μs , 1.0 ms, 1.5 ms, 2.0 ms, 3.6 ms y 4.2 ms.

3.2.4 Raman

Las mediciones espectroscópicas de Raman se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Labram HR800 equipado con un láser con una longitud de onda de 784.29 nm; también se utilizó un microscopio OLYMPUS BX41 con amplificación 100 \times .

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Difracción de Rayos-X

La difracción de Rayos-X (XRD) es una técnica no destructiva que permite analizar la estructura cristalina de materiales; que en esta investigación permitirá confirmar la formación de Li_2CuO_2 y subsecuentemente identificar cambios tras su dopaje con flúor. Esto, contemplando que el flúor tiene un radio iónico menor con respecto al oxígeno (1.36 Å versus 1.40 Å) y diferente carga (-1 versus -2) se espera detectar cambios en el material, tales como estado de oxidación de cobre, parámetros de celda y/o estructura. El método de síntesis y estructura de la fase Li_2CuO_2 ya ha sido reportado [25,31,32], mediante XRD se confirmó su

formación comparando con una base de datos de la ICSD (98-020-2996), figura 3.3.1.1 (a). El cuprato de litio sin modificar se utilizó como referencia para determinar los posibles cambios de estructura y propiedades tras doparlo con flúor. El dopaje del cuprato de litio se llevó a cabo sistemáticamente a concentraciones molares porcentuales nominales de 2.5, 5.0 y 10.0% (detalles en sección 3.2.1). La síntesis del material dopado se llevó a cabo utilizando fluoruro de cobre como la fuente de flúor de acuerdo con la ecuación 3.2 (a).

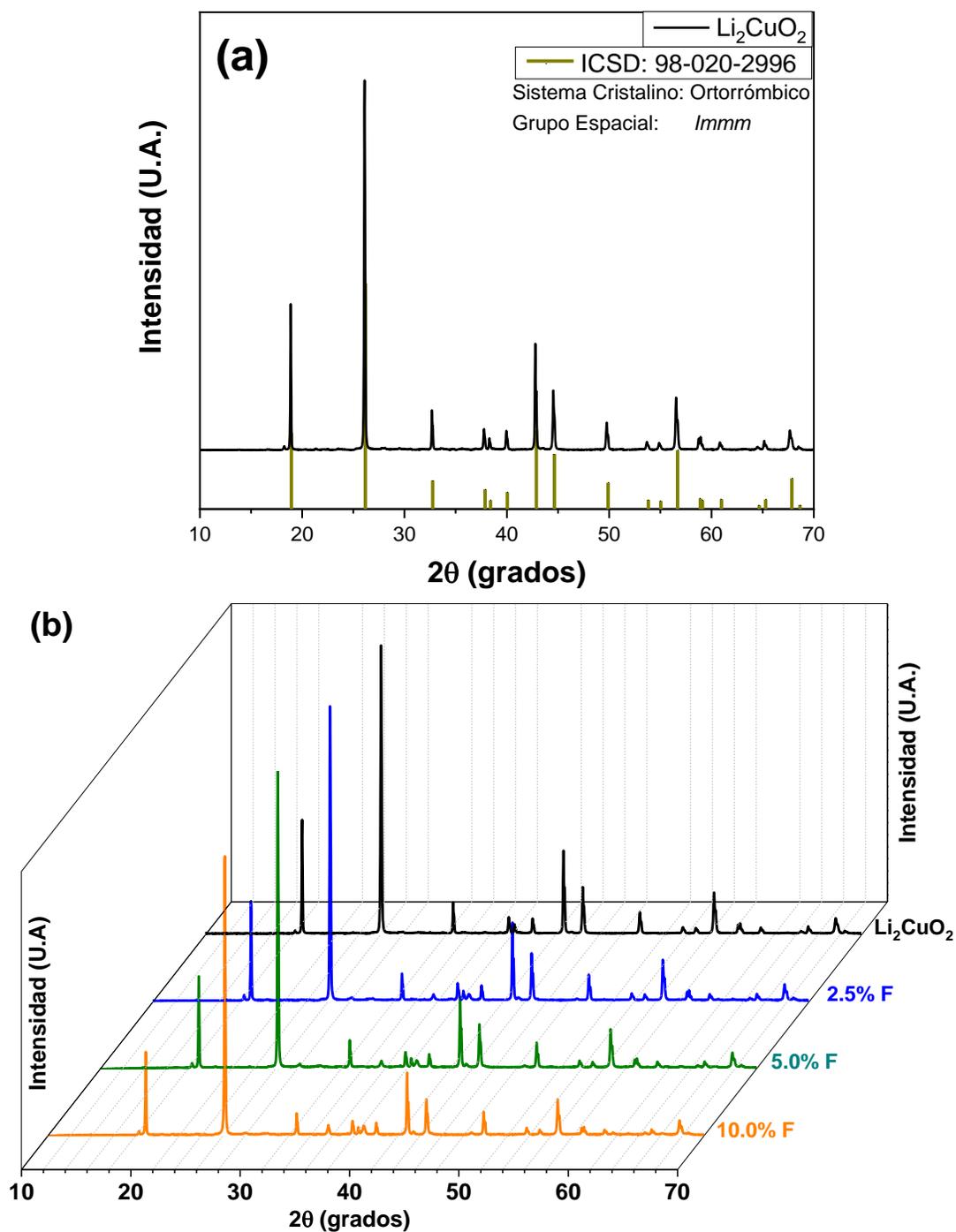


Figura 3.3.1. 1 (a) Patrón de XRD de Li_2CuO_2 con patrón de referencia ICSD y (b) Patrones de XRD de Li_2CuO_2 y sus derivados dopados con flúor (marcados en la figura)

Al llevar a cabo los experimentos de Rayos-X, se observa que los materiales modificados con flúor exhiben fases isoestructurales con la fase sin modificar, perteneciente al grupo

espacial *Immm* (figura 3.3.1.1 (b)). También, se utilizó un método semicuantitativo para determinar las fracciones en peso de los componentes en los productos de síntesis (Li_2CuO_2 sin dopar y dopado). Este análisis semicuantitativo se llevó a cabo usando XRD Analysis Software HighScore Plus de Panalytical, el cual hace un ajuste de mínimos cuadrados del patrón experimental completo a las fases identificadas en la mezcla y utiliza el método normalizado de R/R (Reference Intensity Ratio) para calcular las fracciones en peso de una muestra [60]. Este análisis semicuantitativo determinó que los materiales modificados con flúor presentan trazas de CuO , del orden de 5% en peso. Resaltando que no se encontró evidencia de la presencia de CuF_2 en ninguna de las muestras dopadas, aun cuando se llevó a cabo la búsqueda cristalográfica de la estructura de CuF_2 .

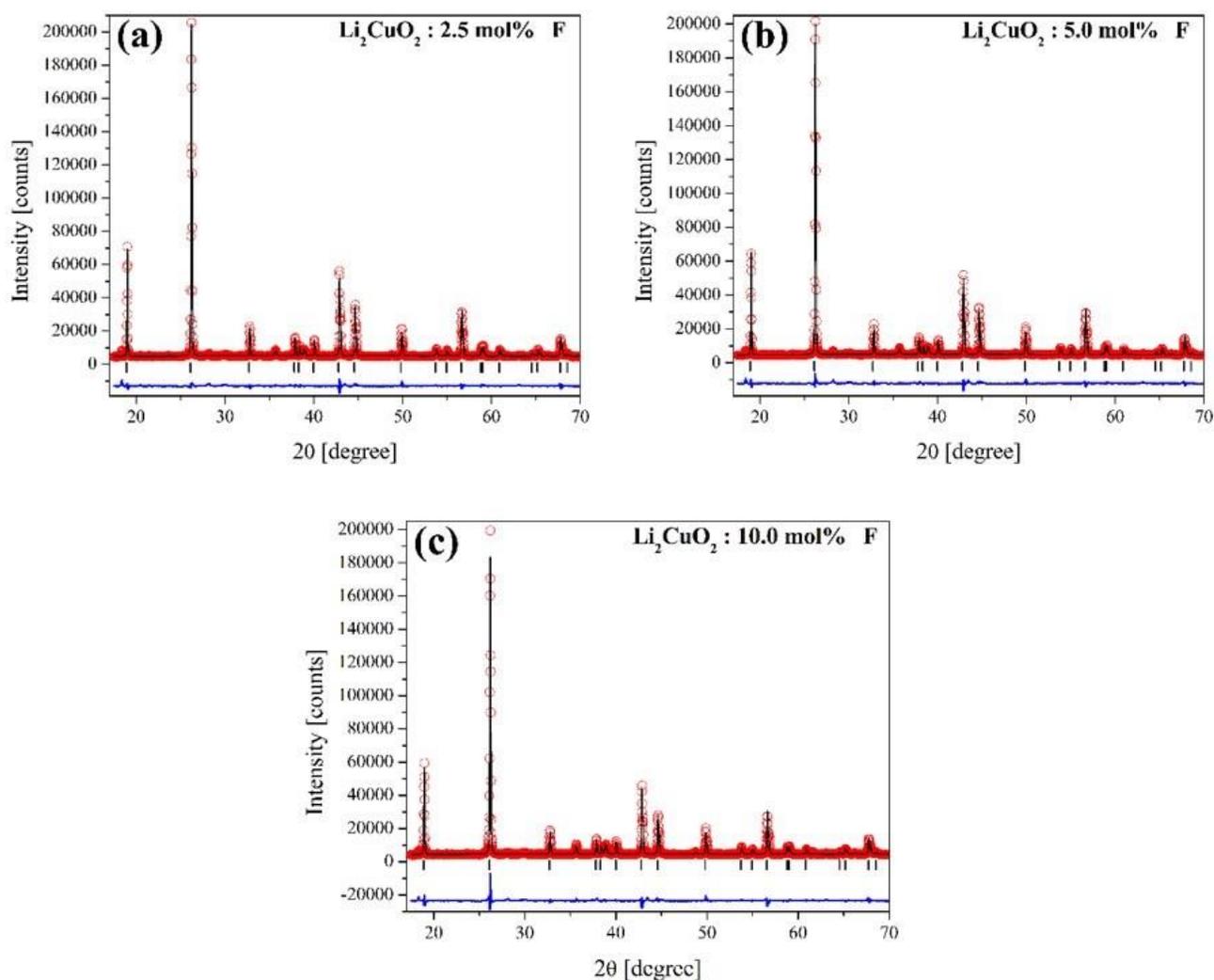


Figura 3.3.1. 2 Gráficas del refinamiento de Li_2CuO_2 dopado con flúor: (a) 2.5 mol%, (b) 5.0 mol % y (c) 10.0 mol%. Los círculos rojos abiertos y la línea continua negra corresponden a la datos experimentales y calculados, respectivamente; la

curva inferior azul es la diferencia entre ellos. Las líneas verticales representan las reflexiones de Bragg asociadas a la fase cristalina isoestructural de Li_2CuO_2 .

Con el fin de obtener datos cuantitativos de los patrones de XRD, se realizó el análisis de ajuste del patrón de difracción de las muestras originales y modificadas. El Li_2CuO_2 dopado con flúor se modeló con la simetría ortorrómbica descrita por el grupo espacial *Immm*, y una base que contiene un Li^+ , un Cu^{2+} y un O^{2-} en las coordenadas relativas $(0, \frac{1}{2}, z_{\text{Li}})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(0, 0, z_{\text{O}})$, respectivamente. Los valores iniciales de z y de los parámetros de la celda fueron los reportados por Sapiña et al.[61]. Por otro lado, el CuO fue modelado con la simetría monoclinica establecida por el grupo espacial *C2/c* y una base que contiene un Cu^{2+} y un O^{2-} en las coordenadas relativas $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ y $(0, y, \frac{1}{4})$, respectivamente. Los parámetros iniciales “ y ” y los de la celda fueron los reportados por Asbrink et al.[62]. La figura 3.3.1.2 muestra las gráficas de los análisis de refinamiento resultantes de los tres materiales dopados con flúor, 2.5 mol%, 5.0 mol% y 10.0 mol%. Como resultado del ajuste el factor R_{wp} (weighted profile R-factor) es $< 5.5\%$, sugiriendo buena concordancia entre los datos experimentales y los calculados que se muestra en la figura 3.3.1.2. También se obtuvieron las coordenadas atómicas y ocupaciones a cada concentración de F, además, se verificaron los porcentajes de CuO en las muestras, calculados mediante el análisis semicuantitativo, Tabla 3.3.1.1. El análisis de ajuste de patrón mostró cantidades similares a las obtenidas por el método semicuantitativo preliminar, con la excepción de la muestra con 10% de F, donde se detectó hasta 7% de CuO .

Tabla 3.3.1. 1 Resultados el análisis de refinamiento.

F	Coordenadas		Ocupancia		Concentración (wt%)		R_{wp} (%)
	x	z_{Li}	z_{O}	Li^+	Cu^{2+}	Li_2CuO_2	
0.000	0.2875(8)	0.3576(2)	0.93(1)	1.001(3)	100.0	-	4.2
0.025	0.2847(9)	0.3576(3)	0.94(1)	0.969(4)	94.7(12)	5.3(12)	4.7
0.050	0.2795(9)	0.3574(3)	0.95(1)	0.956(4)	94.7(8)	5.3(8)	4.9
0.100	0.2739(10)	0.3593(3)	0.98(2)	0.914(4)	93.0(6)	7.0(6)	5.4

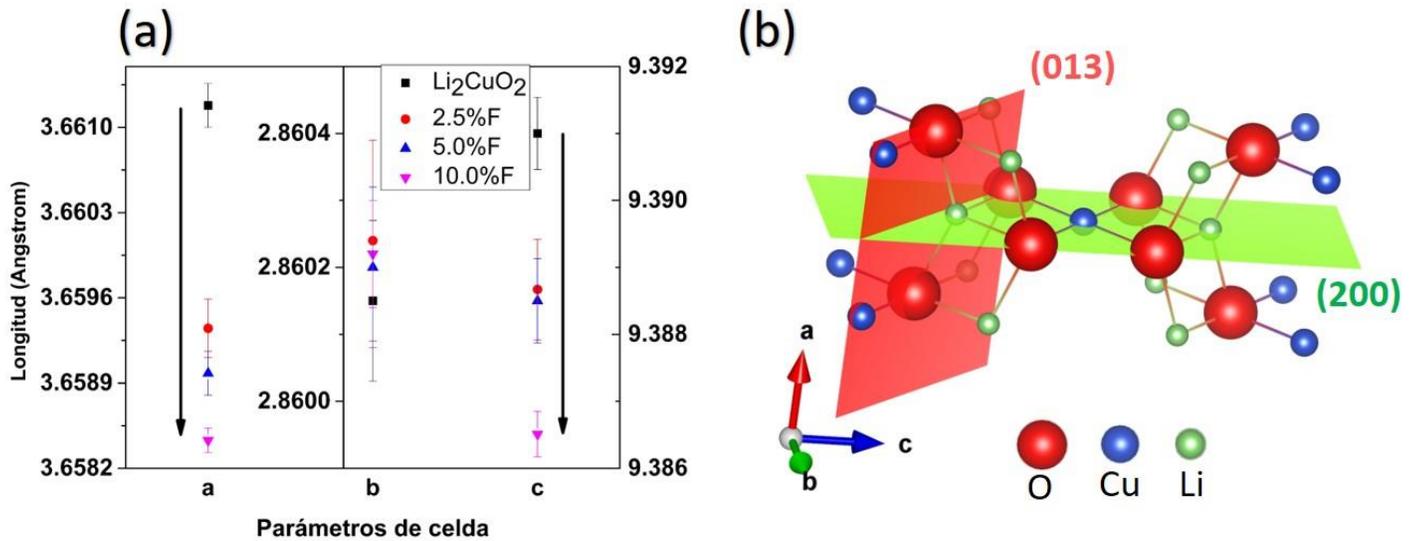


Figura 3.3.1. 3 (a) Parámetros de celda obtenidos mediante el análisis de ajuste de perfil del cuprato sin modificar y las fases dopadas con sus errores respectivos. (b) Representación esquemática de la celda unitaria de Li_2CuO_2 .

Aunque no hay diferencias notables entre los patrones de XRD (figura 3.3.1.1 (b)) de la fase sin modificar y las fases dopadas, los parámetros de celda de la fase principal se modifican por la presencia de flúor. Las longitudes de los parámetros a , b y c con sus respectivos errores de cada material resultantes del ajuste de patrón se representan en la figura 3.3.1.3 (a). La incorporación de flúor al cuprato de litio provoca una contracción de la celda en los parámetros a y c , ambos parámetros decrecen más allá de la desviación estándar (3σ), representada como barras verticales (figura 3.3.1.3 (a)). La contracción de la celda se puede atribuir a la ocupación de sitios de oxígeno por flúor, en la estructura de Li_2CuO_2 , ya que el flúor tiene un radio iónico menor que el oxígeno, 1.36 Å versus 1.40 Å; sin embargo, se precisa determinar los sitios que ocupa el flúor. Dado que el análisis de ajuste de patrón está en función de los picos de difracción, y estos son una función de la intensidad del haz difractado por distintos planos cristalinos, los cambios en los parámetros deben ser atribuidos a planos cristalinos que contienen oxígeno. Los experimentos de Rayos-X se llevaron a cabo entre 10° y 70° (2θ), en este intervalo, sólo dos planos, cuya intensidad es importante, contienen oxígeno (200 y 013), figura 3.3.1.3 (b). Por esta razón, se propone que la sustitución de oxígeno por flúor se lleva a cabo en uno o ambos planos, resultando en la contracción de la celda en las direcciones a y c . Además, la tendencia decreciente observada

en ambos parámetros de la celda a y c es correlacionable con la cantidad de F^- agregado durante la síntesis (figura 3.3.1.3. (a)).

3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (7Li & ^{19}F)

Aunque los resultados de Rayos-X sugieren que el dopaje con flúor se llevó a cabo en al menos uno de dos planos cristalinos (200 y/o 013), la resonancia magnética nuclear de sólidos permite estudiar la estructura del material desde la perspectiva de los entornos químicos de litio y flúor. El primer paso para corroborar la hipótesis planteada con la evidencia recopilada por difracción de Rayos-X, se empleó NMR de ^{19}F . Esta primera aproximación tiene como objetivo detectar la presencia de flúor en las muestras sintetizadas con CuF_2 , dando sustento a las afirmaciones de que el flúor provoca una contracción de la celda unitaria del cuprato de litio, al ocupar sitios de oxígeno.

Primero se realizó un experimento de NMR de ^{19}F con el rotor (porta muestras) vacío, con el fin de identificar posibles señales de ^{19}F ajenas a las muestras, dado que el rotor está fabricado de un polímero que contiene flúor (figura 3.3.2.1 (a)). El rotor efectivamente contribuye a la señal de ^{19}F con una banda ancha centrada en -140 ppm (marcada como α en la figura). Posteriormente, el CuF_2 se analizó para identificar la señal de flúor en un entorno químico acotado por Cu^{2+} , el flúor en este entorno químico está presente en -211 ppm. Esta señal es una banda bien definida (marcada como β en la figura 3.3.2.1 (a)). Una vez determinado el desplazamiento químico en F^- en un entorno de iones Cu^{2+} , las muestras dopadas fueron analizadas en las mismas condiciones. Los tres materiales dopados exhiben la señal β en -211 ppm (figura 3.3.2.1 (b)), confirmando la presencia del flúor en la muestras dopadas con flúor; la posición en el mismo desplazamiento químico es indicativo de iones de flúor próximos a cationes de cobre, como es el caso en CuF_2 . Los espectros de los materiales dopados de ^{19}F NMR se distinguen del espectro de CuF_2 principalmente por dos características: la intensidad y la anchura de la banda en -211 ppm. En este caso la intensidad de la señal es correlacionable con la cantidad de flúor agregado durante la síntesis (figura 3.3.2.1 (c)) y mientras el ensanchamiento de la señal podría atribuirse a contribuciones adicionales por parte de Li u O en la red cristalina mediante acoplamiento dipolar con el

flúor. Además, en la muestra con mayor concentración de flúor (10% mol), aparece una señal sobrepuesta sobre la banda en -211 ppm, formando un hombro cercano a -195 ppm (campo bajo). Dado que señales desplazadas a valores menos negativos (campo bajo), implica una sustracción de densidad electrónica; se puede inferir que esta señal sobrepuesta podría ser atribuida a un desplazamiento de densidad electrónica del flúor, hacia especies como oxígeno en la red del cuprato.

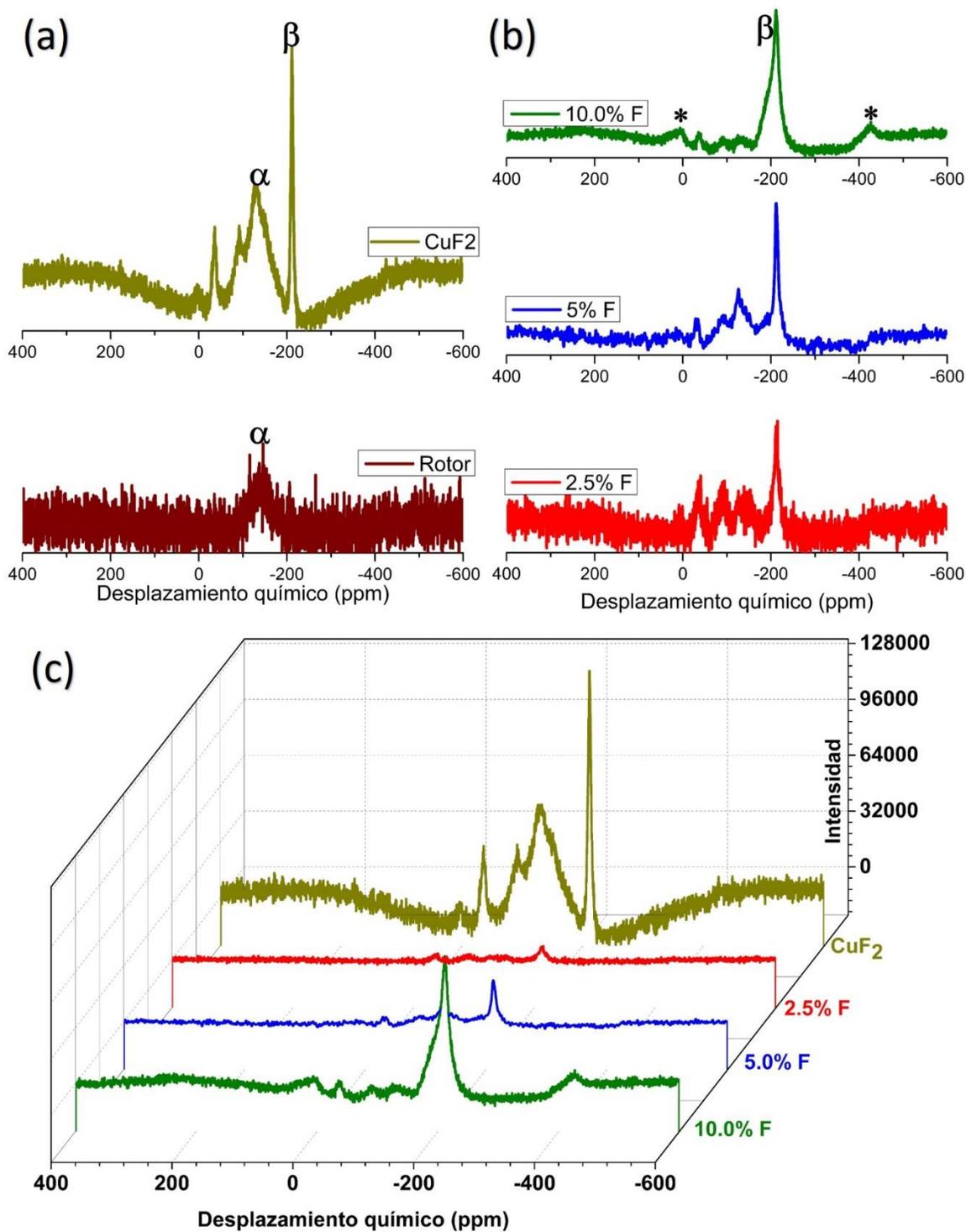


Figura 3.3.2. 1 ^{19}F NMR a 60kHz del (a) rotor vacío y CuF_2 como referencias, (b) del Li_2CuO_2 dopado con F y (c) comparación de los espectros de ^{19}F NMR. Cada espectro está marcado en la figura. Las señales de ^{19}F de interés están señaladas por α y β en la figura, los asteriscos son bandas laterales.

Asimismo, en un intento de resolver las señales de ^{19}F en las muestras dopadas, se realizó NMR de ^{19}F con giro de ángulo mágico muy rápido (VFMAS-NMR). Considerando que las cantidades molares de CuF_2 añadidas en la síntesis son relativamente bajas (nominalmente entre 2.5 mol% y 10 mol%) combinado con las señales adicionales exhibidas en la figura 3.3.2.1 (b), VFMAS-NMR es una buena estrategia para poder detectar flúor, con mayor confianza, en el cuprato de litio dopado. Al girar la muestra a frecuencias altas en el ángulo mágico (ca. 54.74°) en campos magnéticos altos, la resolución de los espectros de NMR en sólidos puede ser beneficiada substancialmente como han reportado otros autores[63,64]. En la figura 3.3.2 se muestran las señales obtenidas mediante VFMAS-NMR, esta técnica permite resolver la señal de flúor en las muestras, confirmando que la única señal atribuida al flúor en el cuprato se refleja en la señal en -211 ppm.

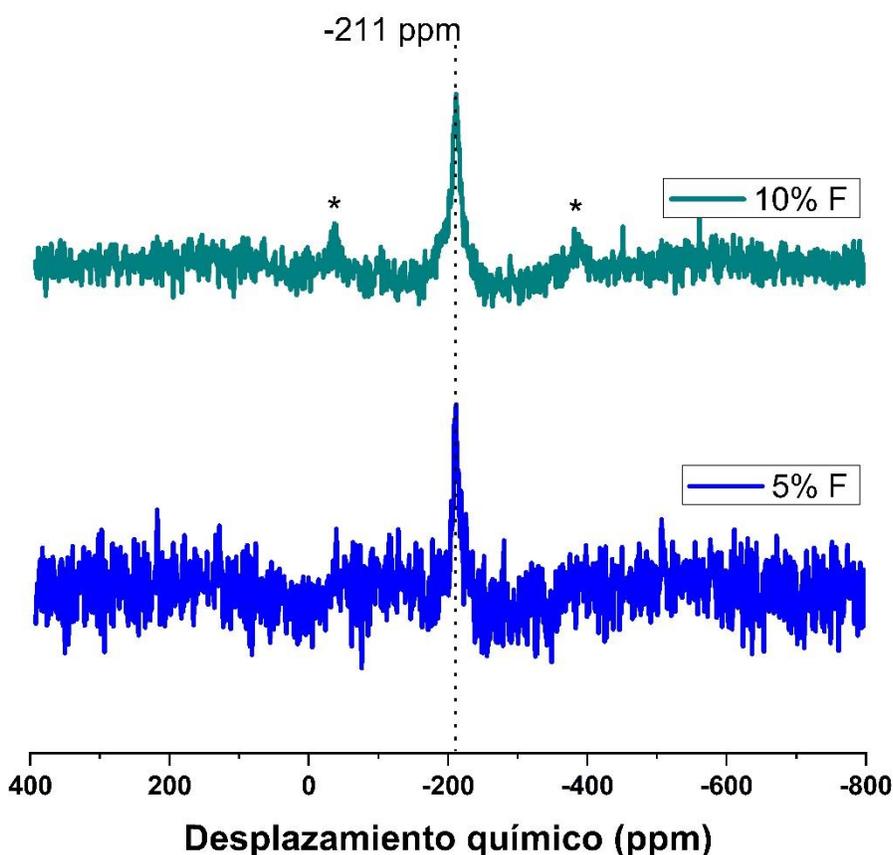


Figura 3.3.2. ^{19}F VFMAS-NMR a 50kHz de Li_2CuO_2 dopado con F, la señal de ^{19}F está marcada en la figura. Los asteriscos son bandas laterales.

Una vez confirmada la presencia de flúor en las muestras, se estudió el ambiente químico de los iones de litio en el Li_2CuO_2 , mediante NMR de ^7Li para determinar el impacto de la inclusión del flúor en la estructura. Utilizando esta técnica, cualquier cambio en la(s) señales de litio en el Li_2CuO_2 será resultado de la inclusión de los iones de flúor. El ambiente químico alrededor de los iones Li en el cuprato es mediado por el superintercambio de spin a través de las interacciones Cu-O-Li-O-Cu, Figura 3.3.2. 3 [65]. Este intercambio se debe principalmente a las interacciones a través del contacto de Fermi, induciendo la transferencia de densidad de espín desde el cobre, con comportamiento paramagnético, a través de orbitales 2p en los átomos de oxígeno adyacentes a los orbitales Li 2s. Dada la naturaleza de los orbitales p de oxígeno, esta interacción inter-cadena tiene lugar muy probablemente en las direcciones de la red a y c [66]; por lo tanto, se espera que la sustitución parcial del oxígeno por el flúor modifique la señal de litio en los experimentos de NMR de ^7Li .

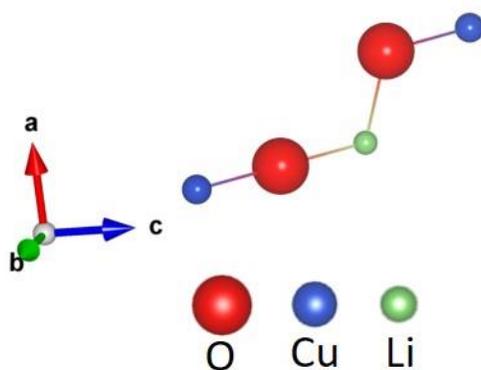


Figura 3.3.2. 3 Representación esquemática de los átomos participantes del superintercambio de spin en Li_2CuO_2 .

Los resultados muestran que el Li_2CuO_2 exhibe una señal principal a 331 ppm (Figura 3.3.2.4 (a)), atribuido a los iones de litio dentro de la red, donde se produce el contacto con el nivel de Fermi [66], anteriormente discutido. La modificación del flúor causa un desplazamiento hacia campo bajo de la señal de NMR de ^7Li en los tres casos, el pico se desplaza a aproximadamente 337 ppm. Este comportamiento es reproducible y cuantificable a lo largo de varios ensayos. Este desplazamiento a valores más positivos sugiere que la densidad electrónica alrededor del núcleo de Li disminuye (es desprotegido), atribuido a la alta electronegatividad de F^- dentro de la estructura.

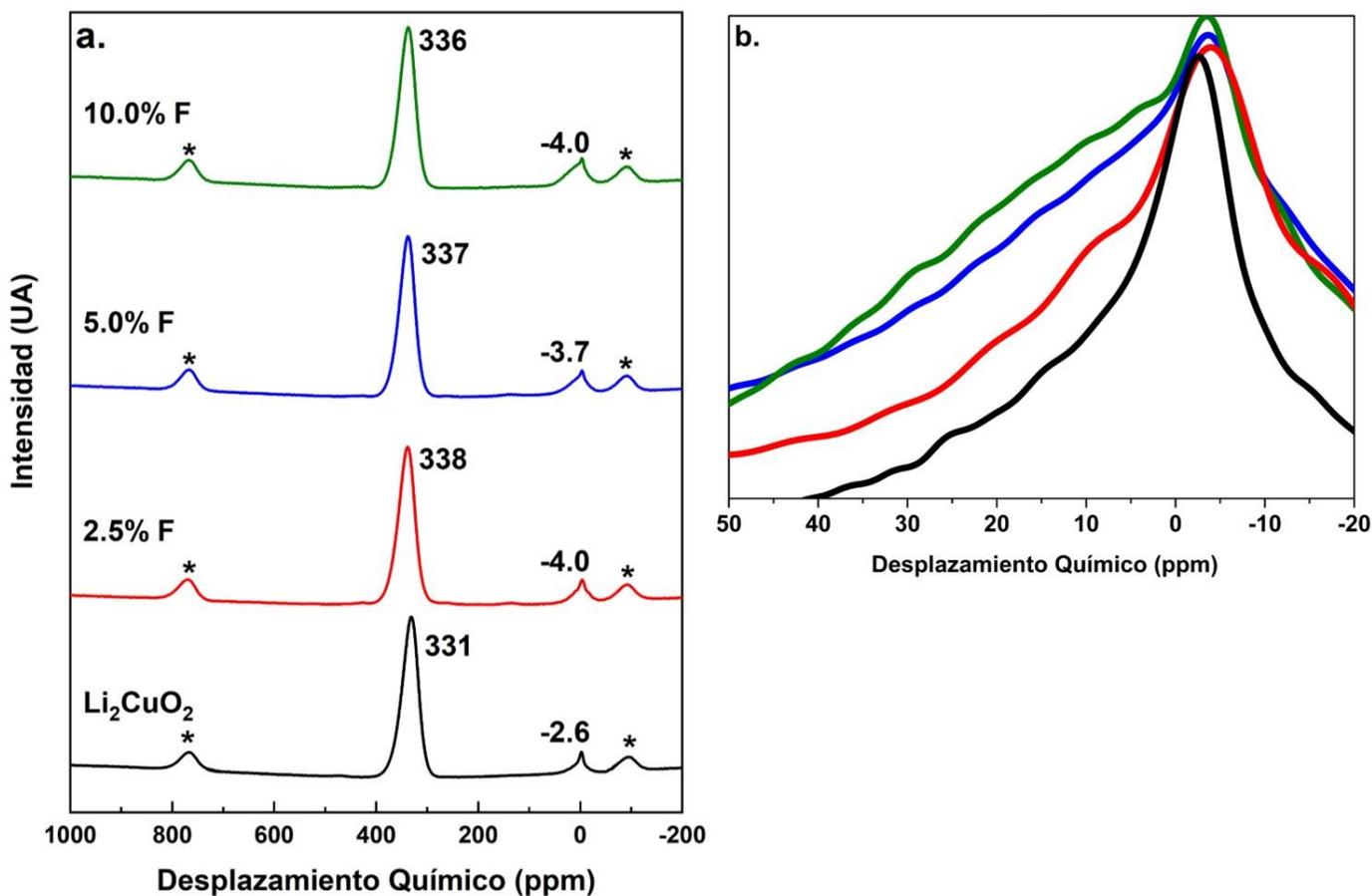


Figura 3.3.2. 4 (a) ^7Li VFMAS-NMR a 50 kHz de Li_2CuO_2 y sus derivados dopados con F. Los picos relevantes están marcados en la figura con sus respectivos valores de desplazamiento químico, los asteriscos son bandas laterales. (b) Región ampliada (50 a -20 ppm) de (a).

En los espectros de ^7Li , Li_2CuO_2 y los materiales dopados con F exhiben una señal adicional cercana a 0 ppm. En el material no modificado, esta señal está en -2.6 ppm y se atribuye a los iones de Li en un entorno químico sin transferencia de espín de los átomos paramagnéticos de Cu. Por lo tanto, este pequeño porcentaje de iones de litio experimenta un ambiente químico diferente a los asociados a 331 ppm. Se propone que este entorno químico y cristalográfico es similar a los que experimenta el litio en diferentes compuestos como el Li_2O (2.8 ppm) y LiF (-1.0 ppm) [67]. Esta similitud apoya aún más la hipótesis de la ausencia de transferencia de espín de los átomos paramagnéticos de Cu hacia los iones de litio en Li_2CuO_2 . Al introducirse el flúor en el Li_2CuO_2 (sin importar la concentración), el pico se desplaza hacia campo alto, desde -2.6 ppm a alrededor de -4.0 ppm. Adicionalmente, esta señal desplazada exhibe señales superpuestas, resultando en hombros que se expanden hacia

campo bajo (región amplificada cerca de 0 ppm, Figura 3.3.2.4 (b)). Aunque las señales no se pueden deconvolucionar, hay una clara tendencia que se puede correlacionar con las cantidades molares de flúor añadidas a los materiales. Esta señal que se amplía en función del contenido creciente de flúor, cerca de -4.0 ppm, podría estar asociada a que el litio interactúe con los átomos de oxígeno y flúor sin la transferencia de espín de las especies paramagnéticas. Además, la contracción asimétrica de la celda cristalográfica en las direcciones *a* y *c*, determinado por el análisis de ajuste de perfil, podrían explicar el distinto entorno químico de Li. Si la contracción de la celda hubiera sido en todas las direcciones y proporcionales en los tres parámetros (contracción simétrica), el entorno químico de los iones Li en la región de -4.0 ppm no sería afectado.

VFMAS-NMR de ^{19}F ha confirmado la presencia de flúor en las muestras dopadas con F, mientras que VFMAS-NMR de ^7Li sugiere un cambio en el entorno químico del Li por la presencia del flúor; sin embargo, es necesario confirmar que el flúor está dentro de la estructura del cuprato mediante una interacción Li-F en los materiales dopados con F. Para esto se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear de Polarización Cruzada con giro de ángulo mágico muy rápido (CP/VFMAS-NMR). Polarización cruzada es una técnica utilizada en resonancia magnética de sólidos para transferir magnetización de un núcleo a otro. La polarización cruzada generalmente se utiliza para amplificar la señal de un núcleo de baja abundancia, utilizando un núcleo abundante, un ejemplo común es la transferencia de magnetización de ^1H a ^{13}C [68,69]. En este ejemplo, la mejora de la señal es proporcional a la relación $\gamma^{1\text{H}}/\gamma^{13\text{C}}$, donde γ son las relaciones giromagnéticas. Además, la ventaja de esta técnica es que los núcleos en cuestión deben estar posicionados cercanamente y no puede ocurrir entre fases segregadas. Cabe mencionar que, para fines de este estudio, no se requería amplificar la señal de un núcleo (F o Li) para identificar su señal. La evidencia experimental (XRD y NMR) hasta este punto, sugiere la inclusión exitosa de flúor en la estructura del Li_2CuO_2 , para determinar la veracidad de esta hipótesis, se propuso polarizar el flúor y transferir la magnetización al litio del cuprato. Dado que existen dos tipos de litios (de acuerdo con NMR) en el cuprato de litio sin dopar y dopado (cerca de 331 y -2.6 ppm), sólo el litio vecino a flúor será perturbado y su señal manifestada. Por lo tanto, existen tres posibles resultados tras polarizar el flúor:

1. No hay señal resultante de la perturbación; por lo tanto, el flúor no está interactuando con Li en la estructura del Li_2CuO_2
2. Se ve la señal cercana a 331 ppm; por lo tanto, el flúor está interactuando con los litios que no reciben transferencia de espín de los átomos paramagnéticos de Cu
3. Se ve la señal cercana a -2.6 ppm; por lo tanto, el flúor está interactuando con los litios que no reciben transferencia de espín de los átomos paramagnéticos de Cu

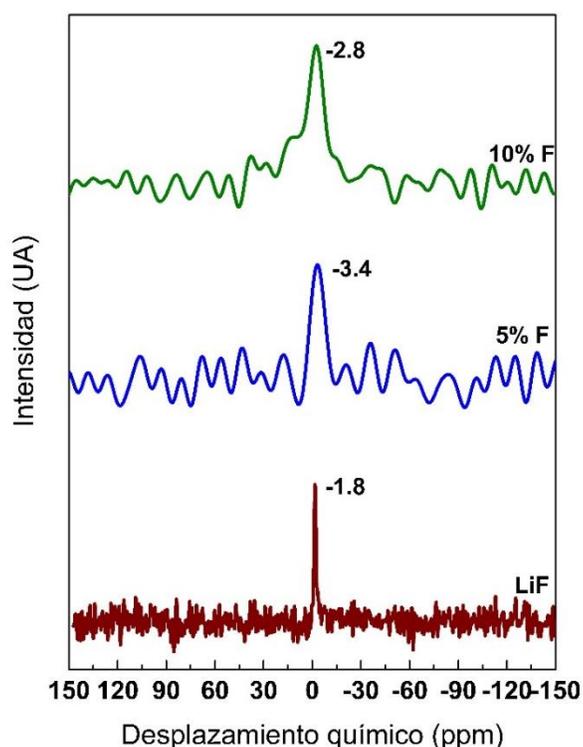


Figura 3.3.2. ^5Li CP/VFMAS-NMR a 50 kHz de LiF y Li_2CuO_2 dopados.

Primero, para probar el concepto de la polarización cruzada en este sistema, se utilizó LiF puro para polarizar el flúor y detectar el litio, utilizando varios tiempos de contacto (500 μs hasta 4.2 ms, Sección Experimental 3.2.3). En un experimento de CP, la intensidad de la señal es proporcional al tiempo de contacto, por lo cual, el aumento gradual del tiempo de contacto resultó en una tendencia creciente de la respuesta de la señal de Li (resultados no mostrados). Una vez establecida la técnica de CP, LiF muestra una señal aguda a -1.8 ppm, consistente con informes anteriores, Figura 3.3.2.5 [70]. Los espectros de polarización cruzada en las muestras de 5% mol y 10% mol sólo presentan una señal en -3.4 y -2.8 ppm respectivamente, y no en la región de 331 ppm (Figura 3.3.2.5). Las señales presentes en las

muestras dopadas están desplazadas hacia campo alto con respecto a la señal en el LiF puro, indicando que el núcleo de litio está siendo protegido, consistente con la contracción de la celda. También cabe destacar que el tiempo de relajación en los cupratos dopados con F es significativamente menor que en la sal de LiF, en un orden de diez (definición del tiempo de relajación en Apéndice A3). Esta diferencia en el tiempo de relajación puede atribuirse directamente a la contribución de una especie paramagnética que ayuda en el proceso de relajación. A partir de esto, es posible conjeturar que el enlace Li-F está presente en la cadena Cu-O-Li-F-Cu; sin embargo, debido a la diferente carga de flúor con respecto al oxígeno, para que F^- ocupe adecuadamente un sitio O^{2-} , el cobre probablemente sufre un cambio en el estado de oxidación como se sugiere en otros estudios[71,72]. En resumen, tras la polarización cruzada, se detectó una señal cercana a -2.6 ppm en los materiales dopados; por lo tanto, se puede inferir que el flúor se ha incorporado a la red del cuprato y está interactuando con litios sin transferencia de espín de los átomos paramagnéticos de Cu.

3.3.3 Raman

La resonancia magnética nuclear aplicada a esta investigación permitió estudiar la modificación de Li_2CuO_2 desde la perspectiva local de los iones estudiados (Li y F). Para explorar adecuadamente las posibles modificaciones de volumen o *bulk* resultantes por la inclusión del flúor en la cadena Cu-O-Li-F-Cu, se utiliza espectroscopía Raman. La espectroscopía Raman utiliza una luz monocromática, generalmente de un láser, para irradiar a un material y medir los modos vibracionales del material. Esta técnica depende de interacciones luz-materia inelásticas, es decir, mide cambios en la energía de fotones irradiados para determinar los modos vibracionales. Esta técnica es de utilidad para determinar los posibles cambios al *bulk* del material. Se espera que, tras incorporar el flúor a la estructura, debería haber un cambio de los modos vibracionales en el plano cuadrado de CuO en el cuprato (Figura 3.3.3.1).

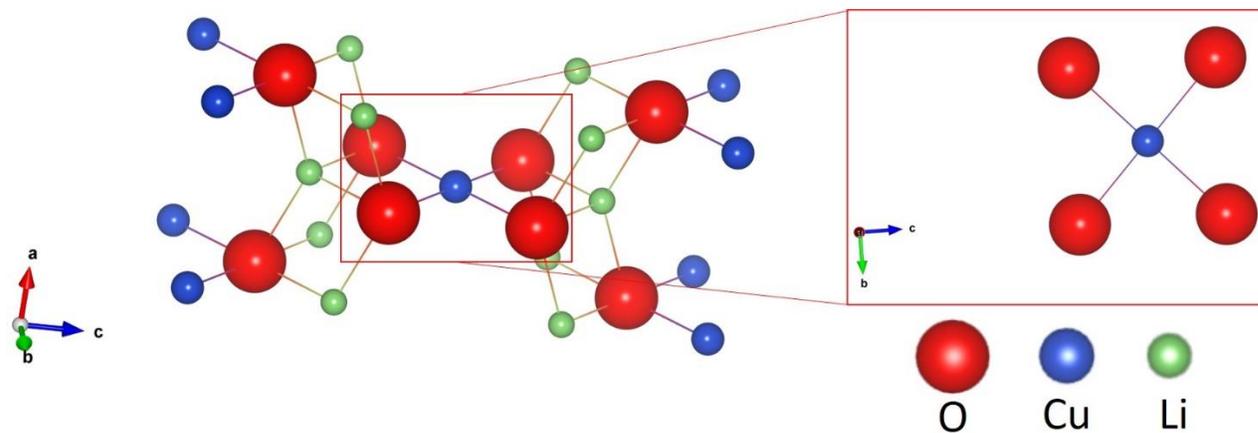


Figura 3.3.3. 1 Celda unitaria del Li_2CuO_2 con acercamiento del plano cuadrado de CuO

El análisis del espectro de Raman de Li_2CuO_2 (Figura 3.3.3.2 (a)) muestra tres bandas distintivas a 368 , 387 y 583 cm^{-1} , como el óxido de cobre (CuO) con Cu^{2+} en una coordinación de plano cuadrado. Estas bandas se pueden asociar a tres modos vibracionales, uno de A_g y dos de B_g , presentes en el CuO [73]. En los modos A_g y B_g sólo vibran los átomos de oxígeno, con desplazamientos en la dirección b para A_g y B_{g1} y perpendiculares a la dirección b para el modo B_{g2} (Figura 3.3.3.2 (b)). Dado el análisis de perfil de Rayos-X sugiere que no hubo variaciones en el parámetro b de la celda (figura 3.3.1.3 (a)), la banda Raman asociada al modo vibracional que tiene lugar en la dirección b no se desplaza. Mientras que la relación de intensidad entre las bandas A_g y B_{g2} se modifica de 1.6 en Li_2CuO_2 a 2.4 en las muestras dopadas con F, lo que sugiere que la intensidad de las vibraciones de B_{g2} disminuyen como resultado de la presencia de flúor.

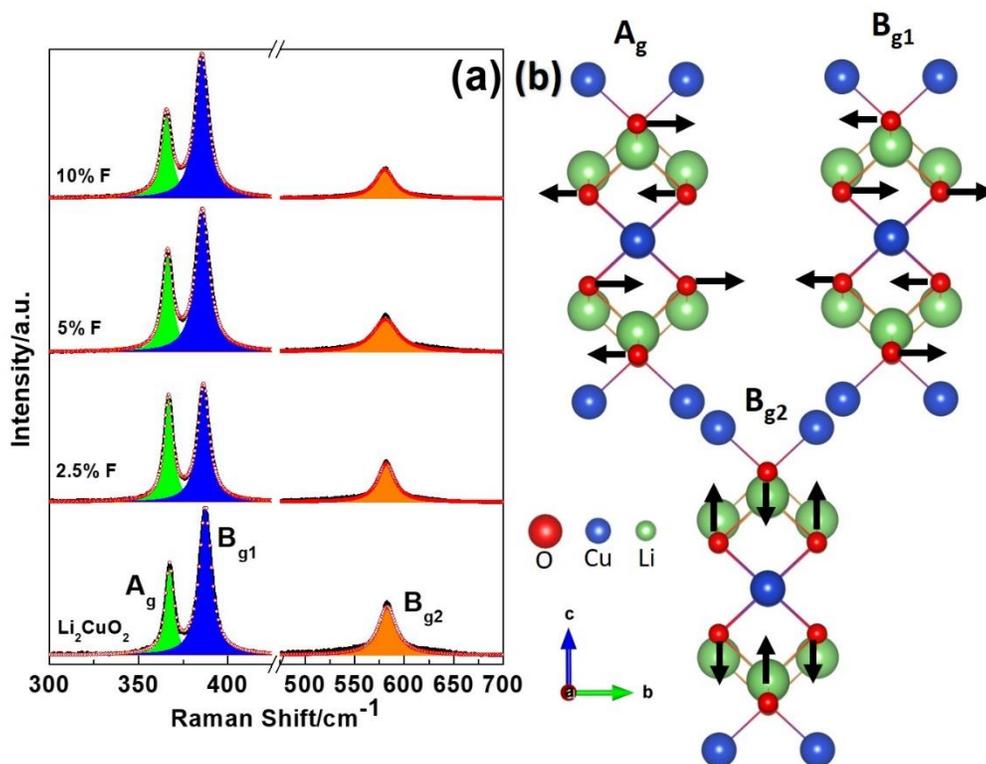


Figura 3.3.3. 2 (a) Espectros Raman para Li_2CuO_2 y sus derivados dopados con F. Los tres modos vibracionales (A_g , B_{g1} y B_{g2}) a 368 , 387 y 583 cm^{-1} respectivamente, están marcados en la figura. (b) Representación esquemática de los modos vibracionales.

3.3.4 Resumen de Resultados

Mediante difracción de Rayos-X fue posible determinar que al incorporar CuF_2 , la celda unitaria del cuprato de litio sufre una contracción en las direcciones a y b , un indicio de la posible incorporación del flúor en la estructura (Figura 3.3.1.3). NMR también detectó tendencias en función de la cantidad de flúor agregado en la síntesis, particularmente el desplazamiento hacia campo bajo de la señal predominante de NMR de ^7Li (desplazando aproximadamente a 337 ppm , Figura 3.3.2.3 (a)). La señal cercana a 0 ppm también es modificada como resultado de la presencia de flúor, manifestándose como señales superpuestas que se expanden hacia campo bajo (Figura 3.3.2.3 (b)). La respuesta de los experimentos de resonancia magnética nuclear con polarización cruzada confirma la inclusión de flúor en la estructura del cuprato de litio.

Capítulo 4: Caracterización electroquímica

4.1 Introducción

La hipótesis de este trabajo de investigación propone inhibir la evolución de oxígeno, mejorando la estabilidad estructural y la reversibilidad electroquímica del material durante la intercalación de los iones de litio en Li_2CuO_2 . En el capítulo anterior se describió la síntesis y caracterización del cuprato dopado con flúor. Las técnicas de caracterización estructural permitieron concluir que el flúor efectivamente se incorporó a la estructura; en este capítulo se muestran los resultados de las pruebas electroquímicas de los materiales dopados y su desempeño como material catódico en una batería de ion litio. Para evaluar los cambios electroquímicos resultantes del dopaje, celdas con el material sin dopar también se ensamblaron y sometieron a las mismas pruebas. Primero, se analizan los voltamperogramas cíclicos para identificar los procesos redox que ocurren y la reversibilidad de éstos. Mediante la voltamperometría cíclica e informes previos es posible identificar dos procesos electroquímicos, oxidación – reducción de Cu y la oxidación irreversible de oxígeno estructural. Posteriormente, el ciclado galvanostático revela los efectos sobre la retención de carga y ciclabilidad del cuprato de litio tras incorporar flúor. Posteriormente, para asociar los cambios en desempeño electroquímico al dopaje, la difracción de Rayos-X *in situ* permite evaluar la evolución estructural a lo largo de un ciclo completo de carga – descarga. Finalmente, para evaluar si la evolución de oxígeno es inhibida, la espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS) *in situ* es empleada. Cabe resaltar, que al igual que el uso de resonancia magnética nuclear con polarización cruzada, el acoplamiento de una batería de ion litio a un equipo de DEMS, hasta nuestro conocimiento fue la primera implementación de esta técnica en México.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Ensamble de celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas fueron ensambladas en una caja de guantes M. Braun con un sistema de purificación de gases MB10 Compact. Todas las celdas fueron ensambladas en una atmósfera de argón con concentraciones de O_2 y H_2O menores a 0.5 ppm.

Los cátodos se prepararon en atmósfera de Ar, haciendo una mezcla en seco del material activo (MA) sintetizado, material conductor (Carbon Super P) y polifluoruro de vinilideno (PVDF), con una relación 75:15:10 en peso respectivamente. Para asegurar la homogeneidad de la mezcla, se dejaba en agitación por aproximadamente 12 horas. Posteriormente, el cátodo se obtenía prensando ~35 mg de la mezcla a 2 t, obteniendo un pellet de ~30 mg con un diámetro de 1.3 cm. Las baterías se ensamblaron en celdas tipo botón (CR2032) con litio metálico como ánodo, separador de fibra de vidrio y una solución 1 M $LiPF_6$ en EC/DMC/EMC (1:1:1 v/v) como electrolito, Figura 4.2.1.1. Las celdas ensambladas para pruebas *in situ* se ensamblaron de la misma manera, con la excepción del tipo de celda. Para pruebas *in situ* de XRD se utilizó una celda ECC-Opto-Std (El-Cell) y para pruebas de DEMS *in situ* se utilizó una celda ECC-Std cell (El-Cell) modificada.

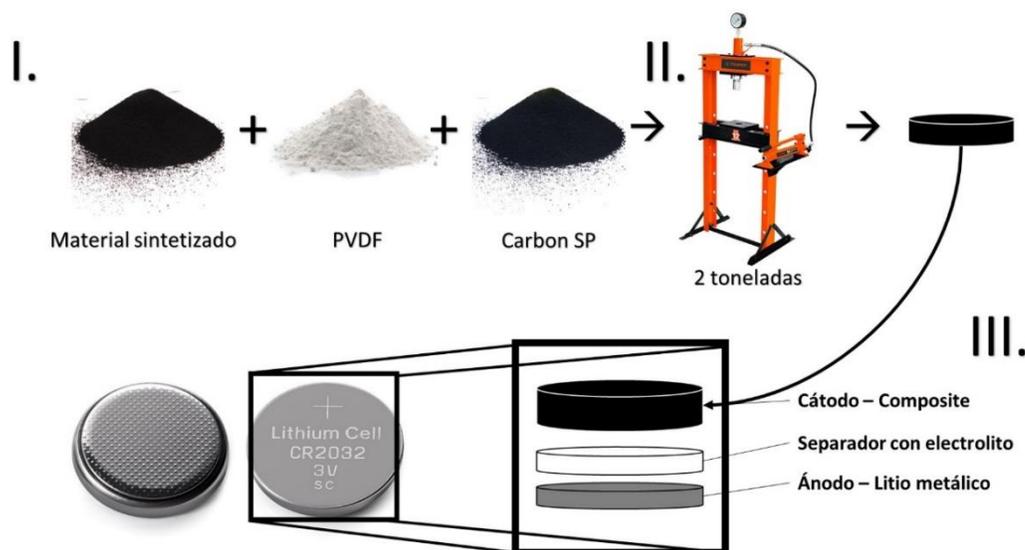


Figura 4.2.1. 1 Esquema de proceso de ensamble y arreglo de celdas tipo botón.

4.2.2 Voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y ciclado galvanostático

La voltamperometría cíclica y la voltamperometría de barrido lineal (durante los experimentos DEMS) se realizaron con una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} y 0.2 mV s^{-1}

respectivamente, iniciando en la dirección positiva desde el OCP. El ciclo galvanostático se realizó a 0.1 C, comenzando con el proceso de carga (oxidación). La capacidad teórica utilizada para calcular las tasas de carga/descarga fue de 490 mAh g⁻¹.

4.2.3 Espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS)

Se utilizó espectrometría diferencial de masas electroquímica para la detección de especies generadas durante las pruebas electroquímicas (arreglo de la celda y condiciones de los experimentos descritas en las secciones 4.2.1 y 4.2.2 respectivamente). Acoplar la batería de ion litio al espectrómetro de masas fue un gran reto, produciendo tres arreglos prototipos (se llamarán CP1, CP2 y CP3 en adelante), con el fin de conservar las condiciones de operación de la celda y estudiando las especies gaseosas producidas. Detalles sobre los prototipos se presentan en el Apéndice A1. Se muestran los resultados obtenidos de CP2 y CP3. El prototipo CP2 consiste en una configuración de apertura de válvula pulsada y CP3 de una configuración de válvula abierta. Los experimentos realizados con CP2 disponían de una válvula electrónica de 2 vías entre la celda ECC-Std y la cámara de vacío. La válvula se abría en intervalos de 5 μ s a potenciales seleccionados durante la voltamperometría de barrido lineal, usando un Arduino UNO con un microcontrolador ATmega328P como el control de apertura. El tiempo de apertura corto de la válvula, se seleccionó para equilibrar la cantidad de gas llevado al detector sin saturarlo y suficiente para que produzca una corriente iónica significativa. Mientras que los experimentos con CP3 utilizaban una válvula de aguja con función de control de flujo unidireccional de 4 mm, que se abría manualmente una vez que la celda se acoplaba a la cámara de vacío y se dejaba abierta durante todo el experimento (efectivamente haciendo la técnica *in operando*).

En ambos casos, la celda ECC-Std (EI-Cell) modificada se conectó a la cámara de vacío a través de una celda de DEMS con una membrana porosa de PTFE (grosor 60 μ m, tamaño de poro 0,1 μ m, porosidad del 50%). Se midieron simultáneamente la corriente iónica (I_i) versus potencial (E), usando el software Quadera, y la corriente farádica (I_F) versus potencial (E, usando un potencióstato-galvanostato de Autolab) para las relaciones masa/carga seleccionadas (m/z). Manteniendo una presión de trabajo de aprox. 3×10^{-5} mbar en la cámara del cuadrupolo del espectrómetro de masas. Es importante resaltar que la velocidad de

barrido en los experimentos con las configuraciones CP2 y CP3 ($v=0.15$ y 0.2 mV s^{-1} respectivamente) son diferentes por limitaciones de duración del tiempo de la apertura de la cámara de vacío.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático

La primera caracterización electroquímica se realizó mediante voltamperometría cíclica (CV) en las muestras de Li_2CuO_2 y en las de Li_2CuO_2 dopadas con F. El primer ciclo es esencial en este estudio, ya que se ha demostrado que la evolución del oxígeno puede asociarse a un proceso de oxidación que se lleva a cabo en potenciales superiores a 4.0 V , Figura 4.3.1.1 [32]. Aunque la caracterización del Li_2CuO_2 por CV a diferentes ventanas de potencial ha sido previamente reportada [32], el material no modificado también fue ciclado como referencia bajo las mismas condiciones en este estudio. Esto se hizo como medida preventiva, dado que el método de preparación del cátodo en estos estudios es mediante pastillas o *pellets* (Figura 4.2.1.2), lo cual causa una caída óhmica por el grosor del cátodo. Esto resulta en desplazamientos de los potenciales redox, lo cual no es un efecto del dopaje. Li_2CuO_2 exhibe dos procesos de oxidación, el primero cerca de 3.6 V (ecuación 4.3 (a)) y un segundo que comienza inmediatamente después de 4.1 V (ecuación 4.3 (b)). El primero se asocia a la oxidación de Cu^{2+} , mientras que el segundo se atribuye a la evolución de O_2 . El problema primario de este material ocurre cuando se lleva a cabo la oxidación del anión O^{2-} de la red cristalina a O_2 gaseoso, esto provoca una pérdida irreversible de la estructura; por ende, la utilidad de este material como cátodo. Aunque la reducción de Cu^{3+} ($\sim 2.6 \text{ V}$) es reversible (ecuación 4.3 (c)), la ruptura de la estructura cristalina por la evolución de oxígeno molecular hace que el material sea inútil más allá del primer ciclo electroquímico. En la Figura 4.3.1. 1 se reproducen el estudio voltamperométricos de G. Ramos-Sánchez *et al.* donde se observa el comportamiento de degradación mencionado.

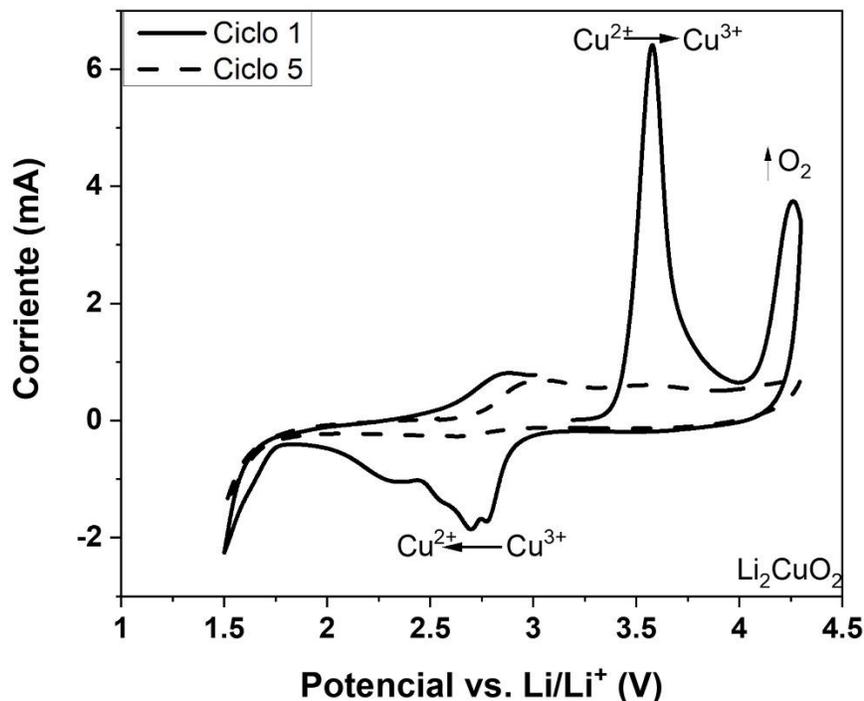
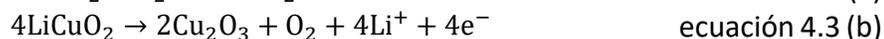


Figura 4.3.1. 1 Figura reproducida de datos de G. Ramos-Sánchez *et al.* Voltamperometría cíclica de Li_2CuO_2 a una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} [32]

Las muestras dopadas presentan un comportamiento electroquímico similar en términos de potenciales redox, pero revelan una mayor ciclabilidad (Figura 4.3.1. 2). Los estudios voltamperométricos se llevaron a cabo en una ventana de voltaje de 1.5 V a 4.2 V, partiendo del OCP. El primer ciclo, las muestras dopadas exhiben un pico de oxidación cercano a 3.6 V (oxidación de Cu^{2+}) y el comienzo de un segundo proceso de oxidación iniciando en 4.1 V (oxidación de O en la red cristalina). Ambos procesos característicos del cuprato de litio. Adicionalmente, el primer escaneo completo también se observa un pico de reducción a 2.7 V, asociado a la reducción de Cu^{3+} . Aunque la corriente asociada a ambos procesos redox disminuye a medida que los ciclos progresan, el material se estabiliza, y su comportamiento permanece constante después de 10 ciclos hasta 16 ciclos (Figura 4.3.1.3). Por el contrario, el material no modificado se degrada rápidamente, y los procesos redox ya no se detectan después del primer ciclo (Figura 4.3.1. 2 a), consistente con lo informado por G. Ramos-Sánchez *et al* [32].

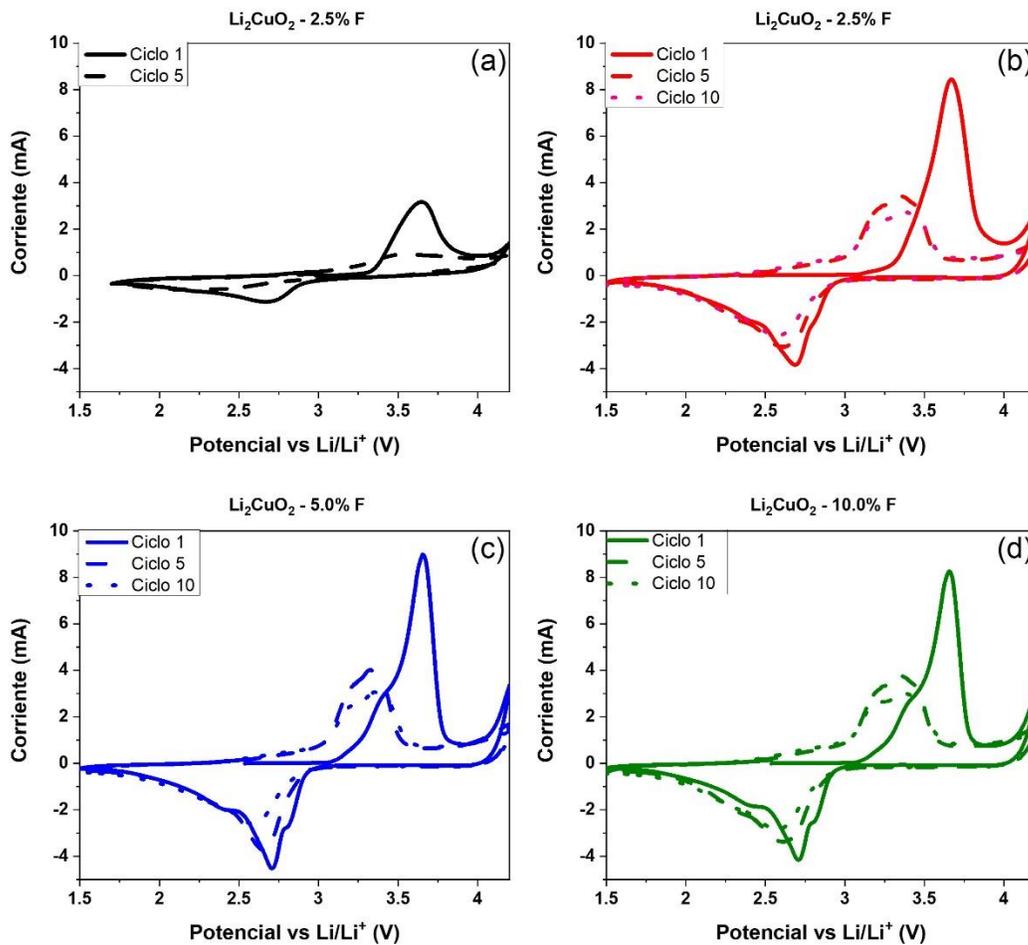


Figura 4.3.1. 2 Voltamperometría cíclica ($v=0.1 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6/\text{MA}$: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt.%), donde MA es el material activo sintetizado (a) Li_2CuO_2 , (b) Li_2CuO_2 con 2.5 mol% de F^- , (c) Li_2CuO_2 con 5.0 mol% de F^- o (d) Li_2CuO_2 con 10.0 mol% de F^- . El barrido de potencial se inició en la dirección positiva desde el OCP.

Los materiales dopados también presentan hombros durante la oxidación ($\sim 3.4 \text{ V}$) y durante la reducción ($\sim 2.8 \text{ V}$). Se infiere que estos procesos redox reversibles son resultados de la presencia de flúor en la estructura y también son asociados a cambios de estado de oxidación en cobre (Figura 4.3.1.2 b, c y d; ecuaciones 4.3 b y c). En otras palabras, los potenciales a los que ocurren la oxidación y reducción del cobre en la estructura podrían estar siendo afectados de manera diferente por la presencia de flúor en el cuprato de litio. Aunque el análisis estructural no sugiere la existencia de sitios distintos, la caracterización electroquímica sí lo hace. No obstante, estas primeras pruebas sugieren que la presencia de flúor en la estructura del Li_2CuO_2 mejora su estabilidad electroquímica.

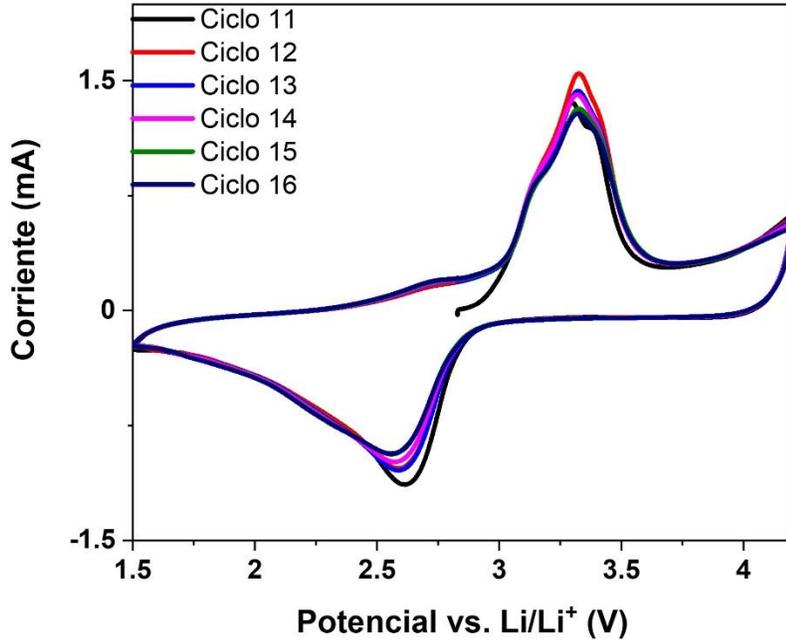


Figura 4.3.1. 3 Voltamperometría cíclica ($v=0.1 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos, en los ciclos 11 a 16, para $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6/\text{MA}$: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt.%), donde MA es Li_2CuO_2 con 5.0 mol% de F^- .

También se realizaron experimentos de ciclado galvanostático a corriente constante, *C-rate*, (0.1 C, ver Apéndice A3), Figura 4.3.1.4. En estos estudios, se contempló la capacidad teórica máxima al extraer 1 ion de litio (245 mAh g^{-1}). El cuprato de litio no modificado exhibe un comportamiento poco reversible, exhibiendo una meseta poco definida durante la primera carga y un rápido desvanecimiento de la capacidad, partiendo desde el primer ciclo de carga (Figura 4.3.1.4a). La pérdida de capacidad en el primer ciclo es característico del material, donde el oxígeno evoluciona durante la carga, causando cambios de fase irreversibles y menos capacidad de descarga. Este comportamiento también es consistente con la intensidad de corriente de reducción observada en los estudios voltamperométricos, Figura 4.3.1.2 a, donde la cantidad de Cu^{3+} reducido no es equivalente con la cantidad de cobre oxidado durante el barrido a potenciales altos.

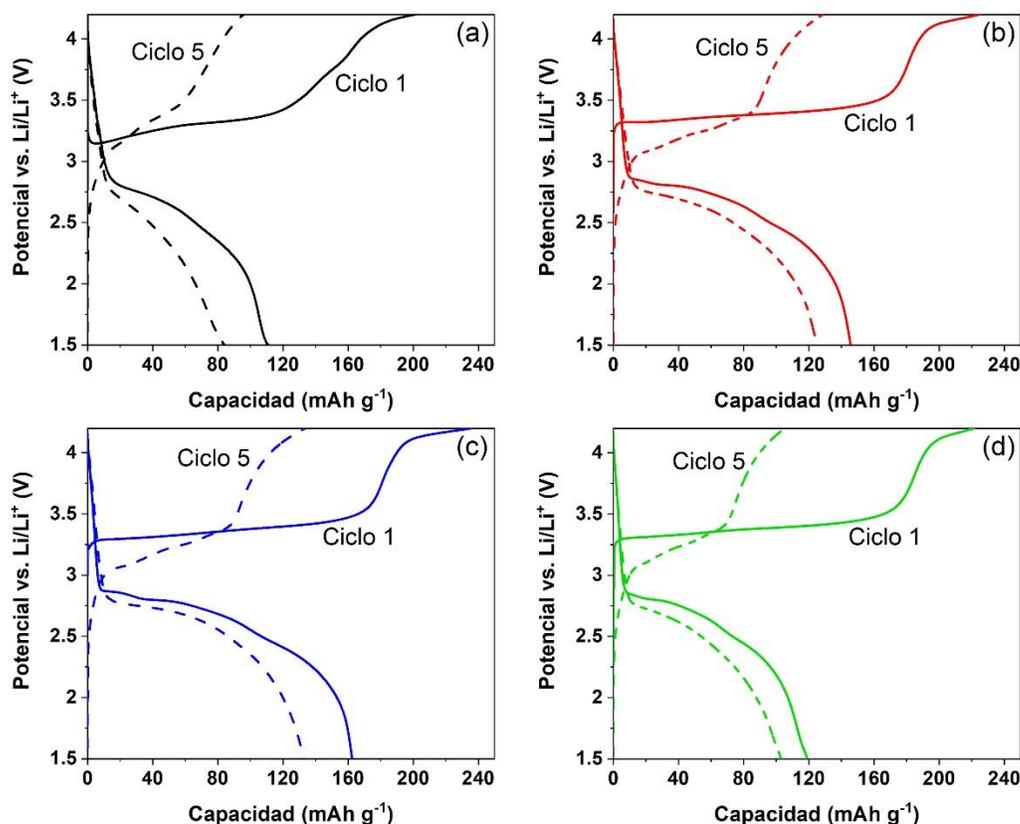


Figura 4.3.1. 4 Perfiles de carga y descarga características de $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6/\text{MA}$: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt.%), donde MA es el material activo sintetizado (a) Li_2CuO_2 , (b) Li_2CuO_2 con 2.5 mol% de F^- , (c) Li_2CuO_2 con 5.0 mol% de F^- o (d) Li_2CuO_2 con 10.0 mol% de F^- . El ciclo galvanostático se llevó a cabo a 0.1C.

Los materiales dopados exhiben dos mesetas durante el primer ciclo, la primera en 3.35 V, bien definida correspondiente a la extracción de litio en el cuprato de litio (ecuación 4.3 (a)). Mientras que la segunda meseta inicia en 4.10 V, correspondiente a la oxidación del anión O^{2-} . Durante el primer proceso de carga, es evidente que la incorporación de flúor resulta en una mejor definición de las mesetas, principalmente la primera (3.35 V). Dada la capacidad de descarga en el primer ciclo, ciertos sitios redox del material aún pierden actividad, seguramente por cambios de fase irreversibles aún presentes en el material. No obstante, la presencia de flúor en las muestras resulta en una mayor capacidad de carga con respecto al material no dopado, con un aumento de capacidad de carga inicial del 12%, 17% y 10% para el cuprato dopado con 2.5% mol, 5.0% mol y 10.0% mol de flúor respectivamente. Durante la primera descarga, los materiales dopados también muestran capacidades mejoradas importantes, de 32%, 47% y 7% (2.5% mol, 5.0% mol y 10.0% mol de flúor

respectivamente). Pero, con mayor importancia, la eficiencia coulombica (ver Apéndice A3) se ve mejorada con respecto al material sin modificar, Tabla 4.3.1.1.

Tabla 4.3.1. 1 Capacidades de primer ciclo galvanostático y eficiencia coulombica.

Material	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Eficiencia Coulombica (%)
Li ₂ CuO ₂	201	110	54.7
2.5% F	225	145	64.4
5.0% F	235	162	68.9
10.0% F	221	118	53.4

La mejora en eficiencia coulombica, como los experimentos de CV, sugiere que la reversibilidad de las muestras dopadas en comparación con el Li₂CuO₂ es mucho mayor. Aunque la capacidad de carga del décimo ciclo (para el cuprato con 5.0% mol de F) representa sólo el 57% de la capacidad de carga inicial, la eficiencia coulombica mejora hasta el 99%, frente al 68.9% de eficiencia coulombica inicial. Además, la pérdida de capacidad en el Li₂CuO₂ dopado con flúor es mínima, permaneciendo casi inalterada a partir del segundo ciclo, Figura 4.3.1.5. La muestra con mejor comportamiento es la dopada con 5.0 mol% de F, reteniendo 50 mAh g⁻¹ más que el Li₂CuO₂ después de 10 ciclos. Donde el Li₂CuO₂ sólo descargó 83 mAh g⁻¹ en el décimo ciclo, mientras que el cuprato dopado con 5.0 mol% de flúor alcanzó una capacidad de descarga de 133 mAh g⁻¹. Estos resultados sugieren que la presencia de flúor tiene un efecto positivo en la estabilidad electroquímica del material; permitiendo que más sitios redox de cobre sigan activos, incluso después de cambios de fases irreversibles. Cabe resaltar, aunque las mejoras son atribuidas a la presencia de flúor en el material, la incorporación de más flúor no necesariamente implica mejor comportamiento electroquímico. Evidencia de esto es que agregando cantidades superiores a 5.0 mol% de F, las mejoras no son importantes respecto a 5.0 mol%; mientras que, al llegar a 10.0 mol% de dopaje con F, ya no hay ninguna ganancia de rendimiento.

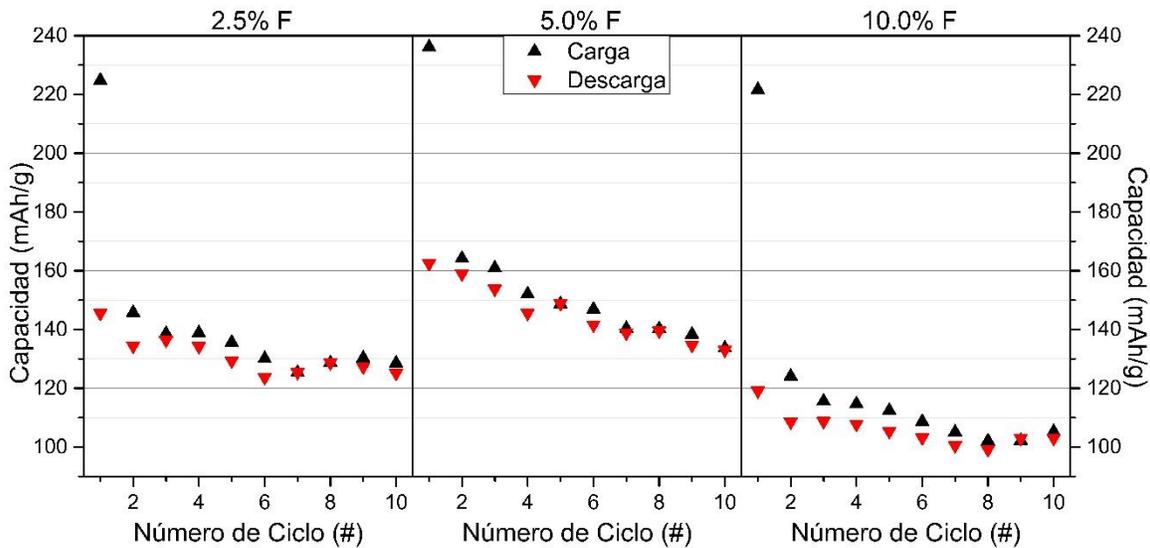


Figura 4.3.1. 5 variación de la capacidad de carga/descarga (0.1 C) en función del número de ciclo, de celdas $\text{Li}^0/1\text{ M LiPF}_6/\text{MA}$: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt. %). Donde MA es el material activo usado (material dopado señalado en la figura).

4.3.2 Ciclado galvanostático con Difracción de Rayos-X *in-situ*

La caracterización estructural sugiere la inclusión de flúor en la estructura cristalina del Li_2CuO_2 , mientras que las propiedades electroquímicas del cuprato de litio dopado con flúor se ven favorecidas. Con esta evidencia experimental se puede inferir que las mejoras se pueden correlacionar con la presencia del flúor. Las mejoras en el comportamiento electroquímico pueden ser atribuidas a la inhibición de transiciones de fases irreversibles, que son características en el cuprato de litio. Para evaluar esta hipótesis, se realizaron experimentos de difracción de rayos-x *in situ* (detalles en las secciones 3.2.2 y 4.2.1). Estos estudios se llevaron a cabo al OCP y a cuatro estados de carga distintos, parcialmente cargado (I), cargado (II), parcialmente descargado (III) y descargado (IV), Figura 4.3.2.1. Los experimentos de difracción se llevaron a cabo en regiones seleccionadas de 2θ , correspondientes a ángulos donde se observan planos de difracción característicos del cuprato de litio. Durante la carga, el primer punto se seleccionó cercano al final de la primera meseta. Esta meseta está asociada la extracción del primer ion litio de la estructura del Li_2CuO_2 (ecuación 4.3 (b)). Se observa una disminución de intensidad de las señales atribuidas a planos cristalinos del Li_2CuO_2 , en comparación con las intensidades al estado

inicial (OCP), sugiriendo que la fase se está transformando, Figura 4.3.2.2 (a). Principalmente los planos 002 (18.9°), 011 (26.2°) y 103 (42.8°). También se observa la formación de dos picos de difracción en 18.3° y 36.5° . Este comportamiento se mantiene hasta el punto II (carga completa) en el Li_2CuO_2 y el Li_2CuO_2 dopado con 5 mol% de flúor. La disminución de los picos característicos del cuprato y la presencia de los picos nuevos en función del estado de carga, son indicativos de la extracción de iones de litio y un cambio de fase de Li_2CuO_2 .

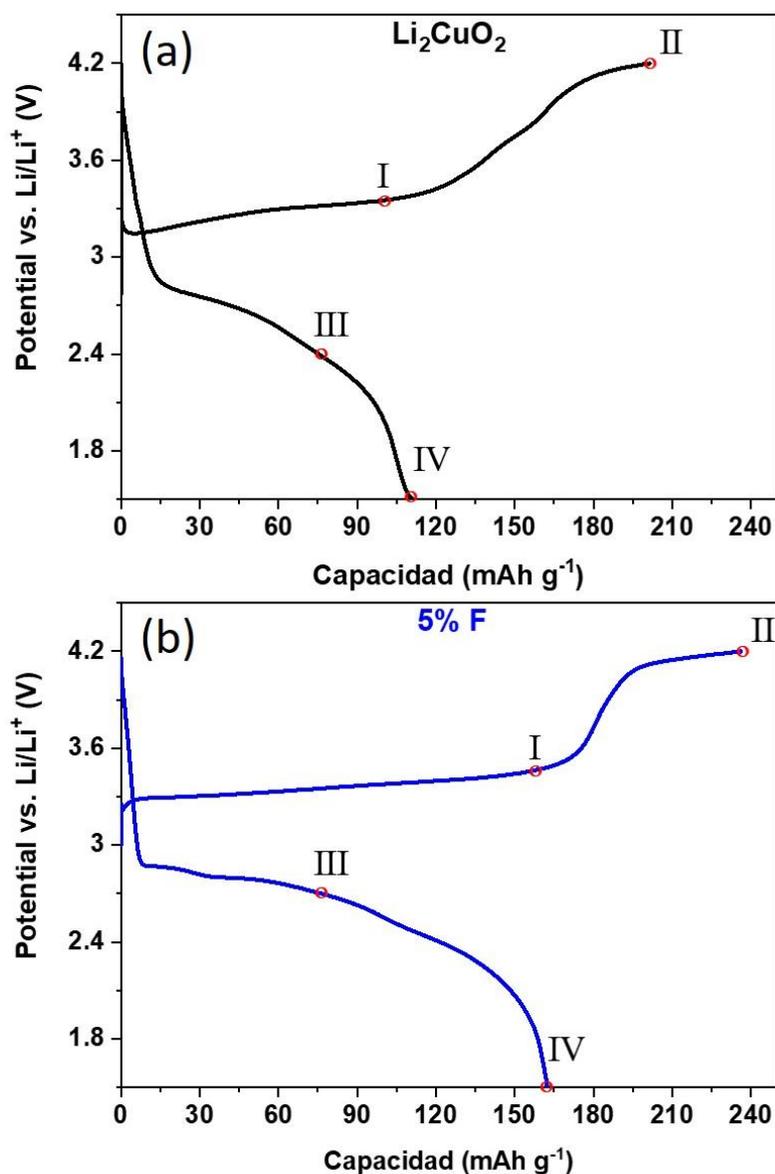


Figura 4.3.2.1 Perfiles de carga/descarga del primer ciclo de a) Li_2CuO_2 y b) Li_2CuO_2 con 5 mol% de F. Los experimentos electroquímicos se realizaron a 0.1 C.

Durante la descarga o reinsertión de litio en la estructura (puntos III-IV), el pico de difracción resultante de la oxidación del cuprato de litio (18.3°) disminuye en intensidad; pero al llegar a 1.5 V, la señal aún está presente, indicando que la formación de esa fase durante la carga inicial es producto de extracción parcialmente irreversible de litio. Adicionalmente, el pico de difracción correspondiente al plano 002 en 18.9° no vuelve a detectarse, nuevamente implicando que la extracción de litio en el cuprato resulta en cambios irreversibles de fase. Los planos característicos 011 y 103 en 26.2° y 42.8° respectivamente, tampoco se recuperan al llevar a cabo la descarga. Esto corrobora, desde un punto de vista estructural, que las pérdidas de capacidad inicial en Li_2CuO_2 son resultantes de cambios en la fase cristalina irreversibles. Sorprendentemente, los estudios de difracción de rayos-X *in-situ* del material dopado con 5 mol% muestran una tendencia similar, por lo cual las mejoras electroquímicas no se pueden atribuir a mejoras de estabilidad estructural, Figura 4.3.2.2 (b). Hasta este punto, la caracterización estructural del material dopado indica que el flúor se ha incorporado a la estructura, y las propiedades electroquímicas se ven favorecidas, sin modificar los cambios irreversibles de fase.

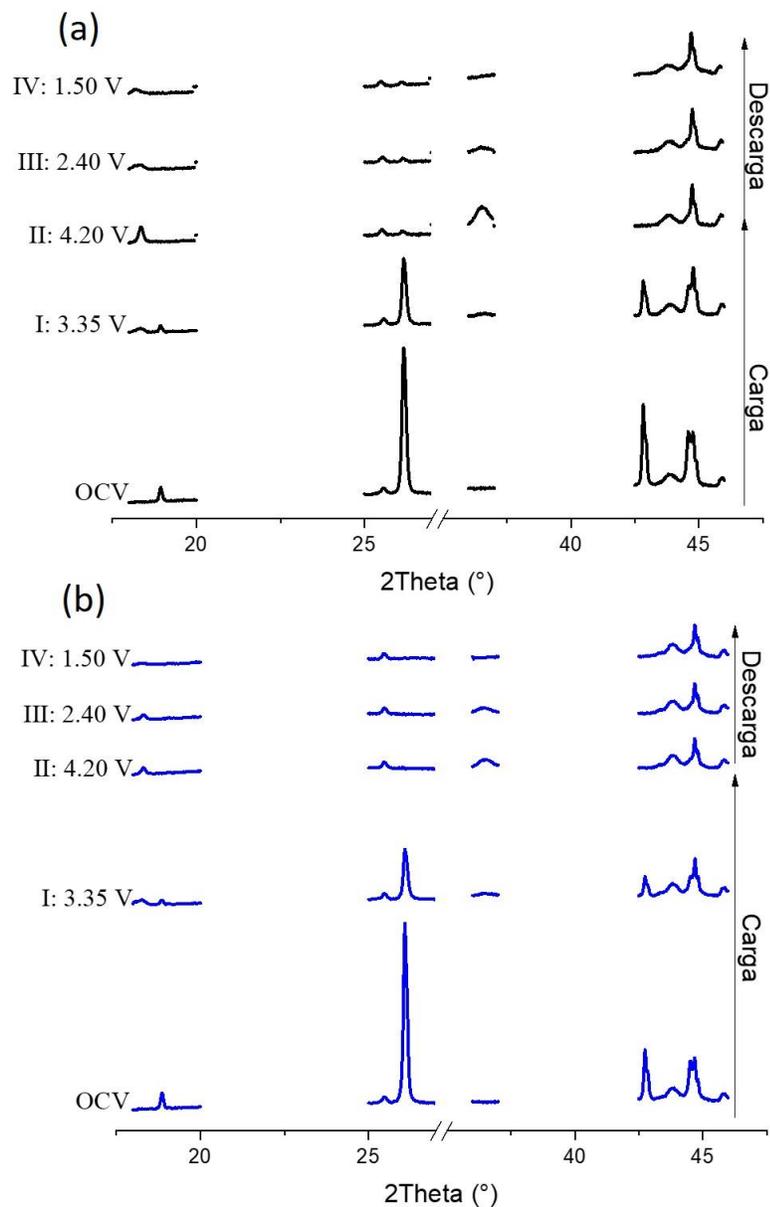


Figura 4.3.2.2 Experimentos de XRD *in situ* de a) Li_2CuO_2 y b) Li_2CuO_2 con 5 mol% de F, a intervalos de 2θ de los picos característicos del cuprato de litio.

4.3.3 Espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS)

La hipótesis de este trabajo es que, al introducir el flúor, se puede inhibir la evolución de oxígeno, mejorando la estabilidad estructural del material durante la intercalación de los iones de litio, resultando en un mejor desempeño electroquímico. Comparando los resultados de los experimentos de XRD *in-situ* electroquímicos del cuprato sin modificar y dopado, se

puede inferir que la presencia del flúor no afecta las transiciones de fases irreversibles durante la carga inicial del material, pero si el desempeño electroquímico (retención de carga y eficiencia coulombica). Mediante DEMS, se busca determinar si las mejoras electroquímicas pueden correlacionarse a la inhibición de la evolución de oxígeno. Con este objetivo, la celda electroquímica se acopló a un espectrómetro de masas utilizando dos configuraciones experimentales diferentes, que se detallan en la Sección 4.2.3 y Apéndice A1. En resumen, la configuración CP2 unía la celda electroquímica a la cámara de vacío del espectrómetro de masas mediante una válvula electrónica que se abría en intervalos de 5 μ s a potenciales seleccionados durante la voltamperometría de barrido lineal. Aunque las celdas fueron ensambladas en una caja de guantes con concentraciones de O_2 y H_2O inferiores al 0.5 ppm, la ausencia de oxígeno no está garantizada. Por esto, los resultados con el prototipo CP2 sólo son capaces de identificar la formación de oxígeno relativa al oxígeno ya presente en la celda.

Li_2CuO_2 exhibe dos procesos de oxidación, el primero cerca de 3.7 V y un segundo que comienza inmediatamente después de 4.1 V, Figura 4.3.3.1 (a), consistente con los resultados de la voltamperometría cíclica (Figura 4.3.1.2 (a)) y lo reportado [32]. El primero se asocia a la oxidación de Cu^{2+} , mientras que el segundo se ha atribuido a la evolución de O_2 . En estos experimentos, la válvula se abría durante 5 μ s desde el OCP hasta 4.2 V cada 50 mV (~5.5 min), pero sólo los últimos tres puntos son mostrados (Figura 4.3.3.1 (a) y (b) rojo). El material sin modificar exhibe un aumento en la corriente iónica asociada a O_2 iniciando en 4.10 V. Dado que había una contribución a la corriente iónica de oxígeno desde el OCP, posiblemente por rastros de oxígeno en el ambiente del ensamble de la celda, este experimento sólo puede correlacionar la tendencia creciente de la corriente iónica de O_2 a la corriente faradaica de manera cualitativa. El material dopado también se estudió utilizando este arreglo, demostrando que la cantidad de oxígeno permanecía relativamente constante a lo largo de la prueba, incluso en la región donde el cuprato de litio evoluciona oxígeno, Figura 4.3.3.1 (b). Estos resultados sugieren: (i) la presencia del flúor en la estructura del cuprato inhibe la evolución de oxígeno durante la oxidación y (ii) las condiciones de ensamble aportan una pequeña cantidad de oxígeno, apantallando la cantidad real formada durante la oxidación.

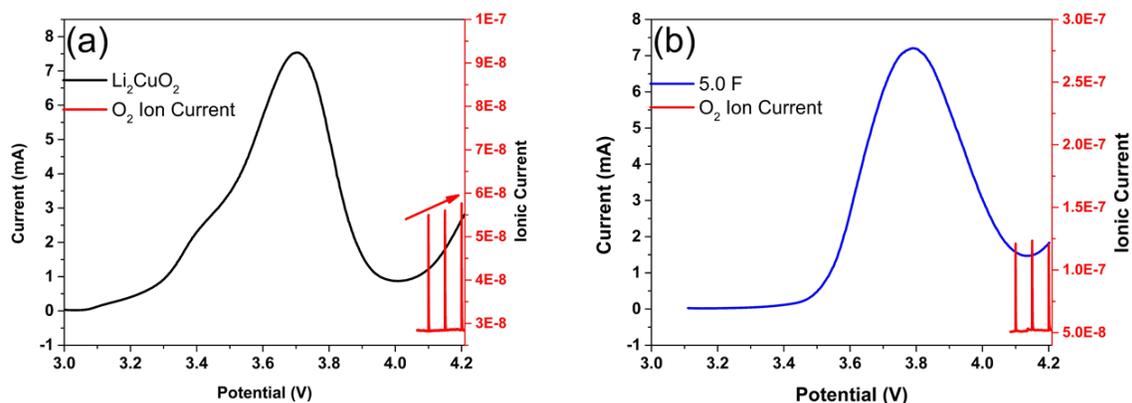


Figura 4.3.3. 1 LSV de Li^0 / 1 M LiPF_6 / AM: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt.%), donde MA es (a) el material activo sintetizado (negro) Li_2CuO_2 sin dopar o (b) (azul) Li_2CuO_2 con 5.0 mol% de F^- . (rojo). Así mismo, la corriente iónica de Oxígeno ($m/z = 32$) se muestra en la figura. Ambos experimentos se llevaron a cabo con la configuración con el arreglo CP2 a $v = 0.15 \text{ mV s}^{-1}$.

Por esto, el tercer prototipo se propuso intentando eliminar la contribución de oxígeno del medio de ensamble, obteniendo una medición cuantitativa del oxígeno producido durante la oxidación y el grado de inhibición de evolución de O_2 por el flúor. Para esto el CP3 utilizaba una válvula de aguja con función de control de flujo unidireccional de 4 mm; en este caso, la válvula se abrió al acoplar la celda al DEMS, y dejó abierta durante 30 minutos para eliminar gases del ensamble de la celda. La válvula se mantuvo abierta a lo largo de todo el experimento, permitió la creación de una línea de base adecuada, que garantizaba que el oxígeno medido por el espectrómetro de masas sólo sería producto de las perturbaciones electroquímicas. Como resultado, se estudió con éxito la formación de O_2 durante la oxidación de Li_2CuO_2 *in operando*. Para evaluar la evolución de oxígeno de manera más completa, el barrido se llevó a cabo hasta 4.5 V. Los resultados confirman lo obtenido por CP2 y lo reportado por G. Ramos-Sánchez *et al.* [32], detectando la formación de O_2 a partir de 4.1 V (Figura 4.3.3.2). Permitiendo correlacionar la corriente iónica y la corriente faradaica, confirmando que el segundo proceso de oxidación está asociado a la oxidación de las especies de O^{2-} en la red de cuprato de litio a oxígeno gaseoso. Dado que el arreglo CP3 elimina los gases del ensamble de la celda previo a iniciar la medición, la corriente iónica asociada al O_2 en su totalidad es producto de la oxidación del cuprato de litio. En el anexo A2, se estima la cantidad de oxígeno producido durante la oxidación.

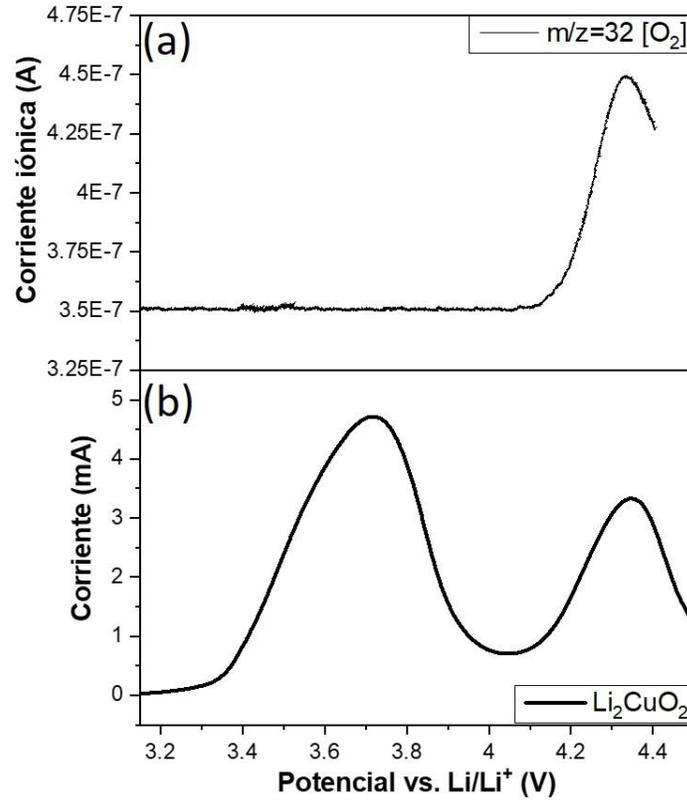


Figura 4.3.3. 2 (a) Corriente de iónica de oxígeno ($m/z = 32$) y (b) LSV (0.2 mV s^{-1}) de $\text{Li}^0 / 1 \text{ M LiPF}_6 / \text{AM}$: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt.%), donde AM es el material activo sintetizado, Li_2CuO_2 sin dopar. El experimento se llevó a cabo utilizando la configuración con el arreglo CP3.

Interesantemente, el material dopado no exhibe una corriente iónica asociada a la formación de O_2 , reafirmando que la presencia de flúor tiene un efecto sobre el comportamiento electroquímico del cuprato en todos los potenciales explorados (Figura 4.3.3.3). No obstante, la voltamperometría lineal correspondiente al material dopado sigue mostrando el pico de oxidación asociado a la oxidación del anión O^{2-} , pero sin la evolución del oxígeno. Este comportamiento es similar al reportado por Dai *et al.*, donde los autores identifican la participación redox de oxígeno reversible, mediante dispersión resonante inelástica de rayos-X (RIXS) [74]. Aunque no hay evidencia suficiente que sugiere que el oxígeno participa en las reacciones redox de manera reversible en este sistema, sí parece oxidarse sin formar O_2 . Con el fin de tratar de identificar el tipo de procesos que ocurren en la oxidación de las muestras de cuprato dopado con flúor se llevó a cabo un estudio atómico.

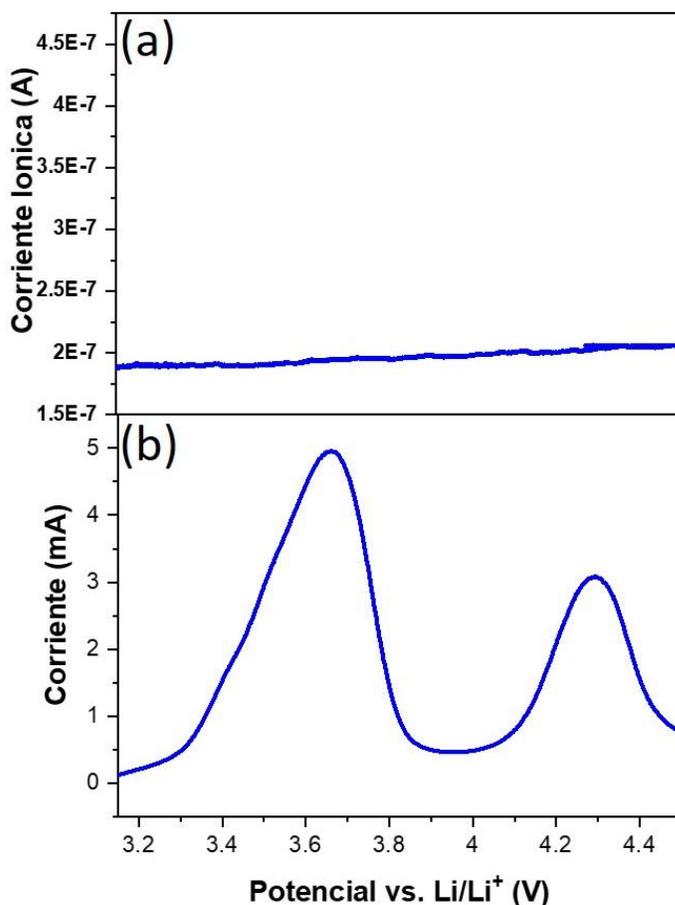


Figura 4.3.3. 3 (a) Corriente de iónica de oxígeno ($m/z = 32$) y (b) LSV (0.2 mV s^{-1}) de $\text{Li}^0/1 \text{ M LiPF}_6/\text{AM}$: Carbon Black: fluoruro de polivinilideno (PVDF) (75:15:10 wt.%), donde AM es el material activo sintetizado, Li_2CuO_2 con 5% mol de F. El experimento se llevó a cabo utilizando la configuración con el arreglo CP3.

4.4 Simulaciones atómicas

Los cálculos teóricos se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Alvaro Calle, del área de Fisicoquímica Teórica del UAMI, para complementar y soportar los resultados experimentales. Para todos los cálculos *Ab-initio* se utilizó Vienna Simulation Package (VASP), que utiliza el método de proyectores de onda aumentada (projector augmented wave, PAW) junto con la aproximación de gradiente generalizada con la función de correlación de intercambio PBE+U en el enfoque de Dudarev [75–79]. Los valores de la U efectiva son 6.0 para el cobre y 0.0 eV para los átomos restantes [80]. Los cálculos con polarización de spin se realizaron con el objetivo de obtener la menor magnetización de energía para la relajación estructural y la densidad de estados (DOS). Se utilizó un muestreo

de puntos K de $12 \times 12 \times 4$ en el espacio recíproco y una energía de corte de 900 eV; se llevó a cabo una optimización completa de los parámetros de posición iónica y de red.

El modelo de la celda unitaria se hizo aumentando la celda unitaria de la Li_2CuO_2 en $2a+2b$, con el fin de aproximar las concentraciones de flúor obtenidas en la parte experimental. Los resultados indican que, a diferencia de las muestras no modificadas, el flúor contribuye a la densidad de estados, mayoritariamente, en los estados ocupados más cercanos al nivel de Fermi, figura 4.4.1 (d); implicando que los electrones del flúor son más propensos a ser oxidados durante la carga (oxidación). La figura 4.4.2 se muestra un acercamiento del nivel de Fermi. Además, la contribución relativa de los estados de oxígeno es menor que la de los estados de cobre, sugiriendo que la probabilidad de llevar a cabo la evolución de oxígeno disminuye, figura 4.4.2 (b) y (d). Esto fue corroborado por los experimentos de DEMS. Los resultados teóricos también implican que debería llevarse a cabo la oxidación de flúor, pero los resultados de DEMS no detectaron la presencia de flúor (corriente iónica asociada del orden de 10^{-11} A, resultados no mostrados). Por lo tanto, la explicación más probable es que durante la carga de la batería (oxidación), los iones Li más cercanos a flúor son extraídos primero, dado que los cálculos del DOS sugieren que es probable que F^- se oxide primero, en lugar de oxígeno. Dado que F^- es un agente altamente oxidante, es probable que promueva la oxidación de las especies cercanas en lugar de ella misma (como Cu), lo cual inhibe la evolución de flúor y es la fuente de una mayor capacidad específica.

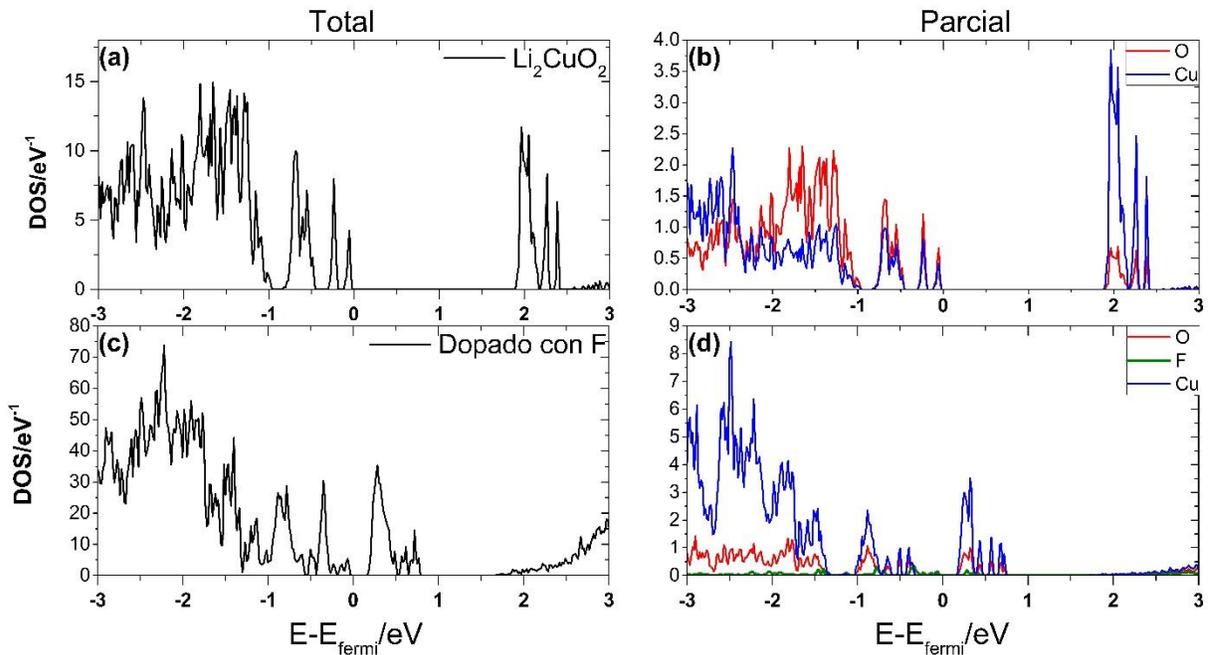


Figura 4.4. 1 Densidad total de estados (DOS) calculada por DFT para (a) Li_2CuO_2 y (c) Li_2CuO_2 dopado con F. Densidad parcial de estados (DOS) calculada por DFT para (b) Li_2CuO_2 y (d) Li_2CuO_2 dopado con F, la contribución por elemento está marcada en la figura.

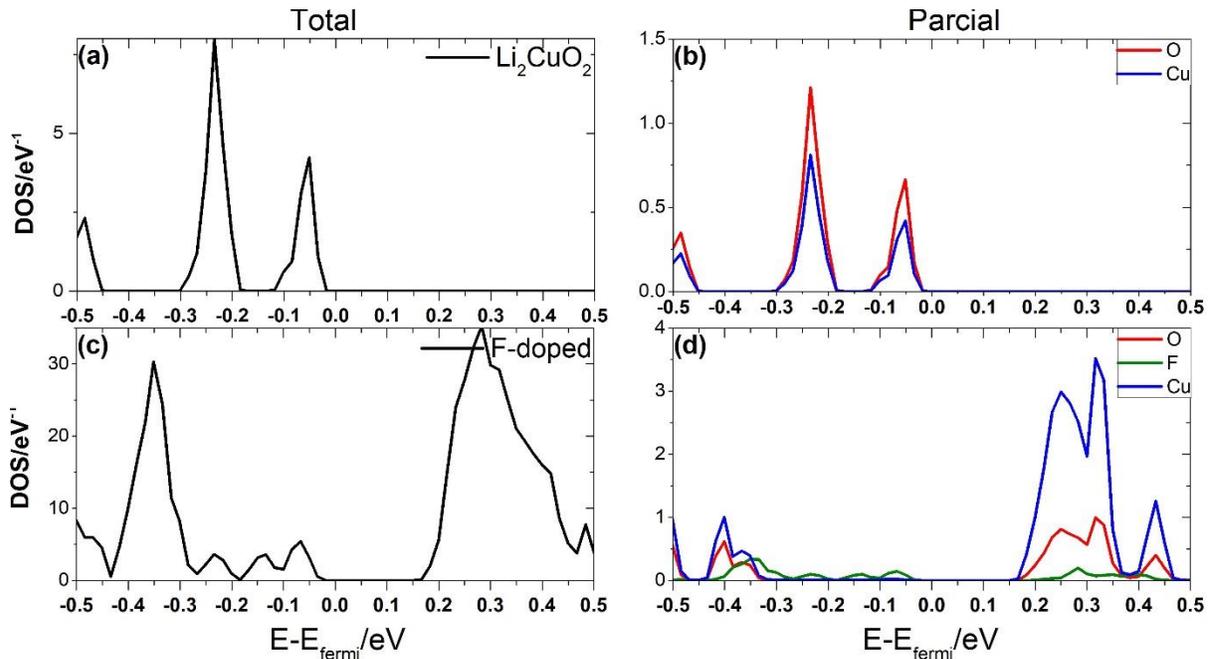


Figura 4.4. 2 Acercamiento de gráficos de DOS de -0.5 eV a 0.5 eV. Densidad total de estados (DOS) calculada por DFT para (a) Li_2CuO_2 y (c) Li_2CuO_2 dopado con F. Densidad parcial de estados (DOS) calculada por DFT para (b) Li_2CuO_2 y (d) Li_2CuO_2 dopado con F, la contribución por elemento está marcada en la figura.

Adicionalmente, la incorporación de flúor a la estructura provoca una disminución importante del *band gap*, disminuyendo de 1.88 eV a 0.17 eV (figura 4.4.1 (c)). Esto podría

implicar un aumento en la conductividad del cuprato de litio dopado versus el material sin modificar. Este posible cambio en la conductividad, en principio, mejoraría el transporte de electrones; viéndose reflejado en el grado de histéresis en las mesetas durante el ciclado galvanostático. Dado que esta disminución en la histéresis de carga/descarga no fue observada, sugiere que los cambios por el dopaje son complejos y requieren de más caracterización.

4.5 Resumen de resultados

Así pues, la caracterización electroquímica indica que la presencia de flúor en la estructura tiene un efecto sinérgico, resultando en una mayor capacidad específica y ciclabilidad. Además, los resultados voltamperométricos y de DEMS indican que a pesar de que los iones O^{2-} de la estructura del cuprato dopado con F participan en los procesos de oxidación, no hay evolución de O_2 . Las simulaciones atomísticas apoyan la hipótesis que la presencia de flúor cambia propiedades de la estructura, favoreciendo la oxidación de cobre y flúor, en lugar de oxígeno.

Capítulo 5: Conclusiones

5.1 Conclusiones Generales

Los experimentos DEMS *in operando* aquí reportados, revelaron que las baterías de Ion-Li que usan Li_2CuO_2 como material activo en el electrodo positivo tienen la tendencia a producir oxígeno (O_2) a potenciales más positivos de 4.1 V. Por otro lado, se logró exitosamente la inhibición de evolución del oxígeno a través del dopaje con flúor, incluso cuando se trabaja hasta 4.5 V. El material dopado se estudió mediante técnicas estructurales y electroquímicas, los resultados generales sugieren que el flúor se introdujo con éxito en la estructura de Li_2CuO_2 , como resultado la celda unitaria se contrae y cambia los entornos químicos locales del litio. Aunque NMR muestra una interacción Li-F, aquí se demuestra que no se trata de una fase LiF segregada y que las propiedades químicas del material dopado son completamente diferentes, lo que da lugar a una mejora del comportamiento electroquímico y ciclado. Culminando esta evidencia, el flúor no contribuye a mantener la estabilidad de la estructura de largo alcance, pero sí retiene las propiedades cíclicas que podrían atribuirse a la permanencia de la actividad redox de corto alcance. Los cálculos *ab initio* apoyan estos resultados, destacando que la presencia de flúor en los sitios de oxígeno redistribuye el DOS, sintonizando la contribución del oxígeno en los procesos de oxidación durante la carga de la batería.

5.2 Perspectivas

Durante el desarrollo de esta investigación, se implementaron nuevas técnicas de caracterización de materiales; así como técnicas para la detección de gases producidos durante la operación de la celda electroquímica. Se demostró que la incorporación de flúor resulta en cambios en la densidad de estados y propiedades electroquímicas. Por lo tanto, se tienen las herramientas para explorar los efectos del dopaje del cuprato de litio (u otro material activo) con otros aniones, preferentemente calcógenos por su carga, (como el azufre) que es el próximo paso de esta investigación. De esta manera, las estrategias desarrolladas en este trabajo de investigación permitirán diseñar y caracterizar materiales con las propiedades deseadas, desde un punto de vista fundamental, en lugar de un proceso iterativo.

Apéndice

A1. Detalles del experimento de DEMS

El primer prototipo para el estudio del DEMS (Figura A1 (a)) consiste en un sistema de arrastre con Ar, en el que se circula argón para llevar los gases producidos en la celda al detector de masas. Este diseño no fue eficiente, dado que el flujo constante de argón secaba el electrolito en la celda durante los primeros minutos de la prueba. Figura A1 (b) muestra el arreglo del equipo utilizado, donde:

I: Celda electroquímica acoplada a la cámara de vacío.

II: Detector de masas

III: Potenciostato

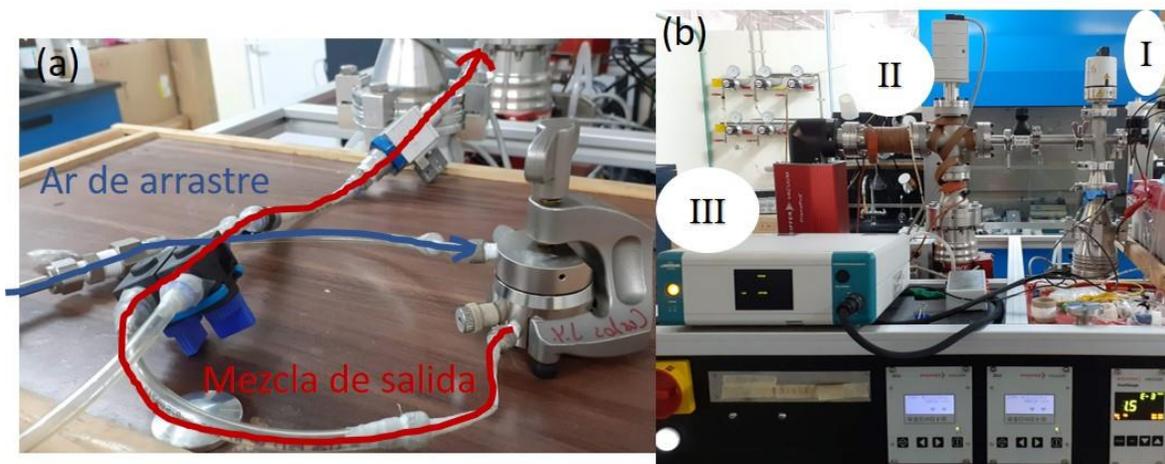


Figura A 1 (a) prototipo (b) equipo DEMS

A2. Estimación de cantidad de oxígeno producido

Para estimar la cantidad de la O_2 que evolucionó a la máxima corriente iónica (4.33 V), durante la perturbación electroquímica de la celda con cuprato de litio sin modificar (Figura 4.3.3.2), se hizo una curva de calibración. Esto se llevó introduciendo volúmenes conocidos de aire (considerando que el aire es 20.95% de O_2 en volumen [81]), Figura A2 (a). La curva de calibración (Figura A2 (b)) se describe por la ecuación A1, con un coeficiente de determinación, R^2 , de 0.986. Al interpolar la máxima corriente iónica (~ 4.3 V, ~ 3.2 mA), se estima que se produce 0.032 mmol de oxígeno durante la oxidación. Esta cantidad de oxígeno corresponde a aproximadamente el 23.3% del oxígeno en el Li_2CuO_2 en el cátodo. No obstante, esta es una estimación congruente con la cantidad de material activo en el electrodo,

pero no es consistente con la cantidad de oxígeno producida según la corriente faradaica asociada a la oxidación de O^{2-} en la estructura. A partir del área bajo la curva asociada a la oxidación del O^{2-} (Figura 4.3.3.2 (b)), se determinó que se producen 0.01135 mmol de oxígeno. Esta discrepancia entre la cantidad de O_2 producido según la corriente iónica y la corriente faradaica, puede ser atribuido al método utilizado para la construcción de la curva de calibración. Para la curva de calibración, el oxígeno introducido al espectrómetro se realizó por “pulsos” de volúmenes de aire, mientras que la detección durante la oxidación fue una producción continua. Por esto, para lograr que esta técnica sea verdaderamente cuantitativa, se requiere desarrollar un método más robusto para la construcción de la curva de calibración.

$$y = 2.28857 \cdot 10^{-8}x + 1.83333 \cdot 10^{-8} \quad (\text{Ecuación A1})$$

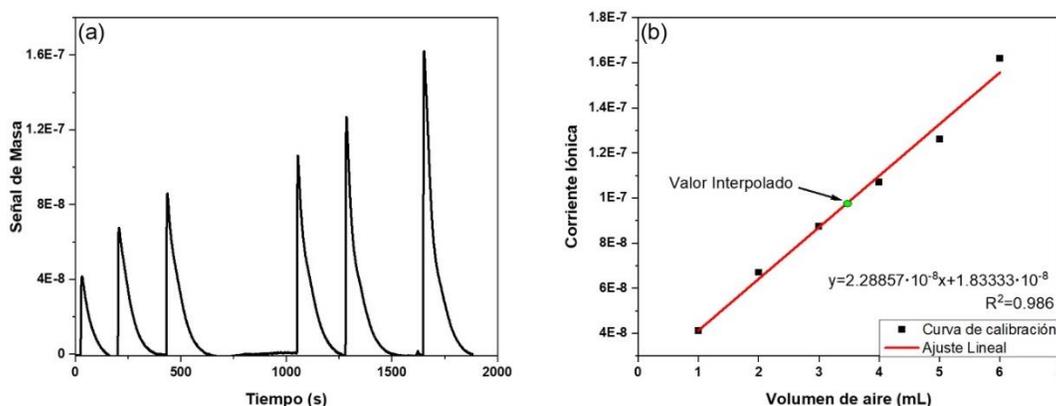


Figura A 2 (a) variación de la señal de masa durante la adición de volúmenes de aire conocidos y (b) curva de calibración con el valor interpolado marcado en la figura.

A3. Terminología

Gradiente de concentración química

La modificación de un material catódico creando un gradiente de concentración química es una estrategia novedosa recientemente explorada para mejorar propiedades estructurales. Esta estrategia involucra crear una partícula cuya composición química cambia gradualmente del exterior al núcleo electroquímicamente activo; donde la parte exterior de la partícula protege los sitios activos en el núcleo del material. Por ejemplo, el material rico en níquel, $LiNi_{0.75}Co_{0.10}Mn_{0.15}O_2$, exhibe altas capacidades, pero sufre cambios de fase irreversibles. Usando esta estrategia, el núcleo rico en Ni es protegido de cambios estructurales

irreversibles, creando una superficie rica en Mn, Figura A3. En esta aplicación, el núcleo tiene una composición química nominal de $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$, mientras que el exterior $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$.

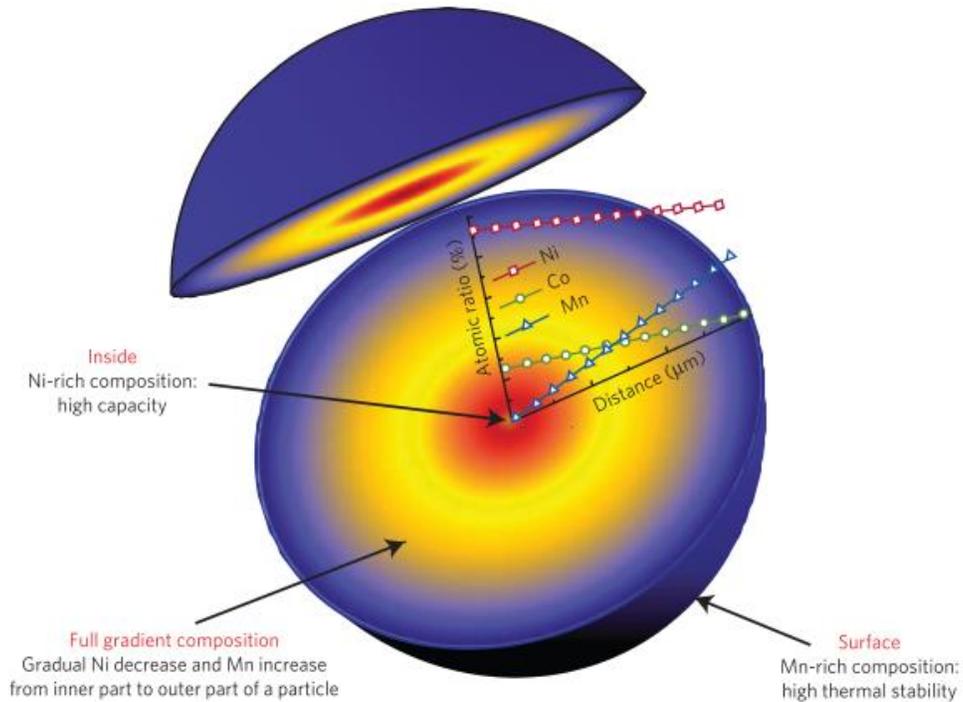


Figura A 3 Representación de esquemática de un gradiente de concentración química de una partícula de NCM. $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ adaptada de [34].

Estructuras *core shell*

Otro enfoque para mejorar las propiedades de materiales es creando estructuras *core shell*. Esto se lleva a cabo creando una capa externa delgada (*shell* o cascarón) alrededor de una partícula activa (*core* o núcleo). Por ejemplo, el material catódico LiNiO_2 es envuelto en una capa estable de LiMn_2O_4 para crear un cátodo seguro de alta capacidad, Figura A4 [82].

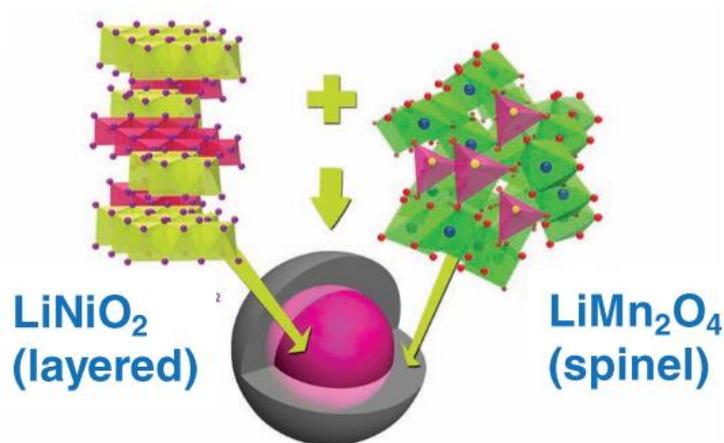


Figura A 4 Representación esquemática de una estructura core Shell, adaptada de [82].

Tiempo de Relajación

Un experimento de NMR se lleva a cabo excitando un núcleo activo (spin nuclear $I \neq 0$) con un campo magnético [83]. El tiempo de relación es el tiempo total en el cual el spin nuclear regresa al equilibrio, es decir el tiempo que requiere para regresar al estado previo a la perturbación o excitación [83,84]. En esta aplicación, el tiempo de relajación es posiblemente afectado por la presencia del cobre paramagnético en el cuprato de litio dopado.

Químicas de BIL

Existen muchos tipos de baterías de ion litio comerciales, se les reconoce entre ellas por sus distintas “químicas” de acuerdo con su composición química y metal de transición responsable por las reacciones redox. Por ejemplo, la tabla 1.1 (Capítulo 1) resume algunos de los materiales comerciales utilizados en la actualidad, resaltando las distintas composiciones químicas y propiedades.

Capacidad y tasas de carga/descarga (C – Rates)

La capacidad de una batería es la cantidad de carga eléctrica que puede entregar bajo condiciones de descarga especificadas. Dicha capacidad depende de varios factores, por ejemplo, la densidad de corriente de descarga, la ventana de voltaje de carga y descarga, su temperatura de operación, la cantidad y el tipo de material activo. La capacidad de una batería generalmente se reporta en unidades de Ah. En otras palabras, Ah, es la corriente de descarga que una batería puede suministrar con el tiempo.

Adicionalmente, la tasa de carga/descarga o “C – rate” especifica la velocidad con que la batería es cargada y descargada. 1C corresponde a una corriente de carga y descarga igual a la capacidad de la batería. Es decir, si una batería tiene una capacidad nominal de 1Ah y se descarga a 1C, significa que la densidad de corriente utilizada para descargar la batería es igual a 1A, por lo que la se descargará completamente en 1 hora. Análogamente, si se descarga a una tasa de 0.1C (0.1 A), la densidad de corriente de descarga es una décima de la capacidad, por lo tanto, el tiempo de descarga será de 10 horas.

Capacidad específica

La capacidad específica o capacidad teórica de un material activo es la corriente de descarga que un material puede suministrar con el tiempo por gramo de material activo. La ecuación A2 se puede usar para calcular la capacidad teórica de un material activo en mAh g⁻¹.

$$Q_{teórica} = \frac{nF}{M \cdot 3.6} \quad (\text{Ecuación A2})$$

Donde n es el número de electrones por mol intercambiados en el proceso de descarga, F la constante de Faraday (96485.3329 sA mol⁻¹) y M es la masa molar del material activo (g mol⁻¹). Por ejemplo, el LiFePO₄ tiene sólo un ion Li extraíble, es decir sólo se requiere de un electrón por mol, para que se lleve a cabo esta extracción y una masa molar de 157.75 g mol⁻¹; por lo tanto, su capacidad teórica es de 169.89 mAh g⁻¹.

Eficiencia Coulómbica

La eficiencia coulómbica, también llamada eficiencia faradaica, describe la eficiencia de la carga y descarga de una batería de ion litio. La eficiencia coulómbica es la relación entre la capacidad de descarga y capacidad de carga durante un ciclo completo. Las baterías de ion Li tienen uno de los mayores índices de eficiencia coulómbica en las baterías recargables, ofreciendo una eficiencia que supera el 99%.

$$EC = \frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}} \times 100\%$$

Bibliografía

- [1] G.M. Shafiullah, M.T.O. Amanullah, A.B.M. Shawkat Ali, D. Jarvis, P. Wolfs, Prospects of renewable energy - a feasibility study in the Australian context, *Renew. Energy*. 39 (2012) 183–197. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.016>.
- [2] J.J. Andreas, C. Burns, J. Touza, Renewable Energy as a Luxury? A Qualitative Comparative Analysis of the Role of the Economy in the EU's Renewable Energy Transitions During the 'Double Crisis,' *Ecol. Econ.* 142 (2017) 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.011>.
- [3] A. Qazi, F. Hussain, N.A.B.D. Rahim, G. Hardaker, D. Alghazzawi, K. Shaban, K. Haruna, Towards Sustainable Energy: A Systematic Review of Renewable Energy Sources, Technologies, and Public Opinions, *IEEE Access*. 7 (2019) 63837–63851. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2906402>.
- [4] A.M. Eltamaly, M.A. Mohamed, A.I. Alolah, A novel smart grid theory for optimal sizing of hybrid renewable energy systems, *Sol. Energy*. 124 (2016) 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.016>.
- [5] M.A. Mohamed, A.M. Eltamaly, A.I. Alolah, Sizing and techno-economic analysis of stand-alone hybrid photovoltaic/wind/diesel/battery power generation systems, *J. Renew. Sustain. Energy*. 7 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4938154>.
- [6] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [7] F. Wu, J. Maier, Y. Yu, Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* (2020). <https://doi.org/10.1039/c7cs00863e>.
- [8] H. Xia, Y.S. Meng, L. Lu, G. Ceder, S. Alliance, Electrochemical behavior and Li Diffusion study of LiCoO₂ thin film electrodes prepared by PLD, *Sci. Commons*. (2010) <http://en.scientificcommons.org/20613936>. <http://hdl.handle.net/1721.1/35827%5Cnhttp://en.scientificcommons.org/20613936>.
- [9] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224. <https://doi.org/10.1149/1.1348257>.
- [10] J. Cho, Y.W. Kim, B. Kim, J.G. Lee, B. Park, A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with AlPO₄ nanoparticles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 42 (2003) 1618–1621. <https://doi.org/10.1002/anie.200250452>.
- [11] 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. <https://doi.org/10.1021/nl404430e>.
- [12] M.A. Hannan, M.S.H. Lipu, A. Hussain, A. Mohamed, A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 834–854. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.001>.
- [13] C.A. Lundgren, K. Xu, T.R. Jow, J. Allen, S.S. Zhang, Lithium-Ion Batteries and Materials BT -

Springer Handbook of Electrochemical Energy, in: C. Breitkopf, K. Swider-Lyons (Eds.), Springer Handbooks, Springer Berlin Heidelberg, 2017: pp. 449–494.
https://doi.org/10.1007/978-3-662-46657-5_15.

- [14] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, W. Jaegermann, Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 192 (2015) 3–25. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.014>.
- [15] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- [16] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
- [17] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 Years of Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.
- [18] C.H. Chen, J. Liu, M.E. Stoll, G. Henriksen, D.R. Vissers, K. Amine, Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 128 (2004) 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.009>.
- [19] N. Kuganathan, A. Kordatos, A. Chroneos, Defect Chemistry and Li-ion Diffusion in Li₂RuO₃, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36865-4>.
- [20] H. Ji, J. Wu, Z. Cai, J. Liu, D.-H. Kwon, H. Kim, A. Urban, J.K. Papp, E. Foley, Y. Tian, M. Balasubramanian, H. Kim, R.J. Clément, B.D. McCloskey, W. Yang, G. Ceder, Ultrahigh power and energy density in partially ordered lithium-ion cathode materials, *Nat. Energy.* (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0573-1>.
- [21] H. Kim, Y. Ishado, Y. Tian, G. Ceder, Investigation of Alkali-Ion (Li, Na, and K) Intercalation in K_xVPO₄F (x ~ 0) Cathode, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902392>.
- [22] X. Hua, R. Robert, L.-S. Du, K.M. Wiaderek, M. Leskes, K.W. Chapman, P.J. Chupas, C.P. Grey, Comprehensive Study of the CuF₂ Conversion Reaction Mechanism in a Lithium Ion Battery, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 15169–15184. <https://doi.org/10.1021/jp503902z>.
- [23] G. Zhong, J. Bai, P.N. Duchesne, M.J. McDonald, Q. Li, X. Hou, J.A. Tang, Y. Wang, W. Zhao, Z. Gong, P. Zhang, R. Fu, Y. Yang, Copper Phosphate as a Cathode Material for Rechargeable Li Batteries and Its Electrochemical Reaction Mechanism, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5736–5744. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02290>.
- [24] K. Jiang, Z. Chen, X. Meng, CuS and Cu₂S as Cathode Materials for Lithium Batteries: A Review, *ChemElectroChem.* 6 (2019) 2825–2840. <https://doi.org/10.1002/celec.201900066>.
- [25] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, Electrochemical and structural study of Li₂CuO₂, LiCuO₂ and NaCuO₂, *Solid State Ionics.* 106 (1998) 45–53. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00485-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00485-2).
- [26] J.P. Baboo, J. Song, S. Kim, J. Jo, S. Baek, V. Mathew, D.T. Pham, M.H. Alfaruqi, Z. Xiu, Y.-K. Sun, J. Kim, Monoclinic-Orthorhombic Na_{1.1}Li_{2.0}V₂(PO₄)₃/C Composite Cathode for

- Na + /Li + Hybrid-Ion Batteries, *Chem. Mater.* 29 (2017) 6642–6652.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00856>.
- [27] Z. Liu, W. Dong, J. Wang, C. Dong, Y. Lin, I.-W. Chen, F. Huang, Orthorhombic Nb₂O₅- for Durable High-Rate Anode of Li-Ion Batteries, *IScience*. 23 (2020) 100767.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.100767>.
- [28] S.-T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, K. Kurihara, Cobalt Doped Orthorhombic LiMnO₂ as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Chem. Lett.* 30 (2001) 1114–1115.
<https://doi.org/10.1246/cl.2001.1114>.
- [29] A.S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M.S. Hegde, J.-B. Leriche, C. Masquelier, Synthesis, Phase Stability, and Electrochemically Driven Transformations in the LiCuO₂–Li₂CuO₂ System, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4406–4415. <https://doi.org/10.1021/cm0508266>.
- [30] C.T. Love, W. Dmowski, M.D. Johannes, K.E. Swider-Lyons, Structural originations of irreversible capacity loss from highly lithiated copper oxides, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2412–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.07.007>.
- [31] 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>.
- [32] G. Ramos-sanchez, I.C. Romero-ibarra, J. Vazquez-arenas, C. Tapia, N. Aguilar-eseiza, I. Gonzalez, Controlling Li₂ CuO₂ single phase transition to preserve cathode capacity and cyclability in Li-ion batteries, *Solid State Ionics*. 303 (2017) 89–96.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.018>.
- [33] H.J. Noh, S.T. Myung, H.G. Jung, H. Yashiro, K. Amine, Y.K. Sun, Formation of a continuous solid-solution particle and its application to rechargeable lithium batteries, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1028–1036. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200699>.
- [34] Y.K. Sun, Z. Chen, H.J. Noh, D.J. Lee, H.G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C.S. Yoon, S.T. Myung, K. Amine, Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries, *Nat. Mater.* 11 (2012) 942–947. <https://doi.org/10.1038/nmat3435>.
- [35] H.J. Noh, S. Youn, C.S. Yoon, Y.K. Sun, Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 233 (2013) 121–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>.
- [36] F. Kong, C. Liang, R.C. Longo, D.H. Yeon, Y. Zheng, J.H. Park, S.G. Doo, K. Cho, Conflicting roles of anion doping on the electrochemical performance of Li-ion battery cathode materials, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6942–6952.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02627>.
- [37] 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).
<https://doi.org/10.1007/s00894-018-3754-0>.
- [38] S.W. Lee, C. Carlton, M. Risch, Y. Surendranath, S. Chen, S. Furutsuki, A. Yamada, D.G. Nocera, Y. Shao-Horn, The nature of lithium battery materials under oxygen evolution reaction conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16959–16962.

<https://doi.org/10.1021/ja307814j>.

- [39] S. Sharifi-Asl, J. Lu, K. Amine, R. Shahbazian-Yassar, Oxygen Release Degradation in Li-Ion Battery Cathode Materials: Mechanisms and Mitigating Approaches, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900551>.
- [40] J.B. Goodenough, K.S. Park, The Li-ion rechargeable battery: A perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [41] 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. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02843>.
- [42] J. Xu, S. Renfrew, M.A. Marcus, M. Sun, B.D. McCloskey, W. Tong, Investigating Li_2NiO_2 - Li_2CuO_2 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>.
- [43] M.A. Martínez-Cruz, A. Yañez-Aulestia, G. Ramos-Sanchez, M.A. OLIVER TOLENTINO, M.A. Vera-Ramirez, H. Pfeiffer, D. Ramírez-Rosales, I. Gonzalez, Unraveling the effects on Lithium-Ion cathode performance by cation doping $\text{M-Li}_2\text{CuO}_2$ solid solution samples ($\text{M} = \text{Mn, Fe and Ni}$), *Dalt. Trans.* (2020) 1772. <https://doi.org/10.1039/D0DT00273A>.
- [44] Y. Liu, W. Wang, X. Xu, J.P. Marcel Veder, Z. Shao, Recent advances in anion-doped metal oxides for catalytic applications, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 7280–7300. <https://doi.org/10.1039/C8TA09913H>.
- [45] Z. Zhang, Y. Zhu, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao, Anion Doping: A New Strategy for Developing High-Performance Perovskite-Type Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700242>.
- [46] S.W. Cho, G.O. Kim, K.S. Ryu, Sulfur anion doping and surface modification with LiNiPO_4 of a $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics.* 206 (2012) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.010>.
- [47] G. Du, Y. NuLi, J. Yang, J. Wang, Fluorine-doped $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ for 5 V cathode materials of lithium-ion battery, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 3607–3613. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.02.025>.
- [48] J.O. Binder, S.P. Culver, R. Pinedo, D.A. Weber, M.S. Friedrich, K.I. Gries, K. Volz, W.G. Zeier, J. Janek, Investigation of Fluorine and Nitrogen as Anionic Dopants in Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 44452–44462. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16049>.
- [49] D.Y. Wan, Z.Y. Fan, Y.X. Dong, E. Baasanjav, H.B. Jun, B. Jin, E.M. Jin, S.M. Jeong, Effect of Metal (Mn, Ti) Doping on NCA Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, *J. Nanomater.* 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/8082502>.
- [50] J. Yang, Y. Xia, Suppressing the Phase Transition of the Layered Ni-Rich Oxide Cathode during High-Voltage Cycling by Introducing Low-Content Li_2MnO_3 , *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 1297–1308. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09938>.
- [51] Y. Wei, K.B. Kim, G. Chen, Evolution of the local structure and electrochemical properties of

spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3365–3373.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.035>.

- [52] F. Schipper, H. Bouzaglo, M. Dixit, E.M. Erickson, T. Weigel, M. Talianker, J. Grinblat, L. Burstein, M. Schmidt, J. Lampert, C. Erk, B. Markovsky, D.T. Major, D. Aurbach, From Surface ZrO_2 Coating to Bulk Zr Doping by High Temperature Annealing of Nickel-Rich Lithiated Oxides and Their Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201701682>.
- [53] F. Schipper, M. Dixit, D. Kovacheva, M. Talianker, O. Haik, J. Grinblat, E.M. Erickson, C. Ghanty, D.T. Major, B. Markovsky, D. Aurbach, Stabilizing nickel-rich layered cathode materials by a high-charge cation doping strategy: Zirconium-doped $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 16073–16084. <https://doi.org/10.1039/c6ta06740a>.
- [54] T. Weigel, F. Schipper, E.M. Erickson, F.A. Susai, B. Markovsky, D. Aurbach, Structural and Electrochemical Aspects of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials Doped by Various Cations, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 508–516.
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b02302>.
- [55] S. Sivaprakash, S.B. Majumder, Understanding the role of Zr^{4+} cation in improving the cycleability of $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Zr}_0.05\text{O}_2$ cathodes for Li ion rechargeable batteries, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.129>.
- [56] H. Kondo, Y. Takeuchi, T. Sasaki, S. Kawauchi, Y. Itou, O. Hiruta, C. Okuda, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Ukyo, Effects of Mg-substitution in $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ positive electrode materials on the crystal structure and battery performance, *J. Power Sources.* 174 (2007) 1131–1136.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.035>.
- [57] A.A. Coelho, TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++, *J. Appl. Crystallogr.* 51 (2018) 210–218.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>.
- [58] M. Järvinen, 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>.
- [59] D.R. Black, D. Windover, A. Henins, J. Filliben, J.P. Cline, Certification of Standard Reference Material 660B, *Powder Diffr.* 26 (2011) 155–158. <https://doi.org/10.1154/1.3591064>.
- [60] F.H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities, *J. Appl. Crystallogr.* 8 (1975) 17–19. <https://doi.org/10.1107/s0021889875009454>.
- [61] 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.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90934-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90934-4).
- [62] S. Asbrink, A. Waskowska, CuO : X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1991) 8173–8180.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/42/012>.
- [63] A. Samoson, T. Tuherm, Z. Gan, High-field high-speed MAS resolution enhancement in ^1H NMR spectroscopy of solids, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 20 (2001) 130–136.

<https://doi.org/10.1006/snmr.2001.0037>.

- [64] Y. Nishiyama, Y. Endo, T. Nemoto, H. Utsumi, K. Yamauchi, K. Hioka, T. Asakura, Very fast magic angle spinning 1H-14N 2D solid-state NMR: Sub-micro-liter sample data collection in a few minutes, *J. Magn. Reson.* 208 (2011) 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.10.001>.
- [65] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, Interchain interactions and magnetic properties of (formula presented), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 60 (1999) 6230–6233. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.6230>.
- [66] S. Giri, H. Chudo, H. Nakamura, M. Shiga, Interchain interactions of Li₂CuO₂ probed by ⁷Li NMR, *J. Alloys Compd.* 326 (2001) 61–64. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01232-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01232-4).
- [67] B.M. Meyer, N. Leifer, S. Sakamoto, S.G. Greenbaum, C.P. Grey, High Field Multinuclear NMR Investigation of the SEI Layer in Lithium Rechargeable Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A145. <https://doi.org/10.1149/1.1854117>.
- [68] E.O. Stejskal, J. Schaefer, J.S. Waugh, Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR, *J. Magn. Reson.* 28 (1977) 105–112. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(77\)90260-8](https://doi.org/10.1016/0022-2364(77)90260-8).
- [69] B.H. Meier, Cross polarization under fast magic angle spinning: thermodynamical considerations, *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 201–207. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)90009-C](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)90009-C).
- [70] M. Murakami, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Direct evidence of LiF formation at electrode/electrolyte interface by ⁷Li and ¹⁹F double-resonance solid-state NMR spectroscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011). <https://doi.org/10.1149/1.3609260>.
- [71] Z. Lun, B. Ouyang, Z. Cai, H. Kim, D.A. Kitchaev, Z. Lun, B. Ouyang, Z. Cai, Design Principles for High-Capacity Mn-Based Cation-Disordered Rocksalt Cathodes Design Principles for High-Capacity Rocksalt Cathodes, (n.d.) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.001>.
- [72] E. Boivin, R. David, J.N. Chotard, T. Bamine, A. Iadecola, L. Bourgeois, E. Suard, F. Fauth, D. Carlier, C. Masquelier, L. Croguennec, LiVPO₄F_{1-y}O_y Favorite-Type Compositions: Influence of the Concentration of Vanadyl-Type Defects on the Structure and Electrochemical Performance, *Chem. Mater.* 30 (2018) 5682–5693. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02138>.
- [73] L. Debbichi, M.C. Marco De Lucas, J.F. Pierson, P. Krüger, Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 10232–10237. <https://doi.org/10.1021/jp303096m>.
- [74] K. Dai, J. Wu, Z. Zhuo, Q. Li, S. Sallis, J. Mao, G. Ai, C. Sun, Z. Li, W.E. Gent, W.C. Chueh, Y. de Chuang, R. Zeng, Z. xun Shen, F. Pan, S. Yan, L.F.J. Piper, Z. Hussain, G. Liu, W. Yang, High Reversibility of Lattice Oxygen Redox Quantified by Direct Bulk Probes of Both Anionic and Cationic Redox Reactions, *Joule.* 3 (2019) 518–541. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.11.014>.
- [75] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and

semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).

- [76] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [77] D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 1758–1775.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [78] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 17953–17979.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [79] S. Dudarev, G. Botton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 57 (1998) 1505–1509.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [80] H.J. Xiang, C. Lee, M.H. Whangbo, Absence of a spiral magnetic order in Li₂ CuO₂ containing one-dimensional CuO₂ ribbon chains, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 6–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.220411>.
- [81] T.J. Bruno, D.R. Lide, W.M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data.*, 97th ed., CRC Press, Boca Raton, 2017.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat06260a&AN=tec.9926399885603971&site=eds-live> (accessed March 8, 2020).
- [82] Y. Cho, S. Lee, Y. Lee, T. Hong, J. Cho, Spinel-layered core-shell cathode materials for Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 821–828. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100239>.
- [83] A. Ariza-Castolo, Beyond excitation NMR relaxation, *Concepts Magn. Reson. Part A.* 32A (2008) 168–182. <https://doi.org/10.1002/cmr.a.20113>.
- [84] J. Keeler, Relaxation, in: *Underst. NMR Spectrosc.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002: pp. 8-1-8–25. https://doi.org/10.1007/SpringerReference_67582.



El dopaje aniónico del cuprato de litio y su efecto en el desempeño como material catódico de intercalación en baterías de ion de litio



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 17:00 horas del día 17 del mes de junio del año 2020 POR VIA REMOTA ELECTRONICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

- DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ
- DR. PROSPERO ACEVEDO PEÑA
- DR. BRAULIO RODRIGUEZ MOLINA
- DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

CARLOS JUAREZ YESCAS
ALUMNO

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

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: CARLOS JUAREZ YESCAS

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

APROBAR

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

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

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL

DR. PROSPERO ACEVEDO PEÑA

VOCAL

DR. BRAULIO RODRIGUEZ MOLINA

SECRETARIO

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella